

Jósef Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézete

A LUMINESZCENCIA-JELLEMZŐK SÁVSZÉLESSÉG-KORREKCIÓJÁRÓL

Doktori értekezés

Vize László

tanársegéd

Szeged

1964



Diss. B 650



Tartalomjegyzék

Bevezetés

I. A valódi lumineszcencia jellemzők meghatározásáról

- | | |
|--|--------|
| 1) Az oldatok valódi fluoreszcencia spektrumának meghatározása | 5.old. |
| 2) A fluoreszcencia valódi abszolút kvantumhatásfokának meghatározásáról | 8. " |
| 3) Viskózus oldatok fluoreszcenciájának valódi polarizáció foka | 10. " |
| 4) A fluoreszcencia valódi csillapodási idejéről | 12. " |

II. Az elemi lumineszcencia jellemzők meghatározása téren elért eredmények kritikai ismertetése

- | | |
|--|-------|
| 5) Az abszorpciós spektrum Lothian-féle korrekciója | 13. " |
| 6) Az emissziós spektrum Runge-féle korrekciója | 15. " |
| 7) A sávszélesség szerepe a spektroszkóp hitelesítésénél | 21. " |
| 8) A gerjesztő fény sávszélességének a lumineszcencia spektrumra és az abszolút kvantumhatásfokra gyakorolt hatása | 24. " |
| 9) Az eddigi eredmények összefoglalása | 27. " |

III. Az elemi lumineszcencia jellemzők meghatározásával kapcsolatos újabb vizsgálataink

- | | |
|--|-------|
| 10) Az elemi abszorpciós spektrumról | 29. " |
| 11) Az elemi emissziós spektrumról | 35. " |
| 12) Az elemi abszolút kvantumhatásfokról | 40. " |

13) Az elemi relativ kvantumhatásfokról 44. old.

14) Az elemi polarizációs szinképről 49. "

IV. Az elemi lumineszcencia jellemzők meghatározásá-
nál fellépő hibákról

15) A szisztematikus hibákról 64. "

16) A relativ hibákról 65. "

17) A korrekciók sorrendjének kérdése 69. "

18) A "párhuzamossági"korrekció 70. "

Befejezés 73. "

Bevezetés

A fluoreszcencia-jelenség törvényeinek feltárása lényegében G.G. STOKES (1819-1903) munkásságával kezdődött. A kutatók hosszú sora dolgozta ki és fejlesztette tovább azokat a fogalmakat és a fogalmakhoz tartozó fizikai mennyiségek mérési módszereit, amelyek segítségével a fluoreszcencia jelenségek körében viszonylag egyszerűen el lehet igazodni. Ilyen fogalomnak - lumineszcencia jellemzőnek - bizonyult az emissziós szinkép, a hatásfok, a csillapodási idő és a polarizációs fok. E fogalmak fejlődésének történeti áttekintésével, illetve azok definícióival nem kívánunk foglalkozni; itt csak néhány dolgozatra és monográfiára hivatkozunk ([1], [23], [7]).

E jellemzők kísérleti meghatározása során - a gerjesztési és megfigyelési lehetőségekhez alkalmazkodva - szükségyszerűen engedményeket kell tenni, amely engedmények "mértékét" a méréssel szemben támasztott pontossági igény szabja meg. Így pl. valamely fénynyalábot párhuzamosnak tekintenek, ha a hullámnormálisok által bezárt szögek maximuma nem nagyobb 0,05-0,08 radiánnál. A gerjesztő és megfigyelt fénynyalábot közel monokromatikusnak mondják, ha a félértékszélesség 1-10 nm. Bizonyos térfogati határokat, amilyenek pl. a reabszorpció és főleg következménye, a szekundér, terciér, ... stb. lumineszcencia, a kísérleti munkák jelentős részében elhanyagolhatónak tekint-

tenek, ha a rétegvastagságot igen kicsinynek (pl. 10^{-4} cm-nek) választják. A gerjesztő és a megfigyelt fénynyaláb polarizáció-fokának szerepét általában figyelmen kívül hagyják az emissziós spektrum és a hatásfok meghatározásánál. Ha a fénynyalábok párhuzamosságát és monokromatikus jellegét kb. egy nagyságrenddel emelnénk, készülékeink zajteljesítménye lehetetlenné tenné az 1-2 %-os relatív hibával való mérést. Ugyanez az észrevétel érvényes a vizsgált oldatréteg vastagságára is azzal a kiegészítéssel, hogy igen kicsiny rétegvastagság alkalmazása esetén már felületi jelenségekkel is számolni kellene (amilyen pl. a felületi feszültség rendező hatása, illetve a kapilláráktívitás, a küvetta anyagának az oldószerrel és a lumineszkáló anyaggal való kölcsönhatása, szennyezősek fokozott szerepe, stb.).

A gerjesztéssel és megfigyeléssel kapcsolatban párhuzamos fénynyalábokról szoktunk beszélni. Tekintettel azonban arra, hogy minden fényforrás véges energiamennyiséget sugároz ki a 4π térszögbe, ezért egy pontosan meghatározott irányba, amikor is a térszög zérus, csak nulla energiamennyiség juthat. Ehhez járul még az a körülmény, hogy a nulla sugaru gerjesztő-, és megfigyelő- "csatorna" kíséreltetileg megvalósíthatatlan, valamint az a tény, hogy a lencsék és lencserendszerek hibái abszolút értelemben kiküszöbölhetetlenek. Így a lumineszcencia-jellemzők meghatározása során a párhuzamosság egzaktul be nem tartható követelményének megsértése miatt elkövetett hibát számi-

tással kell korrigálni.

Kísérleti berendezéseink sok fénytörő és visszaverő elemet tartalmaznak. Ezért a mérőrendszeren áthaladó fény polarizáció-foka megváltozik, tehát bizonyos esetekben szükségessé válhat az is, hogy a lumineszcencia-jellemzőket korrigáljuk a lehető leginkább lineárisan poláros, illetve természetes fénynyalábbal való gerjesztés esetére.

Hasonló értelemben kell beszélnünk a félértékszélesség¹ nem nulla voltáról mind a gerjesztéssel, mind a megfigyeléssel kapcsolatban. Mivel szigorúan monokromatikus hullám a valóságban nem létezik, ezért valamely lumineszcencia-jellemzőnek a $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ infinitézimálisan "szűk" intervallumban felvett értékéről nem beszélhetünk. Tekintettel azonban arra, hogy a jelenleg gerjesztésre és megfigyelésre használt fényhullámok fentebb már említett 1-10 nm félértékszélessége nagyságrendekkel nagyobb a ma elérhető 10^{-4} nm-nél, azért indokoltnak látszik a lumineszcencia-jellemzők igen kicsi (közelítőleg zérus) félértékszélességre való korrekciójáról – a "sávszélesség korrekcióról" – beszélni.

¹ Ha a fénynyaláb spektrális sűrűségfüggvénye $E_1(\lambda)$, és ez a szóban forgó intervallumban egyetlen szélsőértékkel, mégpedig E_{10} maximummal rendelkezik a λ_0 helyen, és a λ_1, λ_2 helyeken $E_1(\lambda_1) = E_1(\lambda_2) = E_{10}/2$, akkor a $\lambda_2 - \lambda_1$ különbséget félértékszélességnek nevezzük ($|\lambda_2 - \lambda_1| \equiv \Delta\lambda > 0$).

A továbbiakban célunknak tekintjük a lumineszcencia-jellemzők közelítőleg zérus félértékszélességű intervallumra vonatkozó meghatározását, illetve a nem nulla félértékszélességű fénynyaláb alkalmazása során nyert jellemzők hibájának kiszámítását. Az így nyert jellemzőt elemi jellemzőnek nevezzük, megkülönböztetésül a reabszorpció, valamint a másod és annál magasabbrendű lumineszcencia-sugárzás hatásának figyelembevételével nyerhető valódi jellemzőtől.

Az értekezés felépítése vázlatosan a következő. Először röviden áttekintjük a másod és annál magasabbrendű lumineszcencia-sugárzás figyelembevételével a valódi jellemzők meghatározásával kapcsolatban elért eredményeket, mivel az elemi jellemzők meghatározására vonatkozó vizsgálataink ezekhez igen szorosan kapcsolódnak. Ezután az elemi jellemzők kiszámítására vonatkozólag néhány régebbi eredményt ismertetünk, majd rendre tárgyaljuk az elemi jellemzők meghatározásának módját az emissziós szinkép, az abszolút és relatív kvantumhatásfok, a polarizációs fok, valamint az abszorpció szinkép tekintetében. Végül a korrekciók sorrendjének kérdését vizsgáljuk meg.

I. A valódi lumineszcencia-jellemzők meghatározásáról

Oldatok fotolumineszcenciája jellemzőinek a szekundér, terciér, ... stb. lumineszcencia-sugárzástól való függését összefoglalóan BUDÓ [1] tárgyalja. Az emissziós spektrumra vonatkozó vizsgálatok BUDÓ és KETSKEMÉTY [15] nevéhez fűződnek. A polarizáció fokát BUDÓ, KETSKEMÉTY, SALKOVITS és GARGYA [2], a hatásfokot BUDÓ, DOMBI és SZÖLLŐSY [17], a csillapodási időt BUDÓ és SZALAY [22] vizsgálta meg a szekundér, terciér, ... stb. lumineszcencia sugárzás szémszögéből. A továbbiakban az említett munkák alapján foglaljuk össze vázlatosan a kérdéses tárgykört.

1) Az oldatok valódi fluoreszcencia-spektrumának meghatározása

Tegyük fel, hogy longitudinális megfigyelést alkalmazunk, és a megfigyelt párhuzamos sugárnyaláb a gerjesztő sugarak párhuzamos nyalábjával ellentétes irányu. A lumineszkáló oldatot tartalmazó követta legyen egyenes körhenger alakú; $R^2\pi$ területű alapja merőleges a gerjesztő sugarak irányára, a megfigyelt nyaláb $r^2\pi$ keresztmetszete legyen jóval kisebb $R^2\pi$ -nél, a henger magassága (a rétegvastagság):

1. A gerjesztő természetes és monokromatikus fény az $R^2\pi$ területű alaplapon egyenletes, fotonszám/ cm^2s -ban mért kvantumáramsűrűséget hozzon létre. A megfigyelt sugárnyalábot nagy feloldóképességű spektroszkóppal vizsgáljuk. A létrejövő emissziós spektrumról tételezzük fel, hogy alakja füg-

getlen a gerjesztés hullámhosszától.² Az oldat abszorpciójára legyen érvényes a Lambert törvény, és az oldat legyen optikailag izotrop. Az egyes emissziós folyamatok inkoherensek legyenek; ez lényegében azt jelenti, hogy a festékkoncentráció és a gerjesztő kvantumáram nem lehet nagy ([5] 70.o.). Az oldat n törésmutatóját és a reflexiós veszteséget megszabó ρ faktort tekintsük a gerjesztő fény λ és a lumineszcencia-fény λ' hullámhosszától függetlennek.³ Szemeljünk ki a küvetta tengelyének valamely pontja körül egy dV_0 térfogatelemet, amely még elég nagyszámu elemi sugárforrást tartalmaz. A gerjesztő, λ hullámhosszuságú kvantumáram hatására a $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ hullámhosszintervallumban $dV_0 \cdot i_p(\lambda') d\lambda'$ primér lumineszcencia-fény keletkezik, ahol $i_p(\lambda') \equiv k(\lambda) \cdot E(\lambda) e^{-k(\lambda) z_0} \eta(\lambda) \cdot f(\lambda')$. Valamely másik, dV térfogatelemből kiinduló, λ'' hullámhosszuságú lumineszcencia-fénynek a dV_0 térfogatelemet elérő része szintén kelt $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$

² Ezt oldatokban igen jó közelítésben fel lehet tételezni, mert a gerjesztett molekuláknál – kondenzált rendszerekben – a környezettel való termikus egyensúly a kisugárzás előtt gyakorlatilag beáll, ill. ha nem is áll be, az emissziós szinkép alakjára ennek csak kicsiny befolyása van [23].

³ Ez a feltevés – legalábbis "n" esetében – nem triviális, hiszen az anomális diszperzió tartományában is vizsgáljuk a lumineszkáló rendszereket.

intervallumba eső lumineszcencia-fényt; ennek kvantumáramát a $dV_0 \cdot dV \cdot i_s(\lambda', \lambda'') d\lambda'' d\lambda'$ kifejezés adja, ahol az $i_s(\lambda', \lambda'')$ függvény azonosan egyenlő konst. $k(\lambda) E(\lambda) e^{-k(\lambda)z} \cdot \eta(\lambda) \cdot f(\lambda'') k(\lambda'') e^{-k(\lambda'')r}$ -rel. A dV_0 térfogatelemből, figyelembe véve a dV -ből kiinduló lumineszcencia-sugárzás által keltett fluoreszcencia-fényt is, a $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ hullámhosszintervallumban $dV_0 i_p(\lambda') d\lambda' + dV_0 \cdot dV \cdot i_s(\lambda', \lambda'') \cdot d\lambda'' d\lambda'$ kvantumáramu fény sugárzódik ki. Mivel λ'' befuthatja a $(0, \infty)$ szakaszt (helyesebben valamely (a, b) szakaszt), és dV az oldat bármely térfogateleme lehet, azért az egész oldatból a teljes λ'' tartományban a $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ -be leadott kvantumáram $\left\{ \int_0^\infty [i_s(\lambda', \lambda'') d\lambda''] dV \right\} dV_0 d\lambda'$. E mennyiség a dV_0 -ban keletkező szekundér lumineszcencia-fény kvantumárama. A spektroszkópba a $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ intervallumban ténylegesen bejutó sugárzás konst. $\int_{V_0} \left\{ i_p(\lambda') + \left[\int_0^\infty [i_s(\lambda', \lambda'') d\lambda''] dV \right] \right\} dV_0 d\lambda'$. Ha a konkrét számításokat a fenti feltevések alapján elvégezzük, és képezzük a térszög és felületegységre eső kvantumáramot, valamint figyelembe vesszük a reflexiós veszteségeket és a térszögnek a lumineszcencia-fény küvettából való kilépésekor bekövetkező megváltozását, akkor - ezt a kvantumáramot $B(\lambda') d\lambda'$ -vel jelölve - a következő formulát kapjuk (l. [1]):

$$B(\lambda') d\lambda' = \frac{\xi}{4\pi n^2} E(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda') \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha + \beta)}}{\alpha + \beta} (1 + \gamma) d\lambda'. \quad (1.1)$$

Itt $\alpha = 1 \cdot k(\lambda)$, $\beta = 1 \cdot k(\lambda')$, $\gamma = 1 \cdot k(\lambda'')$, $m = \frac{R}{l}$, $k(\lambda)$ az oldat 1 cm-es rétegének elnyelőképességét jellemzi; $\alpha, \beta, \gamma, m, \xi$ dimenzió nélküli számok, $E(\lambda)$ a gerjesztő-fény kvan-

tumáramsűrűsége, $\eta(\lambda)$ a valódi abszolút kvantumhatásfok és $f(\lambda')$ az $\int_0^\infty f(\lambda') d\lambda' = 1$ normálási feltételnek eleget tevő valódi emissziós spektrum; κ a szekundér és a primer fluoreszcencia-fény intenzitásának aránya:

$$\kappa = \frac{S}{P} = \kappa(\alpha, \beta, m) = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda') M d\lambda'' \quad , \quad (1.2)$$

ahol M az α, β, m mennyiségek ismert függvénye (1. [1]).

A szekundér lumineszcencia hatása mellett a terciér és a magasabbrendű lumineszcencia-sugárzás közelítőleg úgy vehető figyelembe, hogy – amint az megfelelő számítások alapján belátható – az (1,1)-beli $(1 + \kappa)$ tényező helyébe az $\frac{1}{1 - \kappa}$ törtet helyettesítjük.

Az így kapott integrálegyenletből $\eta(\lambda) \cdot f(\lambda')$ szukcesz-sziv approximációs eljárással meghatározható. Tekintettel azonban arra, hogy ez az eljárás rendkívül hosszadalmas, ezért gyakorlatilag nem alkalmazható. Mégis megoldható az (1,1) egyenlet közelítőleg, ha az (1,2) alatti $\kappa(\alpha, \beta, m)$ kiszámításához a korrigátban $f(\lambda')$ -t és $\eta(\lambda)$ -t használjuk. Hogy ez az eljárás mely esetben jogosult, azt a 16) pontban részletesebben megvilágítjuk.

2) A fluoreszcencia valódi abszolút kvantumhatásfokának meghatározásáról

Az 1) pontban leírt gerjesztési és megfigyelési feltételek mellett az $\eta(\lambda)$ valódi abszolút kvantumhatásfokot az (1,1) egyenlet alapján határozhatjuk meg, ha abban az $(1 + \kappa)$ tényezőt $1/(1 - \kappa)$ -val helyettesítjük. Kifejez-

ve $(1,1)$ -ből $\eta(\lambda) \cdot f(\lambda')$ -t, és bevezetve a $B^*(\lambda') = B(\lambda')$.
 $\cdot (\alpha + \beta) / \alpha [1 - e^{-(\alpha + \beta)}]$ jelölést, továbbá integrálva λ'
 szerint a $(0, \infty)$ intervallumban, majd figyelembe véve,
 hogy $\int_0^\infty f(\lambda') d\lambda' = 1$, azt kapjuk, hogy $\eta(\lambda) = \int_0^\infty \frac{4\pi n^2}{\rho E(\lambda)} B^*(\lambda') (1 - \kappa) d\lambda'$.
 Ennek az integrálegyenletnek a megoldása szintén a fárad-
 ságos szukcesszív approximációval történhetné. Ezért az
 [1] -ben leírt, rövidebb és kevésbé bonyolult megoldási
 módszer jelentős, amelynek eredménye a következő.

Ha a

$$\kappa = \int_0^\infty \eta_{or}(\lambda'') f_0(\lambda'') M d\lambda''$$

mennyiség gyakorlatilag független λ' -től, akkor az $\eta(\lambda)$ va-
 lódi abszolút kvantumhatásfok a szekundér fluoreszcencia
 figyelembevétele nélkül meghatározott $\eta_0(\lambda)$ kvantumhatásfok-
 ból az

$$\eta(\lambda) = \frac{\eta_0(\lambda)}{1 + \kappa_1 \eta_0(\lambda)}$$

formula alapján számítható ki. κ_1 fenti kifejezésében az
 $\eta_{or}(\lambda'')$ relatív hatásfokfüggvény egy közelítése, amelyet
 pl. tájékozódó jellegű mérésekből ismerünk, és ugy normá-
 lunk (lineárisan), hogy értéke az abszolút kvantumhatás-
 fok mérésekor alkalmazott λ gerjesztési hullámhossznál 1
 legyen; $f_0(\lambda'')$ pedig az $f(\lambda')$ valódi spektrumfüggvény ha-
 sonló értelemben vett közelítése.

3) Viszkózus oldatok fluoreszcenciájának valódi polarizáció-foka

A gerjesztésre és megfigyelésre vonatkozó, geometriai természetű követelmények legyenek azonosak az 1) alatt leírtakkal. A gerjesztő fény legyen lineárisan poláros, elektromos vektora az Oxyz Descartes-féle derékszögű koordináta-rendszer x tengelyével párhuzamosan rezegjen. Az oldat legyen optikailag inaktív, az abszorpció szemszögéből izotrop és nem kettősen törő. Az elemi emissziós aktusok elektromos dipólátmenetek legyenek⁴, és minden dV térfogatelemhez rendelhessünk hozzá három, a koordináta-rendszer tengelyeivel párhuzamos, inkohereus, lineáris oszcillátort. Könnyű belátni (l. pl. [7] 63. o.), hogy ezen oszcillátorok amplitudónégyzeteire vonatkozóan (amennyiben $D_p = \frac{B_x(\lambda')}{B_y(\lambda')}$ a primér lumineszcencia-fény depolarizáció-foka) fennáll:

$$a_x^2 : a_y^2 : a_z^2 = 1 : D_p^{-1} : D_p^{-1}. \quad (3,0)$$

Ekkor [2] alapján az x, illetve y irányban terjedő primér lumineszcencia-fény kvantumárama a $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ hullámhossz-intervallumban:

$$B_x(\lambda') d\lambda' = \frac{3e}{8n^2\pi} \frac{\frac{D}{2}}{\frac{D}{2} + 1} \cdot E(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda') \propto \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} d\lambda', \quad (3,1)$$

⁴ Ez a feltételezés Ketskeméty I. és Szalay L. [16] munkája alapján igen indokolt.

illetve

$$E_y(\lambda') d\lambda' = \frac{3}{2} \frac{q}{8\pi n^2} \frac{1}{\frac{D}{2} + 1} E(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda') \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha + \beta)}}{\alpha + \beta} d\lambda'. \quad (3,2)$$

A másod- és magasabbrendű lumineszcencia-sugárzás figyelembevételével az x, ill. y irányban mérhető kvantumáramokra az (1,1) formulához hasonló, de bonyolultabb integrálegyenlet adódik, most azonban mind a primér, mind a szekundér sugárzás kvantumárama függ D_p -től, és ugyanekkor a λ'' hullámhosszusága, primér lumineszcencia-fény hatására keletkező λ' hullámhosszu szekundér sugárzás D_s depolarizáció-fokától. Ennek az integrálegyenletnek a gyakorlati számítás lehetőségeit messzemenően figyelembe vevő, közelítő megoldását [2]-ben, ill. [1] -ben találjuk. Végeredményben az esetek túlnyomó többségében jól alkalmazható a következő formula [19] :

$$p = \frac{p'}{1 - \kappa (1 - 0,6p')} , \quad (3,3)$$

ahol p a valódi polarizáció-fok ($p \equiv \frac{D_p - 1}{D_p + 1}$), és p' a mért polarizációs fok.

Ha $\alpha < 1/2$ és $\gamma_{\max} < 1$, akkor a valódi polarizáció-fokot [14] alapján, κ fáradtságos kiszámítása nélkül, pusztán polarizáció-fok mérésekből – a különböző l_1, l_2, l_3 rétegvastagságoknál megmért p_1^*, p_2^*, p_3^* külső polarizációs fokok felhasználásával – a következő formula alapján számíthatjuk ki:

$$p = \frac{p_1^* l_2 l_3 l_1 / l_2 + p_2^* l_1 l_3 l_1 / l_3 + p_3^* l_1 l_2 l_1 / l_1}{l_2 l_3 l_1 / l_2 + l_1 l_3 l_1 / l_3 + l_1 l_2 l_1 / l_1} .$$

4) A fluoreszcencia valódi csillapodási idejéről

Az oldatok csillapodási idejére is befolyást gyakorol a szekundér fluoreszcencia-sugárzás, amint azt BUDÓ és SZALAY kimutatta [22]. Ha β közelítőleg zérus, és a gerjesztés stacionárius, akkor a megfigyelésre kerülő primér, szekundér, ... stb. sugárzás $B_1, B_2, \dots$ intenzitásai arányosak az oldatban elsődlegesen, másodlagosan, ... gerjesztett molekulák $N_1, N_2, \dots$ számával. A B_1 sorozat geometriai sorozat, amelynek hányadosa κ . Ekkor fennáll: $N_{i+1}/N_i = \kappa (\alpha, 0, m)$. Exponenciális csillapodást feltételezve, az időt a gerjesztés megszűnésének pillanatától számítva, az $N_1(t)$ függvényre a τ csillapodási idővel fennáll: $N_1(t) = N_1(0) \cdot e^{-t/\tau}$. Az $N_2(t)$ időegység alatti megváltozása két részből tevődik össze. Egyrészt, a feltételezett exponenciális lefutás miatt, $-N_2/\tau$ - val csökken, másrészt az emittáló, elsődlegesen gerjesztett molekulák számával - a dt idő alatt - egyenes arányban nő: $dN_2/dt = -(1/\tau) \cdot N_2 + K \cdot N_1$, ahol $K = \kappa/\tau$ a gerjesztés stacionárius voltára vonatkozó feltétel miatt. Hasonlóan $\frac{dN_i}{dt} = -\frac{1}{\tau} N_{i+1} + (\kappa/\tau) \cdot N_i$. Összegezve ezeket az egyenleteket, az indikátorra jutó teljes $B_0(\lambda, \lambda')$ intenzitással arányos $N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i$ -re adódó differenciálegyenlet megoldása $N(t) = N(0) \cdot e^{-t/\tau'}$, ahol

$$\tau' = \tau / (1 - \kappa).$$

Ez a formula kapcsolatot ad a τ' mért és a τ valódi csillapodási idő között az említett feltételek teljesülése esetén.

II. Az elemi lumineszcencia-jellemzők meghatározása terén eddig elért eredmények kritikai ismertetése

5) Az abszorpciós spektrum Lothian-féle korrekciója

Bár az abszorpciós spektrum nemcsak lumineszkáló rendszereket jellemez, mégis célszerű sávszélességfüggésével foglalkozni, mert minden fluoreszcencia-jelenség vizsgálatánál lényeges szerepet játszik. LOTHIAN [26], és Lothian nyomán BEAVEN [13] az abszorpciós spektrum sávszélességfüggését a következőképpen tárgyalja.

Legyen $A(\lambda) = \lg \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ az elemi abszorpcióképesség, ahol $I_0(\lambda)$ az oldatba belépő, $I(\lambda)$ pedig az oldatból kilépő monokromatikus kvantumáram és $T(\lambda) = I(\lambda)/I_0(\lambda) = 10^{-A(\lambda)}$ az elemi transzmisszió.

Ha figyelembe vesszük, hogy a használatos mérőberendezésekben pl. a fotoelektronsokszorozók az oldatba belépő $I_{01}(\lambda)$, és az oldatból kilépő $I_1(\lambda)$ nem monokromatikus kvantumáramokat "átlagolják" úgy, hogy a mérés első lépésében $I_{01}(\lambda)$, a másodikban pedig $I_1(\lambda)$ jut az indikátorra, akkor az első jel $I_{01}(\lambda)$, a második jel pedig $I_1(\lambda)$ bizonyos $(\overline{I_{01}(\lambda)})$, ill. $(\overline{I_1(\lambda)})$ átlagértékével lesz arányos. Amennyiben a detektáló elem relatív spektrális érzékenysége $m(\lambda)$, és $I_{01}(\lambda)$ a (λ_1, λ_2) hullámhosszuság-intervallumon kívül nulla, úgy a mért $\overline{T}$ átlagos transzmisszióra a következő kifejezést kapjuk:

$$\overline{T} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} m(\lambda) I_1(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} m(\lambda) I_{01}(\lambda) d\lambda} \quad (5.1)$$

Az elemi transzmisszió definíciója alapján (5,1) így írható:

$$\bar{T} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} m(\lambda) I_{o1}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} m(\lambda) I_{o1}(\lambda) d\lambda}, \quad (5,2)$$

ahonnan a Lothian [26] szerinti "átlagos" abszorpcióképesség az

$$\bar{A} = \lg \frac{1}{\bar{T}} \quad (5,3)$$

formula alapján számítható ki.

A továbbiakban Beavent [13] követve tegyük fel, hogy a "belépő" és "kilépő" fénynyaláb félértékszélessége $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$, és λ_1 -nél, ill. λ_2 -nél az elemi abszorpcióképesség A_1 , ill. A_2 . Legyen $\Delta\lambda$ olyan kicsiny, hogy a (λ_1, λ_2) intervallumban beeső kvantumáramot és a detektáló elem (pl. fotoelektronsokszorozó) spektrális érzékenységet konstansnak tekinthessük. Ekkor a mért $\bar{T}$ átlagos transzmisszióra vonatkozóan fennáll, hogy

$$\bar{T} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) d\lambda.$$

Ha az $A(\lambda)$ elemi abszorpcióképesség a (λ_1, λ_2) intervallumban a hullámhossz lineáris függvénye, akkor

$$\bar{T} = (10^{-A_1} - 10^{-A_2}) / 2,303(A_2 - A_1).$$

Ha a valóságos abszorpcióképességet $A_1 + \Delta A/2$ -vel definiáljuk a $\lambda_0 = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ hullámhossznál, akkor a $\Delta\lambda \neq 0$ sáv szélessége

gü fénynyalábbal végrehajtott mérés során elkövetett abszolút hiba: $\sigma_A = \bar{A} - (A_1 + \Delta A/2) = \lg 2,303 \cdot \Delta A / (1 - 10^{-\Delta A}) - \Delta A/2$, ahol $\Delta A = A_2 - A_1$ és $\bar{A}$ az (5,3) alapján meghatározott "átlagos" abszorpcióképesség. Gyakorlati szempontból [13] szerint igen jól közelíti az abszolút hibát a következő függvény:

$$\sigma_A = -0,093(\Delta A)^2. \quad (5,4)$$

Mivel abszorpciómérő berendezéseink segítségével általában nem az $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A(\lambda) d\lambda / \Delta\lambda \equiv \bar{A}$ átlagos abszorpcióképességet, hanem a $\bar{T}$ átlagos transzmissziót mérjük, és mert (amint az könnyen belátható) $10^{\bar{T}(\pi)} \neq 10^{\overline{T(\pi)}}$, valamint azért, mert az $A(\lambda) = a\lambda + b$ feltevésből (ahol a és b konstansok) következik, hogy a szokásos módon számított $\bar{A}$ átlagos abszorpcióképesség

$$\bar{A} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (a\lambda + b) d\lambda}{\Delta\lambda} = A_1 + \frac{\Delta A}{2}, \quad (5,5)$$

azért a

$$\sigma_A = \bar{A} - (A_1 + \frac{\Delta A}{2}) = \bar{A} - \bar{A}$$

formula csak a kétféle (a nem korrekt (5,3), és a korrekt (5,5) útján megadott) átlagos abszorpcióképesség különbségét mutatja. Emiatt a Beaven-féle (5,4) formula alkalmazása sem tartózkodó indokoltnak.

6) Az emissziós spektrum Runge-féle korrekciója

Ha az elemi emissziós spektrumot⁵ akarjuk meghatározni, a lumineszcencia-fényt spektroszkópon bocsátjuk keresztül. A belépő-résen és a spektroszkóp egyéb optikai elemein áthaladó, különböző hullámhosszuságú fényhullámok – ernyőn felfogható – résképeket adnak, amelyek helye (és bizonyos mértékig a szélessége is) függ a hullámhossztól. A különböző, egymáshoz közel eső hullámhosszuságúhoz tartozó résképek általában fedik egymást. Így nem monokromatikus fény esetén valamely λ_0 hullámhossznál nem a spektrumra ténylegesen jellemző, elemi intenzitást észleljük, hanem az összes olyan hullámhosszuságú fényhullámok intenzitásainak bizonyos átlagát, amelyek résképei fedik az λ_0 hullámhosszhoz tartozó helyet. Ebből az átlagértékfüggvényből az elemi spektrumot ki lehet számítani, amint azt RUNGE [8] megmutatta. A Runge-féle gondolatmenet röviden a következőképpen vázolható.

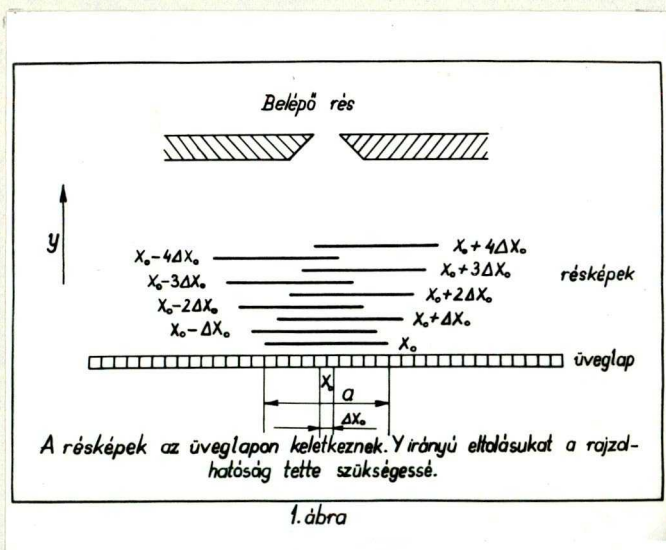
Legyen a belépő rés [8] értelmében igen keskeny, képe viszont "a" szélességű és "b" magasságú, ahol $b \gg a$. Essék a belépő résre monokromatikus, λ_0 hullámhosszuságú fény. Ekkor a spektroszkóp észlelő oldalán elhelyezhető matt üveglapon "a" szélességű és "b" magasságú téglalapot látunk.⁶ Ha a téglalap belépő-réssel párhuzamos középvonala az λ_0 hullámhosszértéknek megfelelő helyen van, és az $(\lambda_0 - \frac{1}{2} d\lambda_0; \lambda_0 + \frac{1}{2} d\lambda_0)$

⁵ Az e pontban ismertetendő RUNGE-féle vizsgálatok tetszőleges fénynyaláb spektrális összetételének meghatározásakor is érvényesek, ha a spektrumra bizonyos feltevések teljesülnek.

⁶ A réskép mérőszámát hullámhossz-egységben adjuk meg.

intervallumban "mért" $f(x_0)dx_0$ kvantumáram egyenlő az $(x_0 - \frac{a}{2}; x_0 + \frac{a}{2})$ intervallumba eső (egyébként tetszőleges) x helyen "mért" $f(x)dx_0$ kvantumárammal, valamint az $(x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2})$ közön kívüli tetszőleges x helyen $f(x)dx_0 \equiv 0$, továbbá a monokromátor kvantumáram-gyengítő hatását a hullámhosszuságtól függetlennek tekintjük (a monokromátor nem "torzit", azaz a belépő kvantumáram sűrűségfüggvényének alakja csak a nem nulla szélességű belépő rés leképezésénél fellépő nagyítás miatt változik meg), és egyszerűs mind a monokromátor fénysugár-gyengítő hatásától is eltekintünk (csak relatív mérésekre szorítkozunk), akkor a belépő résnél mutatózó elemi kvantumáram, amelyet tulajdonképpen meghatározni kívánunk, $g(x_0)dx_0 \equiv f(x_0) \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx = f(x_0)a$; itt dx a résképszélesség egy vonalelemének hossza, és $f(x_0)$ az egységnyi résképszélességhez tartozó kvantumáram.

Ha - egyébként változatlan feltételek mellett - a belépő



pő részt nem monokromatikus fénnel világítjuk meg, akkor a "szomszédos" hullámhosszuságú fénysugarak által alkotott résképek részleges fedése miatt (1. 1. ábra) a felfogó ernyő x_0 helyén mindazon résképek hozzájárulnak

az x_0 helyen mérhető kvantumáramhoz, amelyek fedik az x_0 he-

lyet, ezért az

$$\bar{f}(x_0)dx_0 \equiv dx_0 \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} f(x_0 + u)du = \left\{ F(x_0 + \frac{a}{2}) - F(x_0 - \frac{a}{2}) \right\} dx_0$$

átlagértéket "mérhetnénk? Itt $F(x)$ a $f(x)$ függvény primitív függvénye.

Amennyiben a megfigyelés sem szigorúan monokromatikus, és ennek következtében az x_0 hely valamely $(x_0 - \frac{c}{2}; x_0 + \frac{c}{2})$ környezetét foglalja magába, és e szakaszon a detektáló elem spektrális érzékenysége konstans, akkor Runge szerint az

$$\bar{f}_c(x_0) \equiv \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \bar{f}(x_0 + v)dv = \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \left\{ F(x_0 + v + \frac{a}{2}) - F(x_0 + v - \frac{a}{2}) \right\} dv \quad (6,1)$$

kvantumáramot mérjük, ahol v a másodszori összegezés hullámhosszuság méretű változója. A (6,1) formula alapján az $a \cdot f(x_0)$ elemi kvantumáram kiszámítható. Runge [8] munkájában kimutatta, hogy $a = c$ esetén sorfejtéssel és alkalmas transzformációval, amennyiben az elemi emissziós szinkép feltehetőleg nem mutat hirtelen változásokat (mint pl. a sávós szinképek-nél), a következő eredmény adódik (6,1)-ből

$$g(x_0)dx_0 \equiv a^2 \cdot f(x_0) = \left[\bar{f}_c(x_0) - \frac{1}{6} \bar{f}_1(x_0) + \frac{2}{45} \bar{f}_2(x_0) + \dots \right] dx_0, (6,2)$$

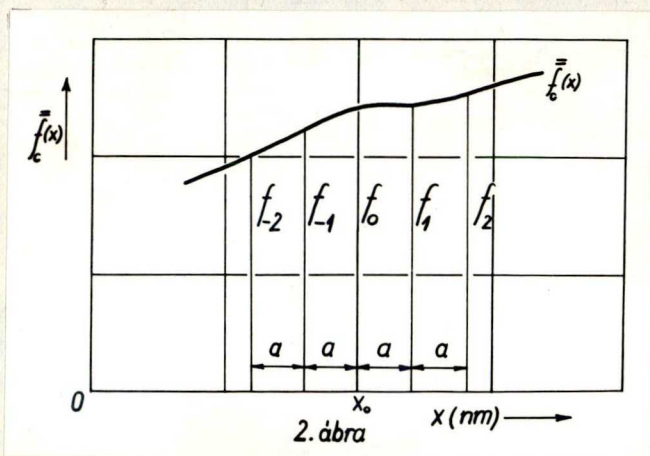
ahol

$$\bar{f}_1(x_0) = \frac{1}{2} \left[\bar{f}_a(x_0 + a) + \bar{f}_c(x_0 - a) \right] - \bar{f}_c(x_0),$$

és

$$\bar{f}_2(x_0) = \frac{1}{2} \left[\bar{f}_1(x_0 + a) + \bar{f}_1(x_0 - a) \right] - \bar{f}_1(x_0),$$

A gyakorlati számítások könnyebb kivihetősége céljából a (6,2) egyenletet a következőképpen alakítjuk át a 2. ábra



ra jelöléseinek felhasználásával:

$$g(x_0) = \frac{1}{180} [222f_0 + 2(f_2 + f_{-2}) - 23(f_{-1} + f_1)] + \epsilon, \quad (6,3)$$

ahol ϵ a (6,2) formulában ki nem irt, az adott köze-

lítésben elhanyagolható, tagok összegét jelenti. A (6,2), ill. (6,3) egyenlet alkalmazása esetén a lumineszcencia spektrumot az $x_1 + ja$ ($j = 1, 2, \dots, n$) helyeken célszerű megmérni (az $(x_1; x_1 + na)$ intervallum a spektrumfüggvény értelmezési tartománya).

Ez a Runge-féle formula több vonatkozásban kritika tárgyává tehető. Mielőtt azonban rámutatnánk bizonyos - a szépen kidolgozott közelítés jellegéből következő - hiányosságokra, vizsgáljuk meg az átviteli függvény fogalmát.

Valamely monokromátor átviteli függvényét kísérletileg a következőképpen határozhatjuk meg. Az x_0 hullámhosszra beállított monokromátor belépő rését világítsuk meg olyan fényvel, amelynek kvantumárama az alkalmazott résszélességeknél tekintetbe jövő, általában eléggé szűk $(x_0 - u_0; x_0 + u_0)$ tartományban minden hullámhosszuságnál gyakorlatilag konstans. A kilépő résen átjutó kvantumáramot mérjük meg minden szóba-jövő hullámhosszuságnál egy igen nagy feloldóképességű ész-

előrendszer segítségével. Az észlelt kvantumáram hullámhosszúságtól való függését kifejező (lineárisan 1-re normált) $i(x_0 + u)$ függvényt (ahol általában $-U_0 < u < U_0$) a monokromátor x_0 hullámhosszához tartozó átviteli függvényének nevezzük. Ismeretes, hogy az $i(x_0 + u)$ függvény elég széles rések esetén (amikor a félértékszélesség: $a > 10$ nm) közelítőleg háromszögalaku, közepes részméreteket alkalmazva ($1 \text{ nm} < a < 10 \text{ nm}$) a Gauss-féle eloszlás sűrűségfüggvényéhez igen kicsiny ($a < 1 \text{ nm}$) részsélesség esetében pedig az un. diszperziós függvényéhez ($1/(x^2 + \text{konst})$) hasonló.

a) Amint az belátható, Runge az $(x_0 - a; x_0 + a)$ intervallumban vizsgálta a spektrumfüggvény alakjának a sávszélességtől való függését. Ez az eljárás nem túlságosan meredek szakaszokból álló spektrumfüggvény vizsgálatakor igen indokolt. Ha viszont igen meredeken emelkedik valamely szakaszon a szóban forgó spektrumfüggvény, akkor az átviteli függvény értelmezési tartományának fenti "levágása" hiba forrása lehet.

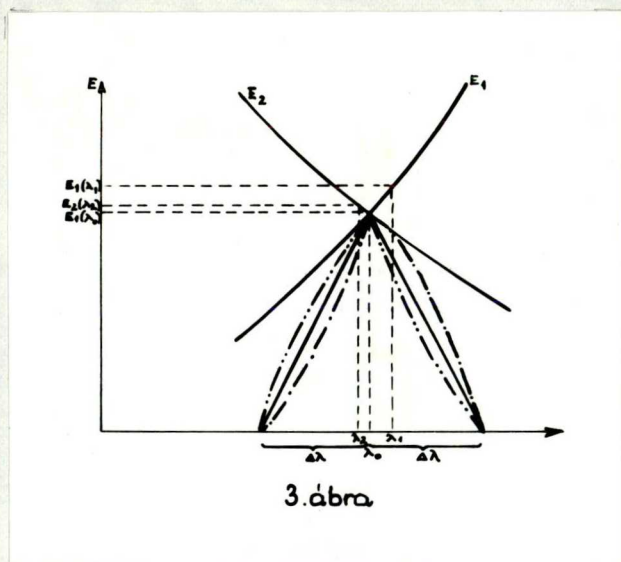
b) Runge a detektáló elemet (bolométer fémszála) a Δx intervallumban állandó érzékenységűnek tekintette. A manapság leginkább használatos fotoelektronsokszorozókról ez nem mondható el.⁷

⁷ A fotoelektronsokszorozó spektrális érzékenységét, $a(x)$ -t a következő egyenlet definiálja: $a(x) = (j(x) - s)/I(x)$. Itt $a(x)$ dimenziója $\mu\text{A}/\text{lumen}$; $j(x)$ az $I(x)$ fényáram (lumen) hatására létrejövő fotoáram erőssége (μA), "s" pedig a sötétáram (μA).

c) A gerjesztés sávszélességfüggésével Runge nem foglalkozott, de ez nem is volt célja.

7) A sávszélesség szerepe a spektroszkóp hitelesítésénél

A spektroszkóp hitelesítésével kapcsolatban SCHANDA [18] munkájában mutat rá a sávszélesség szerepére. „A spektrométer hullámhossz-skáláját igen keskeny szinképvonallal kalibráljuk. A műszer felhasználásakor azonban olyan szinképet mérünk, amelynél a teljesítmény hullámhosszfüggő. Ugyancsak hullámhosszfüggő általában a spektrométer detektáló elemének érzékenysége is. Ennek következtében a szinképvonalak segítségével meghatározott hullámhosszuság és a teljes rendszer (fényforrás, monokromátor, érzékelő elem) által megszabott un. súlyponti hullámhossz eltér egymástól. Ezt szematikusan az 3. ábra szerint tehetjük szemléletessé.



A monokromátor átviteli függvényét közelítsük a $2\Delta\lambda$ alapu, a λ_0 —monokromátorra vonatkozó — "súlyponti hullámhossz" körül elhelyezkedő, háromszög alakú függvénnyel. Az $E_1(\lambda)$ teljesítményelosztásu etalon-fényforrás sugárzását mér-

ve és a λ_0 hullámhosszat a monokromátoron beállítva, a műszer a λ_1 súlyponti hullámhosszusághoz tartozó $E_1(\lambda_1)$ tel-

jesitményt méri, miközben a műszerről a λ_0 hullámhosszúságot olvassuk le, és ehhez az $E_1(\lambda_0)$ teljesitményt rendeljük, valamely, az etalonhoz tartozó hitelesítési görbe, ill. táblázat alapján. Ezután az ismeretlen $E_2(\lambda)$ teljesítményeloszlású sugárzást mérve a műszert ismét λ_0 hullámhosszra állítjuk be, de most a súlyponti hullámhossz λ_2 , és $E_2(\lambda_2)$ a mért teljesítmény, amelyet hibásan a λ_0 hullámhosszhoz rendelünk. A valóságos helyzetet még az is nehezíti, hogy a monokromátor átviteli függvénye csak ideális esetben háromszög alakú, s emellett a detektor is torzít."

A továbbiakban Schanda egy példát említ: "4 nm-es félértékszélesség esetén, ha az $E(\lambda)$ teljesítményeloszlás nm-ként 3 %-ot változik, 1-1,5 nm-es hullámhossz-hibát követhetünk el. Ha az etalon és az ismeretlen teljesítményeloszlás az 1. ábra szerinti, ellentétes hullámhossz-függést mutatja, úgy könnyen elkövethetünk 10-15 %-os mérési hibát is." Schanda gondolatmenetét követve, ill. folytatva, az elemi teljesítményfüggvény meghatározását a következőképpen lehet elvégezni.

A spektrofotométer belépő részére képezzük le a hitelesítő fényforrást, majd állítsuk a monokromátor hullámdobját, ill. réseit a λ hullámhosszúságra, ill. $\Delta\lambda$ félértékszélességre. Ezután mérjük a hitelesítő fényforrás $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ intervallumba eső, a monokromátorba bejutó, $\overline{I(\lambda)}$ átlagos fényáramát pl. skálarész egységekben. $\overline{I(\lambda)}$ ismeretében a

(6,3) Runge-féle formula alapján határozzuk meg az $I(\lambda)$ elemi fényáram-függvényt. Az etalon valóságos fényáramát a hozzátartozó táblázat (grafikon) megadja, és ezt hozzárendeljük az $I(\lambda)$ (elemi) fényáram-függvényhez:

$$I(\lambda) \longleftrightarrow E(\lambda) . \quad (7,1)$$

Az etalont a vizsgálandó fényforrással helyettesítve, valamely λ hullámhosszúsnál az $\overline{I_L(\lambda)}$ átlagos fényáramot mérjük. (Az $\overline{I_L(\lambda)}$ függvényt ugyancsak egymást követő, $\Delta\lambda$ szélességű szakaszok felezőpontjaiban célszerű megmérni.) Ezután a (6,3) formulát alkalmazva, meghatározzuk az $I_L(\lambda)$ elemi fényáramfüggvényt, majd - feltéve, hogy a mérőberendezés kimenő jele (pl. elektromos áram intenzitása) egyenesen arányos a bemenő jellel (a detektáló elemre jutó fény fényáramával) - (7,1) figyelembevételével meghatározzuk az ismeretlen $E_L(\lambda)$ elemi teljesítmény-függvényt a következő aránypár alapján:

$$\frac{E_L(\lambda)}{E(\lambda)} = \frac{I_L(\lambda)}{I(\lambda)} .$$

Ez az eljárás közelítő jellegű, mert (6,3) alkalmazása miatt a detektáló elem spektrális érzékenysége és az átviteli függvény értelmezési tartományának egy része nem lett figyelembe véve.

8) A gerjesztő fény sávszélességének a lumineszcencia-spektrumra és az abszolút kvantumhatásfokra gyakorolt hatása

A gerjesztő fény sávszélességének a lumineszcencia spektrumra és az abszolút kvantumhatásfokra gyakorolt hatásával, ill. ezek folytonos spektrumu fényforrások alkalmazásával való meghatározásával foglalkoztak KETSKEMÉTY és munkatársai [3]. Dolgozatukban megmutatják, hogy a gerjesztő fény viszonylag nagy félértékszélessége ellenére aránylag egyszerű kiértékelő formulához lehet jutni, amellyel a közvetlenül mért adatokból a zérus gerjesztő sávszélességre vonatkozó jellemzőket meg lehet határozni. Gondolatmenetük a következő.

Valamely fotoelektromos spektrofotométer belépő részére képezzünk le egy MgO lapot, s ezt a spektrofotométer kollimátor tengelyével $\vartheta < 20^\circ$ szöget bezáró, 5-10 nm sávszélességű gerjesztő-fénnyel világítsuk meg. Mérjük meg az $I_0(\lambda)$ fotoáramot tetszőleges egységekben. Ha a MgO lapot ismert színhőmérsékletű fényforrásból sugározzuk be, egy másik, $I_T(\lambda)$ fotoáramot kapunk. Az adott színhőmérsékletű lámpa ismert $q(\lambda)$ kvantumeloszlása segítségével képezzük a $Q(\lambda) \equiv q(\lambda)/I_T(\lambda)$ hányadost. Ha a MgO lap helyére az alkalmasan választott küvettában és elhelyezésben fluoreszkáló oldatot teszünk, és ezt pl. nagynyomású higanylámpa fényével gerjesztjük, akkor a fotoáram $I_F(\lambda')$ lesz. Mivel majdnem antiparalel megfigyelésről van szó, azért a szekundár fluoreszcenciára nem korrigált (1,1) formula monokromatikus ger-

jesztés és megfigyelés esetén:

$$B(\lambda') = \frac{e}{4\pi n^2} E(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda') \frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\vartheta}{n} \left[\frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\vartheta}{n}} + k(\lambda') \right]} (1 - e^{-\left[\frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\vartheta}{n}} + k(\lambda') \right]}), \quad (8,1a)$$

Ha feltesszük, hogy a nem monokromatikus gerjesztés (λ_1, λ_2) tartományában (ahol (λ_1, λ_2) a gerjesztő fényre vonatkozó átviteli függvény értelmezési tartománya) $\eta(\lambda) \equiv \eta_0 = \text{konstans}$, valamint a keletkező és a spektrofotométerbe jutó fény kvantumáramát jelölő $B(\lambda')$ mennyiségeket λ szerint összegezzük, akkor monokromatikus megfigyelés esetén

$$B(\lambda') = \frac{e}{4\pi n^2} f(\lambda') \eta_0 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) g(\lambda, \lambda', \vartheta, n) d\lambda, \quad (8,1)$$

ahol $g(\lambda, \lambda', \vartheta, n) \equiv \frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\vartheta}{n} \left[\frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\vartheta}{n}} + k(\lambda') \right]} (1 - e^{-\left[\frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\vartheta}{n}} + k(\lambda') \right]}).$

Legyen

$$B(\lambda') = c I_F(\lambda') Q(\lambda'), \quad (8,2)$$

és

$$E(\lambda) = c \frac{\pi}{r} I_e(\lambda) Q(\lambda). \quad (8,3)$$

Itt c egy, a λ -tól független konstans, amelyet csak a geometriai elrendezés és a spektrofotométer adatai határoznak meg; r az MgO lap reflexió-koefficiense. Helyettesítve (8,2) és (8,3)-at (8,1)-be, kapjuk: $I_F(\lambda') Q(\lambda') = \frac{e}{4\pi n^2} f(\lambda') \frac{\pi}{r} \cdot \eta_0 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_e(\lambda) Q(\lambda) g(\lambda, \lambda', \vartheta, n) d\lambda$, amelyből alkalmas, sorfejtést lehetővé tevő feltételek mellett η_0 -ra a következő, viszonylag egyszerű formula adódik:

$$\eta_0 = \frac{I_f(\lambda'_0)}{I_e \max} \frac{4n^2 r \cos \frac{\vartheta}{n} Q(\lambda'_0)}{f(\lambda'_0) \left\{ \overline{K} 1 - \frac{1}{2 \cos \frac{\vartheta}{n}} \overline{k^2 \cdot 1^2} \right\}}, \quad (8,4)$$

ahol $\overline{k^m} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{I_e(\lambda)}{I_e \max} Q(\lambda) [k(\lambda)]^m d\lambda$, ($m = 1, 2$ és $\overline{k^1} \equiv \overline{K}$)
és λ'_0 az emissziós spektrum maximum-helyének közelében az a hullámhosszuság, amelyre fennáll, hogy

$$k(\lambda'_0) < k_{\max} \cdot 0,1 \quad (8,5)$$

és

$$k_{\max} \cdot 1 < 0,1. \quad (8,6)$$

A lumineszcencia spektrum meghatározásához (8,4)-ből (8,5) és (8,6) érvényessége mellett viszonylag egyszerű formulát kaphatunk:

$$f(\lambda') = \text{konst.} \cdot I_f(\lambda') Q(\lambda') \frac{\overline{K} - \frac{1}{2} \overline{k^2 \cdot 1}}{1 - \frac{1}{2} k(\lambda') 1 \overline{K} - \frac{1}{2} \overline{k^2 \cdot 1}}, \quad (8,7)$$

illetve a gerjesztő fényhullám sávszélességét az

$$\frac{\frac{1}{2} \overline{k^2 \cdot 1}}{\overline{K}} < 0,1 \quad (8,8)$$

feltételnek megfelelően állítva be, a (8,7)-nél még egyszerűbb alakban:

$$f(\lambda') = \text{konst.} \cdot I_f(\lambda') Q(\lambda') \frac{1}{1 - \frac{1}{2} k(\lambda') 1}. \quad (8,9)$$

Ezekkel a formulákkal a kérdéses jellemzőket kb. 3 %-os pontossággal lehet meghatározni [3]. Még egyszer emlékeztetünk

arra, hogy a (8,4), (8,7) és (8,9) formulák nem monokromatikus gerjesztés és közel monokromatikus megfigyelés feltételezése mellett érvényesek, ha a [3] -ban leírt egyéb követelményeket betartjuk.

9) Az eddigi eredmények összefoglalása

Amint az előzőkből láthattuk, a lumineszcencia-jellemzők sávszélesség-korrektúrájával kapcsolatban már eddig is több, különböző vizsgálatot végeztek. Meghatározott kísérleti feltételek betartása mellett érvényes, korrektúrák eljárásokat dolgoztak ki az elemi emissziós szinkép, valamint az elemi abszolút kvantumhatásfok meghatározására. Az elemi emissziós szinkép meghatározására vonatkozó Runge-féle eljárás hiányosságának tekinthetjük az átviteli függvény értelmezési tartományának az esetek jó részében nem indokolt leszűkítését, továbbá a detektáló elemek spektrális érzékenység-függésének figyelmen kívül hagyását. Schanda sávszélesség-korrektúra eljárásának [18] -ban vázolt alap gondolata szintén az átviteli függvény értelmezési tartományának leszűkítésére épül. Az elemi emissziós spektrum és az elemi abszolút kvantumhatásfok meghatározására Ketskeméty és munkatársai által adott módszernél pedig monokromatikus megfigyelést tételeznek fel, holott a fluoreszcencia-emisszió kicsiny intenzitása miatt, általában az emissziós spektrum eléggé jelentős része megfigyelésre kerül. Az elemi abszorpció szinkép meghatározását célzó Lothian-

-Beaven féle formula - amint említettük - nem korrekt, s így azt nem célszerű alkalmazni.

Az említett nehézségek és problémák ellenére az elemi fluoreszcencia-jellemzők meghatározására eddig kidolgozott eljárások igen értékesnek minősíthetők, mert egyfelől a segítségükkel meghatározott fluoreszcencia-jellemzők már közelítőleg elemi jellemzők, másfelől pedig— egyesek ezek közül - a továbbfejlesztésre is lehetőséget nyújtanak.

Az elmondottak alapján a bevezetőben kitűzött feladatokunk konkrétokban is megfogalmazható. Olyan sávszélesség-korrektíós eljárást kívánunk megadni és megvizsgálni, amelynél figyelembe vesszük, hogy sem a gerjesztő, sem az észlelésre kerülő fény nem monokromatikus, és hogy a gerjesztésnél, ill. észlelésnél fellépő energiaeloszlás (pontosabban az átviteli függvény) valódi alakja milyen.

III. Az elemi lumineszcencia-jellemzők meghatározásával kapcsolatos újabb vizsgálatok

10) Az elemi abszorpció spektrumról

a. Az abszorpció spektrum meghatározása során az adott rétegvastagságu oldatra (ill. oldószerre) közel monokromatikus, λ hullámhosszuságu fénnnyel való mérés esetén $E_g(\lambda)d\lambda$ fényáramot bocsátunk. Legyen az oldatból kilépő, λ hullámhosszuságu fény fényárama a gerjesztő fénnnyaláb irányában $E_a(\lambda)d\lambda$, és tekintsünk el az oldatban keletkezett lumineszcenciafénytől. (Ezt igen jó közelítésben megengedhetjük, mert – megfelelő elrendezésben – az abszorpcióméréshez alkalmazott, irányított fénnnyaláb fényáramához képest a detektáló elemre jutó, diffúz lumineszcenciafényáram elhanyagolhatóan kicsinnyé tehető.) Ha az oldószerből kilépő fény fényárama $E(\lambda)d\lambda$, akkor az oldat elemi transzmisszióját a következőképpen definiáljuk:

$$T(\lambda) = \frac{E_a(\lambda)d\lambda}{E(\lambda)d\lambda} . \quad (10,1)$$

Ha az oldat abszorpciója követi a Beer-Lambert törvényt, akkor $T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)}$, ahol $\alpha(\lambda) = k(\lambda)l = 2,3026 \cdot \varepsilon(\lambda)cl$. Itt l a rétegvastagságot, c a lumineszkáló oldat mol/literben mért koncentrációját és $\varepsilon(\lambda)$ a moláris dekadikus extinkciós koefficiienst jelenti.

Ha az oldószerre, ill. az oldatra bocsátott fény nem monokromatikus, akkor a következőképpen járhatunk el. Legyen $E_g(\lambda)$ az átvilágításra használt fényforrás elemi spektruma, amely megadja, hogy a $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ hullámhossz-intervallumban mekkora teljesítményt sugároz a fényforrás, továbbá a monokromátor és az adott rétegvastagságú oldószer által alkotott rendszer átviteli függvénye $i(\lambda + u)$ (ahol $-u_0 \leq u \leq u_0$), valamint a detektáló elem relatív spektrális érzékenysége $m(\lambda)$. Ekkor az oldószerből kilépő összes fény fényárama

$$\int_{-u_0}^{u_0} i(\lambda+u) E(\lambda+u) m(\lambda+u) du . \quad (10,2)$$

Az elemi transzmisszió (10,1) alatti definícióját figyelembe véve, az oldatból kilépő fény fényárama (a lumineszcencia-fényt elhanyagolva)

$$\int_{-u_0}^{u_0} i(\lambda+u) m(\lambda+u) E(\lambda+u) T(\lambda+u) du . \quad (10,3)$$

A sötétáramot kompenzálva és a fotoelektronsokszorozó spektrális érzékenységet a fényáramtól függetlennek tekintve, a $\bar{T}(\lambda)$ átlagos transzmisszió:

$$\bar{T}(\lambda) = \frac{\int_{-u_0}^{u_0} i(\lambda+u) m(\lambda+u) E(\lambda+u) T(\lambda+u) du}{\int_{-u_0}^{u_0} i(\lambda+u) m(\lambda+u) E(\lambda+u) du} . \quad (10,4)$$

Egyszerűbb írásmód kedvéért vezessük be a következő transzformációt:

$$t = \lambda + u . \text{ Ekkor } du = dt, \quad t_1 = \lambda - u_0, \text{ és } t_2 = \lambda + u_0$$

(t_1 és t_2 a határok), tehát (10,4) így alakul

$$\bar{T}(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) m(t) E(t) T(t) dt}{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) m(t) E(t) dt} \quad (10,5)$$

$\bar{T}(\lambda)$, $i(\lambda)$, $m(\lambda)$ és $E(\lambda)$ méréssel meghatározható, egyedül $T(\lambda)$ (azaz az elemi transzmisszió) ismeretlen. $T(\lambda)$ meghatározása céljából hozzuk a (10,5) integrálegyenletet a következő alakra:

$$T(\lambda) = \bar{T}(\lambda) \frac{1}{1 + \varepsilon_1(\lambda)}, \quad (10,6a)$$

ahol

$$\varepsilon_1(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) m(t) E(t) T(t) dt}{\bar{T}(\lambda) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) m(t) E(t) dt} - 1 \quad (10,6b)$$

$\varepsilon_1(\lambda)$ közelítő, $\bar{\varepsilon}_1(\lambda)$ értékét (10,6b) alapján úgy határozhatjuk meg, hogy $T(t)$, ill. $T(\lambda)$ helyett a mérésekből adódó, s így ismert $\bar{T}(t)$, ill. $\bar{T}(\lambda)$ -t helyettesítjük (10,6b)-be. Ekkor

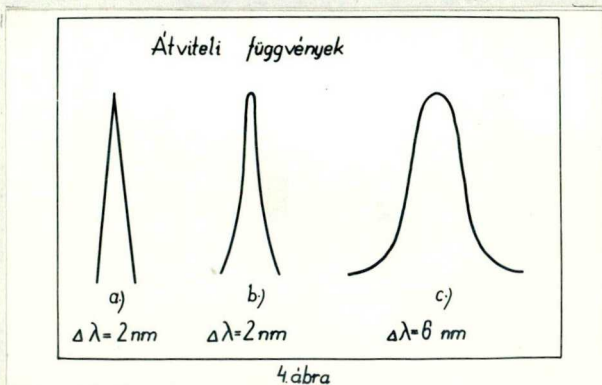
$$\bar{\varepsilon}_1(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) m(t) E(t) \bar{T}(t) dt}{\bar{T}(\lambda) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) m(t) E(t) dt} - 1 \quad (10,6c)$$

Amikor az elemi transzmissziót $\bar{\varepsilon}_1(\lambda)$ ismeretében (10,6a) alapján kiszámítjuk, akkor $\varepsilon_1(\lambda)$ helyett $\bar{\varepsilon}_1(\lambda)$ -t helyette-

síthjuk be (10,6a)-ba. Az így elkövetett hiba (ill. a közelítés "jóságának") becslésére a 16) pontban visszatérünk. (Tájékoztató jellegű számításaink szerint körülbelül 10 % relatív hiba adódott $\bar{\epsilon}_1(\lambda)$ -ra a vizsgált konkrét esetben.) E közelítő $\bar{\epsilon}_1(\lambda)$ -val

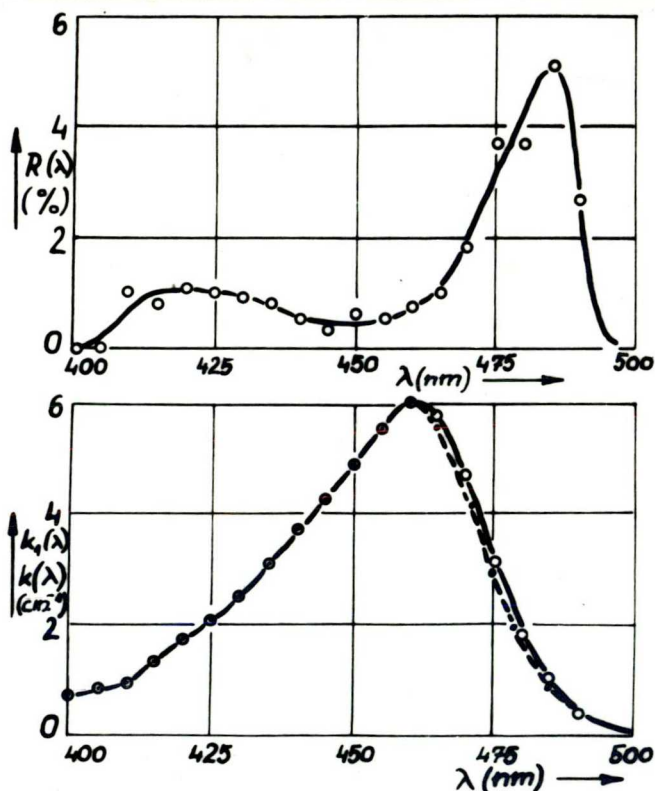
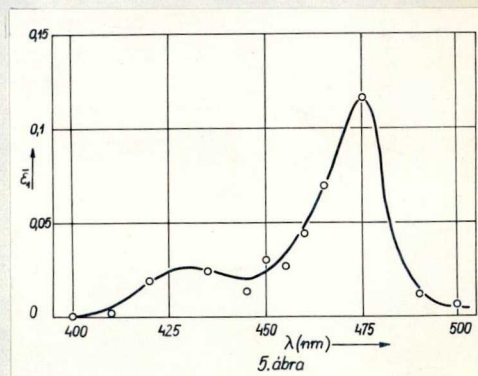
$$T(\lambda) = T(\lambda) \frac{1}{1 + \bar{\epsilon}_1(\lambda)} \quad (10,6a)$$

b. A következőkben bemutatjuk, hogy az elemi abszorpciós spektrum meghatározásával kapcsolatban adott eljárásunk milyen eredményre vezet a gyakorlatban. A konkrét számításokat tripaflavin $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l koncentrációjú vizes oldatának 2 nm sávszélességgel felvett abszorpciós spektrumán végeztük el. Az abszorpciós spektrum felvételére az Optica Milano CF-4 típusú rácsspektrofotométert használtuk. Tekintettel az alkalmazott $\Delta\lambda$ félértékszélesség kicsiny volta-ra, az $E(\lambda)$ függvényt e szakasz felett konstansnak vettük. Az $i(\lambda + \mu)$ átviteli függvényt (más monokromátorok vizsgálatánál nyert tapasztalatok alapján) a normális (Gauss) eloszlás sűrűségfüggvényéhez hasonló lefutásúnak tételeztük fel. Az észlelő-rendszer $m(\lambda)$ relatív spektrális érzékenységet a fenti készülék hitelesítési grafikonja alapján



határoztuk meg. A 4. ábrán látható valamely ideális (a), és két konkrét (b) és (c) átviteli függvény grafikonja. Számításainkban a (b) átviteli függvényt használtuk.

A (10,6c)-ben kijelölt integrálást numerikusan hajtottuk végre, és eredményül a $\bar{T}(\lambda)$ hibáját megadó $\bar{\epsilon}_1(\lambda)$ -re az 5. ábrán látható grafikont kaptuk. A 6. ábrán feltüntettük az általunk, az elemi transzmisszióból számított, az abszorpcióképességre vonatkozó $R(\lambda)$ relatív eltérést is. A 6. ábrán az elemi és a közvetlen méréssel nyert, nem elemi abszorpciós szintképet is felrajzoltuk.



6. ábra

Az I. táblázatból kiolvasható, és a 6. ábrán részben látható, hogy az elemi és a mért abszorpciós spektrumok eltérése egyes spektrumtartományokban eléggé jelentős, külö-

nösen a (420 nm; 430 nm), valamint a (470 nm; 500 nm) szakaszban. Fentiek miatt a "leszálló ág" és a maximum értelmezési tartományában a vizsgáló fénynyaláb félértékszélességét kb. 0,5 nm alatt kell tartani, ha a relatív hibát 1 %-ban szabjuk meg. Mindezek és általában a finomabb következtetések, tekintettel arra, hogy a szinkép jelentős részén nem nagy eltérésekről van szó, szemléletesebben kitűnnek az 1. táblázatban közölt adatokból. E táblázat 2. oszlopában a jelenleg elfogadott (nem elemi), 3. oszlopában pedig a (10,6e és d) alapján számított elemi abszorpciós spektrumot adtuk meg. A 4. oszlopban a 3. és 2. oszlop azonos sorban lévő elemei közötti relatív eltérés szerepel.

1. táblázat

1	2
λ nm	$k_1(\lambda)$ mérte cm ⁻¹
400	0,67
5	0,79
10	0,92
5	1,28
20	1,68
5	2,06
30	2,52
5	3,11
40	3,72
5	4,25
50	4,88
5	5,54
60	5,96
5	5,65
70	4,57
5	2,98
80	1,71
5	0,93
90	0,41
5	0,20
500	0,09

3	4
$k(\lambda)$ cm ⁻¹	R(s) %
0,67	0,0
0,79	0,0
0,93	1,0
1,29	0,8
1,70	1,1
2,08	1,0
2,54	0,9
3,14	0,8
3,74	0,5
4,27	0,3
4,91	0,6
5,57	0,5
6,00	0,7
5,71	1,0
4,65	1,8
3,09	3,7
1,78	3,8
0,98	5,1
0,42	2,7
0,20	0,0
0,09	0,0

Szeretnénk felhívni a figyelmet arra, hogy az elemi abszorpciós görbe és a mért abszorpciós szinképek eltérése különösen az abszorpciós spektrum nagy meredekségű szakaszán mutatkozik meg. A strukturált, erős vibrációs szerkezetet mutató abszorpciós szinképpel rendelkező anyagoknál, smilyen pl. az antracén is, a szinképben a meredek szakaszok igen gyakoriak, ezért ilyen esetekben az elemi abszorpciós spektrum meghatározásának a jelentősége különösen nagy lehet. A tripaflavin említett példáján kevésbé feltűnő ugyan, de észrevehető, hogy a sávszélességkorrekció az egész szinkép szelektivitását és a maximum helyét is befolyásolja. Példánkban ez a maximum-eltolódás nem nagyon kifejezett ugyan, de szigorúan véve észrevehető (az elemi szinképnél $\lambda_{\max} = 460,5 \text{ nm}$, a mért szinképnél pedig $\lambda_{\max} = 459,5 \text{ nm}$).

11) Az elemi emissziós spektrumról

a. Az elemi emissziós spektrum meghatározása során [3]-ból és [18]-ból, illetve a II. fejezet 8) pontjában a [18]-hoz fűzött megjegyzésből indulunk ki, és bár tudjuk, hogy a spektrofotométer ismert teljesítményeloszlású fényforrással való hitelesítése során nyert $Q(\lambda)$ függvény nem elemi, mégis annak tekinthetjük, ha a hitelesítő fényforrás intenzitása elég nagy ahhoz, hogy elegendően keskeny réssel s így közel monokromatikus fénynyalábbal lehessen a hitelesítést elvégezni. A továbbiakban csak az ismeretlen teljesítmény-

eloszlásu lumineszkáló oldat felvett emissziós spektrumát tekintjük korrigálásra szorulóknak.

A (8,1) egyenletet tekintve láthatjuk, hogy [3] -ban csak a gerjesztés nem monokromatikus jellegéből származó hibát vették számításba. A fotoelektrikus spektrofotométer belépő nyílása azonban az emissziós szinkép felvétele során, általában mintegy 3 nm-es félértékszélességnek megfelelő mértékben van nyitva. Emellett a rés szélessége a jelenlegi technikai feltételek mellett nemigen csökkenthető az 1 nm félértékszélességnek megfelelő méret alá, mert a lumineszcencia-fény intenzitása kicsiny, az elektrikus ségűberendezés és a gerjesztő fényforrás zajszintje pedig nagy. Ezért indokolt annak megvizsgálása, hogy mekkora hibát követünk el, ha elhanyagoljuk azt, hogy az észlelés nem monokromatikus.

Vegyük figyelembe, hogy a (8,1a) egyenlet a $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ sávba eső lumineszcencia-fény kvantumáramát adja meg, amelyet a $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ sávba eső $E(\lambda)$ kvantumáramu, monokromatikus gerjesztő fény hoz létre. Ha $E(\lambda)$ nem monokromatikus kvantumáram, hanem a gerjesztő nyaláb spektrális sűrűségfüggvényének konstansszorosa, akkor a spektrofotométerbe jutó monokromatikus primér kvantumáramot a (8,1) adja meg. Ha a megfigyelés nem monokromatikus, és a spektrofotométer átviteli függvénye $i_a(t')$ - ahol $\lambda' - u_0 \leq t' \leq \lambda' + u_0$,

⁸ A spektrofotométer átviteli függvényén a "megfigyelő" monokromátor $i(t')$ átviteli függvényének, és a detektáló elem $m(t')$ relatív spektrális érzékenységeinek területileg 1-re normált szorzatát értjük.

továbbá (ugyanesak a 10) pontbeli jelölések felhasználásával) a gerjesztő fénynyalábot kiválasztó monokromátor és az oldószer által alkotott rendszer területileg 1-re normált átviteli függvénye $i_g(t)$ (ahol $\lambda - u_0 \leq t \leq \lambda + u_0$), akkor a spektrofotométerrel mérhető kvantumáram:

$$\bar{B}(\lambda, \lambda') = \frac{1}{4\pi} \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \int_{\lambda'-u'_0}^{\lambda'+u'_0} \frac{e}{n^2} i_a(t') f(t') i_g(t) E(t) \eta(t) g(t, t', \vartheta, n) dt dt' \quad (11,1)$$

A gerjesztő fény λ "súlyponti" hullámhosszának változtatásától eltekinthetünk, mert az $f(\lambda')$ emissziós szinképet a λ gerjesztő hullámhossztól függetlennek tekinthetjük (l. az 1. lábjegyzetet). A (11,1) egyenletet a

$$G(t, t', \vartheta, n) \equiv \frac{e}{4\pi n^2} i_a(t') i_g(t) E(t) g(t, t', \vartheta, n)$$

jelöléssel egyszerűbb és a későbbiek szempontjából áttekinthetőbb alakba írhatjuk:

$$\bar{B}(\lambda, \lambda') = \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \int_{\lambda'-u'_0}^{\lambda'+u'_0} \eta(t) f(t') G(t, t', \vartheta, n) dt dt' \quad (11,2)$$

Ha $\bar{B}(\lambda, \lambda')$ -t, $\eta(t)$ -t, és $G(t, t', \vartheta, n)$ -et ismerjük, akkor $f(\lambda')$ meghatározható pl. a 10)-ben alkalmazott közelítő eljárással. E megállapításhoz alapot nyújt az, hogy $\eta(\lambda)$ kalorimetriás uton az emissziós szinkép ismerete nélkül is meghatározható (l. [7] 73.o.)⁹. Mivel az elemi emissziós

⁹ Meggondolva azonban, hogy M.N. ALJENCEV [7] -ben említett kísérletéhez azonos abszorpciójú lumineszkáló és nemlumineszkáló anyag kell, kijelenthetjük, hogy csak az $\eta(\lambda) \cdot f(\lambda')$ függvény határozható meg. Hasonló kapcsolatot

spektrum meghatározása a (11,2) egyenlet közvetlen megoldása alapján, rendkívül hosszadalmas lenne, viszont a kísérleti körülmények megválaszthatók úgy, hogy az emissziós spektrumot a (8,9) alapján számíthassuk ki, ezért a továbbiakban azt tekintjük célunknak, hogy az elemi $f(\lambda')$ -t a (8,9) segítségével meghatározott $\bar{F}(\lambda')$ középértékből adjuk meg.

A 8) pontban megadott jelölések felhasználásával írjuk át (8,9)-et a következő módon:

$$\overline{B(\lambda')} = K_1 \left[1 - \frac{\beta(\lambda')}{2} \right] f(\lambda') . \quad (11,3)$$

ahol $B(\lambda')$ felett az átlagot jelző vonalka arra utal, hogy a gerjesztés nem monokromatikus jellegének figyelembevételéből következő (λ szerinti) átlagolást már elvégeztük. Ha nem monokromatikus megfigyelés esetén a spektrofotométer területileg 1-re normált átviteli függvénye $i(t')$, akkor a spektrofotométerrel mérhető kvantumáram $\overline{\overline{B(\lambda')}}$:

$$\overline{\overline{B(\lambda')}} = K_1 \int_{\lambda' - u_0}^{\lambda' + u_0} i(t') \left[1 - \frac{\beta(t')}{2} \right] f(t') dt' . \quad (11,4)$$

Szándékunktól függetlenül ezt a $\overline{\overline{B(\lambda')}}$ mennyiséget mérjük, azaz - bár (11,3) alkalmazásakor a megfigyelést közel monokromatikusnak gondoljuk - mégsem (11,3), hanem a

$$\overline{\overline{B(\lambda')}} = K_1 \left[1 - \frac{\beta(\lambda')}{2} \right] \bar{F}(\lambda') \quad (11,5)$$

formula alapján számítjuk az $\bar{F}(\lambda')$ emissziós spektrumot,

tapasztalható $\eta(\lambda)$ és $f(\lambda')$ között akkor is, ha az (1,1) formula alapján a valódi emissziós spektrumot akarjuk kiszámítani.

amely (11,4)-re való tekintettel nem az elemi $f(\lambda')$, hanem attól kissé eltér. (11,4) és (11,5) összehasonlításából adódik, hogy (a 10) alatti közelítő megoldás értelmében)

$$f(\lambda') = \bar{f}(\lambda') \frac{1}{1 + \varepsilon_2(\lambda')}, \quad (11,6a)$$

ahol

$$\bar{\varepsilon}_2(\lambda') = \frac{1}{\bar{f}(\lambda') \left[1 - \frac{\beta(\lambda')}{2} \right]} \int_{\lambda' - u_0}^{\lambda' + u_0} i(t') \left[1 - \frac{\beta(t')}{2} \right] \bar{f}(t') dt' - 1. \quad (11,6b)$$

Az elemi emissziós szinkép e meghatározási módja tulajdonképpen a Ketskeméty és munkatársai által ismerttetett eljárás finomítása; megfelelően a (11,5), (11,6a és b) egyenleteket akkor szabad alkalmazni, ha a [3] -ban megadott kísérleti feltételek teljesülnek.

b. A konkrét számításokhoz szükséges adatokat KOZMA-tól [6] vettük. Az $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l koncentrációjú tripaflavint és $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l sósavat tartalmazó vizes oldat fluoreszcenciájának elemi szinképét (11,6a és b) alapján határoztuk meg. Az $i(t')$ átviteli függvény egyik - a monokromátorra jellemző - tényezőjét a 10)b.-ben már említettek értelmében a normális eloszlás sűrűségfüggvényéhez hasonlónak tekintettük. $i(t')$ másik tényezője a spektrofotométer detektáló elemének spektrális érzékenysége. Tekintettel arra, hogy az említett spektrumot az Optica Milano CF-4 készülék segítségével vették fel, azért meg kellett határoznunk e készülék spektrális érzékenységét. A mérőberendezés hitelesítésekor felvett

$Q(\lambda) = \frac{q(\lambda)}{I_T(\lambda)}$ függvényből az adott fotoelektfonsokszorozóra vonatkozó $m(\lambda)$ relatív spektrális érzékenység kiszámítható, mert $Q(\lambda)$ -t ismerjük^{10a} és belátható, hogy – a sötétáramot igen kicsinynek tekintve – $m(\lambda) \equiv \frac{m_1(\lambda)}{m_{1\max}(\lambda)} = \lambda k / Q(\lambda)$. A félértékszélesség 3 nm.

A 2. táblázatban rendre feltüntettük az elfogadott (2. oszlop), a (6,1) Runge-féle formulával (3. oszlop) és a (11,5 és 6) egyenletrendszerrel a fent megadott közelítésben korrigált emissziós spektrumokat, lineárisan 1-re normálva (%-ban; 4. oszlop). Az 5. oszlopban a 2. és 3. oszlop, a 6. oszlopban a 2. és 4. oszlop azonos hullámhosszuságokhoz tartozó adatainak relatív eltérése látható. A 7. oszlop $\bar{\epsilon}_2(\lambda)$ (11,6b)-vel számolt értékeit tartalmazza.

A 7. ábrán a 2. táblázatadataiból szerkesztett grafikonokat mutatjuk be, felül a relatív hibát ($\delta_{2,3}$; $\delta_{2,4}$) és $\bar{\epsilon}_2(\lambda)$ -t a hullámhosszuság függvényében, alul az emissziós szinképet.

Az elemi és a mért emissziós szinképek közötti kapcsolat-ról ugyanazok az észrevételek mondhatók el, mint az abszorpció szinképnél, és itt is ugyanolyan nagyságrendű, viszonylag kicsiny a maximumok helyzetében mutatkozó különbség:

$$\lambda_{\max, \text{elemi}} = 491 \text{ nm}; \quad \lambda_{\max, \text{mért}} = 493 \text{ nm}.$$

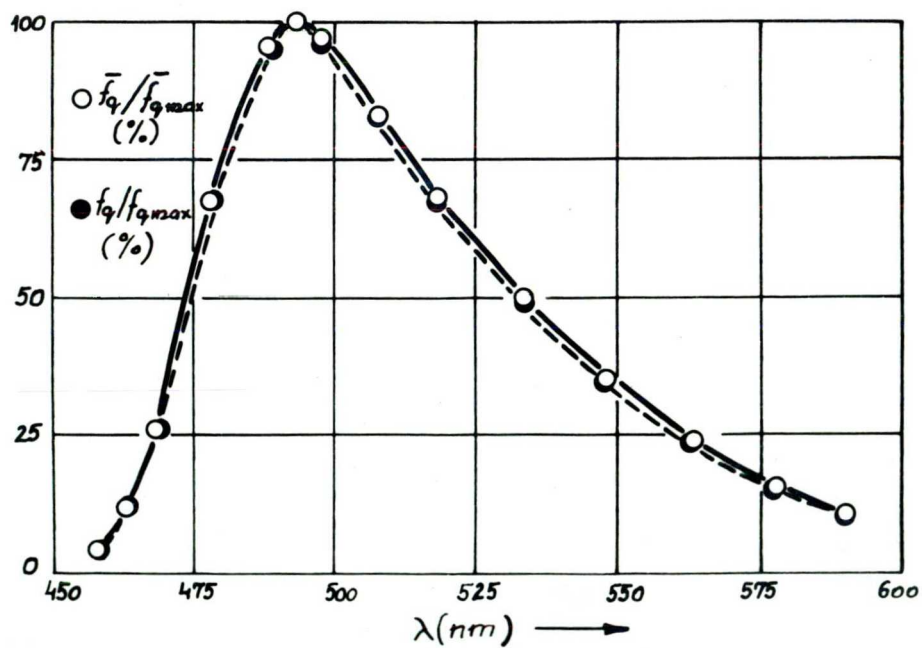
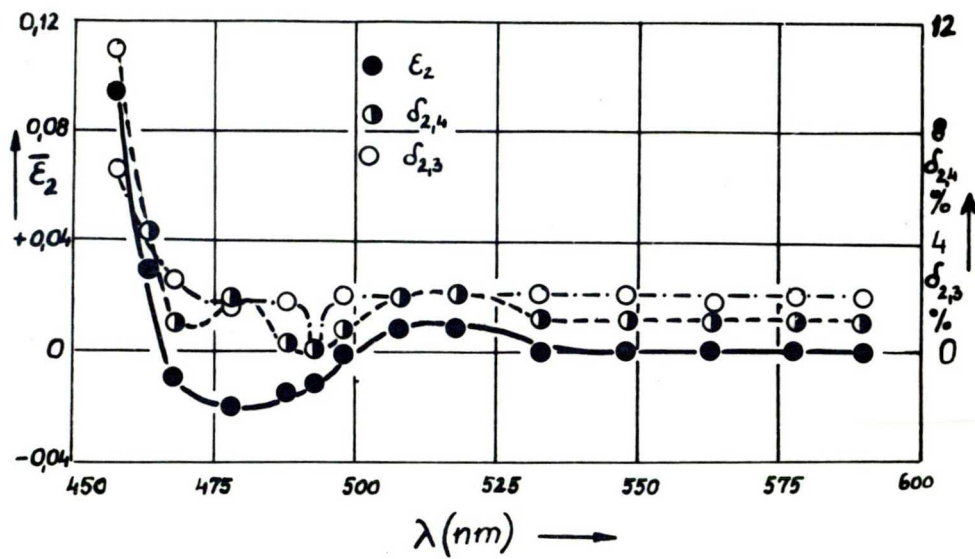
12) Az elemi abszolút kvantumhatás fokról

Az elemi abszolút kvantumhatásfokot a mérési adatokból a (8,4) egyenlet segítségével számíthatjuk ki. Ha a konstan-

^{10a} A jelek értelmét illetően lásd 8)-ot.

2. táblázat

1	2	3	4	5	6	7
λ' nm	$f_q/f_{q,max}$ %	$f_{qR}/f_{qR,max}$ %	$f_q/f_{q,max}$ %	$\delta_{2,3}$ %	$\delta_{2,4}$ %	$\bar{\varepsilon}_2(\lambda')$
458	4,6	4,3	4,2	6,7	10,8	+ 0,095
463	11,8		11,3		4,2	+ 0,031
468	26,1	25,5	26,4	2,3	1,0	- 0,022
478	67,8	66,7	69,1	1,6	1,9	- 0,031
488	95,6	93,9	95,9	1,8	0,3	- 0,015
493	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	- 0,012
498	96,8	95,0	96,0	1,9	0,7	- 0,004
508	82,8	81,2	81,2	2,0	2,0	+ 0,008
518	68,0	66,5	66,6	2,2	2,1	+ 0,0085
533	49,9	48,9	49,3	2,0	1,2	0,000
548	35,5	34,8	35,1	2,0	1,2	0,000
563	24,2	23,8	23,9	1,6	1,2	0,000
578	15,4	15,1	15,2	2,0	1,2	0,000
590	10,4	10,2	10,1	2,0	1,2	0,000



7. ábra

sokat és a csak λ -tól függő mennyiségeket (η_0 kivételével) (8,4)-ben K -val jelöljük, akkor ($\beta(\lambda') = 0$ esetén) a következő formulát kapjuk:

$$B(\lambda') = K \eta_0 f(\lambda') . \quad (12,1)$$

Ha a spektrofotométer területileg 1-re normált átviteli függvényét (mint 10) alatt) $i(t')$ -vel jelöljük, akkor nem monokromatikus megfigyelés esetén a spektrofotométerrel észlelhető $\overline{B(\lambda')}$ átlagos kvantumáramra a

$$\overline{B(\lambda')} = K \eta_0 \int_{\lambda' - u_0}^{\lambda' + u_0} i(t') f(t') dt' \quad (12,2)$$

kifejezést kapjuk. (12,2)-ből következik, hogy

$$\eta_0 = \frac{\frac{1}{K} \overline{B(\lambda')}}{\int_{\lambda' - u_0}^{\lambda' + u_0} i(t') f(t') dt'} , \quad (12,3)$$

ahol η_0 az elemi abszolút kvantumhatásfok. (12,3) nevezőjében az $f(\lambda')$ függvény λ' "súlyponti" hullámhosszhoz rendelt $\overline{F(\lambda')}$ átlagértéke áll ($\int_{\lambda' - u_0}^{\lambda' + u_0} i(t') dt' = 1$), azaz

$$\overline{F(\lambda')} = \int_{\lambda' - u_0}^{\lambda' + u_0} i(t') f(t') dt' . \quad (12,4)$$

Mivel az η_0 abszolút kvantumhatásfok (12,1) alapján történő kiszámításakor a $\overline{B(\lambda')}$ és $\overline{F(\lambda')}$ ismert (mért) átlagértékeket helyettesítjük (és nem az elemi $B(\lambda')$ és $f(\lambda')$ mennyiségeket, amelyeket nem ismerünk), azért (12,1) helyett tulajdonképpen az

$$\overline{\eta_0} = \frac{\frac{1}{K} \overline{B(\lambda')}}{\overline{F(\lambda')}} .$$

egyenlet alapján dolgozunk, de ez azonos (12,3) alakjával, tehát

$$\eta_0 = \bar{\eta}_0 \quad (12,5)$$

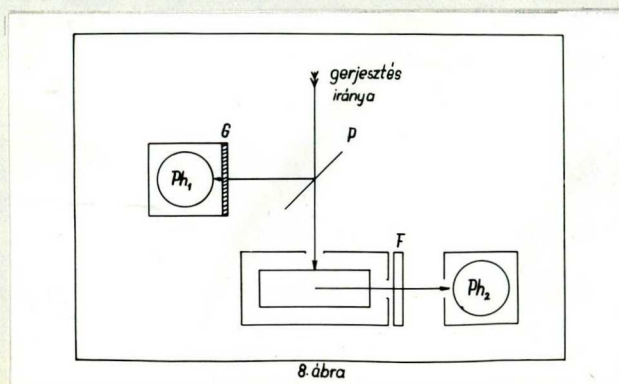
Eszerint a fenti közelítésben az abszolút kvantumhatásfok átlagértéke egyenlő az elemi abszolút kvantumhatásfokkal; más szóval a [3] -ban leírt mérési módszerrel közvetlenül, minden, az elemi hatásfok meghatározását célzó korrekciós számítás nélkül az elemi abszolút kvantumhatásfokot kapjuk, ha $\beta(\lambda') = 0$, és (12,1)-ben $\overline{f(\lambda')}$ nem az elemi, hanem az átlagos emissziós spektrum λ' helyen felvett értéke. Amennyiben $\beta(\lambda') \neq 0$, K függ λ' -től, tehát az elemi és az átlagos - (8,1)-ből számítható - abszolút kvantumhatásfok kapcsolatát az

$$\eta_0 = \bar{\eta}_0 \frac{K \overline{f(\lambda')}}{\int_{\lambda'-u_0}^{\lambda'+u_0} i(t') K(\lambda, t') f(t') dt'} \quad (12,6)$$

összefüggés fejezi ki.

13) Az elemi relatív kvantumhatásfokról

a. A relatív kvantumhatásfok egy meghatározási módját Ketskemény és munkatársai [21] közleményükben írták le. Eljárásuk - vázlatosan - a következő. A gerjesztés irányában 1



vastagságu, téglatest alakú K küvettába töltött lumineszkáló oldatot temperálható dobozban helyezték el (8. ábra). A gerjesztés irányára merőleges egyenes mentén elhelyezett

Ph₂ fotoelektronsokeleszközre egy olyan F szűrőn keresztül, jutott a kivettából kilépő lumineszcencia-fény, amely annak csak a kivettában gyakorlatilag nemreabszorbeálódó részét engedte át. A P üveglap a gerjesztő fény egy kis részét a Ph₁ fotoelektronsokeleszközre vetítette a G matt üveglapon keresztül. Mérték az oldat lumineszcenciája és a gerjesztő fény által létrehozott I₂(λ), ill. I₁(λ) fotoáramot, az Optica Milano CP-4 jelű rácsspektrofotométerrel az oldat k(λ) abszorpciós együtthatóját, továbbá - a kvantumáram kiszámítását lehetővé tevő Q₁(λ) függvény meghatározásához - termoelemmel a (Ph₁, G) rendszer spektrális érzékenységét; a szekundór-korrekción megadó x(λ) függvényt [15] alapján határozták meg. Ezekből a mennyiségekből az η_r(λ) relatív kvantumhatásfok a következő formulával számítható ki:

$$\eta_r(\lambda) = d \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda) Q(\lambda) (1 - e^{-k(\lambda)l}) (1 + x(\lambda))}, \quad (13,1)$$

ahol d a hullámhosszúságtól független konstans:

Mivel a gerjesztő fénynyaláb félértékszélessége 8-12 nm volt, ezért indokoltnak látszik annak megvizsgálása, hogy a (13,1) alapján meghatározott relatív kvantumhatásfok mennyiben tekinthető elemi jellemzőnek. Írjuk (13,1)-et a következő alakban:

$$I_2(\lambda) = \frac{1}{d} I_1(\lambda) Q(\lambda) (1 - e^{-k(\lambda)l}) (1 + x(\lambda)) \eta_r(\lambda). \quad (13,2)$$

Ha most I₁(λ)Q(λ) monokromatikus kvantumáram helyett az i(λ)I₁(λ)Q(λ) polikromatikus kvantumárammal gerjesztünk [ahol

$i(\lambda)$ a monokromátor kísérletileg meghatározott, területileg 1-re normált átviteli függvénye]] , akkor a létrejövő $\overline{I_2}(\lambda)$ átlagos kvantumáramra nézve fennáll, hogy

$$\overline{I_2}(\lambda) = d_1 \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) I_1(t) Q(t) (1-e^{-k(t)l}) (1+\kappa(t)) \eta_r(t) dt, \quad (13,3)$$

ahol d_1 a t -től független tényező.

Másrészt a (13,1)-ből $\overline{I_2}(\lambda)$ és $\overline{I_1}(\lambda) Q(\lambda)$ átlagértékekkel számított $\overline{\eta_r}(\lambda)$ (nem elemi) relatív kvantumhatásfokra nézve fennáll, hogy

$$\begin{aligned} \overline{I_2}(\lambda) &= \frac{1}{d} \overline{\eta_r}(\lambda) \overline{I_1(\lambda) Q(\lambda)} (1-e^{-k(\lambda)l}) (1+\kappa(\lambda)) = \\ &= \frac{1}{d} \overline{\eta_r}(\lambda) (1-e^{-k(\lambda)l}) (1+\kappa(\lambda)) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) I_1(t) Q(t) dt. \end{aligned} \quad (13,4)$$

(13,3) és (13,4) összehasonlításából következik, hogy

$$\begin{aligned} d_2 \overline{\eta_r}(\lambda) &= \frac{1}{(1-e^{-k(\lambda)l}) (1+\kappa(\lambda)) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) I_1(t) Q(t) dt} \cdot \\ &\cdot \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) \eta_r(t) I_1(t) Q(t) (1-e^{-k(t)l}) (1+\kappa(t)) dt, \end{aligned} \quad (13,5)$$

ahol d_2 egy a λ -tól független tényező. A már alkalmazott, közelítő érvényű megoldási módszer felhasználásával kapjuk, hogy az $\eta_r(\lambda)$ elemi relatív kvantumhatásfok

$$\eta_r(\lambda) = d_2 \overline{\eta_r}(\lambda) \cdot \frac{1}{1 + \overline{\varepsilon}_h(\lambda)}, \quad (13,6)$$

ahol

$$\bar{\epsilon}_4(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) I_1(t) q(t) (1-e^{-k(t)l}) (1+\kappa(t)) \bar{\eta}_r(t) dt}{\bar{\eta}_r(\lambda) (1-e^{-k(\lambda)l}) (1+\kappa(\lambda)) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) I_1(t) q(t) dt} - 1. \quad (13,7)$$

Mivel Dombi, Hevesi és Horvai [24] munkájából kitűnik, hogy $\kappa(\lambda)$ az általunk vizsgált rendszereknél a hullámhosszúsággal csak kevésbé változik, továbbá mert a mérési jegyzőkönyvek [Kozma] mutatják, hogy $I_1(\lambda)q(\lambda)$ is igen lassú változású, azért $(1 + \kappa(t))$ és $I_1(t)q(t)$ az integráljel elé vihető, amikor is

$$\bar{\epsilon}_4(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) \bar{\eta}_r(t) (1-e^{-k(t)l}) dt}{\bar{\eta}_r(\lambda) (1-e^{-k(\lambda)l})} - 1. \quad (13,8)$$

A (13,6) és (13,8) formulák segítségével az elemi relatív kvantumhatásfok a fenti feltételek teljesülése esetén meghatározható.

b. A konkrét számításokat a [21] -ből vett, 10^{-3} mol/liter koncentrációjú fluoreszcein vizes oldatának relatív kvantumhatásfok függvényével kapcsolatban végeztük el. A gerjesztő fény félértékszélességét [21] -nek megfelelően 10 nm-nek választottuk; az $i(t)$ átviteli függvényt (gerjesztőenergia-eloszlást) Kozma, Hevesi és Szalayné méréseiből vettük át.

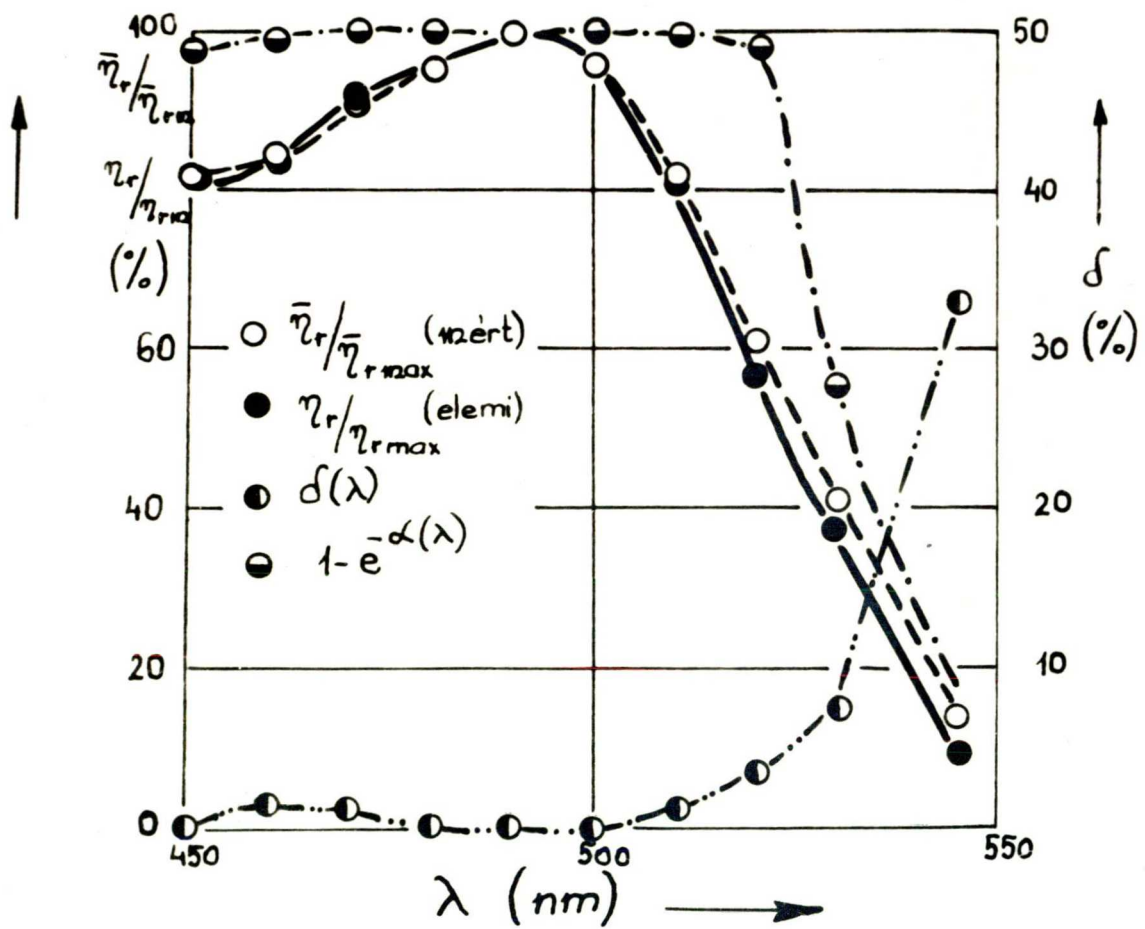
$\bar{\epsilon}_4(\lambda)$ kiszámításakor az antistokesi tartományban $1-e^{-k(\lambda)l}$ helyett $\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) (1-e^{-k(t)l}) dt$ -vel számoltunk. Számításaink eredményét a 3. táblázatban és a 9. ábrán mutatjuk be. $\bar{\eta}_r(\lambda)$ a [21] (1), $\eta_r(\lambda)$ a (13,6 és 8) formulák alapján meghatározott átlag, ill. elemi relatív kvantumhatásfok, $\delta(\lambda)$ e két mennyiség relatív eltérése. A 6. ábrán feltüntettük az $1-e^{-\alpha(\lambda)}$

függvényt is, mert szerepe (13,7)-re való tekintettel döntő az $\bar{\epsilon}_4(\lambda)$ értékkészletének meghatározásában. Az $1-e^{-\alpha(\lambda)}$ függvény az 520-550 nm hullámhossztartományban igen meredek lefutású, míg ezen kívül 450-520 nm-ig, ill. $\lambda > 550$ nm esetén a látható tartományban gyakorlatilag állandó (az előző szakaszban közel 1, míg az utóbbi tartományban jó közelítésben zérus); $\bar{\epsilon}_4(\lambda)$ pedig 520-550 nm-ig igen jelentős.

3. táblázat

λ nm	$\bar{\eta}_r/\bar{\eta}_{rmax}$ %	η_r/η_{rmax} %	$\delta(\lambda)$ %	$1-e^{-\alpha(\lambda)}$
450	81	81	0,0	0,98
460	84	83	1,2	0,99
470	90	91	1,1	1,00
480	95	95	0,0	1,00
490	100	100	0,0	1,00
500	96	96	0,0	1,00
510	82	81	1,2	1,00
520	60	58	3,4	0,98
530	41	38	7,5	0,55
545	14	10	33,1	0,14

Amint a 9. ábrán látható, az elemi relatív kvantumhatásfok elég jelentősen eltér a mért relatív kvantumhatásfoktól az



9. ábra

520 nm-től 550 nm-ig terjedő hullámhossz-tartományban. Az e szakasz^{on} mutatkozó 20-30 %-os eltérés a relatív kvantumhatásfoknak az antistokesi tartományban való lefutását jelentősen megváltoztatja, ezért a sávszélesség-korrekciónak elvégzése ebben a szinképtartományban mindenképpen indokoltnak látszik.

14) Az elemi polarizációs szinképről

a. Az elemi polarizációs szinképnek a 3) pontban leírt feltételek melletti meghatározása céljából¹⁰ tekintünk a szekundér lumineszcencia szemszögéből korrekcióra nem szoruló, primér lumineszcencia-fényre vonatkozó (3,1), ill. (3,2) egyenleteket. Az elemi depolarizáció-fok függ mind a gerjesztő, mind a megfigyelt fény hullámhosszuságától, azaz $D=D(\lambda, \lambda')$. Legyen a gerjesztő fény hullámhossza λ , a megfigyelté pedig λ' ,

¹⁰ E kérdés vizsgálata időszerűnek és célszerűnek látszik pl. a következők miatt. A legutóbbi időben AINSWORTH és WINTER [28] szerkesztettek egy automatikus regisztráló polarizációs spektrofluorimétert. A készülék működésének illusztrálására 9-amino akridin és szérum albumin esetében összehasonlítják saját (kísérletileg meghatározott) polarizációs szinképeiket a korábbi irodalmi adatokkal. Mivel a "megfigyelési sávszélesség" mindkét esetben 33 nm, a gerjesztő fény sávszélessége pedig 3 nm volt, különösen a strukturált szinképu akridin vegyületnél a közölt polarizációs szinképeket távolról sem lehet eleminek tekinteni. A [28] cikk 1964-ben jelent meg, a készülék tehát egyike lehet a legmodernebbeknek.

pontosabban essék a $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, ill. $(\lambda', \lambda' + d\lambda')$ hullámhossz-intervallumba. Ekkor (3,1) és (3,2) alapján

$$D(\lambda, \lambda') = \frac{B_x(\lambda')}{B_y(\lambda')} \quad (14,1)$$

A gerjesztő fénynyalábot kiválasztó monokromátor, ill. szűrő átviteli függvénye legyen $i_g(\lambda)$, a lumineszcencia-fény hullámhosszuság szerinti felbontását végző szűrőé, ill. monokromátoré pedig, a detektáló elemek spektrális érzékenységét is figyelembe véve $i_{ax}(\lambda')$, ill. $i_{ay}(\lambda')$. Figyelembe véve, hogy nem monokromatikus gerjesztés és megfigyelés esetén a mért $\bar{D}$ átlagos depolarizációfok $\sum_i B_{xi}$ és $\sum_i B_{yi}$ alakú kifejezések hányadosa, (14,1), valamint (3,1) és (3,2) alapján a mért depolarizáció-fokra a következő elsőfajú, lineáris integrálegyenletet írhatjuk fel:

$$\bar{D}(\lambda, \lambda') = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \int_{\lambda'-u'_0}^{\lambda'+u'_0} i_g(t) i_{ax}(t') E(t) \varphi(t, t') \{ (t') \eta(t) \alpha(t) \frac{1-e^{-[\alpha(t)+\beta(t)]}}{\alpha(t)+\beta(t)} dt dt' } }{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \int_{\lambda'-u'_0}^{\lambda'+u'_0} i_g(t) i_{ay}(t') E(t) [1-\varphi(t, t')] \{ (t') \eta(t) \alpha(t) \frac{1-e^{-[\alpha(t)+\beta(t)]}}{\alpha(t)+\beta(t)} dt dt' } } \quad (14,2)$$

ahol $\varphi(t, t') \equiv D(t, t') / [D(t, t') + 2]$, és $E(t)$ a gerjesztő fényforrás (nagy nyomású xenonlámpa) spektrális energiaszlása, amely az általunk vizsgált (450 nm; 500 nm) szakaszban igen lassu változásu, s így a korrekció szemszögéből konstansnak tekinthető.

A gyakorlati számítás céljából a (14,2) egyenletet egyszerűbbé tehetjük, ha figyelembe vesszük, hogy a mérés konkrét kivitelezése során a detektáló elemekre csak olyan λ' hullám-

hosszuságu fény jut, amelynél $\beta(\lambda')$ közelítőleg zérus; ezenkívül azonosnak tekinthetjük i_{ax} -ot és i_{ay} -t, mert egyrészt ugyanazon a szűrőn, ill. monokromátoron halad keresztül mind a B_x , mind a B_y kvantumáramu fény, másrészt tájékozódó jellegű méréseink a két detektáló elem spektrális érzékenységének csupán 5 %-on belüli eltérését mutatták (ez a tény — mivel korrekcióról van szó — elégséges alapját képezi feltételezésünknek). Fentiekén kívül indokolt az is, hogy a lumineszcencia-fény spektrális felbontásából adódó, λ' -től való függéstől eltekintsünk, vagyis csak rögzített $i_a(\lambda')$ átviteli függvény mellett, tisztán a gerjesztés szemszögéből vizsgáljuk a felvetett kérdést. Amennyiben e feltételtől eltekintenénk, (14,2)-be $\varphi(\lambda, \lambda')$ (valamely λ, λ' hely környezetében) hatványsorba fejtett alakját helyettesítve, a mért polarizációs szinkép ismeretében e hatványsor általában a sorfejtési helytől függő együtthatóit meghatározhatnánk. Ez lényegében azt az elvi fontosságu következtetést vonja maga után, hogy (44,2) alapján a polarizációs szinképből a polarizált szinkép kiszámítható. E számítást megkíséreltük, de $\varphi(\lambda, \lambda')$ hatványsorának gyenge konvergenciája, és a számítás hosszadalmassága miatt számottevő eredményre nem jutottunk. Amennyiben nagyobb teljesítményű számológép állna rendelkezésünkre, e kérdés vizsgálatának nem lenne akadálya. A számítás során feltettük, hogy a polarizációs és a polarizált szinkép polinommal írható le. E feltevést az eddigi mérések alátámasztják. Eljárásunkat a következőképpen vázolhatjuk.

Legyen $\varphi(\lambda, \lambda') = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_{ij} \lambda^i \lambda'^j$. Ekkor (14,2) átrendezésével és a $\bar{\varphi} = \frac{D}{D+2}$ jelölés bevezetésével kapjuk, hogy

$$\bar{\varphi}(\lambda, \lambda') = \int_a^b \int_{a'}^{b'} K(\lambda, \lambda', t, t') \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_{ij} t^i t'^j dt dt'.$$

Mivel $\beta(\lambda') = 0$ esetén $K(\lambda, \lambda', t, t')$ szétválasztható $K_1(\lambda, t) \cdot K_2(\lambda', t')$ alakra, ezért az $i_a(t')$ rögzített megfigyelőprofilnak megfelelő integrálást is kijelölve kapjuk:

$$\bar{\varphi}(\lambda, i_a) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_{ij} \int_a^b K_1(\lambda, t) t^i dt \int_{a'}^{b'} K_2(\lambda', t') t'^j dt'.$$

Második közelítésben [különböző λ_r hullámhossznál ($r=1, 2, \dots, 6$) megmérve $\bar{\varphi}(\lambda_r, i_a) - t$]

$$\bar{\varphi}(\lambda_r, i_a) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_{ij} \int_a^b K_1(\lambda_r, t) t^i dt \int_{a'}^{b'} K_2(\lambda', t') t'^j dt'$$

a_{ij} -ben hatismeretlenes, lineáris egyenletrendszert nyerjük, amelyből a keresett a_{ij} -k meghatározhatók ($i=0, 1, 2$; $j=0, 1, 2$). A polarizációs szinkép strukturáltsági tartományában (pl. fluoreszcencia esetén a 250 nm-től 370 nm-ig terjedő szakasz) $i_{\max} = j_{\max} > 2$ feltevés mellett kell a számítást végrehajtani.

Mármint a megoldásként kapott $\sum_{i,j} a_{ij} \lambda^i \lambda'^j$ hatványsort (14,2)-be visszahelyettesítve, és a λ' szerinti integrálást elvégezve kitűnnék, hogy minden $a_{ij} \lambda^i$ tag egy c_j szorzót kapna (ahol c_j a fix megfigyelési profil miatt konstans, természetesen j -től függ), azaz hatványsorunk együtthatói tartalmaznák a λ' -től való függést. Mivel a vizsgált lumineszcencia-fény spektrális összetétele az általunk végzett mérések so-

rán mindig ugyanaz volt, ezért a λ -tól való függés vizsgálatát itt elhagyjuk. Az itt felsoroltakat figyelembe véve (14,2) így egyszerűsödik:

$$\bar{D}_1(\lambda) = \frac{2 \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \varphi(t) i_q(t) \eta(t) (1 - e^{-\alpha(t)}) dt}{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} [1 - \varphi_1(t)] i_q(t) \eta(t) (1 - e^{-\alpha(t)}) dt} \quad (14,3)$$

Ezt még egyszerűbb alakban írhatjuk a $\bar{\varphi}_1 = \frac{\bar{D}_1}{D_1 + 2}$ jelölés bevezetésével és rendezéssel:

$$\varphi_1(\lambda) = \bar{\varphi}_1(\lambda) \frac{1}{1 + \bar{\varepsilon}_3(\lambda)}, \quad (14,4)$$

ahol

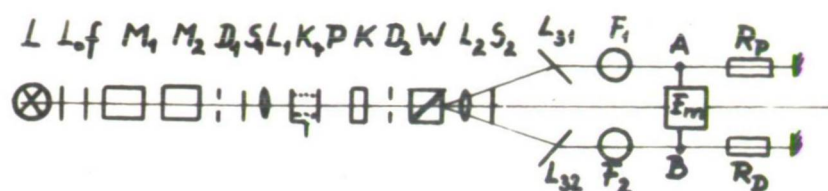
$$\bar{\varepsilon}_3(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \bar{\varphi}_1(t) i_q(t) \eta(t) (1 - e^{-\alpha(t)}) dt}{\bar{\varphi}_1(\lambda) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i_q(t) \eta(t) (1 - e^{-\alpha(t)}) dt} \quad (14,5)$$

Az $\varepsilon_3(\lambda)$ függvényt a már megismert módon úgy közelítettük meg, hogy a (14,5) egyenletbe $\varphi_1(\lambda)$ és $\varphi_1(t)$ helyébe $\bar{\varphi}_1(\lambda)$ -t, ill. $\bar{\varphi}_1(t)$ -t írtunk. Az így kapott $\bar{\varepsilon}_3(\lambda)$ függvény hibájával a 16) pontban foglalkozunk.

b. A polarizáció-fok mérését lényegében a [27] -ben leírt készüléken végeztük. Mivel a különböző mérési céloknak megfelelően néhány apróbb változtatásra sor került, célszerűnek látszik az alkalmazott berendezés leírása.

Az L (XBO-501 típusu) nagynyomású xenonlámpa fénye az L_0 lencsén keresztül az f fényzár megnyitása után az M_1 és M_2 (MOM Török-Barabás típusu) spektroszkópokból kialakított kettős monokromátoron, a D_1 (0,2 cm x 0,3 cm téglalap-alaku)

A POLARIZÁCIÓ-FOK MÉRŐ BERENDEZÉS VÁZLATA



10. ábra

diafragmán, az S_1 Schott-féle (BG-12) szűrőn, L_1 lencsén és a K_P szakaszosan forgatható tárcsába épített P polaroid szűrőn keresztül a K követébe töltött lumineszkáló oldatra jut (10. ábra). A fluoreszcencia-fény a D_2 (1 cm átmérőjű) diafragmán és a W Wollaston prizmán keresztül, valamint az L_2 lencsén, az S_2 Schott szűrőn, és L_{31} , ill. L_{32} lencséken át az F_1 , ill. F_2 (1P21) fotoelektroncsokszorozókra jut. A gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos, ill. arra merőleges fényvektoru lumineszcia-fény kvantumok által F_1 és F_2 -ben létrehozott fotoáram az R_p , ill. R_d ellenállásokon feszültségeséseket okoz. Az A és B pontok közötti potenciálkülönbséget az E_m műszerrel mérjük.

A mérés elve a következő. Hozzuk a P szűrő K_P fogantyúját pl. a vízszintes sikkal 45° -os szöget bezáró helyzetbe, és a W prizrát forgassuk a D_1 és D_2 diafragmák centrumai által meghatározott tengely körül mindaddig, míg a W-ből kilépő két fénynyaláb sikkja vízszintes nem lesz. Rögzítsük W-t, és K_P -et hozzuk vízszintes helyzetbe, majd P-t forgassuk az előbb említett tengely körül, amíg az F_2 áramkörébe kapcsolt

(a 10. ábrán nem feltüntetett) galvanométer minimumot nem jelez. Ekkor a gerjesztő fény elektromos vektora merőleges a vízszintes síkra. Helyezzük a készülékbe a lumineszkáló anyaggal töltött K küvettát, és hozzuk K_x -et a vízszintes síkkal 45° -os szöget bezáró helyzetbe. Ekkor a W-ből F_1 felé kilépő, két lumineszcencia-fénynyaláb intenzitásai egyenlők. Belátható, hogy K_x ezen helyzetében rögzített R_D mellett van olyan R_D^* ellenállás, hogy az E_m műszer ugyanazt a feszültséget jelzi az f zár megnyitásakor, mint elzárásakor. Ha ezután K_x -et vízszintes helyzetbe hozzuk, akkor fenti R_D^* mellett találunk olyan R_D^{**} ellenállást, hogy az f zár helyzete az E_m műszer által jelzett feszültségértéket nem befolyásolja.

Kirchhoff törvényei alapján beláthatjuk, hogy a fenti mérési módszer mellett

$$\frac{I_{||}}{I_{\perp}} = D^* = \frac{R_D^{**}}{R_D^*}, \quad (14,6)$$

ahol $I_{||}$ a gerjesztő fényhullám elektromos vektorával párhuzamos lumineszcencia-fény fényárama, $I_{\perp}$ pedig annak merőleges komponense. A fenti formula, amint az itt nem részletezett számításokból, ill. megfontolásokból kitűnik, érvényes, ha

- a. a sokszorozókban szigorúan egyenáram folyik,
- b. az $F_1 + E_m$ rendszer lineáris összefüggést biztosít a fényáram és az R_D -n, ill. R_D -n létrejövő feszültségek között,

c. mintegy 0,01 % hibát engedünk meg. (Természetesen ez a rektív hiba egy-két nagyságrenddel kisebb a valószínű körülmények között végzett mérések relatív hibájánál.)

Az ismertetett mérési eljárás legfőbb kísérleti haszna abban áll, hogy a (14,6) formula akkor is érvényes, ha F_1 -re $I_{||}$ és F_2 -re $I_{\perp}$ fényáram jut, ahol h és k különbözők lehetnek, de állandóknak kell lenniük; mindemellett a szekundár-korrektció egyszerű elvégezhetősége miatt a D_2 diafragmát L_2 és L_{31} segítségével az F_1 fotokatódokra a lehető maximális mértékben kell leképezniük. Az igen kis fényáramok tartományában a jel/zaj viszony romlása miatt a mérés kevésbé pontos, ezért a rétegvastagság és a gerjesztési viszonyok alkalmas megválasztásánál törekedni kell a lehető legnagyobb intenzitásra. Mivel az alkalmazott fényforrások és sáv szélességek mellett a gerjesztő fény fényárama kb. 0,1-10 Lumen, ezért a számítások szerint a pl. 0,5 % pontossághoz szükséges rétegvastagság a következő összefüggésekből becsülhető:

$$\begin{aligned} 10 \text{ lumennél} \quad e^{-\alpha} &\approx 0,9996, \\ 1 \text{ lumennél} \quad e^{-\alpha} &\approx 0,9600. \end{aligned}$$

A fényintenzitás kérdésével kapcsolatban, tekintettel a gerjesztés módjára, a következő megjegyzést tesszük. Érkezzék a V térfogatu oldathoz E erg/sec teljesítményű fény. Ez $n_0 = E/h\nu$ kvantumáramot jelent. Ha $n_0(1 - e^{-\alpha})\tau$ foton aktívan elnyelődik, akkor a τ csillapodási idő alatt $N = E(1 - e^{-\alpha})\tau / h\nu$ lumineszkáló centrum van gerjesztett

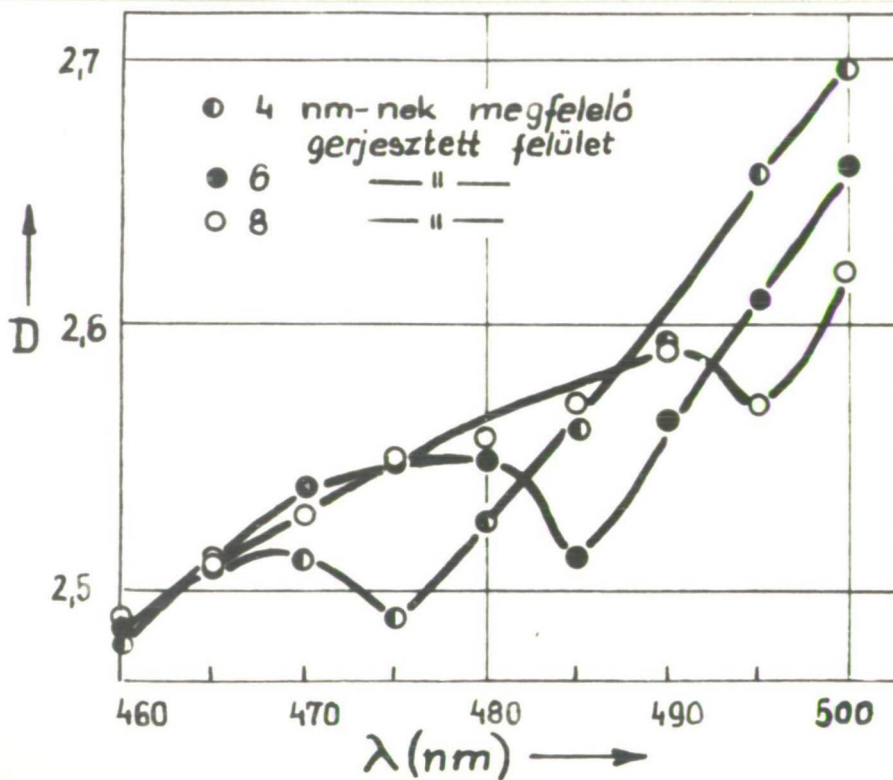
állapotban, a térfogategységben pedig $N_0 = E(1 - e^{-\alpha})_{2\tau} / Vh\nu$. Ha e molekulák az egységkockában egymástól átlagban ugyanakkora távolságban vannak, akkor két centrum r^* átlagos távolsága $\sqrt[3]{N_0^{-1}}$. Hogy a kicserélődési erőktől eltekinthesünk, [5] alapján teljesülnie kell az $r^* \gg \lambda$ egyenlőtlenségnek. Esetünkben 10 lumen fényáram, $e^{-\alpha} \rightarrow 0$ és $\lambda = 500$ nm esetén r^* kb. $3 \cdot 10^{-4}$ cm, míg 1 lumennél $6 \cdot 10^{-4}$ cm. Ezért a gerjesztett felület-változatlan intenzitás mellett – nem csökkenthető tetszőleges mértékben. Tekintettel arra, hogy az elnyelt fotonok száma a vizsgált oldatrétegnek a fényforrás felőli lapjától a gerjesztés irányában az oldatréteg belseje felé távolodva exponenciálisan csökken, a megvilágított laphoz közel eső rétegekben a gerjesztett molekulák sűrűsége lényegesen nagyobb, tehát $r^* \approx \lambda$ lehet, vagy esetleg $r^* < \lambda$, ami koherens sugárzást eredményezne.¹¹

A gerjesztő nyaláb nem nulla félértékszélessége miatt, az alkalmazott kettős monokromátor ellenére, a gerjesztő profil messze benyulhat a lumineszcencia fény hullámhossztartományába, s az általa létrehozott fotoáram igen jelentős hibát okozhat. Ezért, ha pl. S_2 a Schott-féle OG-1-es, igen jó tulajdonságu szűrő, akkor célszerű S_1 -et BG-12 -

¹¹ Itt jegyezzük meg, hogy a lumineszcencia koherens jellegének vizsgálata – pl. a koherencia-terület fogalmának a fluoreszcencia-kutatásba való bevezetése, különösen az erős abszorpció tartományában – érdekes vizsgálatok kiinduló pontja lehetne.

(Schott)-nek választani.

A továbbiakban még egy körülményt kell megemlítenünk. Ha a gerjesztő fény félértékszélességét változtatjuk, szükségképpen növelni vagy csökkenteni kell az M_2 kilépő részének a szélességét. Az L_1 lencse e rés egy részét képezi le a K küvettára. Így a gerjesztett felület felszíne a polarizációs szintek meghatározásakor változik. E változás következménye, a többször tapasztalt lépcsős szerkezetű polari-



11. ábra

zációs szintek lépcsőjének "mozgása" a 11. ábrán jól látható. A mérés során csak a gerjesztő fény hullámhosszát és félértékszélességét változtattuk. Egyébiránt az [1] -ben a α formulájában szereplő M függvénynek a megfigyelt felület sugarától való függéséből kvalitatíve helyesen adódik a

tapasztalt változás. Ezért a lépcsős szerkezet említett mozgását szekundérlumineszcenciás effektusnak kell tartanunk. [20] -ban a lépcsős szerkezetet a valódi polarizációs foknak a gerjesztés hullámhosszúságától való függésénél tapasztalták. Fenti állításunk és az utóbbi megállapítás között nem látunk ellentmondást, mert egy adott szekundér fluoreszcenciára vonatkozó korrekciós eljárás pontossága a szóban forgó gerjesztési viszonyok mellett (amelyeket a gerjesztett és a megfigyelt felületek arányának a gerjesztő fény hullámhosszával való változása jellemez) a gerjesztő fény sávszélességétől függ.

Mivel a fluoreszcencia polarizáció-foka viszkózus oldatoknál igen jelentős mértékben függ a hőmérséklettől, azért méréseink során az oldat hőmérsékletének állandóságát gondosan ellenőriztük, s azt $\pm 0,1^\circ\text{C}$ hibával állandónak találtuk a polarizációs, szinkép felvételének időtartama alatt.

Az elemi polarizáció-fok meghatározására vonatkozó (14,4 és 5) formuláinkon alapuló számításokat $2 \cdot 10^{-4}$ mol/liter, ill. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/liter koncentrációju fluoreszcen glicerines oldatának általunk, ill. MAREK [20] által felvett polarizációs spektrumán végeztük el. A gerjesztő fény $i_g(\lambda)$ spektrumát méréssel határoztuk meg. Az oldatok abszorpciós spektrumát saját méréseink, ill. [20] alapján vettük figyelembe, míg az $\varphi_r(\lambda)$ relatív hatásfokfüggvényt SZALAY [25], ill. VAVILOV ([7] 64. ábra) eredményeiből vettük át. Eredményeinket a 4. és 5. táblázatban, ill. a 12. és

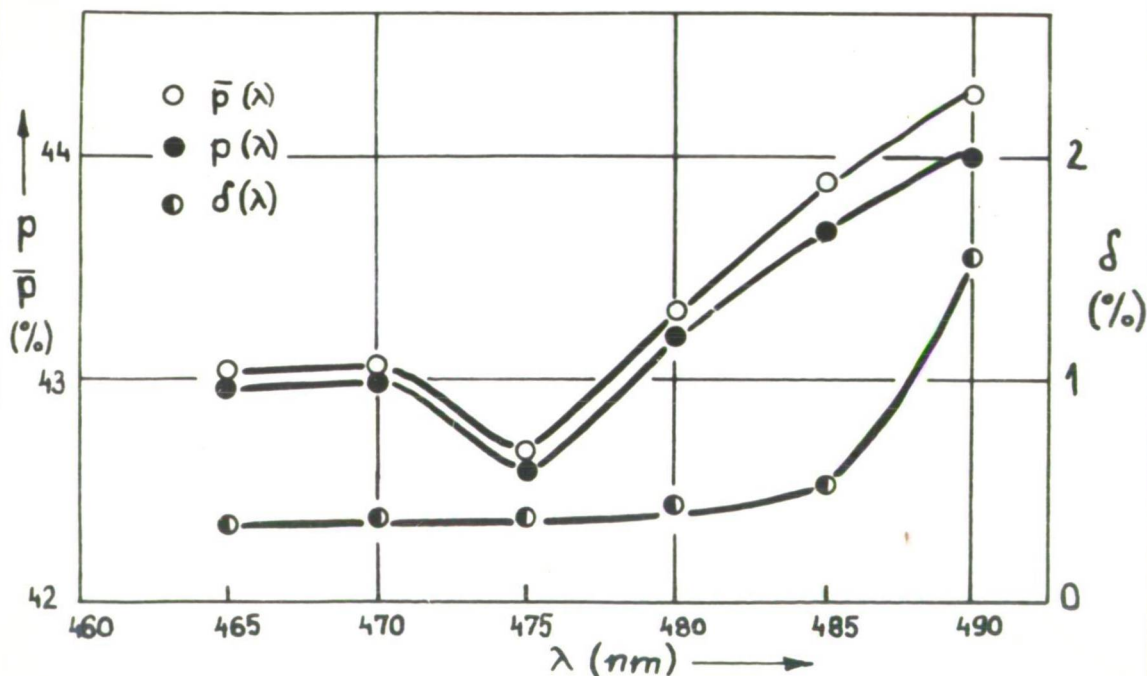
13. ábrán mutatjuk be. $\bar{\varphi}$ és $\bar{D}$ a mért, φ és D pedig a számított mennyiségeket jelölik. A 4. táblázatban és a 12. ábrán a $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l koncentrációju fluoreszcein glicerines oldatának mért és elemi polarizációs spektrumát tüntettük fel. Mivel a valódi $\bar{p}(\lambda)$ a vizsgálati tartományban majdnem konstans, $1 - e^{-\alpha}$ igen jó közelítésben 1, és $\eta(\lambda)$ alig változik, azért a 4 nm félértékszélességű gerjesztő-fény használatával kapott spektrum 2 %-nál kisebb hibával eleminek tekinthető.

4. táblázat

1	2	3	4	5	6	7	8	9
λ nm	$\bar{D}$	$\bar{p}$ %	$\bar{\varphi}$ 1,4nm	ϵ_3	φ_1	D	p %	$\delta = \frac{\bar{p} - p}{\bar{p}}$ %
465	2,5106	43,03	0,5566	-0,0005	0,5563	2,506	42,95	0,18
470	2,5137	43,08	0,5569	-0,0006	0,5566	2,509	43,00	0,19
475	2,4886	42,67	0,5545	0,0014	0,5537	2,484	42,59	0,19
480	2,5273	43,30	0,5582	-0,0002	0,5581	2,521	43,20	0,23
485	2,5657	43,91	0,5620	-0,0006	0,5617	2,551	43,68	0,52
490	2,5913	44,31	0,5644	0,0007	0,5640	2,571	43,99	1,58

Az 5. táblázatban, valamint a 13. ábrán az $1 \cdot 10^{-4}$ mol/liter koncentrációju fluoreszcein glicerines oldatának mért és elemi spektrumát, ill. a mért és elemi polarizációs fok relatív eltérését $\delta (= \frac{\bar{p} - p}{\bar{p}})$ tüntettük fel. Bár e tartományban

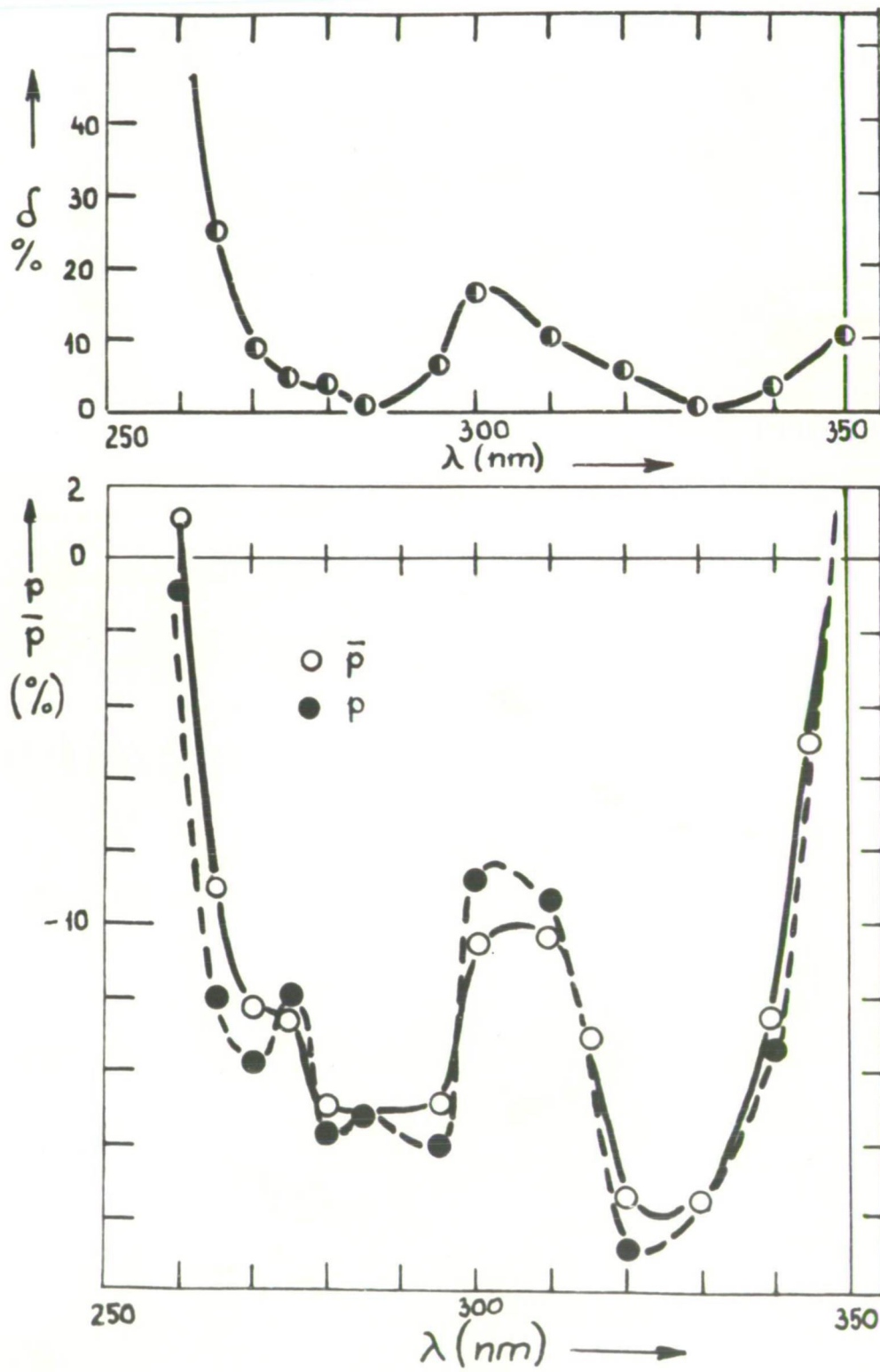
(250-360 nm) a relatív kvantumhatásfok konstans, és így a számításokban nem játszik szerepet, $k(\lambda)$ lassu és $\bar{p}(\lambda)$ igen nagyfokú változása miatt az elemi spektrum relative 0-20 %-kal tér el a mért spektrumtól. A 1-jellel jelölt esetekben δ_0 igen nagy, ezért $\bar{\varepsilon}_3$ -t magasabb közelítésben is meg kellett volna határozni (1. 16. pontban). Az elemi és a mért polarizációs spektrumokat összehasonlítva, ugyanazokat a megállapításokat tehetjük, mint amelyeket az abszorpciós és emissziós szinképekkel kapcsolatban tettünk: Az elemi és a mért polarizációs szinképek eltérése különösen a polarizációs spektrum nagy meredekségű szakaszain számottevő; a sávszélesség korrekció megváltoztatja az egész szinkép szelektivitását és a szélsőértékek helyét.



12. ábra

5. táblázat

1	2	3	4	5	6	7
λ nm	$\bar{p}$ %	$\bar{\varphi}_1$	ϵ_3	φ_1	$\bar{p}$ %	$\delta = \frac{\bar{p}-p}{\bar{p}}$ %
260	1,10	0,3382	0,0251	0,3297	-0,82	237,51
265	-9,05	0,2943	0,0421	0,2819	-12,04	24,831
270	-12,35	0,2806	0,0188	0,2753	-13,65	9,52
275	-12,57	0,2798	-0,0075	0,2819	-12,04	4,40
280	-14,98	0,2698	0,0108	0,2669	-15,73	4,77
285	-15,00	0,2698	0,0020	0,2693	-15,13	0,86
295	-14,95	0,2701	0,0162	0,2657	-16,03	6,74
300	-10,45	0,2885	-0,0217	0,2948	-8,93	17,021
310	-10,32	0,2890	-0,0143	0,2931	-9,33	10,61
320	-17,50	0,2598	0,0191	0,2549	-17,61	0,62
340	-12,90	0,2782	0,0055	0,2767	-13,31	3,08
350	3,25	0,3479	-0,0051	0,3497	3,64	10,71
360	23,25	0,4454	-0,0309	0,4592	25,88	10,16



13. ábra

IV. Az elemi lumineszcencia jellemzők meghatározásánál fellépő hibákról

15) A szisztematikus hibákról

A szisztematikus hibák körét a gerjesztő és megfigyelt fénynyalábok nem nulla felértékszelessége miatt fellépő hibával bővitve, elmondhatjuk, hogy ez a hiba bizonyos hullámhosszuság-tartományokban nagyobb, mint a kérdéses jellemző meghatározásánál általában fellépő, véletlen hiba. Ez a körülmény szükségessé teszi, hogy az említett tartományban a sávszélesség-korrektciót elvégezzük; az így meghatározott elemi jellemző lényegesen különbözik a nem korrigált jellemzőtől.

Méréseink pontosságát nagyban növelné, ha a mérések számát annyira emelnénk, hogy a vizsgált valószínűségi változó (esetünkben pl. a polarizációs fok) eloszlásfüggvényét (pl. 99,5 % biztonsággal) ismertnek tekinthessük. Ez - a szükséges mérések nagy száma miatt - lényegében automatizálást kíván. Ez az eljárás kettős haszonnal járna. Egyrészt, pl. λ , c , T függvényében vizsgálva az egyes mérési pontokhoz tartozó eloszlásfüggvények változását, új, szisztematikus hibák forrásait, ill. kis változást okozó effektusokat fedezhetnénk fel; másrészt megnövelnénk a készülékből "kivehető" információ mennyiségét, igaz, hogy a mérési időtartam megnövekedése árán. Ebben az esetben a sávszélesség-korrektciót - előzetes becsléseink szerint - még abban a szín-

kép - tartományban is érdemes lenne elvégezni, amelyben a sávozólesség-korrekciónak csupán a véletlen hiba határán belüli módosulást okoz.

16) A relatív hibákról

A relatív hibát, amelyet az integrálegyenlet általunk használt megoldási módszerének alkalmazása során elkövetünk, a következőképpen becsülhetjük meg. Tekintsük teljes általánosságban az

$$g(x) = \int_a^b K(x,s) f(s) ds \quad (16,1)$$

elsőfajú, lineáris integrálegyenletet¹², ahol $g(x)$ és $K(x,s)$ adott, míg $f(x)$ ismeretlen függvény. Írjuk egyenletünket a

$$g(x) = f(x) [1 + \varepsilon(x)] \quad (16,2)$$

alakba, ahol

$$\varepsilon(x) = \frac{\int_a^b K(x,s) f(s) ds}{f(x)} - 1. \quad (16,3)$$

Ezen $\varepsilon(x)$ helyett azt a $\mu(x)$ -et számítottuk ki minden alkalommal, amelyet (16,3)-ból kapunk, ha az ismeretlen

¹² E. PICARD mutatta ki, hogy a fenti egyenlet megoldható tetszőleges nem szimmetrikus mag esetén, ha a $\sum \lambda_i^2$. $\left[\int f(s) \varphi_i(s) ds \right]^2$ sor konvergens. Itt $\varphi_i(s) = \lambda_i^2 K'(s,t) \varphi_i(t) dt$, ahol $K'(s,t) = \int K(s,\xi) k(t,\xi) d\xi$, és λ_i a $K(s,t)$ maghoz tartozó i -edik sajátérték. Részleteket és további utalásokat illetően lásd pl. [9] -et.

$f(x)$ -et az ismert $g(x)$ -szel, ill. $g(s)$ -sel helyettesítjük. Kérdés, hogy $\varepsilon(x)$ és $\mu(x)$ relatív eltérése mekkora? Határozzuk meg $\mu(x)$ -et:

$$\mu(x) = \frac{\int_a^b K(x,s) f(s) [1 + \varepsilon(s)] ds}{f(x) [1 + \varepsilon(x)]} - 1 \quad (16,4)$$

Ha $\varepsilon(x)$ az (a, b) intervallumban konstans, akkor (16,4)-ből adódik, hogy

$$\mu(x)_0 = \varepsilon(x)_0 \quad (16,5)$$

azaz a $\mu(x)$ függvény relatív hibája ekkor zérus. Az esetek többségében az (a, b) intervallum 10-30 nm hosszúságú. Ha a 10 nm-nek megfelelő hosszúságot vennénk mérvadónak, akkor pl. a 13. ábra alapján a δ értékeket tekintve a (340 nm, 350 nm) szakaszban, azt kell mondanunk, hogy $\mu(x)$ -t csak közelítőleg (vagy még ugy sem) tekinthetjük konstansnak. Általában minél strukturáltabb a $g(x)$ függvény, annál jobban változik $\mu(x)$. Kérdés, hogy a $\mu(x)$ -re vonatkozó megállapítások mennyiben állnak fenn $\varepsilon(x)$ esetében?

Ha (16,4)-ben (az integráljel adatt) $\varepsilon(x)$ -et először (a, b) -beli alsó (ε_n), majd felső (ε_H) határával helyettesítjük, közvetlenül adódik, hogy

$$\frac{\int K_f}{f} \cdot \frac{1+\varepsilon_n}{1+\varepsilon(x)} - 1 \leq \mu(x) \leq \frac{\int K_f}{f} \cdot \frac{1+\varepsilon_H}{1+\varepsilon(x)} - 1,$$

ahonnan az

$$\varepsilon_n \leq \mu(x) \leq \varepsilon_H \quad (16,6)$$

egyenlőtlenség következik. Ez az egyenlőtlenség mutatja, hogy

$\mu(x)$ - amennyiben $\varepsilon(x)$ az (a, b) szakaszban folytonos - az $\varepsilon(x)$ függvény valamelyik értéke. A (16,5), ill. (16,6) formulákból arra következtethetünk, hogy módszerünk csak akkor ad jó közelítést, ha az átviteli függvény értelmezési tartománya eléggé kicsi, mert ekkor $\varepsilon(x) \approx \text{konst.}$. A $\Delta\lambda$ félértekszélességet ezek szerint a vizsgált függvény strukturáltságához kell igazítani. Herisztikusan $\mu(x)$ változásának vizsgálata alapján tájékozódhatunk; ez más szóval annyit jelent, hogy ama spektrumtartományban, amelyben $\mu(x)$ valamely előre megadott értéknél nagyobb, kisebb sáv szélesség mellett új mérést végzünk, és szükség esetén ezt az eljárást ismételjük. Erre a fáradságos eljárásra azonban általában nincs szükség, mert a lumineszcencia-jellemzők mérésekor alkalmazott kisebb sáv szélességek mellett $\varepsilon(x)$ gyakorlatilag már állandó. Eredményünk a következőképpen is megfogalmazható: a sáv szélesség-korrektció elvégzésekor az esetek többségében elegendő a $\mu(x)$ meghatározása.

Az előzőkben becslést adtunk arra nézve, hogy az elemi fluoreszcencia-jellemző meghatározásánál mekkora hibát jelent az, hogy a (16,4) egyenletbe az $f(x)$ elemi fluoreszcencia-jellemző helyett a $g(x)$, ill. $g(s)$ más jellemzőt helyettesítjük be. A következőkben egy pontosabb, habár lényegesen fáradságosabb eljárást adunk meg, amelynél a korábbi (pl. a szinképek strukturáltságára vonatkozó) megszorításokra nem kell tekintettel lennünk.

Legyen a $g(x) = \int_a^b K(x, s)f(s)ds$ rövid jele $g = \{Kf$, továbbá vegyük fel g -t $g = (1 + \varepsilon)f$ alakban, ahol $\varepsilon =$

$= \frac{\int Kf}{f} - 1$. Ekkor μ és ε között fennáll a következő integrálegyenlet:

$$\mu g = \int K g \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}, \quad (16,7)$$

mert $\mu g = g \frac{\int K g}{g} - g = \int K g - g = \int K g - \int K f = \int K(g-f) =$
 $= \int K f \varepsilon = K g \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}$. A $g_1 \equiv \mu g$, $f_1 \equiv \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}$ és $K_1 \equiv K g$ jelölésekkel (16,7) így írható:

$$g_1 = \int K_1 f_1, \quad (16,8)$$

ahol g_1 és K_1 ismert függvények, f_1 pedig ismeretlen. A (16,8) éppen (16,1) alakú. Vegyük fel g_1 -et $g_1 = f_1(1 + \varepsilon_1)$ alakban, ahol $\varepsilon_1 = \frac{\int K_1 f_1}{f_1} - 1$, és határozzuk meg a $\mu_1 = \frac{\int K_1 g_1}{g_1} - 1$ függvényt. Nyilván ismét fennáll a (16,7)-tel azonos szerkezetű

$$\mu_1 g_1 = \int K_1 g_1 \frac{\varepsilon_1}{1 + \varepsilon_1} \quad (16,9)$$

egyenlet. Eljárásunk folytatható. Mindig fennáll, hogy a következő definíciókkal dolgozunk:

$$g_n \equiv g_{n-1} \mu_{n-1}, \quad f_n \equiv \frac{\varepsilon_{n-1}}{1 + \varepsilon_{n-1}}, \quad K_n \equiv K_{n-1} g_{n-1}, \quad \mu_n \equiv \frac{\int K_n g_{n-1}}{g_n} - 1 \quad (16,9a-d)$$

($n = 1, 2, \dots$). A (16,9 a és b) definíciókból következik, hogy $g_n = \frac{\varepsilon_{n-1}}{1 + \varepsilon_{n-1}} (1 + \varepsilon_n)$, azaz

$$\varepsilon_{n-1} = \frac{g_n}{1 - g_n + \varepsilon_n}. \quad (16,10)$$

Ha figyelembe vesszük, hogy (16,9 b) miatt ε_0 éppen az általunk keresett ε , (16,10) egymásutáni felhasználásával ír-

hatjuk, hogy

$$\varepsilon = \frac{q_1}{1 - q_1 + \frac{q_2}{1 - q_2 + \frac{q_3}{1 + q_3 + \frac{q_4}{1 - q_4 + \dots}}}} \quad (16,11)$$

E végtelen lánc tört (16,9 a) felhasználásával a következő, egyszerűbb alakra hozható:

$$\varepsilon = \frac{\mu q - \mu^2 \mu_1 q^2 - \mu^3 \mu_1 \mu_2 q^3 - \dots - \mu^n \mu_1^{n-1} \mu_{n-1} q^n - \dots}{1 - \mu q + \mu^2 \mu_1 q^2 + \dots + \mu^n \mu_1^{n-1} \dots \mu_{n-1} q^n + \dots} \quad (16,12 a)$$

vagy az $A_n = \mu^2 \mu_1 q^2 + \dots + \mu^n \mu_1^{n-1} \dots \mu_{n-1} q^n$ jelöléssel az ε n -edik szelete:

$$\varepsilon_{(n)} = - \frac{1}{1 + \frac{1}{A_n - \mu g}} \quad (16,12 b)$$

Ha az $\varepsilon_{(n)}$ sorozat konvergens, és $n \rightarrow \infty$ -re $\varepsilon_{(n)} \rightarrow \varepsilon$, akkor a (16,1) egyenlet megoldható, és megoldása $g \frac{1}{1+\varepsilon}$.

A $\mu(x)$ függvénynek az $\varepsilon(x)$ függvénytől való eltérését (16,12 a) most következő alakjában a jobboldal második tényezője adja meg:

$$\varepsilon = \mu \frac{q - (\mu \mu_1 q^2 + \mu^2 \mu_1 \mu_2 q^3 + \dots)}{1 - \mu q + \mu^2 \mu_1 q^2 + \mu^3 \mu_1 \mu_2 q^3 + \dots}$$

Ha az $\varepsilon_{(n)}$ sorozat konvergens, akkor ε relatív hibája, $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$, nullához tart, függetlenül attól, hogy $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$ -ra a szokásos módon számított relatív hiba-kifejezés nevezőjében két tag különbségének abszolút értéke szerepel. Ha $\varepsilon \rightarrow 0$, $\Delta \varepsilon$ (a konvergencia miatt) gyorsabban tart nullához.

17) A korrekciók sorrendjének kérdése

A korrekciók sorrendjének kérdését egy konkrét esetben, az emissziós spektrummal kapcsolatban a következőképpen vizsgálhatjuk meg. Kiindulásul tekintsük az (1,1) formulát, amely szigorúan monokromatikus gerjesztés és megfigyelés esetében áll fenn. Legyen most mind a gerjesztés, mind a megfigyelés nem monokromatikus; ekkor a már előbb megismert jelölésekkel a spektrofotó^{to}meterbe jutó lumineszcencia-fény kvantumáramára nézve fennáll, hogy

$$\bar{B}(s') = f(s')(1+\kappa)(1+\varepsilon), \quad (18,1)$$

ahol

$$\varepsilon = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty f(\lambda)(1+\kappa)G(\lambda, \lambda', s')d\lambda d\lambda'}{f(\lambda')(1+\kappa)} - 1, \quad (18,2)$$

és

$$\kappa = \int_0^\infty \eta(\lambda'')f(\lambda'')M d\lambda''. \quad (18,3)$$

A (18,1-3) egyenletrendszerből kellene κ -t és ε -t kiszámítani. Eljárásunk a következő lehet. Először a $\kappa = 0$, $\varepsilon = 0$ feltevással (1,1)-ből meghatározzunk egy $f_1(s')$ függvényt, amely természetesen nem azonos $f(s')$ -vel, de azt megközelíti. Ezután $f_1(s')$ ismeretében kiszámítjuk κ_1 -et, majd ε_1 -et. Ha ε_1 és κ_1 már ismert, akkor (18,1)-ből $f_2(s')$ -t számítunk, és az eljárást mindaddig folytatjuk, amíg κ_i κ_{i+1} -gyel, ε_i pedig ε_{i+1} -gyel közelítőleg egyenlő nem lesz. Hogy az egyáltalán bekövetkezik-e vagy sem, arra

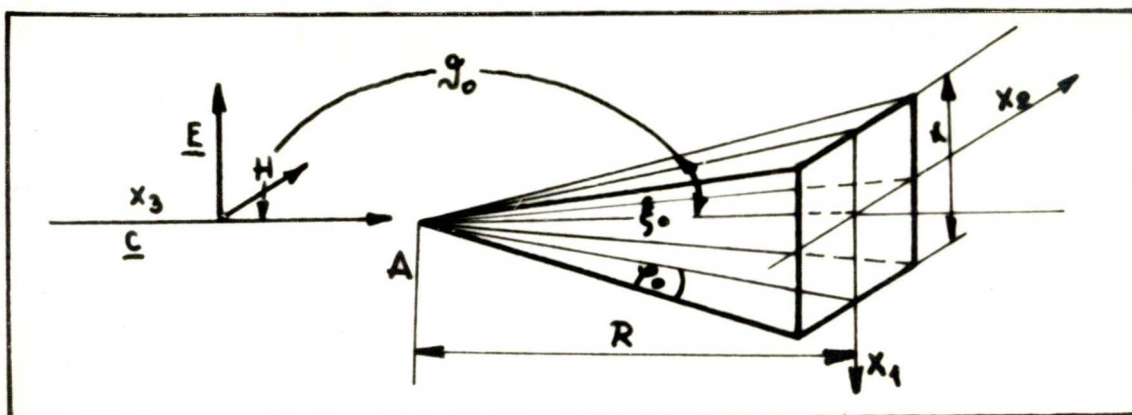
vonatkozóan matematikai szempontból semmit sem mondhatunk a formulákban szereplő függvények empirikus mivolta miatt. A közelítés mértékét a 15. pontban elmondottak alapján szabhatjuk meg. Az ismerttetett módszer azonban, gyakorlatiasan nézve igen hosszadalmas, és amellett felesleges is, mivel kielégítő, egyszerűbb közelítő eljárást is megadhatunk.

Ha (18,2)-ben κ -t a gerjesztés hullámhossz-tartományában konstansnak tekintjük, nem követünk el lényeges hibát, mert – mint ezt DOMBI, HEVESI és HORVAI [24] kimutatták – a szokásos festékek és oldószerek esetében κ a gerjesztő fény hullámhosszával kevésbé változik. E megállapítás nyomán (18,2)-ből látható, hogy ε – ebben a közelítésben – explicite nem függ κ -tól, de akkor a 16. pontban megindokolt és az előzőekben alkalmazott integrálegyenlet-megoldó módszer alapján ε_1 a κ -tól függetlenül meghatározható, mert $(1 + \kappa)$ a k normálási konstansba olvasztható. Ha ε_1 ismert, akkor κ -t a már eleminek, de nem valódinak tekinthető $f_0(s')$ -vel számíthatjuk ki. A mondottak alapján tehát előbb a sávszélességgel kapcsolatos "elemi" korrekciót, és ezután a szekundér fluoreszcenciára vonatkozó "valódi" korrekciót kell végrehajtani.

18) A párhuzamossági korrekció

A "párhuzamossági" korrekciót a 14. ábrán feltüntetett gerjesztési és észlelési viszonyok esetén vizsgáljuk. E korrekció tanulmányozására azért van szükség, mert a polari-

záció fokának mérése során a megfigyelésre kerülő fény-
nyaláb nem szigorúan párhuzamos mivolta bizonyosan hibának
a forrása, tekintettel arra, hogy a lumineszcencia-fény
fényárama függ a megfigyelés irányától.



14. ábra

Valamely lineárisan poláros fénynyaláb által ($\underline{E} \parallel x_1$)
gerjesztett, pontszerűnek tekintett (A) lumineszkáló cent-
runtól R távolságban helyezünk el, egy $2r$ oldalhosszúsá-
gu négyzetet, amelynek síkja merőleges a gerjesztő fény ($\underline{e}$)
tovaterjedési irányára, és átlóinak metszéspontja a ($\underline{e}$) ál-
tal meghatározott egyenesen helyezkedik el (l. 14. ábra).
Ekkor a [2] -ben közölt (1), (2), (2a), (3) és (4) formu-
lával megadott kvantumáramok felhasználásával a mért D'
depolarizáció-fokra a $\kappa = 0$ és $\Delta\lambda = 0$ esetben a

$$D' = \frac{\int_{-\xi_0}^{\xi_0} \int_{-\varphi_0}^{\varphi_0} B_{\chi,1} (1 - \sin^2 \xi \cos^2 \varphi) d\varphi d\xi}{\int_{-\xi_0}^{\xi_0} \int_{-\varphi_0}^{\varphi_0} B_{\chi,2} (1 - \sin^2 \xi \sin^2 \varphi) d\varphi d\xi} = D \frac{\int_{-\xi_0}^{\xi_0} \int_{-\varphi_0}^{\varphi_0} (1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) d\varphi d\xi}{\int_{-\xi_0}^{\xi_0} \int_{-\varphi_0}^{\varphi_0} (1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi) d\varphi d\xi} \quad (17,1)$$

kifejezés adódik. Itt $B_{\lambda,1}$, ill. $B_{\lambda,2}$ a [2] -ben megadott függvényeket, ϑ_0 , φ_0 , ξ_0 pedig a 14. ábrán feltüntetett szögeket jelentik. Mivel $\int \sin^2 x dx = \frac{1}{2} (x - \sin x \cos x) + c_0$, és $\int \cos^2 x dx = \frac{1}{2} (x + \sin x \cos x) + c_1$, valamint $B_{\lambda,1,2}$ már nem függ ϑ és φ -től, azért fennáll:

$$D = D' \frac{4\xi_0\varphi_0 - (\xi_0 - \sin \xi_0 \cos \xi_0)(\varphi_0 - \sin \varphi_0 \cos \varphi_0)}{4\xi_0\varphi_0 - (\xi_0 - \sin \xi_0 \cos \xi_0)(\varphi_0 + \sin \varphi_0 \cos \varphi_0)} \quad (17,2)$$

Feltételezésünk szerint $\varphi_0 = \xi_0$, továbbá a mi polarizációfok-mérő berendezésünkönél $\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{F}{H} \approx 0,0419$. Ekkor

$$D = D' \cdot 1,004, \quad (17,3)$$

azaz a fenti feltételek fennállása esetén a valóságos depolarizáció-foknál kb. 0,5 %-kal kisebb depolarizáció-fokot mérünk.

Befejezés; az eredmények összefoglalása

A jelen értekezésben röviden áttekintettük a szekundér fluoreszcenciára korrigált, valódi lumineszcencia jellemzők meghatározásának módját, majd ismertettük a sáv szélességre korrigált "elemi jellemzők" meghatározása terén eddig elért eredményeket. A sáv szélesség-korrekciónal kapcsolatos LOTHIAN- [13], RUNGE- [8], KETSKEMÉTY és munkatársai- [3], valamint SCHANDA-féle [18] vizsgálatok kritikai áttekintéséből kiindulva, olyan eljárást dolgoztunk ki, amelynél egyrészt figyelembe vettük azt, hogy sem a gerjesztő, sem az észlelésre kerülő fény szigorúan véve nem monokromatikus, másrészt pedig azt, hogy a gerjesztő és megfigyelő rendszer által átbocsátott fény kísérletileg meghatározható spektrális energiasűrűsége, a rendszer átviteli függvénye közepes (1-10 nm-nek megfelelő) résszélesség esetén a normális eloszlás sűrűségfüggvényéhez hasonló, és nem négyyszög vagy háromszög alakú.

Mivel a sáv szélesség-korrekciónak szabatos tárgyalása minden lumineszcencia jellemzőnél elsőfajú lineáris integrálegyenletre vezet, amelynek egzakt megoldása márcsak az egyenletekben szereplő függvények empirikus jellege miatt sem lehetséges, ezért megoldási módszerként az [1] -ben alkalmazott közelítő eljárást használtuk. Az így meghatározott elemi fluoreszcencia-jellemző hibájának kiszámítására eljárást dolgoztunk ki.

Vizsgálataink eredményét az alábbiakban foglaljuk össze. Korrekciós formulákat vezettünk le az elemi lumineszcencia-jellemzőknak a közvetlenül mért jellemzőkből való meghatározására. Ezek a következők.

1. Az elemi $T(\lambda)$ és a mért $\bar{T}(\lambda)$ transzmisszióképesség kapcsolatát a

$$T(\lambda) = \bar{T}(\lambda) \frac{1}{1 + \bar{\epsilon}_1(\lambda)} \quad (1)$$

összefüggés fejezi ki, ahol

$$\bar{\epsilon}_1(\lambda) = \frac{\int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t)m(t)E(t)\bar{T}(t)dt}{\bar{T}(\lambda) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t)m(t)E(t)dt} - 1 ;$$

itt $T(\lambda)$ az oldatból kilépő és az oldószerből kilépő, λ hullámhosszuságú fény fényáramának a hányadosa, $i(t)m(t)E(t)$ pedig a mérőberendezés átviteli függvénye.

2. Az elemi $f(\lambda')$ és a (8,9) alapján meghatározott $\bar{f}(\lambda')$ emissziós spektrum kapcsolatát (bizonyos gerjesztési és észlelési feltételek mellett) az

$$f(\lambda') = \bar{f}(\lambda') \frac{1}{1 + \bar{\epsilon}_2(\lambda')} \quad (2)$$

egyenlet adja meg, ahol

$$\bar{\epsilon}_2(\lambda') = \frac{1}{\bar{f}(\lambda') \left[1 - \frac{\beta(\lambda')}{2} \right]} \int_{\lambda'-u_0}^{\lambda'+u_0} i(t') \left[1 - \frac{\beta(t')}{2} \right] \bar{f}(t') dt' - 1 ;$$

itt az emittált fény hullámhossza, $\beta(\lambda') = k(\lambda')l$, $i(t')$

pedig a megfigyelő-rendszer átviteli függvénye. Ha a (2) egyenlet érvényességéhez szükséges (8,5), (8,6) és (8,8) feltételek nem teljesülnek, akkor az elemi $f(\lambda')$ függvény

a

$$\bar{B}(\lambda, \lambda') = \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \int_{\lambda'-u_0}^{\lambda'+u_0} \eta(t) f(t') G(t, t', \vartheta, n) dt dt' \quad (3)$$

egyenletből határozható meg (a jelöléseket illetően l. a 11) pontot).

3. Az elemi polarizáció-fok meghatározására - abban a gyakorlatilag fontos esetben, amelynél a megfigyelési sáv rögzített, $\beta(\lambda') = 0$, és a 3. pontban említett egyéb feltételek is teljesülnek - megadjuk a

$$\varphi_1(\lambda) = \bar{\varphi}_1(\lambda) \frac{1}{1 + \bar{\varepsilon}_3(\lambda)} \quad (4)$$

formulát, ahol

$$\bar{\varepsilon}_3(\lambda) = \frac{2 \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} \bar{\varphi}_1(t) i_q(t) \eta(t) (1 - e^{-\alpha(t)}) dt}{\varphi_1(\lambda) \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i_q(t) \eta(t) (1 - e^{-\alpha(t)}) dt} - 1;$$

itt $\varphi_1(t) = D(t)/(D(t)+2)$, ill. $\bar{\varphi}_1(\lambda) = \bar{D}(\lambda)/(\bar{D}(\lambda)+2) \cdot D(t)$, ill. $\bar{D}(\lambda)$ az elemi, ill. a mért depolarizáció-fokot jelentti $[p = (D-1)/(D+1)]$, p a polarizációs fok a többi jelölést illetően lásd a 14. pontot.

Ha a megfigyelési sáv nem rögzített, akkor (4) helyett

a

$$\bar{D}(\lambda, \lambda') = \frac{2 \int_{\lambda+u_0}^{\lambda-u_0} \int_{\lambda'+u_0}^{\lambda'-u_0} E(t) \varphi(t, t') i_q(t) \eta(t) f(t') i_{ax}(t') \alpha(t) \frac{1 - e^{-[\alpha(t) + \beta(t')]}{\alpha(t) + \beta(t')} dt dt'}{\int_{\lambda+u_0}^{\lambda-u_0} \int_{\lambda'+u_0}^{\lambda'-u_0} E(t) [1 - \varphi(t, t')] i_q(t) \eta(t) f(t') i_{ay}(t') \alpha(t) \frac{1 - e^{-[\alpha(t) + \beta(t')]}{\alpha(t) + \beta(t')} dt dt'} \quad (5)$$

integrálegyenletből határozhatjuk meg az elemi $\varphi(\lambda, \lambda')$ -t,

ahol

$$\varphi(\lambda, \lambda') = D(\lambda, \lambda') / [D(\lambda, \lambda') + 2]$$

4. Az η_0 elemi és az $\bar{\eta}_0$ mért abszolút kvantumhatásfok között a [3] -ban megadott feltételek, valamint a $\beta(\lambda')=0$ követelmény betartása esetén eltérés nincs, azaz

$$\eta_0 = \bar{\eta}_0 \quad (6)$$

Ha $\beta(\lambda') \neq 0$, akkor

$$\eta_0 = \bar{\eta}_0 \cdot \frac{\bar{f}(\lambda') K(\lambda')}{\int_{\lambda'-u_0}^{\lambda+u_0} i(t') K(t') f(t') dt'} \quad (7)$$

A jelöléseket a 13. pontban adtuk meg.

5. A mért $\bar{\eta}_r(\lambda)$ és az $\eta_r(\lambda)$ elemi relatív kvantumhatásfok között a következő kapcsolat áll fenn:

$$\eta_r(\lambda) = \bar{\eta}_r(\lambda) \frac{1}{1 + \bar{\epsilon}_h(\lambda)} \quad (8)$$

itt

$$\bar{\epsilon}_h(\lambda) = \frac{1}{\bar{\eta}_r(\lambda)(1 - e^{-u(\lambda)l})} \cdot \int_{\lambda-u_0}^{\lambda+u_0} i(t) \bar{\eta}_r(t) (1 - e^{-u(t)l}) dt - 1,$$

a 13. pontban található jelölésekkel, az ugyanott leírt feltételek teljesülése esetén.

Az (1)-(8) formulákkal megadott korrekciós eljárások felhasználásával részint saját kísérleteinkből, részint az irodalomból vett adatokból meghatároztuk az elemi lumineszcencia-jellemzőket néhány esetben. A formulákból kiszámított elemi és a mérésekből közvetlenül adódó jellemzők

összehasonlításából a következő megállapításokhoz juthatunk.

6. Az elemi és a mért jellemzők eltérése különösen ama szinképtartományban nagy, amelyben a kérdéses jellemző a hullámhosszal nagy mértékben változik (ilyenek különösen az abszorpció és emisszió szinképek átfedési tartománya, a hatásfok esetében az antistokesi gerjesztés tartománya stb.). Strukturált (abszorpció, emisszió, polarizáció) szinképpel rendelkező anyagoknál – amilyen pl. az antracén is – az elemi jellemzők meghatározásának a jelentősége különösen nagy lehet.

7. A sávszélesség-korrekción az (abszorpció, emisszió, polarizáció) szinképek szelektivitását és a maximum helyét is befolyásolja; az elemi kvantumhatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függése is más menetet mutat, mint a mért hatásfoké.

8. Az (1)–(8) formulák lehetőséget adnak arra, hogy a méréseket nagyobb gerjesztő sávszélességgel, tehát nagyobb gerjesztőfény-intenzitás mellett végezzük, és ennek ellenére a zérus sávszélességre vonatkozó, elemi jellemzőhöz jussunk el. Minél pontosabban (és részletesebben) ismerjük a mért átlag-jellemzőt és a rendszerhez tartozó átviteli függvényt, annál pontosabban határozhatjuk meg az elemi jellemzőket.

9. Az (5) egyenlet lehetőséget nyújt arra, hogy a polarizációs szinképből a polarizált szinképet kiszámíthassuk;

a vizsgált konkrét esetben azonban a számítás igen hosszadalmasnak bizonyult.

10. A korrekciók sorrendjének kérdésével kapcsolatban kimutattuk, hogy általánosságban a szekundér lumineszcenciás korrekcióra jellemző κ és a sáv szélesség-korrekcióra jellemző ε egymástól nem függetlenek, és hogy $\kappa(\lambda)$ lassu változása esetében közelítőleg helyesen járunk el, ha előbb a sáv szélesség, majd a szekundér fluoreszcenciás korrekciót hajtjuk végre.

Végezetül módszerünk következő alkalmazási lehetőségeire szeretnénk rámutatni.

Az atommagok energianívóinak kísérleti meghatározásakor az atommagot neutronokkal (vagy protonokkal, α részecskéikkel, elektronokkal, γ fotonokkal) "sugározzák" be, és mérik pl. a $\sigma(E)$ fotális hatáskeresztmetszetet, mint az E "gerjesztési energia" függvényét ($\sigma(E) =$ az 1 s alatt szórt összes részecskék száma, osztva az 1 cm²-en 1 s alatt beeső, E energiájú gerjesztő részecskék számával). A kísérleti munka során mindig gondot okoz a közel monoenergetikus gerjesztő nyaláb előállítása, ill. nem monoenergetikus részecskenyaláb alkalmazása esetén az így elkövetett hiba korrigálása. Pl. a [29] dolgozatban leírt esetben a kapott totális hatáskeresztmetszetnek a gerjesztő nyaláb nem monoenergetikus volta miatt fellépő hibája, másszóval a kapott totális hatáskeresztmetszet és az "elemi" totális hatáskeresztmetszet közötti eltérés számításaink szerint 3-8 %. Mivel — ez idő szerint — pl.

közel monoenergetikus részecskenyaláb előállítása csak bizonyos energiatartományban lehetséges, azért e tartományon kívül az elemi hatáskeresztmetszet meghatározásának jelentős szerepe lehet. Az elemi jellemző a jelen disszertációban tárgyalt módszer alapján számítható ki.

Általánosabban tekintve a kérdést, véleményünk szerint az elemi jellemző fogalma akkor hasznos, ha egyrészt a vizsgált jellemző eléggé gyorsan változik a független változó változtatásával, másrészt ha e független változó - pl. a gyakorlatban sohasem monoenergetikus részecskenyaláboknál az energia - bizonyos elmosódottsággal rendelkezik. Ennek alapján mondhatjuk, hogy az elemi jellemző fogalmának bevezetésével fizikai ismereteink pontosabbakká válhatnak.

- - -

Ezen a helyen is köszönetet mondok Dr. Budó Ágoston professzor urnak, a szegedi József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézete igazgatójának, a tőle kapott támogatásért, valamint az értekezés kéziratának átnézésékor adott értékes tanácsaiért.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Szalay László docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának az értekezés elkészítése során felmerült problémák megoldásához adott tanácsaiért, ösztönző érdeklődéséért és a disszertáció szövegének megbeszélése során nyújtott segítségéért.

Ugyancsak köszönet illeti Földi Margit laboránst a méréseknél való hasznos közreműködéséért, valamint a számítások igen gondos elvégzéséért.

Irodalom

- /1/ Budó, Á., Magyar Fizikai Folyóirat 2, 269, 1961.
- /2/ Budó, Á., Ketskeméty I., Salkovits, E., Gargya, L.: Acta Phys. Hung. 8, 181, 1957.
- /3/ Ketskeméty, I., Dombi, J., Horvai, R., Hevesi, J., Kozma, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 17, 1961.
- /4/ Kozma, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 2, 59, 1963.
- /5/ Vavilov, Sz. I.: A fény mikrostrukturája, Akadémiai Kiadó, Bp., 1955.
- /6/ Kozma, L.: Egyetemi doktori disszertáció, 1962.
- /7/ Ljovsin, V. L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája, Akadémiai Kiadó, Bp., 1956.
- /8/ Runge, C.: Zeitschrift für Mathematik und Physik, 42, 205, 1897.
- /9/ Courant, R., Hilbert, D.: Methoden der mathematischen Physik. B.I. 135.o. Springer, 1931.
- /10/ Mihlin, Sz. G.: Integrálegyenletek, Akadémiai Kiadó, Bp., 1953.
- /11/ Mátrai, T.: Gyakorlati Spektroszkópia, Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1963.
- /12/ Horváth, J.: Elméleti Optika, Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1956.
- /13/ Beaven, G. H.: Molecular Spectroscopy, New-York, 1961. 62.o.
- /14/ Gáti, L., Szalay, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 4, 90.

- /15/ Budó, Á., Ketskeméty, I.: Journal of Chem. Phys., 25, 595, 1956.
- /16/ Ketskeméty, I., Szalay, L.: Magyar Fizikai Folyóirat 4, 115, 1956.
- /17/ Budó, Á., Dombi, J., Szöllősy, L.: Acta Phys.et Chem. Szeged, 2, 18, 1956.
- /18/ Schanda, J.: Magyar Fizikai Folyóirat 10, 455, 1962.
- /19/ Budó, Á., Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. 14, 162, 1962.
- /20/ Marek, N.: Egyetemi doktori disszertáció, 1961.
- /21/ Ketskeméty, I., Dombi, J., Hevesi, J., Horvai, R., Kozma, L.: Acta Phys.et Chem. Szeged, 7, 88, 1961.
- /22/ Budó, Á., Szalay, L.: Zeitschrift für Naturforschung, 18a, 90, 1963.
- /23/ Ketskeméty, I.: Doktori értekezés, 1963.
- /24/ Dombi, J., Hevesi, J., Horvai, R.: Acta Phys.et Chem. Szeged, 5, 20, 1959.
- /25/ Szalay, L.: Doktori értekezés, 1964.
- /26/ Lothian, G.F.: Absorption Spectrophotometry, Hilger and Watts, London, 1949.
- /27/ Ketskeméty, I., Gargya, L., Salkovits, E.: Acta Phys,et Chem. Szeged, 3, 16, 1957.
- /28/ Ainsworth, Winter: Applied Optics, 3, 371, 1964.
- /29/ Extermann, P., Baumgartner, E., Huber, P.: Helvetica Physica Acta, 37, 505, 1964.

