

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete

KIS VISZKOZITÁSÚ FESTÉKOLDATOK FOTOLUMINESZCENCIAJÁNAK
KIOLTÁSA SZERVES ÉS SZERVETLEN KIOLTÓ ANYAGOKKAL

Doktori disszertáció

Bálint Erzsébet
tanársegéd

Szeged

1967



Diss. B 20



Tartalomjegyzék

	Oldal
B e v e z e t é s	1
1.§. Az idegen kioltásra vonatkozó néhány korábbi vizsgálat	5
a) A kioltásjelenségről általában	5
b) A kioltás analitikus leírása	11
c) A Katheder-féle vizsgálatok kritikája	15
2.§. A vizsgált rendszerek kiválasztása és a kísérleti módszerek	22
a) Az abszorpciós spektrum felvétele	23
b) A lumineszcencia-spektrum felvétele	26
c) Az η/η_0 relativ hatásfok meghatározása	31
d) A csillapodási idő mérése	31
3.§. A kísérleti eredmények ismertetése	35
a) Az abszorpciós spektrumok	36
b) A lumineszcencia-spektrumok	43
c) A relativ fluoreszcencia-hatásfok	46
d) A lumineszcencia csillapodási ideje	46
4.§. A mért és a számított kioltási görbe összehasonlítása	51
5.§. Az oldatok abszorpciós és emissziós spektrumai közötti kapcsolatról	57
6.§. Vizsgálataink eredményeinek összefoglalása	67

a) Általános megjegyzések a kísérleti eredményekhez	67
b) A vizsgálatok eredményeiből levonható következtetések	69
Felhasznált irodalom	73

B e v e z e t é s

A lumineszcencia-sugárzás jelenségének közelebbi tanulmányozása bizonyos szempontokból már a múlt század első évtizedeiben megkezdődött. Rendszeres, sokoldalú tudományos kutatás azonban lényegileg csak az 1920-as évektől kezdve folyik. A lumineszcenciával kapcsolatos elméleti és kísérleti vizsgálatok fejlődésére kedvező hatást gyakorolt az a körülmény, hogy az e területen kapott eredmények és kísérleti módszerek az anyag- és molekulaszervezet felderítésében fontos szerephez jutottak. Ebből a szempontból külön ki kell emelni a molekulán belül lejátszódó fizikai folyamatokat, az energiavándorlás mechanizmusának, a fény mikrostrukturájának problémáit. A lumineszcencia-kutatás jelentőségét fokozza a sokirányú gyakorlati alkalmazás is, amellyel az iparban gyakran találkozunk. A közismert felhasználási területek közül megemlítjük a lumineszcencián alapuló kémiai analízist, a lumineszkáló ernyőket, a sugárzásindikátorokat, a fénytechnikai alkalmazásokat stb.

A lumineszcencia fajtái közül leggyakrabban a fotolumineszcencia jelenségét vizsgálták. A fénnel gerjesztett lumineszcencia-sugárzás tanulmányozása vezetett a lumineszkálás alaptörvényeinek felismeréséhez. Ezek a

törvényszerűségek többé-kevésbé érvényesek másfajta gerjesztés hatására létrejött lumineszcencia esetére is.

A lumineszcencia vizsgálatára használt kísérleti eszközök területén az utóbbi évtizedekben nagy fejlődés ment végbe; a fotoelektromos készülékek alkalmazása szinte teljesen kiszorította a korábban széles körben használt vizuális mérési módszert. A nagyobb pontossággal elvégzett vizsgálatok eredményei viszont azt mutatják, hogy nem elegendő a közvetlenül megfigyelt, ugynevezett külső lumineszcencia-jellemzők meghatározása, hanem figyelembe kell vennünk pl. számításokkal a primer fluoreszcencia reabszorpcióját az oldaton való áthaladás közben, és az ezáltal gerjesztett szekunder, terciér stb. fluoreszcenciát is, azaz a valódi primer lumineszcencia-jellemzőket kell meghatározni. Bizonyos kísérleti körülmények között - kis festékkoncentráció, kis rétegvastagság alkalmazása esetén - a reabszorpció és a szekunder lumineszcencia hatása csekély, ill. elhanyagolható. A festékkoncentráció, ill. rétegvastagság csökkentés azonban a lumineszcenciasugárzás intenzitásának igen erős csökkenését vonja maga után, és a kis intenzitások meghatározása nagy kísérleti nehézségbe ütközik. A valódi lumineszcencia-jellemzőket tehát gyakran a reabszorpció és a szekunder lumineszcencia hatásának kiszámítása útján adhatjuk meg. A reabszorpció hatásának számításba vétele a FÖRSTER /1/ által adott összefüggések alapján történhetik. A számítások során figyelembe kell venni a kísérleti viszonyokat, mert a re-

abszorpció hatását megadó formula függ a gerjesztés és a megfigyelés egymáshoz való viszonyától is. A szekunder lumineszcencia hatásának megadására BUDÓ és KETSKEMÉTY /2/ dolgoztak ki eljárást, akik az ide vonatkozó Galanin-féle módszert lényegesen továbbfejlesztették, és az ilyen módon kapott végformulák helyességét kísérletileg ellenőrizték. Meggondolásaik során a primer, szekunder, tercier stb. lumineszcencia-intenzitásokat egy geometriai haladvány tagjainak tekintették, és a lumineszcencia-intenzitások hányadosaként definiált κ mennyiséget az általuk megadott összefüggésekből a kísérleti adatok birtokában gondosan meghatározták. A κ ismeretében a valódi lumineszcencia-jellemzők kiszámíthatók.

Az objektív mérőmódszerek elterjedése, a berendezések érzékenységének növekedése a különböző zavaró hatások figyelembevételének újabb lehetőségei arra ösztönöznek, hogy a további vizsgálatok mellett néhány érdekes korábban végzett mérést nagyobb pontossággal megismételjük és ezáltal az ott kapott összefüggések érvényességét is ellenőrizzük. Jelen dolgozatban a többi között KATHEDER /3/ által a fotolumineszcencia idegen anyaggal történő kioltásának leírására adott összefüggés érvényességének vizsgálatát tűztük ki célul. Vizsgálataink során a kioltási görbék mellett mértük az oldatok abszorpciós és emissziós spektrumát, és megvizsgáltuk, hogy a különböző kioltószerrek, ill. a kioltó anyag koncentrációja hogyan módosítja a spektrumok alakját, mivel e változásokból a kioltás ti-

pusa, ill. az energiaátadás mechanizmusa állapítható meg. A kioltás mechanizmusának értelmezésére felhasználtuk az abszorpció és emisszió elektron-spektrumok kapcsolatára vonatkozó SZTYEPANOV /4/ által adott összefüggésből számított T^* molekulahőmérsékletnek a kioltó anyag koncentrációjával való változását is.

Mérési programunk céljának megsértése nélkül oldataink festékkoncentrációját úgy választottuk meg, hogy az a koncentrációs kioltás tartományán kívül, és a szekunder lumineszcencia hatása pedig a mérési hibahatáron belül legyen.

1. §. Az idegen kioltásra vonatkozó néhány korábbi vizsgálat

a) A kioltás jelenségéről általában. A lumineszkáló oldatok lumineszcencia-viszonyainak jellemzésére a következő öt fizikai mennyiség használatos: abszorpciós spektrum, emissziós spektrum, a lumineszcencia hatásfoka, a lumineszcencia polarizációs foka és a lumineszcencia csillapodási ideje. Az egyes jellemzők definícióját a mérések leírásakor adjuk meg. A jelen munkában a lumineszcencia hatásfokát befolyásoló, elsősorban a hatásfok értékét csökkentő tényezőkkel foglalkozunk. Ilyen hatásfokcsökkentő ún. kioltó tényezők lehetnek az oldott lumineszkáló anyag koncentrációjának növelése (koncentrációs kioltás), a hőmérséklet emelése (hőmérsékleti kioltás), a rendszer lumineszcencia-spektruma területén abszorbeáló vagy nem abszorbeáló idegen anyagnak az oldatba való bevitele (idegen kioltás), fotokémiai folyamatok, stb. Méréseinket nem lumineszkáló idegen anyagokkal történő kioltás tanulmányozására végeztük.

A különböző mennyiségű kioltószert tartalmazó oldatok, röviden "kioltott oldatok" lumineszcencia hatásfokának jellemzésére az η_{rel} relatív hatásfok használatos. Ezen a kioltott és kioltatlan oldat η , ill. η_0 abszolút hatásfokának hányadosát értjük, azaz

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

Az oldatok lumineszcencia kioltásának vizsgálatával először LJOVSIN és VAVILOV /5/ foglalkoztak behatóbban. Uranilsó oldatok lumineszcenciájának koncentrációs kioltását vizsgálták. A hatásfok csökkenését a gerjesztett festékmolekula és a többi oldott molekula közötti másodfajú ütközéssel magyarázták. Kimutatták, hogy ha ilyen ütközések nem következnek be, akkor a csillapodás exponenciális törvénynek megfelelően megy végbe, míg kioltás esetén ettől eltérő törvényszerűséget követ. VAVILOV /6/ a lumineszcencia koncentrációs kioltásának elméletét alkalmazta idegen anyaggal történő kioltásra, ez az elmélet azonban nagy koncentráció és kis viszkozitás esetén nem bizonyult használhatónak. Az elmélet továbbfejlesztését VAVILOV és FRANK /7/ végezték el. Fejtegetéseik alapja az a feltevés volt, hogy a lumineszkáló anyag gerjesztett molekulájának és a kioltó anyag molekulájának észrevehető kölcsönhatása csak meghatározott, a "hatásgömb" sugaránál kisebb távolságnál lép fel. Hatásgömbön a gerjesztett molekula középpontja köré írt r sugarú gömböt értették, amelynek felületéhez érkező egy kioltó részecske másodfajú ütközéssel kioltást hoz létre. Kimutatták, hogy a hatásgömb térfogata függ a lumineszkáló rendszer összetételétől. Kiszámították, mekkora annak a valószínűsége, hogy a gerjesztett molekula és a kioltó anyag molekulája a gerjesztett állapot időtartama alatt hatásgömbük sugaránál kisebb távolságra közelít meg egymást. Ilyen valószínűségi megfontolásokból

kiindulva azt kapták, hogy a kioltási görbe, azaz η/η_0 -nak a kioltó anyag c koncentrációjától való függése az

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{e^{Ac} [1 + B T c]} \quad (2)$$

egyenlettel írható le, ahol A és B a rendszerre jellemző konstansok, T a hőmérséklet Kelvin fokban mérve, c az idegen kioltó anyag koncentrációja.

Ezen elmélet nagy viszkozitású oldatok esetén nem alkalmazható, mert a szerzők a diffúzió fellépését csak egy olyan empirikus állandóval vették figyelembe, amelynek a viszkozitástól való függését nem taglalták. A (2) összefüggéssel megadott η/η_0 - feltéve, hogy a kioltó anyag nem abszorbeál, a kioltott festékmolekulák lumineszcenciájának hatásfoka zérus, és az egész rendszer lumineszcenciájának hatásfoka arányos a ki nem oltott lumineszkáló molekulák koncentrációjával, azonos gerjesztési és megfigyelési viszonyok alkalmazása esetén - arányos az oldat világítása I/I_0 relatív intenzitásának változásával.

VAVILOV /8/ később jelentősen továbbvitte a fotolumineszcencia-kioltás mechanizmusának értelmezését. Rámutatott arra, hogy a lumineszcencia kioltása egy sor további, részben egymástól független tényezőtől függ, amelyeket korábban nem vettek figyelembe. Ilyenek pl. az oldószer, az oldott anyag, a kioltó anyag természete, ezek koncentrációja, az oldat hőmérséklete, viszkozitása, az abszorpció és emissziós spektrumok kölcsönös elhelyezke-

dése, a gerjesztő fény hullámhossza. A szerző rámutat ugyan a relatív hatásfoknak ezen tényezőktől való függésére, de a közöttük levő kvantitatív kapcsolatot nem adja meg.

Vavilov a kioltási mechanizmus szerint két osztályba sorolja a kioltási folyamatokat. Elsőfajú kioltásnak nevezi azokat a kioltási folyamatokat, amelyeknél a hatásfok-csökkenés a gerjesztetlen lumineszkáló molekulák és a kioltó molekulák kémiai, vagy fiziko-kémiai kölcsönhatásának következménye. Ezek a folyamatok a gerjesztés bekövetkezése után igen rövid idő alatt, a gerjesztett állapot τ átlagos élettartamának, ill. a lumineszcencia csillapodási idejénél nagyságrendekkel rövidebb idő alatt játszódnak le, nem befolyásolják a mérhető átlagos csillapodási időt, azaz ez a fajta kioltás τ -tól független. Másodfajú kioltáson azt a kioltási folyamatot értette, amelynél a kioltás az egész τ gerjesztési időtartam alatt végbemehet például úgy, hogy a gerjesztési energia a gerjesztett molekuláról átadódik a gerjesztetlen nem lumineszkáló molekulára. Ebből látható, hogy a kioltó molekula a hosszabb ideig gerjesztett állapotban tartózkodó festékmolekula lumineszcenciáját oltja ki nagyobb valószínűséggel, ezért ennél a kioltási típusnál a τ csillapodási idő csökkenését tapasztaljuk.

A kioltási típusoknak Vavilov által adott megkülönböztetéséhez hasonló osztályozását adja FÖRSTER /1/ is. Két egymástól elvileg eltérő kioltási típust különböztet

meg, amelyek közül egyiket sztatikus kioltásnak, a másikat dinamikus kioltásnak nevezte.

A sztatikus kioltás esetében a lumineszkáló anyag molekuláinak egy része a kioltó molekulák jelenléte miatt nem kerülhet gerjesztett állapotba. Ez a különfajta molekulák asszociációján, vagy a molekuláknak valamilyen kémiai kölcsönhatásán alapulhat. A lumineszkáló anyag ezen molekuláinak lumineszcencia-hatásfoka zérus lesz, míg a többiek megtartják eredeti hatásfokukat. A lumineszcenciára képtelen "kioltott" molekulák továbbra is abszorbeálnak, de ezt az abszorpciót nem követi fényemisszió, és ezáltal csökken a hatásfok. A csillapodási idő és a lumineszcencia polarizációs foka ezen kioltási folyamatnál változatlan marad.

A dinamikus kioltásnál az abszorpcióra képes molekulák tulajdonságait a kioltó molekulák jelenléte nem változtatja meg, pl. nem képeznek velük asszociátumokat. A kioltás folyamatában a kioltó molekulák a gerjesztés megtörténte után vonják el a gerjesztési energiát a gerjesztett állapotba jutott molekuláktól, ezáltal a gerjesztett állapot átlagos élettartama, azaz a lumineszcencia csillapodási ideje csökken. Hasonlóan csökken a lumineszcencia hatásfoka is. A gerjesztett állapot átlagos élettartamának csökkenése viszont a polarizációs fok növekedésére vezet. A kioltás Förster által adott osztályozása lényegében azonos a Vavilov által adott megkülönböztetéssel. A sztatikus kioltás a Vavilov-féle elsőfajú kioltás-

nak, a dinamikus kioltás pedig a Vavilov-féle másodfajú kioltásnak felel meg.

Az anyagok egyéb fizikai, ill. fizikai-kémiai jellemzőinek, mint pl. az ekvivalens vezetőképességnek, a kémiai aktivitásnak és az abszorpciós spektrumnak a kioltással való változása csak sztatikus kioltás esetén várható. Ebben az esetben ugyanis a még gerjesztetlen molekulákban történik változás. Ezek a változások, valamint a kioltás mértékének hőmérsékletfüggése felhasználhatók a kétfajta kioltás megkülönböztetésére. Az asszociáción alapuló sztatikus kioltás hőmérsékleti együttthatója ugyanis negatív, mivel a hőmérséklet emelkedésével fokozódik az asszociátumok termikus disszociációja, ami a kioltás mértékének csökkenését vonja maga után. A dinamikus kioltásnál viszont pozitív hőmérsékleti együtttható várható, mert a kioltási folyamatnak magasabb hőmérsékleten a kioltó molekulák intenzívebb diffúziós mozgása miatt gyorsabban kell lejátszódnia. Az esetek egy soránál könnyen eldönthető, hogy sztatikus vagy dinamikus kioltásról van-e szó. Általában a szervetlen ionok dinamikus kioltók, a szerves anyagok által okozott kioltásnál pedig a sztatikus és dinamikus kioltás létrejöttének valószínűségei nem különböznek lényegesen egymástól. Így az utóbbi esetben az várható, hogy a két mechanizmus egymás mellett lép fel, és egyikük csupán túlsúlyban lehet a másikkal szemben.

b) A kioltás analitikus leírása. A kioltási folyamatra jellemző kioltási görbe kísérleti úton viszonylag egyszerűen meghatározható. Fontos azonban olyan elmélet kidolgozása, amelyből adódó eredmények a kísérleti kioltási görbét helyesen írják le. Erre lehetőség van a lumineszcenciára és a kioltásnál fellépő fizikai vagy fizikokémiai változásokra vonatkozó általános elméletek felhasználásával. A kioltási görbe analitikus leírására sztatikus, ill. elsőfajú kioltásnál pl. KATHEDER /3/ és FÜRSTER /1/ végeztek meggondolásokat.

KATHEDER /3/ reakciókinetikai meggondolások segítségével adta meg a kioltási görbe formális értelmezését. Fejtegetéseit arra a feltételezésre alapozta, hogy ha az A lumineszkáló anyag molekuláival ütköznek a B kioltó anyag molekulái, akkor az ütközés következtében létrejövő AB kettős molekula már nem képes lumineszcenciára. Erre a kémiai reakcióra vonatkozóan felteszi, hogy

1. olyan reakciótermékekről van szó, amelyek keletkezése a csillapodási idővel összemérhető idő alatt bekövetkezik;
2. a hármas ütközések kis valószínűsége miatt csak egyetlen A lumineszkáló molekula lép kölcsönhatásba egyetlen B kioltó molekulával;
3. a lumineszkáló molekuláknak az oldószer molekulákkal való ütközése nem okoz kioltást;
4. az oldatban lejátszódó solvatációs folyamatoktól eltekinthetünk.

Az eme feltételek mellett lejátszódó kémiai reakcióra érvényes a tömeghatás törvénye és a folyamat a következő reakcióegyenlettel jellemezhető:



ahol Q a reakciónál keletkezett hőmennyiség. A reakcióhoz tartozó egyensúlyi állandó pedig a

$$K = \frac{C(A) \cdot C(B)}{C(AB)} \quad (4)$$

egyenlettel adható meg, ahol $C(A)$ a lumineszkáló anyag, $C(B)$ a kioltó anyag és $C(AB)$ az AB nem lumineszkáló ket-tős molekulák egyensúlyi koncentrációja. A sztöchiometriai törvényeknek megfelelően

$$C(AB) = C(A'_0) - C(A) \text{ és } C(AB) = C(B_0) - C(B). \quad (5a-b)$$

Ezekben $C(A'_0)$ a ténylegesen lumineszkáló A'_0 molekulák mol-koncentrációja a kioltatlan oldatban, $C(B_0)$ pedig a bemért kioltó anyag koncentrációja. A (4) és (5a-b) egyenletekből $C(B)$ -t kifejezve, és a két kifejezést összehasonlítva, adódik, hogy

$$K \cdot \frac{C(AB)}{C(A)} = C(B_0) - C(A'_0) + C(A). \quad (6)$$

Behelyettesítve (6)-ba az (5a) összefüggést, kapjuk, hogy

$$K \cdot \frac{C(A'_0) - C(A)}{C(A)} = C(B_0) - C(A'_0) + C(A), \quad (7)$$

ahonnan egyszerű átrendezés után a

$$\frac{C(A'_0)}{C(A)} = 1 + \frac{1}{K} \left\{ C(B_0) - [C(A'_0) - C(A)] \right\} \quad (8)$$

egyenlet adódik.

Abban a koncentráció-tartományban, amelyben a koncentrációs kioltás hatása elhanyagolhatóan kicsiny, a lumineszcencia-intenzitás arányos a gerjesztett molekulák koncentrációjával, azaz $I = bC(A)$. A b arányossági tényező értéke függ a kísérleti elrendezés geometriai adataitól, a gerjesztés és megfigyelés hullámhosszától. A Katheder által vizsgált festékkoncentrációknál az I és $C(A)$ közötti arányosság teljesül, s így

$$I_0 = b \cdot C(A'_0) \quad \text{és} \quad I = b \cdot C(A), \quad (9a-b)$$

ahol I_0 a kioltatlan festékoldat, I pedig a kioltott oldat lumineszcencia-intenzitását jelenti. A (9a) egyenletet elosztva (9b)-vel, a relativ intenzitásviszonyokra kapjuk, hogy $C(A'_0)/C(A) = I_0/I$. Ezt helyettesítve a (8) egyenletbe, az

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{1}{K} \left\{ C(B_0) - [C(A'_0) - C(A)] \right\} \quad (10)$$

összefüggés adódik. Az egyensúlyi koncentrációk az (5a) és (5b) felhasználásával a következő kifejezésekkel adhatók meg:

$$\begin{aligned} C(AB) &= C(A'_0) - C(A), \\ C(A) &= C(A'_0) - [C(A'_0) - C(A)], \\ C(B) &= C(B_0) - [C(A'_0) - C(A)]. \end{aligned} \quad (11a-c)$$

A $C(A)$, $C(B)$ és $C(AB)$ -re vonatkozó fenti összefüggéseket a (4) egyenletbe helyettesítve, a

$$K = \frac{\{C(A'_0) - [C(A'_0) - C(A)]\} \{C(B_0) - [C(A'_0) - C(A)]\}}{C(A'_0) - C(A)} \quad (12)$$

kifejezést kapjuk a reakcióállandóra. Vezessük be ezután a $(C(A_0^*) - C(A)) = \tilde{\kappa}$ jelölést (nem tévesztendő össze a szekunder lumineszcencia számításánál használt κ -val), így a (10) és (12) egyenletek a következő alakba írhatók:

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{K} [C(B_0) - \tilde{\kappa}]}, \quad (10a)$$

és

$$K = \frac{[C(A_0^*) - \tilde{\kappa}][C(B_0) - \tilde{\kappa}]}{\tilde{\kappa}}. \quad (12a)$$

A (12a) $\tilde{\kappa}$ -ra másodfoku egyenlet, amelynek megoldása:

$$\tilde{\kappa} = \frac{K + C(A_0^*) + C(B_0)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K + C(A_0^*) + C(B_0)}{2} \right)^2 - C(A_0^*) \cdot C(B_0)}. \quad (13)$$

A $\tilde{\kappa}$ -ra megadott (13) kifejezés nehézkesen kezelhető, $\tilde{\kappa}$ értéke azonban a mérés során használt koncentrációk esetében igen kicsiny. A gerjesztett A-molekulák $C(A_0^*)$ koncentrációja ugyanis nagyságrendekkel kisebb, mint a $C(B_0)$ kioltószer-koncentráció, a $C(A_0^*) \cdot C(B_0)$ igen kicsiny érték, így a gyökjel alatti $\left(\frac{K + C(A_0^*) + C(B_0)}{2} \right)^2$ mellett elhanyagolható. Fizikailag az egyenletnek akkor van értelme, ha a gyökjel negatív előjelét vesszük figyelembe. Ezen megfontolások alapján

$$\tilde{\kappa} \approx \frac{K + C(A_0^*) + C(B_0)}{2} - \frac{K + C(A_0^*) + C(B_0)}{2} = 0. \quad (13a)$$

A fenti feltételek teljesülése esetén a (10a) egyenlet a következő egyszerű alakba írható:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K} C(B_0)}. \quad (14)$$

c) A Katheder-féle vizsgálatok kritikája. Katheder a (14) kioltási formula érvényességét vizsgálta chinolín-vörösklorid fotolumineszcenciájának pirokatechinnel való kioltása esetén, és felhasználta KORTUM /9/ kísérleti eredményeit is. Az elméleti számítások elvégzéséhez meg kellett határoznia a K egyensúlyi állandót, amely - ha érvényes $\tilde{\kappa}$ -ra a fenti elhanyagolás - a

$$K = \frac{C(B_0)}{\frac{I_0}{I} - 1} \quad (15)$$

egyenletből az I_0/I ismeretében könnyen kiszámítható. Ha $C(B_0')$ az az idegen anyag koncentráció, amelynél az intenzitás a kioltatlan oldat intenzitásának felére csökken, az $I_0/I = 2$ - röviden félérték-koncentráció, akkor

$$K = \frac{C(B_0')}{2 - 1} = C(B_0'). \quad (16)$$

A K egyensúlyi konstans értéke tehát az idegen anyag félérték-koncentrációjával egyező értékű; ez az eredmény igen szemléletes.

A (14) egyenletet akkor tekinthetjük a kísérleti eredményekkel jól egyezőnek, ha egy rendszer esetében a különböző kioltószer-koncentrációkhoz azonos K értékek tartoznak. Katheder a $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l koncentrációju eozin festékeladatnak KJ-dal és fenollal való kioltása esetén a különböző kioltószer-koncentrációkhoz a (15) egyenlet alapján kiszámította a K értékét. Az I_0/I értékeket a /9/ dolgozatban közölt mérési eredményekből vette. A számítás eredmé-

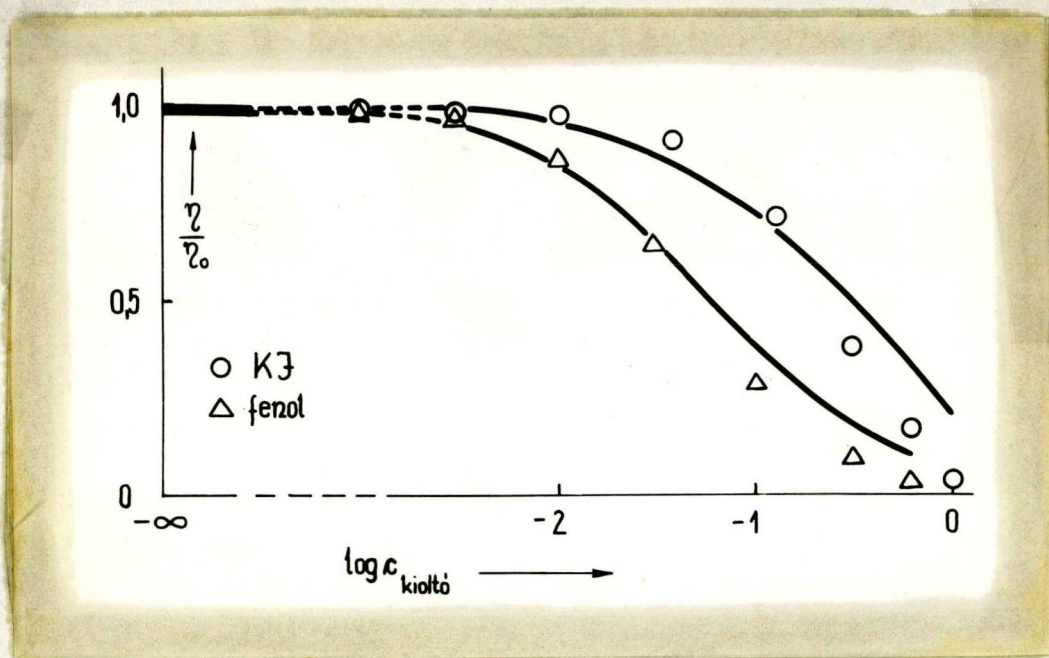
nyát az 1. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat

No	Idegen anyag konc.	KJ	Fenol
	$C(B_0) \cdot 10^2 (\text{mol/l})$	$K \cdot 10^2$	(mol/l)
1	0,1	17	10
2	0,18	35	9
3	0,3	37	7,5
4	0,6	37	7
5	1	34	6
6	3	31	5
7	6	32	5
8	10	24	4
9	30	14	2
10	60	5	2

Az elméleti kioltási görbét KJ-dal való kioltás esetén $K = 26 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, fenollal való kioltás esetén pedig $K = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ értékek felhasználásával számította ki. A kísérleti úton kapott relatív hatásfok-értékeket (KJ ○○○, fenol △△△) és a (15) alapján számított elméleti görbéket (folytonos vonallal) az 1. ábrán tüntettük fel. Az ábra elkészítéséhez szükséges adatokat KATHEDER /3/ dolgozatából vettük át.

A mérési pontoknak a számított kioltási görbektől való nem csekély eltérésének okát Katheder abban keresi, hogy a szá-



1. ábra

mitás elvégzésekor $\tilde{\kappa}$ -t 0-nak választotta. A (13) egyenlet alapján $\tilde{\kappa}$ -t ki lehetne számítani, ha a $C(A_0^*)$ értéket ismernénk. Katheder kinolinvörösklorid fluoreszcenciájának pirokatechinrel való kioltásánál úgy végezte el a számítást, hogy $C(A_0^*)$ helyett a ténylegesen bemért $C(A_0)$ festékkoncentrációt helyettesítette a kifejezésbe. $K = 3,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l értéket felhasználva, a $C(A_0) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l festékkoncentrációnál $\tilde{\kappa}$ -ra a 2. táblázatban adott értékeket kapta az egyes $C(B_0)$ kioltó anyag koncentrációknál. A 2. táblázat két oszlopában lévő értékeket összehasonlítva látható, hogy $\tilde{\kappa}$ értéke legalább két nagyságrenddel kisebb mint $C(B_0)$. Ezek szerint mégiscsak jogos volt a meggondolások során a (10a) egyenletben a $C(B_0)$ idegen anyag koncentráció mellett a $\tilde{\kappa}$ értékét elhanyagolni, és ezért K

koncentrációfüggése nem vezethető vissza erre az elhanyagolásra.

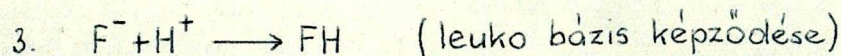
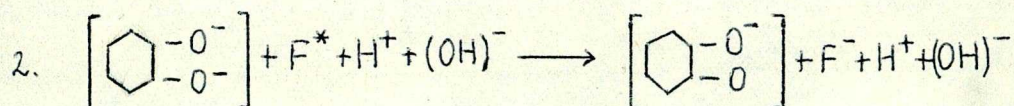
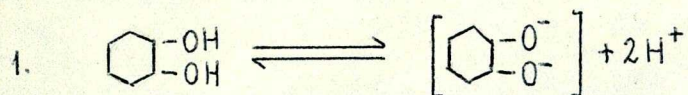
2. táblázat

No	$C(B_0) \cdot 10^2$ (mol/l)	$\tilde{\kappa} \cdot 10^4$
1	0,1	0,7
2	0,25	0,9
3	0,5	1,5
4	1	2
5	2,5	5
6	5	7
7	10	7,5
8	50	9,5
9	100	9,6

A fenti kioltási formula megadása mellett Katheder megpróbálja értelmezni a molekulák közötti energiaátadás belső mechanizmusát is. Véleménye szerint a kioltás olyan másodfajú ütközések következménye, amelyek során a gerjesztési energia kémiai reakció útján alakul át másfajta energiává. Olyan kémiai természetű kölcsönhatásról lehet tehát e felfogás szerint szó, amelynek következtében nem jönnek létre a gerjesztett állapot időtartamán észrevehetően tul-

terjedő kémiai változások. A kioltás Katheder szerint a festékmolekula és a kioltó molekula közötti egyszerű elektronátadási folyamatnak tekinthető oly módon, hogy egy gerjesztett festékmolekula, amelynek elektronja a fényabszorpció következtében magasabb energiaszintre került, ütközik egy olyan kioltó molekulával, amelynek egy elektronja átkerülhet a gerjesztett molekula betöltetlen alap pályájára, így a gerjesztett elektron nem juthat vissza az alapállapotba, nem jöhet létre fényemisszió. Ezáltal létrejött a lumineszcencia kioltása. Az elméletből egyértelműen az következik, hogy csak azon anyagoknak van erős kioltóhatása, amelyek könnyen oxidálhatók. Továbbá szükségeszerű az is, hogy a lumineszkáló anyag viszonylag egyszerűen redukálható legyen.

Katheder a kinolinvörösnek az erősen redukáló pirokatechinnel való kioltása esetén lejátszódó kémiai folyamat vázlatát a következő lépésekben adja meg:



ahol F^* a gerjesztett, F^- az elektronfelvétellel kioltott festékmolekula. A 3. lépésben leuko-bázissá redukált fes-

ték visszaoxidálható.

Röviden összefoglalva a Katheder-féle vizsgálatokat, a következőket állapíthatjuk meg: KATHEDER /3/ a kioltási görbe leírására egy könnyen kezelhető formulát adott a (14) egyenlettel. Saját és KORTÜM /9/ kísérleti adatain megvizsgálta az általa felépített szemléletes elmélet helyességét. Megítélése szerint aránylag jó az egyezés a mérési eredmények és a (14) alapján számított értékek között annak ellenére, hogy a nagyobb kioltóanyag-koncentrációk tartományában az eredmények között közel 100 %-os eltérések adódnak. A kioltás belső mechanizmusát WEISS és FISCHGOLD /10/ elméletének felhasználásával elektronátmeneti folyamatként értelmezte. Az általa számított K kioltási állandó értéke igen tág határok között változik. Vizsgálatai csupán a kioltási görbe meghatározására szorítkoztak, egyéb lumineszcencia-jellemzőknek a kioltószertől, ill. a kioltás mértékétől való függését nem vizsgálta. Mindezek miatt több szempontból célszerűnek látszik a csaknem három évtizeddel ezelőtt végzett mérések megismétlése. Indokolttá teszi a vizsgálatok megismétlését az, hogy

1. korszerűbb kísérleti eszközökkel a mérések nagyobb pontossággal elvégezhetők, és az így kapott kísérleti adatok felhasználásával a számítások megbízhatóbb eredményre vezetnek;

2. az η/η_0 relativ hatásfok változásán kívül egyéb lumineszcencia-jellemzőkben tapasztalt változás is döntő

lehet a kioltás mechanizmusának megítélésénél;

3. az ujabban kialakult értelmezési módok érvényességét is célszerűnek látszik ellenőrizni.

Ezen megfontolások alapján tűztük ki a disszertáció céljául a Katheder és Kortüm által végzett vizsgálatok kritikai megismétlését, valamint ezek kiegészítését; ezon vizos oldatának különböző kioltó anyagok hozzáadásával történő kioltásának több oldalú tanulmányozása révén.

2.6. A vizsgált rendszerek kiválasztása és a kísérleti módszerek

Oldatainkat, az előzőekben ismertetett célkitűzéseknek megfelelően, úgy készítettük el, hogy összetételük hasonló legyen a KORTÜM /9/ és a KATHEDER /3/ által vizsgált rendszerekével. Lumineszkáló festékként az eozin olyan kis- $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l - koncentrációja, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH-t tartalmazó vizes oldatát használtuk, amelynél már nem jelentkezik a koncentrációs kioltás. Kioltó anyagoknak - megegyezésben Kortümmel és Kathederrel - a KJ-dot, a fenolt és a pirokatechint használtuk. Eme kioltó anyagok koncentrációját úgy választottuk, hogy a lg $C_{kioltó}$ értékek megközelítőleg ekvidisztans távolságban helyezkedjenek el a koordináta-rendszer abszcissza tengelyén, továbbá, hogy az η/η_0 relatív hatásfok értéke megközelítőleg 1 és 0,1 között változzon. E követelményeknek eleget tevő koncentrációk KJ és pirokatechin esetében $0; 3 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 3 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-1}; 3 \cdot 10^{-1}; 6 \cdot 10^{-1}$ mol/l, fenol esetében pedig $0; 3,16 \cdot 10^{-3}; 1,05 \cdot 10^{-2}; 3,16 \cdot 10^{-2}; 1,05 \cdot 10^{-1}; 3,16 \cdot 10^{-1}$ és $6,32 \cdot 10^{-1}$ mol/l; oldószerünk kétszer desztillált víz volt.

Az eozint a Kísérleti Fizikai Intézet kémiai laboratóriumában többszöri kicsapás módszerével gondosan addig tisztítottuk, míg az abszorpciós spektrumban változást tapasztaltunk. A fenolt nitrogénáramban vákuum desztilláció-

val, a pirokatechint pedig szublimációval tisztítottuk. A KJ-dot analitikus tisztaságban mértük be a törzsoldatba. A festéket a $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l eozint és az $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l NaOH-t tartalmazó törzsoldatból, a kioltó anyagokat a $6 \cdot 10^{-1}$ mol/l ill. $6,32 \cdot 10^{-1}$ mol/l kioltószert tartalmazó törzsoldatokból mértük be.

A fentiek alapján tehát megvizsgáltuk a $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l eozin lumineszcenciáját, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH, bideszt H_2O oldatban a felsorolt koncentrációju KJ-dal, fenollal, ill. pirokatechinnel kioltva. Így méréseinket egy kioltatlan és 18 kioltott oldaton végeztük el.

A bevezetésben vázolt célnak, azaz annak eldöntése érdekében, hogy milyen típusu kioltás jelenség játszódik le, a vizsgált rendszerekben fontosnak látszott a következő lumineszcencia-jellemzők meghatározása:

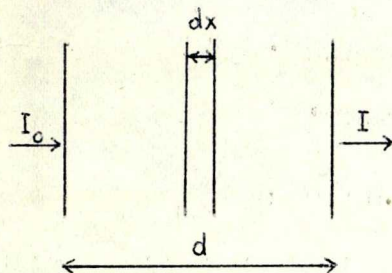
- a. az abszorpciós spektrum,
- b. a lumineszcencia-spektrum,
- c. a relatív hatásfok,
- d. a csillapodási idő.

A következőkben megadjuk az egyes lumineszcencia-jellemzők definícióját, röviden ismertetjük azokat a mérési módszereket, amelyeket vizsgálataink során alkalmaztunk, és a mérési eredmények kiértékelésére használt összefüggéseket.

a) Az abszorpciós spektrum felvétele. Az oldatok fényelnyelési képességét a $k(\lambda)$ abszorpciós együtthatóval jellemezhetjük, a következő módon. Az oldat belsejében haladó

fénysugár, amelynek vákuumbeli hullámhossza λ , az igen vékony Δl rétegen való áthaladás során abszorpció következtében eredeti intenzitásának $k(\lambda)$ Δl törtrészt veszíti el, a $\Delta l > \lambda$ és $\Delta l \cdot k(\lambda) \ll 1$ megszorítások mellett /11/. $k(\lambda)$ meghatározása a következő módon történhetik.

Essék a d rétegvastagságú planparallel elnyelő rétegre I_0 intenzitású, λ hullámhosszu (ill. ω frekvenciájú) párhuzamos, monokromatikus fénynyaláb. A d rétegből kilépő fénysugár intenzitása legyen I . A réteg belsőjében egy



elemi dx elnyelő rétegben az intenzitás dI csökkenése:

$$dI = -k(\lambda) I dx . \quad (17)$$

A teljes d rétegvastagságon történő abszorpciót megkapjuk, ha a (17) egyenletet integráljuk:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^d k(\lambda) d(\lambda) . \quad (18)$$

Ebből

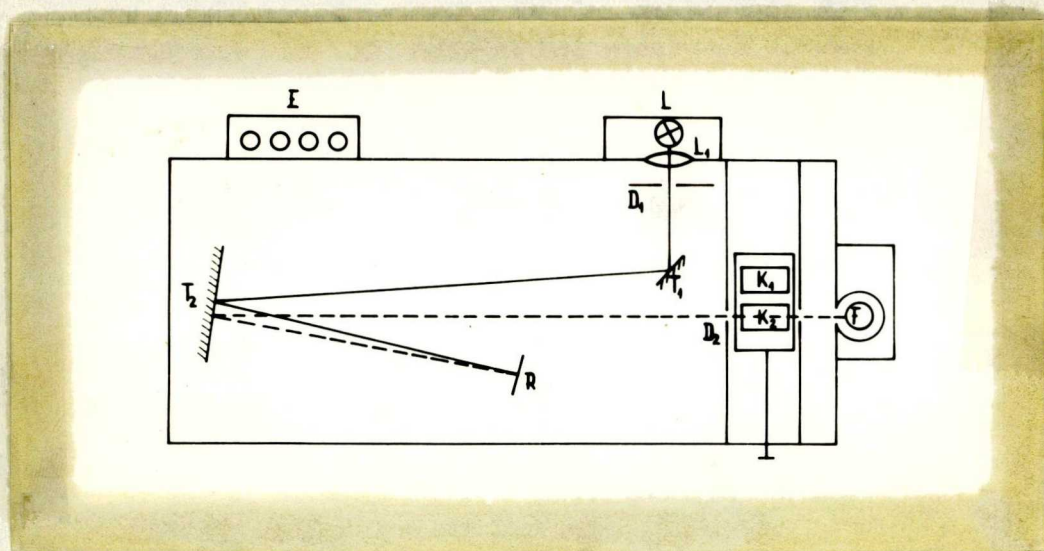
$$I = I_0 \cdot e^{-k(\lambda)d} , \quad \text{ill.} \quad I = I_0 e^{-k(\omega)d} , \quad (19a-b)$$

továbbá

$$k(\lambda) = 2,3026 \frac{1}{d} \lg \frac{I_0}{I} , \quad \text{ill.} \quad k(\omega) = 2,3026 \frac{1}{d} \lg \frac{I_0}{I} . \quad (20a-b)$$

Az abszorpciós együtthatók hullámhossz szerinti eloszlását egy CF-4 típusú Optica Milano sikrácsos, egysugaras autokollimációs rendszerű spektrofotométerrel határoztuk meg. A spektrofotométer feloldóképessége $\delta\lambda < 0,2 \text{ nm}$

sáv szélességnek felel meg, mérési pontossága $\pm 0,15\%$. A készülékben lévő sugármenetet a /12/ monográfiában közölt részletesebb leírás alapján a 2. ábrán adjuk meg.



2. ábra

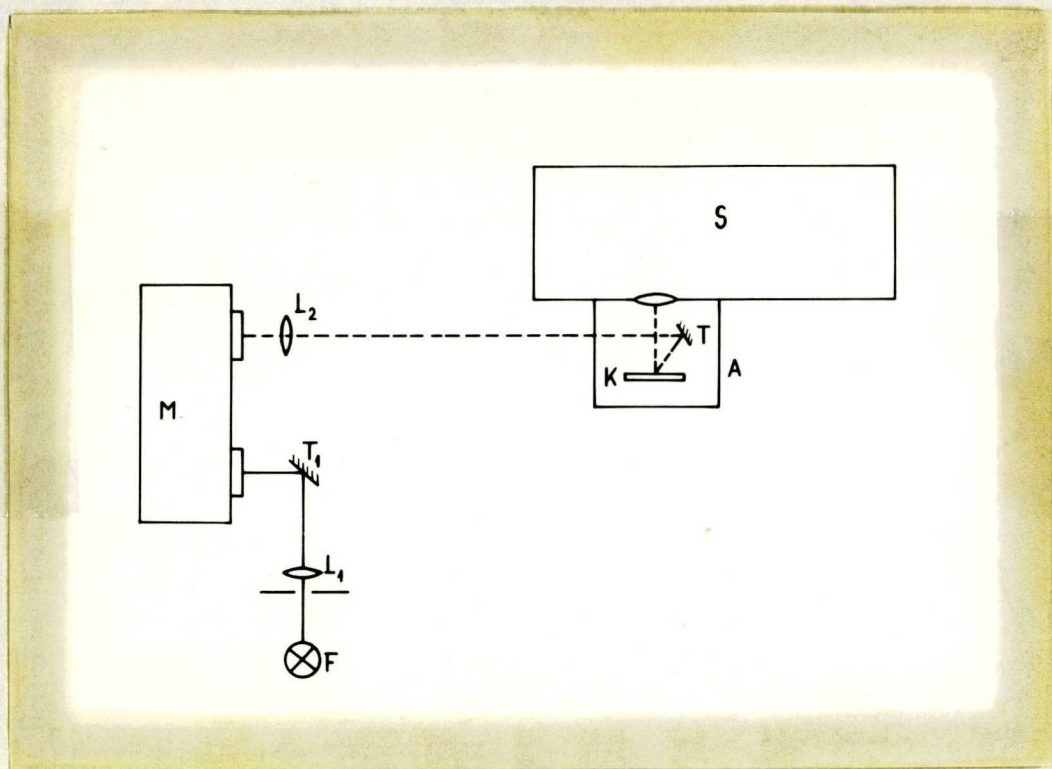
A készülék D_1 belépő rése előtt sinen elmozditható lámpaházban hidrogén-és wolfram-lámpa foglal helyet – mi a wolfram-lámpát használtuk az abszorpciós spektrum felvételekor – , amelyeket egy különálló stabilizált tápegység működtet. Az L fényforrás L_1 kondenzorlencsén áthaladt fényét a T_1 tükör vetíti a T_2 tükörre, ahonnan az R rácstra esik. A rácson monokromatizált fény a T_2 -ről visszaverődve érkezik a D_2 kilépő részre, és a K_1 (ill. K_2) követően áthaladva jut az F fotoelektronsokszorozóra, amelynek fotoáramát az E mérőerősítő erősíti. A mérésnél a K_1 és K_2 (az oldószert, ill. a vizsgálandó oldatot tartalmazó) követettákon áthaladó fényintenzitásoknak megfelelő fotoáramintenzitásokat hasonlítjuk össze. A mérőpotenciométeren lévő beosztáson közvetlenül a $\lg I_0/I$ dekadikus extinkció

koefficiens olvasható le különböző hullámhosszaknál. Ezt a (20a), ill. (20b) egyenletekbe helyettesítve kiszámíthatjuk az abszorpciók együtthatókat. A készülék temperáló berendezéssel nem rendelkezett, ezért méréseinket szobahőmérsékleten, 21-24°C-on végeztük.

b) A lumineszcencia-spektrum felvétele. Lumineszcencia-spektrumon értjük a gerjesztett oldat igen kicsiny, de a látható fény hullámhossza köbénél jóval nagyobb ΔV térfogatelemből kisugárzott lumineszcencia-teljesítmény (ill. lumineszcencia-kvantumáram) normált $f_e(\lambda)$; $f_e(\infty)$ (ill. $f_q(\lambda)$; $f_q(\infty)$) spektrális eloszlási függvényt /11/.

Az emissziós spektrum felvételét a KETSKEMÉTY és munkatársai /13/ által folytonos spektrumú gerjesztő fényforrások esetére kidolgozott módszer alapján, a fentebb már ismerttetett S rácsspektrofotométer alkalmazásával végeztük. Méréseink során a gerjesztő monokromatikus fény előállítására egy Osram gyártmányú XBO 500 W-os xenon-lámpát és egy kettős monokromátort használtunk a 3. ábra szerinti elrendezésben /14/.

Az F akkumulátor telepről táplált xenon-lámpa ívét a T_1 elsőfelületű tükrön át az L_1 lencse háromszoros nagyítással képezte le az M Müller-típusú, cserélhető kvarc- és üvegoptikával ellátott prizmás kettősmonokromátor belépő részére. Az M-et elhagyó közel monokromatikus 8-10 nm sáv szélességű gerjesztő sugárnyalábot az L_2 lencse a T szintén elsőfelületű siktükrön keresztül képezi le a K



3. ábra

küvettára. A lapos küvetta spektrofotométer kollimátor tengelyére merőleges első lapjának a $0,7 \text{ cm} \times 1,8 \text{ cm}$ nagyságú felületét sugározzuk be, kb. $\vartheta < 20^\circ$ -os szög alatt, s ennek $0,2 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm}$ -nyi felületét képezzük rá az S spektrofotométer belépő részére.

A spektrofotométer fotoelektronsokszorozójának $Q(\lambda')$ spektrális érzékenységi függvényét korábban elvégzett mérések [13] eredményéből vettük. Az oldatból emittált lumineszcenciafényből a spektrofotométer monokromátora egy keskeny nyalábot bocsát a készülék fotoelektronsokszorozójára. A fotométer hullámhosszobjával különböző λ' hullámhosszakot választhatunk ki, és az ezekhez tartozó lumineszcencia fényintenzitásokkal arányos $I_f(\lambda')$ fotoáram-erősséget

a spektrofotométer kompenzáló potenciométerének skálájáról olvashatjuk le. A korábbi mérésekből már ismert $Q(\lambda')$ függvény és az általunk felvett $I_F(\lambda')$ ismeretében a külső lumineszcencia-spektrumot a $Q(\lambda') \cdot I_F(\lambda')$ szorzat adja meg.

A külső lumineszcencia-spektrum azonban – amint azt már korábban megjegyeztük – nem ad felvilágosítást a molekulán belül lejátszódó folyamatokról /15/. Ezek ugyanis függenek a kivetta méretétől, alakjától, a gerjesztés és a megfigyelés geometriai elhelyezkedésétől. A belső, vagy valódi lumineszcencia-jellemzők meghatározásához korrekciós számításokat kell végezni. Ezek

α . a reabszorpció hatásának,

β . a szekunder lumineszcenciának

a számításbavétele.

α . Az alkalmazott első lapon történő megfigyelés esetében a reabszorpció hatását a következő megfontolások alapján vehetjük figyelembe /1/. Az l rétegvastagságú kivetta belsejében a felülettől z távolságban lévő dV térfogatelemből $\lambda' + d\lambda'$ hullámhossz-intervallumba kilépő lumineszcenciafény a megfigyelt felületre való érkezés közben a

$$\frac{\rho \Omega}{4\pi n^2} E_{\lambda_0} \cdot e^{-k(\lambda)z} \cdot k(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda') d\lambda' dV \cdot e^{-k(\lambda')z} \quad (21)$$

értékre gyengül, ahol Ω a megfigyelés térszöge, n az oldat törésmutatója; $\rho < 1$ a tükröző felületeken létrejövő reflexiós veszteséget korrekcióban vevő faktor; E_{λ_0} a

térfogatelembe belépő fény intenzitása; $k(\lambda)$, ill. $k(\lambda')$ az oldat abszorpciók együtthatói a gerjesztő, ill. a lumineszcencia-fény hullámhosszán; $\eta(\lambda)$ a gerjesztő fény hullámhosszára vonatkoztatott lumineszcencia-hatásfok; $f(\lambda')$ az egyre normált lumineszcencia eloszlási függvény.

Jelöljük a $d\lambda'$ hullámhossz-intervallumban megfigyelt, a z tengely irányában elhelyezkedő dV térfogatelemek összességéből kilépő lumineszcenciafény felületi fényességét $B(\lambda')$ -vel. Erre érvényes a következő összefüggés:

$$B(\lambda') d\lambda' = \frac{\rho \Omega}{4\pi n^2} \int_0^l E_{\lambda_0} k(\lambda) \eta(\lambda) f(\lambda') d\lambda' \cdot e^{-(k(\lambda)+k(\lambda'))z} dx dy dz. \quad (22)$$

A z -től független tényezőket az integrál-jel elé kiemelve, az integrálást elvégezve, és a λ' -től független mennyiségeket $-k(\lambda)$ kivét elével $-$ egy konstansba összefoglalva kapjuk, hogy

$$B(\lambda') d\lambda' = \text{konst.} \cdot f(\lambda') d\lambda' k(\lambda) \frac{1 - e^{-(k(\lambda)+k(\lambda'))l}}{k(\lambda) + k(\lambda')}. \quad (23)$$

Innen egyszerűsítés és átalakítás után a belső lumineszcencia-spektrumra az

$$f(\lambda') = \text{konst.} \cdot B(\lambda') \frac{l \cdot k(\lambda) + l \cdot k(\lambda')}{l \cdot k(\lambda)} \cdot \frac{1}{1 - e^{-(k(\lambda)l + k(\lambda') \cdot l)}} \quad (24)$$

összefüggést kapjuk, amely a $k(\lambda) \cdot l = \alpha$ és $k(\lambda') \cdot l = \beta$ jelek bevezetésével a következő egyszerű alakban írható:

$$f(\lambda') = \text{konst.} \cdot B(\lambda') \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}}. \quad (25)$$

Az $1/\alpha$ értékét a konstansba véve, a reabszorpció hatásá-

nak tekintetbevétele egy könnyen kiszámítható, hullámhossztól függő faktor segítségével történhetik. Ha ugyanis - az előzőek szerint - $I_f(\lambda')$ a készülék fotoelektronsokszorozója által jelzett fluoreszcencia-intenzitást, $Q(\lambda')$ pedig a spektrofotométer spektrális érzékenységi függvényét jelenti, akkor a valódi lumineszcencia-spektrum az

$$f(\lambda') = \text{konst } Q(\lambda') I_f(\lambda') \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \quad (26)$$

összefüggéssel számítható ki.

β . A szekunder, tercier stb. lumineszcencia spektrális hatása, amely abban nyilvánul meg, hogy a reabszorpció által szekunder, tercier stb. gerjesztett molekulák is emittálnak - általában ugyanazt a spektrumot bocsátják ki, mint a primer gerjesztettek - /2/-ben részletezett módon számítással korrekcióba vehető. Bizonyos kísérleti körülmények között, ha α és $\beta_{\max}$ ($\beta = I.k(\lambda')$ -nek az emissziós spektrum tartományában felvett legnagyobb értéke) külön-külön 0,5-nél kisebbek, akkor a szekunder lumineszcencia spektrális hatása elhanyagolható. A spektrumok felvételénél tehát célszerű az 1 rétegvastagságot, vagy a c festékkoncentrációt ennek megfelelően választani. Ez azonban sok esetben a lumineszcencia-intenzitás jelentős csökkenése miatt nem valósítható meg.

Tekintettel arra, hogy kioltott oldatok esetén a szekunder lumineszcencia spektrális hatása kisebb, mint kioltatlan oldatok esetén, és a festékolat koncentrációja,

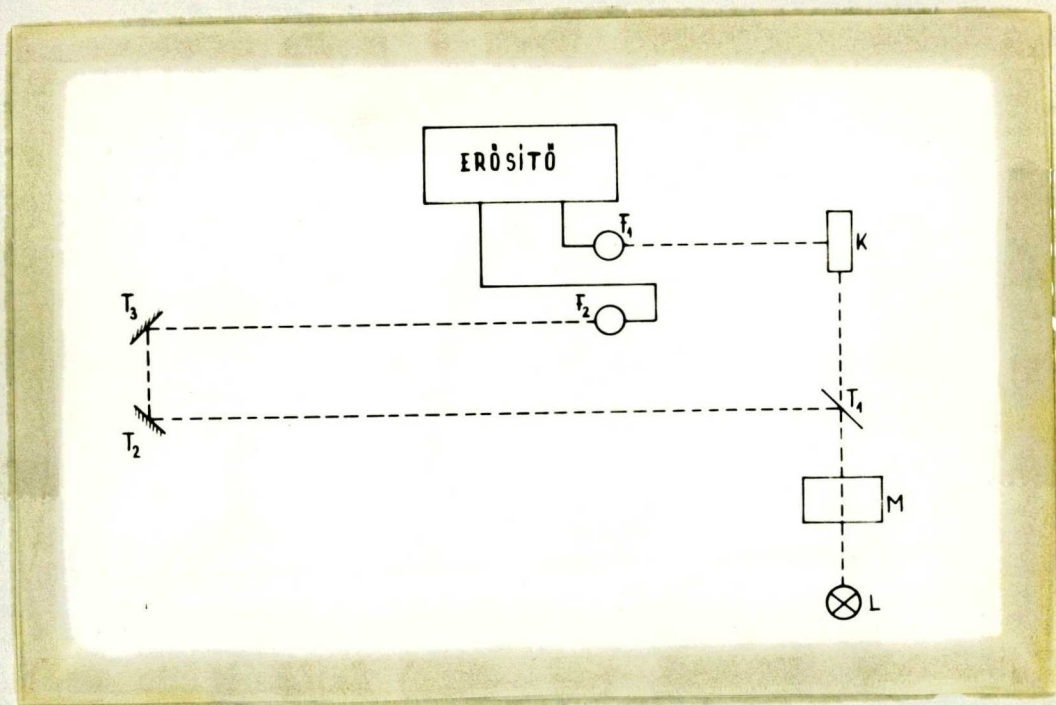
valamint az alkalmazott rétegvastagság olyan nagyságú volt, hogy $k(\lambda)_{\max} \cdot l < 0,5$ feltétel teljesült számításaink során a szekunder lumineszcenciás korrekciótól eltekinthettünk.

c) Az η/η_0 relativ hatásfok meghatározása. A relativ hatásfok definícióját már korábban megadtuk. Méréseink során az η/η_0 -al teljesen megegyező /16/ menetű I/I_0 relativ intenzitásviszonyokat határoztuk meg. A méréseket a 3. ábrán megadott lumineszcencia-spektrum felvételére használatos elrendezésben végeztük oly módon, hogy a K küvetta helyén hol a kioltatlan, hol pedig a kioltott oldattal telt küvettát világítottuk meg az emissziós spektrum felvételekor használt hullámhosszú gerjesztő fénnel. Mindkét esetben mértük a fényintenzitásokkal arányos fotoáramot, s ezek hányadosai közvetlenül az I/I_0 értékeket adták. Az összehasonlított oldatok esetén használt küvettavastagság azonos volt a lumineszcencia-spektrum felvételekor használt rétegvastagsággal. A méréseket többször megismételve, a kapott mérési eredmények jó egyezését tapasztaltuk. Próbaképpen elvégeztük a mérést az η/η_0 meghatározására /17/-ben adott módszerrel is, és azt tapasztaltuk, hogy a két módszerrel kapott mérési eredmények a mérési hiba határán belül megegyeztek.

d) A csillapodási idő mérése. A közepes csillapodási időn általában azt a $t = 0$ időpillanatban befejezett (előzőleg állandó erősségű) gerjesztés után eltelt τ időtartamot értjük, amelyre $\tau = \int_0^{\infty} I(t) t dt / \int_0^{\infty} I(t) dt$ kifejezés

érvényes, ahol $I(t)$ az időben csökkenő lumineszcencia-intenzitás. A tiszta exponenciális intenzitáscsökkenés speciális esetében $I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, tehát τ az az időtartam, amely alatt a kezdeti I_0 intenzitás az e -ed részére csökken /20/.

Oldataink lumineszcencia csillapodási idejének méréseit az intézetünkben BAUER /18/ munkája nyomán kisebb módosításokkal összeállított berendezésben Gáti L. és Szalma I. végezték. A mérőberendezés felépítése és ezzel kapcsolatos bizonyos elméleti megfontolások az ő munkájukban szerepel részletesebben /19/. A készülékben lévő sugármenetet vázlatosan a 4. ábrán adjuk meg.



4. ábra

A mérés olymódon történik, hogy az L fényforrásból kiinduló gerjesztő fénynyalábot 10^7 Hz frekvenciával modulál-

juk az M modulátor egységgel, amelynek alkotó részei: egy nagyfrekvenciás ultrahanggenerátor, rezgő piezokvarc. A piezokvarc-lemezre helyezett ömlesztett kvarc hasámban állóhullámok alakulnak ki, amelyek a generátor frekvenciájának kétszeresével változnak. Az állóhullám kialakulásával egyidejűleg a kvarc hasáb feszültségi kettőstörővé válik, s a polarizátorokon az állóhullámok kialakulásával egyidőben juthat keresztül fény.

A moduláció után a T_1 félig áteresztő tükör segítségével a gerjesztő fényt két részre osztjuk. A nagyobb intenzitású hányad a K küvettára (ill. a helyére tett szóróközegre), míg a másik része egy sinen futó kocsira szerelt T_2 , T_3 tükörről az F_2 fotomultiplierbe jut.

A mérés során először a K küvetta helyére szóróközeget (pl. vattával telt küvettát) teszünk. A szóróközegről a gerjesztő fény az F_1 fotomultiplierre esik. Tekintettel arra, hogy a két multiplierre jutó fény optikai uthossza különböző, közöttük fáziskülönbség van. A hosszú sinen futó kocsi mozgásával elérhető, hogy a két "csatornán" haladó fény fáziskülönbsége π legyen. Ehhez mintegy 7-8 m-es hosszú utszakazon kellene biztosítani a kocsira szerelt tükrök elmozdulását. Ennek megvalósítása elkerülhető, ha a két csatorna jelét egy olyan differenciál erősítőre visszük, amelynek bemenő rezgőköréit a rezonancia-frekvenciától elhangoljuk alacsonyabb, ill. magasabb frekvenciák felé. Így egy állandó fáziskülönbség adódik a két csatorna között. Tehát a differenciál erősítő bemenő rezgőköréinek elhangolásával

elérhető, hogy T_2 , T_3 tükrök tetszőleges állásában π fáziskülönbség legyen. Ha az intenzitásokat egyenlővé tesszük, 0, ill. minimális jelet kaphatunk. Az ezen helyzethez viszonyított optikai uthossz növelésekor, ill. csökkentésekor az erősítő kimenetén kapott jel szimmetrikusan növekszik. A kocsi mozgatásával tehát egy minimummal bíró ún. tükrögörbét nyerünk. Ezután a szóróközeget eltávolítjuk, és a K követébe a vizsgálandó oldatot töltjük, az F_1 multipliere lumineszcenciafény jut. Mivel a lumineszcenciafény fáziskésést szenved a csillapodás miatt, a kocsi elmozgatásával ebben az esetben felvett tükrögörbe minimuma eltolódik. A szóróközeg és a lumineszkáló anyag tükrögörbéje minimumának különbségét Δx -el jelölve, a τ csillapodási idő a

$$\tau = \frac{2\Delta x}{c} \quad (27)$$

összefüggés alapján számítható, ahol c a fény terjedési sebessége.

3.§. A kísérleti eredmények ismertetése

A 2.§-ban felsoroltuk azokat a szempontokat, amelyek az oldatok kiválasztásánál és az egyes oldatok koncentrációjának megválasztásánál szerepet játszottak. Leírtuk a mérések elvégzésére alkalmazott kísérleti módszereket, és a mérési adatok kiértékelésekor használt összefüggéseket.

Három oldatsorozatnál határoztuk meg az előzőekben már ismertetett lumineszcencia-jellemzőket. A könnyebb kezelhetőség érdekében bevezetjük a következő egyszerűsítő jelöléseket.

1. oldatsorozat: $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l eozin, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH, bideszt. H_2O + különböző KJ koncentrációk
(0; $3 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-1}$; $3 \cdot 10^{-1}$; $6 \cdot 10^{-1}$ mol/l);
2. oldatsorozat: $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l eozin, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH, bideszt. H_2O + különböző fenol koncentrációk
(0; $3,16 \cdot 10^{-3}$; $1,05 \cdot 10^{-2}$; $3,16 \cdot 10^{-2}$; $1,05 \cdot 10^{-1}$; $3,16 \cdot 10^{-1}$; $6,32 \cdot 10^{-1}$ mol/l);
3. oldatsorozat: $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l eozin, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH, bideszt. H_2O + különböző pirokatechin koncentrációk
(0; $3 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-1}$; $3 \cdot 10^{-1}$; $6 \cdot 10^{-1}$ mol/l).

Ennek megfelelően a következőkben első, második és harmadik oldatsorozatról beszélünk. Valamennyi lumineszcencia-jellemző meghatározásánál úgy jártunk el, hogy a méréseket több-

szőr megismételtük és az egyes mérések eredményeiből egyenként számított jellemzők középértékét adjuk meg táblázatosan és grafikus ábrázolásban is. Az egyes oldatsorozatok elkészítésekor az alkalmazott törzsoldatokból minden esetben elkészítettük a kioltatlan oldatot is. Ezen oldatok lumineszcencia-jellemzőit minden alkalommal külön-külön meghatároztuk; az így kapott mérési eredmények jól megegyeztek.

A tulajdonképpeni mérési program végrehajtása előtt tájékoztató méréseket végeztünk arra vonatkozóan, hogy az oldatban lejátszódó folyamatok (esetleg fellépő festékbomlás, oxidáció stb.) befolyásolják-e a lumineszcencia-jellemzőket. Különböző időközökben elvégzett abszorpció és lumineszcencia-spektrum felvételek, és relatív hatásfok-mérések arra az eredményre vezettek, hogy az oldatok hosszú időintervallumban stabilisnak tekinthetők. A méréseket minden esetben az oldatok elkészítése után rövid idő alatt elvégeztük.

a) Az abszorpció spektrumok felvételekor megvizsgáltuk a Beer-Lambert törvény érvényességét. A megfelelő gondossággal elvégzett mérések azt mutatják, hogy a törvény a vizsgált koncentráció-tartományban teljesül. Az abszorpció együtthatókat minden oldatnál 450-550 nm hullámhossztartományban, 5 nm-enként határoztuk meg. Az egyes hullámhosszaknál úgy választottuk meg a rétegvastagságot, hogy az áteresztőképesség 20 és 70 % között legyen. A mérést a

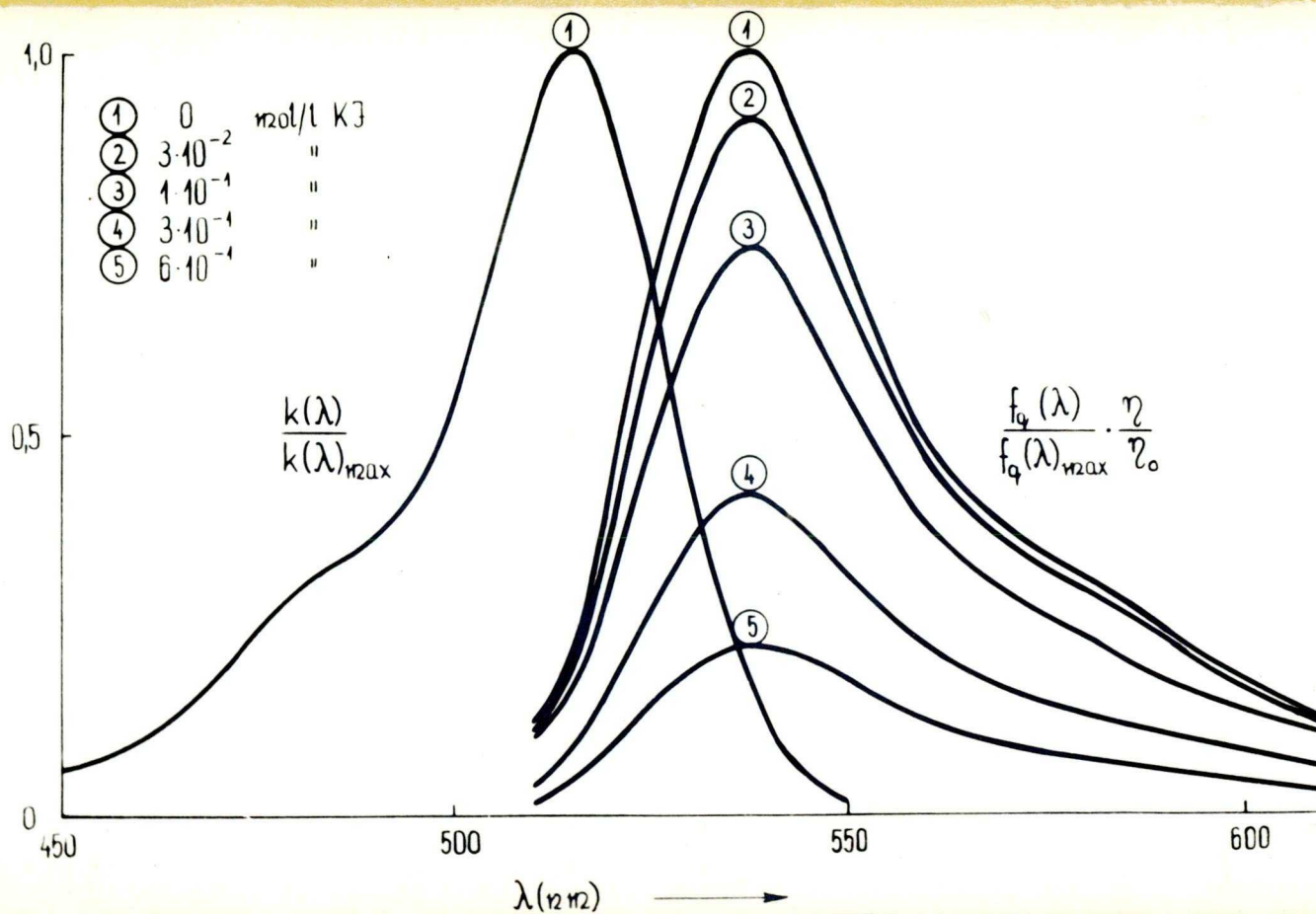
2.§. a.pontjában részletesen leírt kísérleti módszerrel végeztük és a (20a) összefüggés alapján számítottuk ki a $k(\lambda)$ abszorpciós együtthatókat.

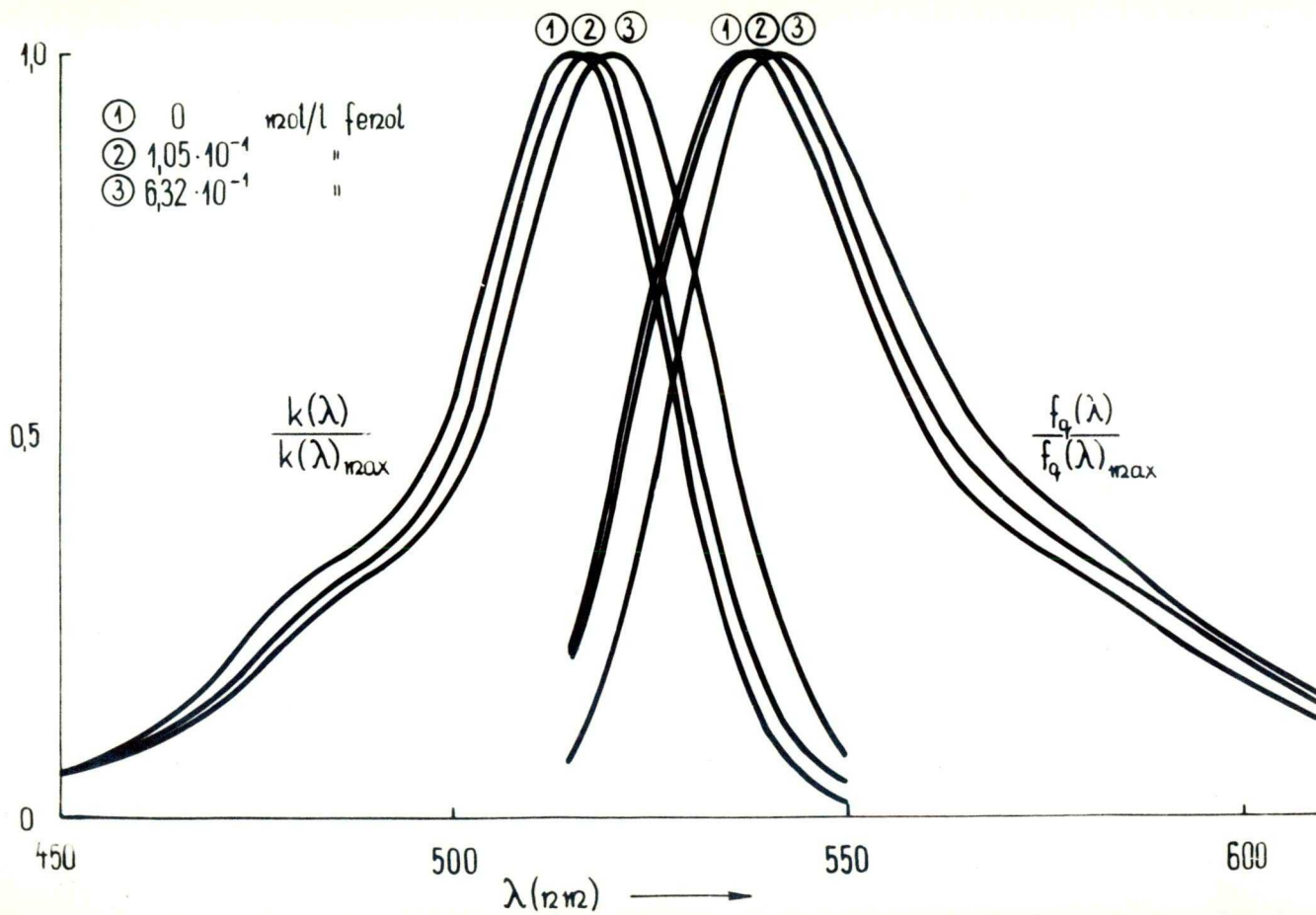
Az első oldatsorozatra vonatkozó kísérleti eredményeket a 3. táblázatban és az 5. ábrán adjuk meg. (A grafikonokat úgy készítettük el, hogy a spektrumok maximális értékeit választottuk egységnek.) A kísérleti eredmények - jó egyezésben SZÖLLŐSY /20/ kis viszkozitású, és HEVESI /21/ viszkózus oldatokon mért eredményeivel - azt mutatják, hogy a KJ kioltó anyagnak az oldathoz való hozzáadása az abszorpciós spektrumban nem okoz változást - ezért az ábrán csak egy, a kioltatlan oldat abszorpciós spektrumát adtuk meg. A kioltott és kioltatlan oldatok abszorpciós együtthatói nem különböznek lényegesen egymástól, amelyből megállapíthatjuk, hogy a KJ a vizsgált hullámhossz-tartományban nem abszorbeáló kioltó anyag. Az ábrán megadott abszorpciós spektrumtól való eltérés az egyes kioltott oldatoknál a mérési hibahatáron belül van (lásd a 3. táblázatban).

Fenollal és pirokatechinnel való kioltás esetén a kioltószer-koncentráció növekedésével az abszorpciós spektrumoknak a hosszú hullámok felé való eltolódását tapasztaltuk. A második oldatsorozatnál a kioltatlan és a legjobban kioltott oldat maximumhelyei 5 nm-rel tolódtak el egymástól. A spektrumok eltolódásának jobb szemléltetése végett a 6. ábrán csak a kioltatlan, egy közepesen kioltott

3. táblázat

λ (nm)	c_{KJ} (mol/l)						
	0	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$
	$k(\lambda)$						
450	0,273	0,277	0,270	0,281	0,272	0,257	0,264
455	0,333	0,347	0,364	0,351	0,345	0,331	0,337
460	0,429	0,453	0,440	0,448	0,445	0,429	0,433
465	0,597	0,594	0,591	0,598	0,593	0,577	0,582
470	0,808	0,807	0,802	0,804	0,804	0,790	0,782
475	1,08	1,06	1,06	1,07	1,07	1,06	1,05
480	1,31	1,30	1,29	1,30	1,31	1,30	1,29
485	1,48	1,46	1,45	1,45	1,47	1,48	1,47
490	1,64	1,61	1,61	1,60	1,63	1,64	1,63
495	1,86	1,83	1,83	1,90	1,86	1,86	1,84
500	2,39	2,35	2,35	2,28	2,38	2,31	2,33
505	3,18	3,07	3,13	2,90	3,16	3,15	3,08
510	3,89	3,83	3,86	3,87	3,97	4,00	3,85
515	4,28	4,25	4,28	4,28	4,41	4,40	4,29
520	3,94	3,92	3,93	3,94	4,05	4,10	3,98
525	2,99	2,95	2,96	2,99	3,08	3,13	3,09
530	1,87	1,81	1,82	1,84	1,87	1,89	1,92
535	1,06	1,065	1,05	1,07	1,11	1,11	1,15
540	0,485	0,502	0,504	0,519	0,528	0,567	0,547
545	0,207	0,205	0,210	0,209	0,221	0,221	0,206
550	0,082	0,078	0,080	0,077	0,081	0,087	0,089





és a legtöbb kioltószert tartalmazó oldatoknál mért abszorpciós spektrumokat adjuk meg.

A harmadik oldatsorozatnál a pirokatechin koncentráció $0-6 \cdot 10^{-1}$ mol/l-ig való növelése az abszorpciós spektrumok maximumhelyének 7 nm-rel való eltolódását eredményezi. Az ide vonatkozó mérési eredményeket a 4. táblázatban adjuk meg.

Az eozin vizes oldata lumineszcenciájának fenollal és pirokatechinrel történő kioltásánál az idegen kioltó anyag koncentrációjának megváltozásával az abszorpciós spektrumban bekövetkező változás hasonlóan értelmezhető lenne, mint a már több esetben (/22/, /23/, /24/, /21/) vizsgált lumineszkáló oldatok viszkozitásának növekedésével együttjárási spektrum-eltolódás. Az idézett dolgozatokban közölt vizsgálatoknál a glicerinkoncentráció változásával megváltozik az oldat viszkozitása, törésmutatója és ez a változás az általunk tapasztalthoz hasonló abszorpciós spektrum-eltolódást eredményez. Ezen megfontolás alapul szolgálhat a második és a harmadik oldatsorozatnál bekövetkezett abszorpciós spektrum változás értelmezésénél, de emellett még egyéb, éppen a kioltás mechanizmusával összefüggő jelenségek is szerepet játszhatnak.

Míg a második és harmadik oldatsorozatnál az abszorpciós spektrumok maximumhelyének a hosszú hullámok felé való szisztematikus eltolódása volt tapasztalható, addig a $k(\lambda)$ abszorpciós együtthatók maximális értékeinél semmiféle rendszeres változást nem tudtunk kimutatni. Ezek az értékek

4. táblázat

λ (nm)	C_{KJ} (mol/l)						
	0	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$
	$k(\lambda)$						
450	0,067	0,146	0,145	0,127	0,131	0,151	0,135
455	0,083	0,159	0,158	0,141	0,146	0,164	0,147
460	0,105	0,178	0,177	0,160	0,163	0,180	0,170
465	0,140	0,208	0,201	0,185	0,190	0,203	0,184
470	0,188	0,254	0,243	0,233	0,231	0,238	0,213
475	0,252	0,308	0,297	0,288	0,283	0,285	0,258
480	0,308	0,358	0,344	0,338	0,333	0,332	0,313
485	0,344	0,393	0,386	0,376	0,374	0,374	0,357
490	0,381	0,428	0,420	0,414	0,413	0,415	0,400
495	0,434	0,473	0,465	0,454	0,445	0,441	0,430
500	0,556	0,582	0,570	0,552	0,553	0,512	0,486
505	0,708	0,739	0,716	0,704	0,679	0,621	0,585
510	0,904	0,903	0,897	0,858	0,842	0,777	0,730
515	1,000	1,000	0,996	0,993	0,967	0,922	0,888
520	0,930	0,913	0,922	0,952	0,987	1,00	0,989
525	0,716	0,730	0,724	0,776	0,849	0,910	0,956
530	0,443	0,483	0,494	0,543	0,622	0,715	0,796
535	0,260	0,314	0,324	0,357	0,414	0,515	0,595
540	0,127	0,185	0,192	0,214	0,256	0,322	0,379
545	0,0510	0,1110	0,115	0,120	0,135	0,180	0,217
550	0,0198	0,0751	0,0758	0,0717	0,0745	0,0996	0,115

minden vizsgált oldatsorozatnál egy középérték körül ingadoztak, tehát gyakorlatilag függetlenek a kioltó anyag koncentrációjától (pl. az első oldatsorozatnál a $k(\lambda)_{\max}$ értékek a KJ koncentráció növekedésével rendre 4,28; 4,25; 4,28; 4,28; 4,40; 4,40 és 4,29-nek; a második oldatsorozatnál pedig a fenol koncentráció-növekedésével 4,23; 4,26; 4,34; 4,25; 4,40; 4,04 és 4,07-nek adódott).

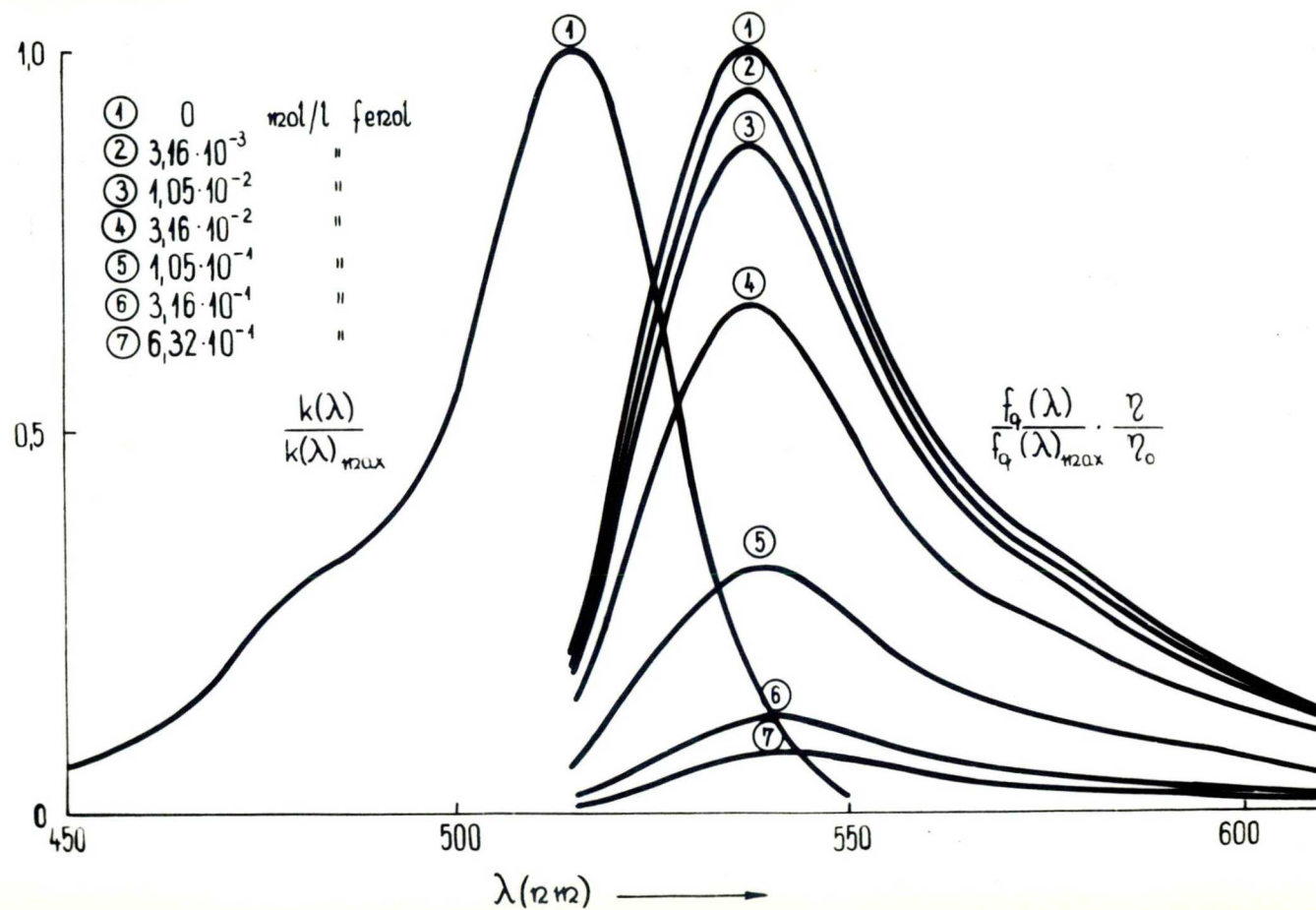
b) A vizsgált oldatsorozatok lumineszcencia spektrumai-nak felvételénél $\lambda = 500$ nm hullámhosszu 8-10 nm félértékszélességű gerjesztő sávot alkalmaztunk. A külső lumineszcencia-spektrum meghatározása után a valódi lumineszcencia-spektrumot a (26) egyenlet felhasználásával határoztuk meg. A szekunder lumineszcencia spektrális hatása, az említett $k(\lambda)_{\max} \cdot I < 0,5$ feltétel teljesülése miatt, 1 %-nál nem nagyobb, tehát a mérési hiba határán belül van, így ennek számítás útján való figyelembevételétől vizsgálataink során eltekintettünk. A lumineszcencia-spektrumokat valamenyny oldatnál az 510 nm-610 nm-ig terjedő hullámhossz-intervallumban vettük fel.

Az első oldatsorozatnál a kioltószer koncentráció növekedése - az abszorpciós spektrumhoz hasonlóan - sem az emissziós spektrum helyzetében, sem alakjában nem okozott lényeges változást, csupán a spektrum maximumához tartozó intenzitás csökkent a kioltás mértékének növekedésével arányosan. Az 5. ábrán az abszorpciós spektrummal együtt tüntettük fel a lumineszcencia-spektrumokat úgy, hogy az $f_q(\lambda)/f_q(\lambda)_{\max}$ értékeit rendre beszoroztuk a megfelelő

oldathoz tartozó η/η_0 relativ hatásfok értékekkel; a a kioltatlan oldat emissziós spektrumát az abszorpciós spektrummal azonos nagyságúra rajzoltuk. Az ábra zsufoltságát elkerülendő a 6 kioltott oldat emissziós szinképe közül csak négyet ábrázoltunk, mert az első két kioltott és a kioltatlan oldat között az η/η_0 relativ hatásfok-változás kicsi ($1 - 0,96$). Látható az ábráról, hogy a lumineszcencia-spektrumok maximumhelyét a kioltó anyag nem befolyásolja.

A második oldatsorozathoz az emissziós maximumok az abszorpciós maximum eltolódásával megegyező irányú és nagyságú változását tapasztaltuk. A 6. ábrán a fentebb már ismertetett szempontok szerint kiválasztott három oldat abszorpciós spektruma mellett feltüntettük az emissziós spektrumokat is. A lumineszcencia maximumhelyei szintén 5 nm-rel tolódtak el a hosszú hullámok irányába. A kioltó anyag koncentrációjának növekedése az ábra szerint a spektrumok alakjában lényeges változást nem okoz, azonban igen erősen befolyásolja a lumineszcencia intenzitását és a rendszer lumineszcenciájának relativ hatásfokát. Ennek bemutatására a 7. ábrán a kioltatlan oldat abszorpciós spektruma mellett felrajzoltuk az $f_q(\lambda)/f_q(\lambda)_{\max} \cdot \eta/\eta_0$ függvényeket. Látható az ábráról, hogy míg a fenol koncentrációja 0 mol/l-től $6,32 \cdot 10^{-1}$ mol/l-ig változott, addig az emissziós spektrumok maximum-értékei $1 - 0,08$ -ig változtak.

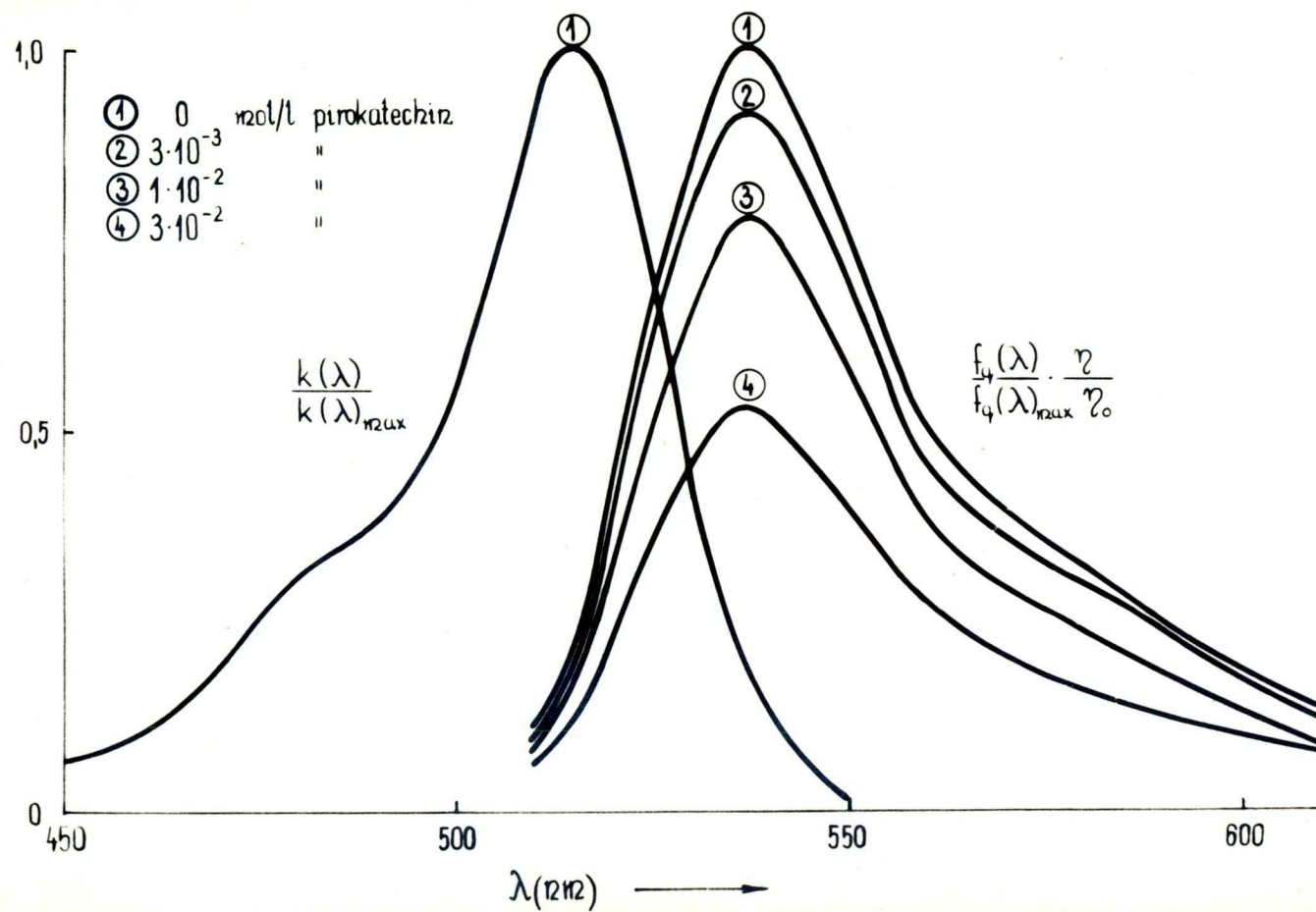
A pirokatechin kioltó anyagnak az oldatba való bevitelle (1. a harmadik oldatsorozatot) az emissziós spektrumnak



szintén a hosszú hullámok felé való eltolódását, és az intenzitás csökkenését eredményezi. A lumineszcencia-intenzitás csökkenése 10^{-1} mol/l nagyságrendű kioltó anyag koncentrációknál olyan nagy $-\eta/\eta_0$ értéke 0,11-től 0,01-ig változik -, hogy a mérési módszer lényeges változtatása nélkül megfelelő pontosságú mérés nem volt elvégezhető. A kioltatlan és a három kioltott oldat esetén mért spektrumot a 7. ábrával megegyező módon készült 8. ábrán adjuk meg. A lumineszcencia-spektrum alakját a pirokatechin növekvő koncentrációja nem változtatja meg.

c) Annak eldöntésére, hogy különböző kioltó anyagnak és különböző kioltó anyag koncentrációknak az oldatba való bevitele hogyan befolyásolja a vizes eozin oldat relatív fluoreszcencia-hatásfokát, mindhárom oldatsorozat esetén - a 2.§-ban leírt módon - meghatároztuk az η/η_0 -nak a kioltó anyag koncentrációjától való függését. A kísérleti eredményeket az 5. táblázatban adjuk meg. A használt kioltó anyagok kioltó hatásuk tekintetében a következő "erősségi sorrendbe" rendezhetők; KJ, fenol, pirokatechin. A kioltás hatásossága tekintetében ezekre a kioltó anyagokra vonatkozó korábbi vizsgálatok is hasonló eredményre vezettek (KORTUM /9/, WEBER és SAVIĆ /25/).

d) Oldataink lumineszcencia csillapodási idejét a 2.§. d) pontjában leírt mérőberendezéssel határoztuk meg. A fényforrásként használt HBO 500-as higany-lámpa fényét SIF 436 nm-es fém-interferenciás szűrőn engedték keresztül, s a szűrő által közel monokromatikussá tett sugárnyalábot használtuk



5. táblázat

$C \cdot 10^2$ (mol/l)	Kioltó anyagok			
	KJ	Pirokatechin	$C \cdot 10^2$ mol/l	Fenol
	η/η_0 (%)			η/η_0 (%)
0	100	100	0	100
0,3	99,3	90,7	0,316	94,1
1	95,9	76,5	1,05	83,7
3	90,8	51,7	3,16	64,2
10	73,8	21,0	10,5	31,9
30	42,3	5,53	31,6	12,6
60	22,5	1,15	63,2	7,45

fel a lumineszcencia gerjesztésére. A lumineszcenciafény megfigyelése egy GG 14-es szűrőn keresztül történt, amely kb. 490 nm-nél rövidebb hullámhosszú fényt nem, de az ennél nagyobb hullámhosszuakat gyengítetlenül engedi át. Ezáltal tehát az egész lumineszcencia-spektrum (500 nm-610 nm-ig) megfigyelésre került. A gerjesztő fényt közel pontszerűen képeztük le a küvettára, a lumineszcenciafény megfigyelése pedig kb. 0,8 cm sugarú folton történt. A gerjesztés és megfigyelés ezen módja bizonyult az alkalmazott módszerek közül a legpontosabbnak. A készülék által felrajzolt tükrögörbék minimumhelyeinek (Δx) különbségéből a (27) összefüggés alapján határoztuk meg a τ csillapodási idő értékét, amelyeket a 6. táblázatban adunk meg. A mérések pontossága az itt lévő kis intenzitásoknál és τ értékeknél a ké-

6. táblázat

$C_{\text{kioltószer}}$ mol/l	KJ	Fenol	Pirokatechin
	τ (nsec)		
0	1,08	1,08	1,08
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,83	0,92
$1 \cdot 10^{-1}$	0,63	-	-
$3 \cdot 10^{-1}$	0,43	-	-

szülék felépítéséből következően 5-8 %. A vizsgált vizes eozin oldat lumineszcencia-intenzitása kicsi, ezért – főleg az erősen kioltott oldatok esetén – a méréseket kellő pontossággal nem tudtuk elvégezni. Az első oldatsorozatonál, ahol a KJ koncentráció növekedése nem befolyásolta igen erősen az intenzitást, három kioltószer-koncentrációnál is meghatároztuk a τ értékét. A táblázat 2. oszlopából látható, hogy a KJ koncentráció növekedésével erősen csökken a csillapodási idő, ami a korábbi irodalmi adatokkal jó egyezésben dinamikus kioltásra utal.

A második és harmadik oldatsorozatonál a kioltatlan oldat és egy-egy kioltott oldat esetén határoztuk meg a csillapodási időket. Mindkét esetben csökkenést tapasztaltunk a τ értékében, de ez a csökkenés lényegesen kisebb, mint azt a kioltószernek ilyen koncentrációjánál várhatnánk, ha a kioltás mechanizmusa ugyanaz lenne, mint az első oldatsorozatonál. Az $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l kioltó anyagot tartalmazó oldatok esetén mért csillapodási idő relatív változásának τ/τ_0 -nak



és az η/η_0 relatív hatásfok-értékeknek a hányadosa a következő: KJ-nál 0,859; fenolnál 0,918; pirokatechinnél 1,11. Ezeket az értékeket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a csillapodási idő a fenollal és pirokatechinrel kioltott oldatoknál lassabban csökken, mint a hatásfok. A csillapodási idő csökkenése arra utal, hogy a hosszabb ideig gerjesztett állapotban lévő molekulák lumineszcenciája oltódik ki nagyobb valószínűséggel, tehát dinamikus kioltás is jelen van, az a tény pedig, hogy a hatásfokcsökkenést a második és harmadik oldatsorozatnál nem követi ugyanolyan arányú csillapodási idő csökkenés - különösen a pirokatechinrel való kioltásnál szembevetve ez az eltérés - azt mutatja, hogy a hatásfok változásában sztatikus jellegű kioltás is szerepet játszik.

Itt használjuk fel az alkalmat arra, hogy megköszönjük Gáti László és Szalma István fáradozásait a csillapodási idők mérésénél.

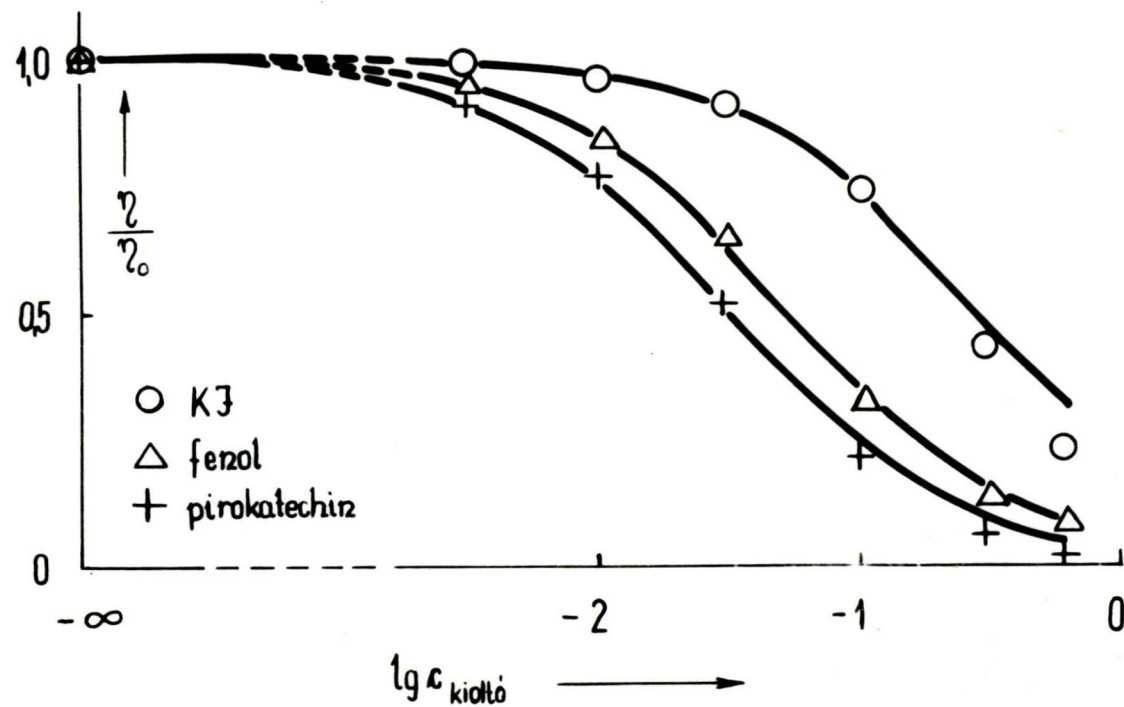
4.8. A mért és a számított kioltási görbe összehasonlítása

Korábban már részletezett megfontolások segítségével KATHEDER /3/ igen könnyen kezelhető hiperbolikus kioltási formulát adott, amelynek érvényességét is megvizsgálta néhány rendszer esetén. Munkánk során az előzőekben már ismerttetett relatív hatásfok-értékek birtokában vizsgálatokat folytattunk arra vonatkozóan, hogy a Katheder által adott elmélet mennyire egyeztethető össze az új kísérleti eredményekkel. Ahhoz, hogy a (14) összefüggés alapján az I/I_0 értékét kiszámíthassuk meg kellett határoznunk a (15) egyenletből a K kioltási állandó értékét a kísérleti eredmények felhasználásával. Az erre vonatkozó számítások eredményeit a 7. táblázatban adjuk meg, ahol $C(B_0)$ az idegen kioltó anyag koncentrációját jelenti. A kioltó anyag koncent-

7. táblázat

$C(B_0)$ mol/l	Kioltó anyag			
	KJ	Pirokatechin	$C(B_0)$ mol/l	Penol
	$K \cdot 10^2$ (mol/l)		$C(B_0)$ mol/l	$K \cdot 10^2$ (mol/l)
$3 \cdot 10^{-3}$	42,8	2,91	$3,16 \cdot 10^{-3}$	5,02
$1 \cdot 10^{-2}$	23,3	3,25	$1,05 \cdot 10^{-2}$	5,39
$3 \cdot 10^{-2}$	29,4	3,21	$3,16 \cdot 10^{-2}$	5,66
$1 \cdot 10^{-1}$	28,2	2,67	$1,05 \cdot 10^{-1}$	4,93
$3 \cdot 10^{-1}$	22,0	1,76	$3,16 \cdot 10^{-1}$	4,56
$6 \cdot 10^{-1}$	17,4	0,693	$6,32 \cdot 10^{-1}$	5,09

rációjának és K értékének a változása között törvényszerűség nem mutatkozik. Az első oldatsorozatnál a kioltási állandók átlagaként a $K = 2,72 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ értéket kaptuk; a második oldatsorozatnál a különböző $C(B_0)$ -ak esetén számított K értékek igen kicsit térnek el egymástól, és a $K = 5,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ középvérték körül ingadoznak. A harmadik oldatsorozatnál a két legjobban kioltott oldat esetén a többi K értéktől eltérően igen kis értékeket kaptunk, amely valószínűleg azzal magyarázható, hogy az igen kis intenzitások mérése pontatlan, ezért a K középvérték kiszámításánál ezt a két értéket nem vettük figyelembe, így itt a $K = 3,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ középvértéket kaptuk. Megállapíthatjuk, hogy az általunk nyert kioltási állandók kevésbé térnek el egymástól, mint az 1. táblázatban megadott KATHEDER/3/ által számítottak. A fenti megfontolások alapján számított K középvértékeként kapott kioltási állandókat használtuk fel a (14) egyenletből számítható I/I_0 értékek meghatározására. A könnyebb összehasonlítás céljából a 9. ábrán együtt adjuk meg a számított és a mért relatív hatásfok-értékeket a kioltó anyag koncentrációja logaritmusának a függvényében. Folytonos vonallal a számításból adódó kioltási görbét rajzoltuk fel; az egyes kioltószer-koncentrációkhoz tartozó mért relatív hatásfok-értékeket pontokkal jeleltük (KJ: $\circ \circ \circ$, fenol $\triangle \triangle \triangle$, pirokatechin $+++$). A második oldatsorozat esetén a két kioltási görbének igen jó egyezését találtuk. A harmadik oldatsorozatnál a nagy kioltószer-koncentrációknál - valószínűleg éppen a mérés emli-



tett pontatlansága miatt - van eltérés. A KJ-dot tartalmazó oldatok esetén valószínűleg kissé más mechanizmussal jellemezhető a kioltás folyamata, mint a másik két esetben.

A (16) egyenlet alapján a K kioltási állandónak egyenlőnek kell lennie az idegen kioltó anyag kísérletileg könnyen meghatározható félérték-koncentrációjával. Elvégezve ezt az összehasonlítást azt kapjuk, hogy ez az egyezés valamennyi oldatsorozathoz igen jól teljesül (1. 8. táblázat).

8. táblázat

Kioltósze- rek	Kioltási állandó K(mol/l)	Félérték- koncentráció (mol/l)
KJ	$2,72 \cdot 10^{-1}$	$2,50 \cdot 10^{-1}$
Fenol	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$
Pirokatechin	$3,01 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$

Ahhoz, hogy a kioltatlan oldat lumineszcencia-intenzitását felére csökkentse, a KJ-ból egy nagyságrenddel nagyobb koncentráció kell, mint pirokatechinből. A két szerves kioltó anyagból szükséges félérték-koncentrációkat összehasonlítva, láthatjuk, hogy a fenolból kétszer akkora koncentráció szükséges, mint pirokatechinből.

A mért és számított kioltási görbék közötti eltérés oka nem kereshető abban, hogy a (10a) egyenletben $C(B_0)$ kioltó anyag koncentráció mellett a $\tilde{\kappa}$ értékét elhanyagoltuk.

A $\tilde{\kappa}$ -ra vonatkozó (13) kifejezés becslésénél a /3/ dolgozatban problémát okozott $C(A_0^*)$, a ténylegesen lumineszkáló festékkoncentráció meghatározása. A következő megfontolások segítségével az alkalmazott festékkoncentráció esetén becslést adhatunk a ténylegesen lumineszkáló festékkoncentrációra.

Legyen az oldatban a lumineszkáló anyag molekuláinak száma n , a gerjesztett molekulák száma n^* cm^3 -enként, jelölje $k(\nu)$ az oldat abszorpciós koefficiensét, η^* az abszorpciós aktus hatásfokát, I_g (fotonszám/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) pedig a gerjesztő fény intenzitását. Stacionárius gerjesztés esetén:

$$\frac{dn^*}{dt} dV = I_g k(\nu) \eta^* dV - \frac{1}{\tau_e} n^* dV = 0, \quad (28)$$

ahol τ_e az oldat természetes csillapodási ideje, ami nagyságrendileg τ -val egyezik meg. (28)-ból n^* kifejezhető a következő alakban:

$$n^* = I_g \tau_e k(\nu) \eta^*. \quad (29)$$

Legyen a gerjesztett molekulák molkoncentrációja $C(A_0^*)$, az oldott anyagé pedig $C(A_0)$, ekkor

$$\begin{aligned} n^* &= C(A_0^*) \cdot L \cdot 10^{-3}, \\ k(\nu) &= 2,3026 \cdot \varepsilon(\nu) C(A_0), \end{aligned} \quad (30a-b)$$

ahol $L = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ a Loschmidt-féle szám, $\varepsilon(\nu)$ az oldat moláris dekadikus extinkciós koefficiensé. A (30a-b) kifejezéseket a (29) egyenletbe helyettesítve kapjuk:

$$C(A_0^*) \cdot L \cdot 10^{-3} = I_g \tau_e 2,3026 \cdot \varepsilon(\nu) C(A_0) \eta^*. \quad (31)$$

A (31) kifejezésből egy becslést adhatunk a $C(A'_0)/C(A_0)$ hányadosra. Ha $\eta^* = 1$, $\tau_0 = 10^{-9} \text{ sec}$, $\varepsilon(\infty) = 9,12 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ és $I_g = 2,51 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ értékeket helyettesítünk, amelyek a kísérleti körülményeknek megfelelő becslésekből és a mérési eredmények felhasználásával adódnak, akkor biztosan

$$\frac{C(A'_0)}{C(A_0)} < 8,73 \cdot 10^{-8} \sim 9 \cdot 10^{-8}. \quad (32)$$

A (32) egyenlőtlenségből az általunk használt festékkoncentráció $C(A_0) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ esetén $C(A'_0) < 9 \cdot 10^{-8}$. $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ -nek adódik, amelynek figyelembevételével $\tilde{\kappa}$ valóban elhanyagolhatóan kicsiny. Például a 2. oldatsorozat esetén még a legjobban kioltott oldatnál is a (13) egyenletben szereplő gyökjel alatti

$$\sqrt{\left(\frac{K + C(A'_0) + C(B_0)}{2}\right)^2 - C(A'_0) C(B_0)} \quad (33)$$

menyiség első tagjának nagyságrendje 10^{-4} , a második tagé pedig 10^{-12} , amelyből következik, hogy a $C(A'_0) \cdot C(B_0)$ szorzat valóban elhanyagolható.

5.6. Az oldatok abszorpciós és emissziós spektruma közti kapcsolatáról

A világító oldatok lumineszcencia-jellemzői és a közöttük lévő kapcsolat igen sok körülménytől - a molekulák felépítésétől; a gerjesztés módjától; az oldószer fizikai jellemzőitől; idegen anyagnak az oldatban való jelenlététől stb-függ. Ha a gerjesztés hullámhossza megváltozik, akkor a gerjesztett molekulák más energiaszintről juthatnak vissza az alapállapotba, ez azt jelenti, hogy a kisugárzott energia spektrális eloszlása függhet a gerjesztő fotonok energiájától, azaz a gerjesztő fény frekvenciájától. Ezzel ellentétben a tapasztalat szerint a gerjesztő fény frekvenciájának megváltozását vagy nem, vagy csak kis mértékben követi az emissziós spektrum alakjának megváltozása. Ez a tapasztalat csak oly módon értelmezhető, ha feltesszük, hogy a gerjesztett állapot rezgésszintjein igen rövid idő alatt egy átrendeződés megy végbe, amely a lumineszkáló részecske és környezete közti termikus kölcsönhatás formájában történhet.

A lumineszcencia-sugárzást jellemző mennyiségek között fennálló összefüggések vizsgálatában igen fontos helyet foglal el a lumineszcencia- és az abszorpciós spektrumok közötti kapcsolat. Elvi jelentősége mellett gyakorlati felhasználása szempontjából is fontos a spektrumok közötti kapcsolat analitikus megadása, mivel általános érvényű összefüggés birtokában a könnyen meghatározható abszorp-

ciós spektrumból, a reabszorpció és a szekunder lumineszcencia hatása miatt sokszor nehezen mérhető lumineszcencia-spektrumot számítással megközelíthetjük. Másrészt a spektrumok közötti kapcsolat felvilágosítást adhat a molekulák közötti kölcsönhatásokról, a fényelnyelés és fénykibocsátás mechanizmusáról is.

a) A szinképek kapcsolatára az első megállapítást a Stokes-Lommel-féle szabály tartalmazza, amely szerint a lumineszcencia-szinkép sulypontja mindig hosszabb hullámoknál helyezkedik el, mint az abszorpciós szinképeké. Ennek teljesülése bizonyítja a gerjesztett molekula és környezete közti termikus kölcsönhatást.

b) A következő fontos felismerés a tükörszimmetria törvénye volt, amelyet egyes festékanyagoknál már NICHOLS, MERRITT /26/ észrevettek, de fizikai tartalmával nem foglalkoztak. Először LJOVSIN /27/ fogalmazta meg a következő módon: a rezgésszám függvényében ábrázolt abszorpciós és emissziós szinkép metszéspontjából a rezgésszám tengelyére huzott merőlegesre vonatkozólag a két szinkép tükörszimmetriát mutat. Az ide vonatkozó kvantitatív összefüggést FÖRSTER /1/ és BLOHINCEV /28/ adták meg elméleti számítások alapján. Eszerint

$$\frac{f_q(\nu)}{\nu^3} = \text{konst.} \cdot \frac{k(2\nu_0 - \nu)}{2\nu_0 - \nu}, \quad (34)$$

ahol $f_q(\nu)$ az emissziós kvantumspektrum, $k(2\nu_0 - \nu)$ az abszorpciós spektrum, ν a frekvencia, ν_0 a tükörfrekvencia.

c) Legutóbb SZTYEPANOV /4/, /29/ kapott viszonylag egyszerű formulát a fluoreszkáló oldatok $k(\omega)$ abszorpció, és az $f_e(\omega)$ emissziós spektrumának kapcsolatára. Meggondolásai során feltette, hogy

α . a fluoreszcenciaképes molekulák, mind az alapállapotban, mind a gerjesztett állapotban a gerjesztett állapot átlagos élettartama alatt az oldat $T(^{\circ}\text{K})$ hőmérsékletének megfelelő eloszlási függvény szerint oszlanak el a vibrációs szinteken,

β . az alapállapot rezgési szintjei közti optikai átmenetek száma elhanyagolható az alapállapot és a gerjesztett állapot közötti átmeneteké mellett. Ekkor az átmeneti valószínűségekre vonatkozó Einstein-féle elmélet alapján azt kapta, hogy az

$$\frac{f_e(\omega)}{k(\omega)} = d(T) \omega^3 e^{-h\omega/kT} \quad (35)$$

kifejezés teljesül az $f_e(\omega)$ és $k(\omega)$ szinképek között, ahol $d(T)$ a ω frekvenciától független állandó, $h (=6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec})$ a Planck-féle állandó, $k (=1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1})$ a Boltzmann-féle állandó.

A (35) összefüggés - ha a lumineszcencia-spektrumnak a kisugárzott kvantumok λ hullámhossz szerinti eloszlását tekintjük, és az abszorpciók együtthatókat is a hullámhossz függvényében adjuk meg - a következő alakban írható fel:

$$\frac{f_q(\lambda)}{k(\lambda)} = d'(T) \frac{1}{\lambda^4} e^{-hc/kT\lambda}, \quad (36)$$

ahol $c (= 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1})$ a fény terjedési sebessége.

d) Később KETSKEMÉTY és munkatársai /30/ kimutatták, hogy a Sztjepanov- által adott (35) összefüggés nem teljesül minden esetben. A lumineszkáló rendszerek tulajdonságait jobban leíró újabb feltételeket vezettek be. Ezek a következők:

1. az oldat csak egyfajta fluoreszkáló anyag molekuláit tartalmazza,
2. az oldat fényabszorpciója a Lambert-Bouguer-törvényt követi,
3. az abszorpció a vizsgált spektrumtartományban teljesen az oldott anyag molekuláira vezethető vissza,
4. az oldat fluoreszkáló molekulái a Sztjepanov-féle termséma szerinti értelemben vett gerjesztett állapottal rendelkeznek,
5. a fény abszorpciója és emissziója dipól-átmenetnek felel meg,
6. az alap-energiaállapot és a gerjesztett állapot alnívói közötti átmenetek inaktívak, gerjesztéshez csak az alapállapot alnívóiról a gerjesztett állapot alnívóira való átmenetek vezetnek,
7. a fluoreszcencia-emisszió aktusait kizárólag a gerjesztett állapotból az alapállapotba való spontán emisszió aktusok képezik,
8. stacionárius gerjesztés esetén a gerjesztett állapotban lévő molekulák eloszlását ezen állapot elnívóin a T hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi eloszlási törvény szabja meg.

Ezekből kiindulva a Sztjepanov-féle levezetést megismételve Ketskemény és munkatársai a következő formulához jutottak:

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = d(T) \eta^*(\nu) e^{-h\nu/kT} n^2(\nu), \quad (37)$$

ahol $\eta^*(\nu)$ a relativ hatásfok-függvény, $n(\nu)$ az oldat törésmutatója. Látható, hogy abban a frekvencia-tartományban, ahol $\eta^*(\nu) \equiv \text{konst.}$ és $n(\nu) \equiv \text{konst.}$ a (37) átmegy a (35)-be.

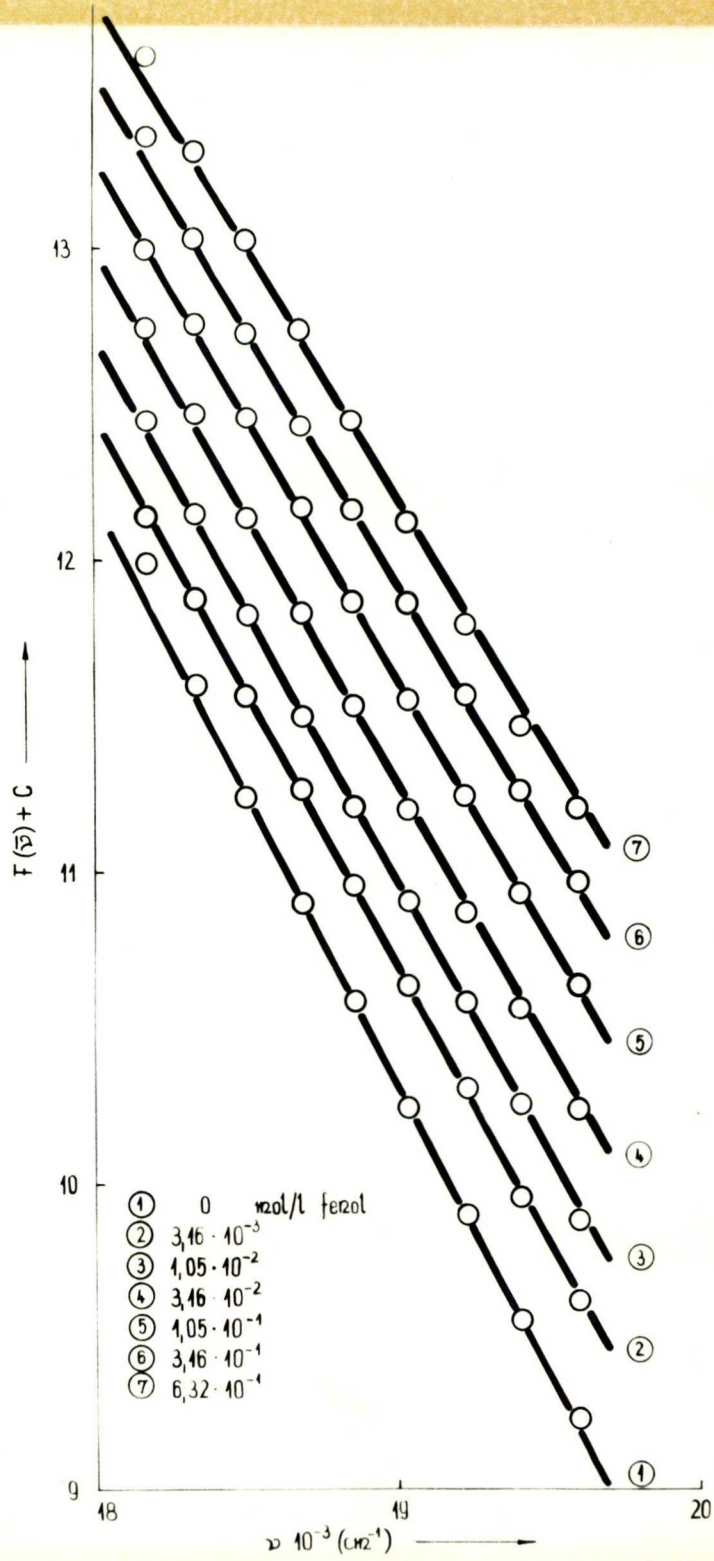
Munkánk során megvizsgáltuk, hogy az általunk mért abszorpciós és emissziós spektrumok esetében hogyan teljesül a (35) kifejezés. Minthogy a spektrumok átfedési tartományának nagy részében az $\eta^*(\nu)$ és gyakorlatilag az egészében $n(\nu)$ konstansnak tekinthető (l. GALANYIN /31/), ezért számításainknál csak az eredeti Sztjepanov-összefüggést használtuk. A kísérleti ellenőrzés legegyszerűbb módja az, hogy logaritmizáljuk a (36) egyenletet és bevezetjük a következő jelölést:

$$F(\bar{\nu}) \equiv \lg f_{\nu}(\lambda) - \lg k(\lambda) + 4 \lg \lambda = \lg d' - \frac{hc \bar{\nu} \lg e}{kT}, \quad (38)$$

ahol $\bar{\nu} = 1/\lambda$ a hullámszám. A (38) kifejezésből látható, hogy (35) teljesülése esetén a kísérletileg meghatározott abszorpciós és emissziós szinképekből kapott $F(\bar{\nu})$ értéket $\bar{\nu}$ függvényében ábrázolva egyenest kell kapnunk, amelynek meredekségéből a $T(^{\circ}\text{K})$ hőmérséklet meghatározható. A korábbi vizsgálatok szerint az egyenesekből számított T^* hőmérséklet sokszor magasabb, mint az oldatok valódi T hőmérséklete. ALJENCEV /32/ a $\Delta T = T^* - T$ hőmérséklet-különbséget azzal próbálta értelmezni, hogy a gerjesztett molekulák és az azokat körülvevő oldószer molekulák között

a hőmérsékleti egyensúly a gerjesztett állapot élettartama alatt nem jön létre, így a gerjesztéssel kapott energiafelesleg egy része a molekulákban marad megnövelve azok vibrációs energiáját, azaz hőmérsékletét. Kioltott oldatok esetén a Sztjepanov-összefüggés alapján következtetéseket vonhatunk le a gerjesztett részecskék és a környezetük közötti kölcsönhatásról. Dinamikus kioltás esetén a kioltás mértékének növekedésével csökken a gerjesztési állapot élettartama, így a molekula és környezete közötti hőmérsékleti egyensúly kialakulására is kevesebb idő jut. Várható tehát, hogy a kioltó anyag koncentrációjának növekedésével ΔT értéke növekszik. Ilyen eredményekről a /33/, /34/, /35/ dolgozatokban számoltak be.

Az előzőekben ismertetett kísérleti módszerekkel felvett abszorpciós és emissziós spektrumok esetére kiszámítottuk az $F(\bar{\nu})$ -ket, és azokat a $\bar{\nu}$ függvényében ábrázoltuk. a 2. oldatsorozatra vonatkozó számítások eredményeként kapott $F(\bar{\nu})$ görbéket – az un. Sztjepanov-féle egyeneseket – a 10. ábrán adjuk meg. Látható, hogy (38)-nak megfelelően lineáris kapcsolat van $F(\bar{\nu})$ és a $\bar{\nu}$ között. Az első oldatsorozat spektrumaiból számított $F(\bar{\nu})$ értékeket a 9. táblázatban adjuk meg; a harmadik oldatsorozatnál pedig a 10. táblázat tartalmazza a számítás eredményeit. (Az utóbbi esetben az $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l; $3 \cdot 10^{-1}$ mol/l és $6 \cdot 10^{-1}$ mol/l pirokatechint tartalmazó oldatok esetén $F(\bar{\nu})$ értékét nem határoztuk meg, mert az emissziós spektrumot az előzőekben leírt okok miatt nem tudtuk megmérni.)



10. ábra

9. táblázat

2.10 ⁻⁵ mol/l eozin, 1.10 ⁻³ mol/l NaOH, bideszt H ₂ O + + különböző C _{KJ} (mol/l)							
5.10 ⁻⁴	0	3.10 ⁻³	1.10 ⁻²	3.10 ⁻²	1.10 ⁻¹	3.10 ⁻¹	6.10 ⁻¹
F(5) + C							
1,96	9,22	9,33	9,34	9,30	9,24	9,25	9,25
1,941	9,54	9,57	9,54	9,54	9,53	9,51	9,53
1,925	9,88	9,89	9,89	9,88	9,87	9,85	9,87
1,904	10,22	10,23	10,24	10,22	10,21	10,20	10,21
1,886	10,56	10,57	10,57	10,56	10,56	10,55	10,54
1,869	10,88	10,88	10,89	10,88	10,86	10,86	10,84
1,851	11,23	11,22	11,22	11,21	11,20	11,17	11,19
1,834	11,57	11,58	11,57	11,58	11,53	11,55	11,59
1,818	11,91	11,94	11,93	11,95	11,93	11,90	11,89

10. táblázat

2.10 ⁻⁵ mol/l eozin, 1.10 ⁻³ mol/l NaOH, bideszt H ₂ O + + különböző C _{pirok.} (mol/l)				
5.10 ⁻⁴	0	3.10 ⁻³	1.10 ⁻²	3.10 ⁻²
F(5) + C				
1,96	9,22	9,21	9,24	9,32
1,941	9,54	9,53	9,53	9,54
1,925	9,88	9,85	9,87	9,87
1,904	10,22	10,17	10,18	10,18
1,886	10,56	10,49	10,48	10,46
1,869	10,88	10,76	10,76	10,72
1,851	11,23	11,00	11,00	10,96
1,834	11,57	11,20	11,19	11,18
1,818	11,91	11,31	11,31	11,35

Az egyenesek meredekségéből számított T^* értékeket a 11. táblázatban adjuk meg a relatív hatásfok-értékekkel együtt, hogy a kioltás mértéke és a T^* növekedése közötti kapcsolatot jobban szemléltessük.

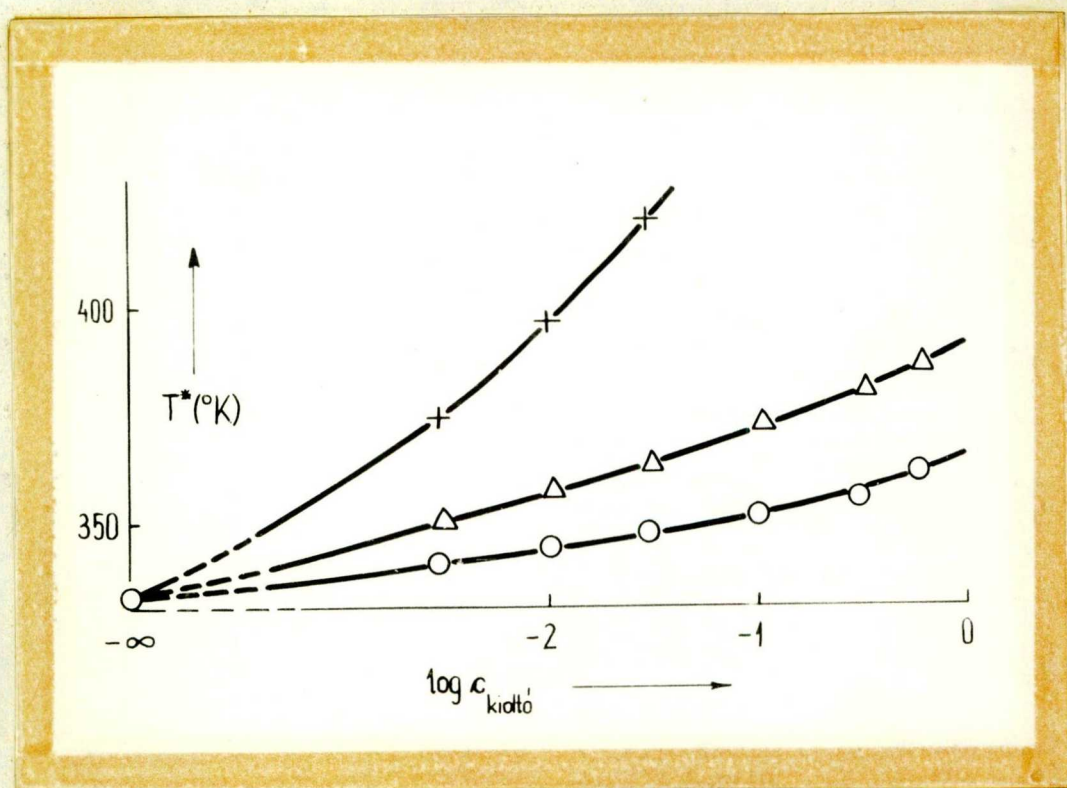
11. táblázat

C(B ₀) mol/l	Kioltó anyag				C(B ₀) mol/l	Kioltó anyag	
	KJ		Pirokatechin			Fenol	
	T*(°K)	η/η ₀ (%)	T*(°K)	η/η ₀ (%)		T*(°K)	η/η ₀ (%)
0	333	100	333	100	0	333	100
3·10 ⁻³	339	99,3	374	90,7	3,16·10 ⁻³	351	94,1
1·10 ⁻²	344	95,9	396	76,5	1,05·10 ⁻²	357	83,7
3·10 ⁻²	347	90,8	420	51,7	3,16·10 ⁻²	363	64,2
1·10 ⁻¹	351	73,8	-	-	1,05·10 ⁻¹	372	31,9
3·10 ⁻¹	355	42,3	-	-	3,16·10 ⁻¹	379	12,6
6·10 ⁻¹	361	22,5	-	-	6,32·10 ⁻¹	386	7,5

Méréseinket szobahőmérsékleten $T \approx 296 \pm 2^\circ\text{K}$ végeztük. A gerjesztett lumineszkáló molekula T^* hőmérséklete a kioltatlan oldatnál is $\Delta T = 37^\circ\text{K}$ -kal magasabbnak adódott, mint környezetének a hőmérséklete. A különböző kioltó anyagok félérték-koncentrációihoz tartozó ΔT értékeket a 12. táblázatban mutatjuk be. T^* értékeknek a kioltó anyag-koncentráció logaritmusától való függését a 11. ábrán adjuk meg (KJ ○○○, fenol △△△, pirokatechin +++). A 11. táblázatból és a 11. ábráról szembetűnő, hogy ha nő a kioltás mértéke, azaz csökken a relatív hatásfok, a T^* ér-

12. táblázat

Kioltószerek	Félérték- koncentráció (mol/l)	$\Delta T = T^* - T(^{\circ}K)$
KJ	$2,5 \cdot 10^{-1}$	58
Fenol	$5,3 \cdot 10^{-2}$	70,5
Pirokatechin	$3,2 \cdot 10^{-2}$	126



11. ábra

téke nő. Ugyanezt a változást tapasztaljuk a különböző erősségű kioltószerek használata esetén is. Ez a kísérleti eredmény jó egyezésben van korábbi intézeti vizsgálatok eredményeivel /33/, /34/, /35/.

6.6. Az eredmények összefoglalása

a) Általános megjegyzések. A fotolumineszcenciának idegen anyaggal való kioltását korábban tárgyaló legfontosabb elméleti és kísérleti vizsgálatok közül részletesebben megvizsgáltuk a KATHEDER /3/ által leírt kioltási mechanizmust, ill. az ezen alapuló kioltási formulát, és az elméleti meggondolások igazolására elvégzett mérések eredményeit kritikailag taglalva megállapítottuk, hogy a relatív hatásfokokra vonatkozó vizsgálatok modernebb kísérleti eszközökkel való megismétlése és az oldatok más lumineszcencia-jellemzőjének meghatározása pontosabb képet ad a kioltás mechanizmusáról.

Tekintettel az említett szempontokra, kísérleti vizsgálatokat végeztünk célszerűen kiválasztott rendszereken, nevezetesen vizes eozin különböző mennyiségű káliumjodidot, fenolt és pirokatechint tartalmazó oldatain. Az oldatok kiválasztásánál szerepet játszott az a szempont, amely egy numerikus becslésünkre alapítva biztosítékot nyújt arra, hogy a mérésnél alkalmazott kísérleti elrendezésénél használható a KATHEDER /3/ által adott (10a) kioltási formula egyszerűsített (14) egyenlettel adott alakja.

A nagyobb pontosságú kísérleti eszközökkel végzett vizsgálatok KATHEDER /3/ és KORTÜM /9/ eredményeit vizes eozin oldat lumineszcenciájának idegen anyagokkal történő kioltására vonatkozólag lényegében megerősítették. Az al-

kalmazott három idegen anyag kioltó hatását illetően az egyes kioltószerek félérték-koncentrációit hasonlítottuk össze. A félérték-koncentrációk pirokatechinnél $3,20 \cdot 10^{-2}$ mol/l, fenolnál $5,30 \cdot 10^{-2}$ mol/l és káliumjodidnál $2,50 \cdot 10^{-1}$ mol/l voltak, ami azt jelenti, hogy ezen anyagok kioltó hatása is - megegyezésben a korábbi megállapításokkal - ebben a sorrendben csökken.

A Katheder által adott (14) kioltási formula érvényességét, főleg a fenollal és pirokatechinnel kioltott oldatoknál kapott mérési eredmények és a számított kioltási görbe között lévő igen jó egyezés mutatta. A kísérleti és az elméleti görbék közötti eltérést a Katheder-féle adatoknál levőkhöz képest lényegesen kisebbnek találtuk. A Katheder- által közölt kioltási állandók káliumjodid esetén $5 \cdot 10^{-2}$ - $17 \cdot 10^{-2}$ mol/l-ig, fenol esetén $2 \cdot 10^{-2}$ - $10 \cdot 10^{-2}$ mol/l-ig változtak, a saját kísérleti eredmények felhasználásával számítottak az idegen anyag félérték-koncentrációjától fenollal és pirokatechinnel kioltott oldatoknál $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ mol/l és a káliumjodidot tartalmazó oldatoknál $\pm 2 \cdot 10^{-1}$ mol/l értékkel tértek el. A kísérleti eredményekből adódó relatív hatásfokokkal számított kioltási állandó káliumjodiddal kioltott oldatoknál $2,7 \cdot 10^{-1}$ mol/l, fenollal kioltotttnál $5,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, pirokatechint tartalmazó oldatoknál $3,01 \cdot 10^{-2}$ mol/l és az ugyanezekhez tartozó félérték-koncentrációk a számítottakkal igen jó egyezésben rendre: $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l, $5,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $3,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Katheder vizsgálatainak megismétlésén túlmenően az oldatok abszorpciós és emissziós spektrumát, valamint a fluoreszcencia csillapodási idejét is meghatároztuk. Vizsgáltuk a spektrumok közötti kapcsolatot leíró Sztjepanov-féle összefüggés érvényességét. Ezeket is bevontuk az oldatokban lejátszódó kioltási folyamat meghatározásába.

b) A vizsgálatokból levonható következtetések. Az előzőekben ismertetett eredményekből az alábbi következtetések vonhatók le:

1. Minthogy a $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l eozin, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH, bideszt. H_2O és különböző káliumjodid koncentrációt tartalmazó lumineszkáló rendszernél a kioltó anyag sem az abszorpciós, sem pedig a lumineszcencia-spektrum alakját nem változtatja meg, és a csillapodási idő a kioltó anyag koncentrációjával csökken, megegyezésben a káliumjodid kioltó hatását illetően más rendszerekénél is nyert igen nagyszámú korábbi vizsgálat eredményével, a kioltás ennél a rendszer-nél dinamikus mechanizmussal jellemezhető.

2. A másik két tanulmányozott rendszernél ($2 \cdot 10^{-5}$ mol/l eozin, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH, bideszt. H_2O + különböző fenol, ill. különböző pirokatechin koncentráció), a kioltás mechanizmusa nem írható le egyszerűen. Az abszorpciós és emissziós spektrumok maximumhelyének a hosszú hullámok felé való eltolódása és az a tény, hogy a kioltási görbe leírására kémiai kölcsönhatások feltételezésével levezetett Katheder-féle elmélet viszonylag jól használhatónak bizonyult, kétségtelenül igazolja, hogy a kioltási folyamatban sztatikus

kioltási hatás is jelen van. A csillapodási időnek a kioltó anyag koncentrációjával bekövetkező csökkenése és a Sztjepanov-féle elméletből nyert, a gerjesztett molekulát és az oldószer molekulákat is magába foglaló mikrokörnyezetbeli "lokális hőmérséklet"-nek a változása arra vall, hogy a kioltás dinamikusnak is tekinthető. A kétfajta kioltás egyidejű jelenléte alátámasztja FÜRSTER /1/ meggondolásait a fotolumineszcenciának szerves anyagokkal való kioltására vonatkozóan. Eszerint ugyanis ilyen rendszerekben tiszta sztatikus jellegű kioltás nem létezik, esetenként azonban a dinamikus kioltás mellett túlsúlyba juthat.

3. A szerves kioltó anyagokkal való kioltás a következő módon mehet végbe. Minthogy a fenol és a pirokatechin igen erős redukáló anyagok a kioltás pedig a gerjesztett molekula és a kioltószer közötti elektronátadási aktus formájában megy végbe a gerjesztett állapot élettartama alatt. Nagyobb valószínűséggel szenved kioltást a nagyobb gerjesztett állapotbeli élettartamu molekula világítása, emiatt csökken a mérhető csillapodási idő. Mivel az oldatban a félérték-koncentrációk esetében körülbelül három nagyságrenddel nagyobb a kioltó anyag koncentrációja mint a lumineszkáló anyagé (ami azt jelenti, hogy egy festékmolekulát igen nagy számú kioltó molekula vesz körül), a kioltó molekulák elektrosztatikus terében némileg módosulhat a gerjesztett molekula energia-rendszere, ami a tiszta elektronátmeneti frekvencia változásához vezethet. Ezt látszik igazolni a spektrumok - abszorpció és lumineszcencia -

egyidejű hosszabb hullámok felé való eltolódása.

Eredményeink összhangban vannak az Intézetünkben korábban más rendszereknél kapott eredményekkel.

Köszönetnyilvánítás

Ez az értekezés a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézetében készült. A szerző ezen a helyen is köszönetét fejezi ki DR. BUDÓ ÁGOSTON akadémikus, egyetemi tanárnak, az intézet igazgatójának a vizsgálatok során tanúsított érdeklődéséért, és a végső diszkusszióknál adott hasznos tanácsaiért.

Köszönetet mond a szerző Dr. SZALAY LÁSZLÓ egyetemi tanárnak, a fizika tudományok doktorának és Dr. HEVESI JÁNOS docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának a vizsgálatok során felmerült kísérleti és elméleti problémák megoldásához adott segítségért, és az értekezés összeállításakor, ill. átnézésekor adott hasznos megjegyzéseikért.

Köszönet illeti az intézetben működő lumineszcencia kutatócsoport azon tagjait is, akik a jelen disszertáció elkészítése során segítették a szerző munkáját.

Felhasznált irodalom

- /1/ Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen
(Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951).
- /2/ Budó, Á., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung., 7, 207, 1957;
ibidem 14, 167, 1962.
- /3/ Katheder, F.: Kolloid. Z. 92, 299, 1940.
- /4/ Sztjepanov, B.I.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR 112, 839,
1957.
- /5/ Ljovsin, V.L., Sz.I. Vavilov: Zs. Phys., 48, 397, 1928.
- /6/ Vavilov, Sz.I.: Zs. Phys., 53, 665, 1929.
- /7/ Frank, I.M., Sz.I. Vavilov: Zs. Phys., 69, 100, 1931.
- /8/ Vavilov, Sz.I.: Acta Phys. Polon. Sci., 5, 417, 1936.
- /9/ Körtüm, G.: Z. Phys. Chem. Abt. B 40, 431, 1938.
- /10/ Weiss, I., A. Fischgold: Z. Phys. Chem. Abt. B 32,
135, 1936.
- /11/ Ketskeméty, I.: Doktori értekezés, Szeged 1963.
- /12/ Mátrai, T.: Gyakorlati spektroszkópia (Műszaki Könyv-
kiadó, Budapest, 1963).
- /13/ Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma:
Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 17, 1961.
- /14/ Kozma, L.: Doktori disszertáció, Szeged, 1962.
- /15/ Budó, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat, 2, 269, 1961.
- /16/ Hevesi, J.: Doktori disszertáció, Szeged, 1961.
- /17/ Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma:
Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 88, 1961.
- /18/ Bauer, R., M. Rozwadowski: Bull. Acad. Polon. Sci. 7,
365, 1959.

- /19/ Gáti, L., I. Szalma: Acta Phys. et Chem. Szeged (megjelenés alatt).
- /20/ Szöllősy, L.: Kandidátusi disszertáció, Szeged, 1962.
- /21/ Hevesi, J.: Kandidátusi disszertáció, Szeged, 1965.
- /22/ Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16, 1957.
- /23/ Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 90, 1958.
- /24/ Gáti, L.: Doktori értekezés, Szeged, 1958.
- /25/ Weber, K., M. Savič: Zeitschrift für Physikalische Chemie, 24, 68, 1934.
- /26/ Nichols, E.L., E. Merritt: Physic. Rev. 30, 328, 1910 .
- /27/ Ljovsin, V.L.: Folyékony és szilárd oldatok fotolumineszcenciája (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956).
- /28/ Blohincev, D.I.: J. Phys. SzSzsZR 1, 127, 1959.
- /29/ Sztjepanov, B.I.: Izv. Akad. Nauk. SzSzsZR, 22, 1367, 1958.
- /30/ Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. Hung. 12, 263, 1960; Ann. Phys. 8, 342, 1961.
- /31/ Galanin, M.D.: Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk. SzSzsZR 12, 3, 1960.
- /32/ Aljencev, M.N.; Opt. i Spektr. 4, 690, 1958.
- /33/ Hevesi, J., L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged, 8, 103, 1962.
- /34/ Kozma, L., L. Szalay, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged, 10, 67, 1964.
- /35/ Szalay, L., J. Hevesi, L. Kozma: Magyar Fizikai Folyóirat, 13, 157, 1965.

