Szegedi Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézet
József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizika Intézet

VILLANÓFÉNY INDUKÁLTA GYORS TRANSZMISSZIÓ-VÁLTOZÁS TANULMÁNYOZÁSA FESTÉK OLDATOKON

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

BAGÁNY MIHÁLY
okl. fizikus

SZEGED
1976

B 1406

TARTALOMJEGYZÉK

Oldal

BEVEZETÉS 1

1. MEGVILÁGITÁS HATÁSÁRA BEKÖVETKEZŐ TRANSZMISSZIÓ VÁLTOZÁS, ENNEK ELEMZÉSE ÉS MÉRÉSE .. 3

1.1. Feltételek, jelölések; az oldott anyag alapállapotban levő molekulái számának meghatározása 3

1.2. A gerjesztett állapot átlagos élettartamához /t_1/ képest rövid idejü villanófény hatására létrejövő transzmisszió változás meghatározása és az ebből adódó eredmények 6

1.3. A gerjesztett állapotban levő molekulák átlagos élettartamának meghatározása ...10

1.4. A mérés elrendezése 11

2. A FÉNYÉRZÉKELŐ FELÉPITÉSE, MÜKÖDÉSE, HITELESITÉSE 14

2.1. A fényérzékelő és a fotofeszültség erősitő 14

2.2. A fényérzékelő linearitásának és időállandójának vizsgálata 15

3. A SPEKTROGRÁF ÉS A VILLANÓLÁMPA 18

3.1. A spektrográf 18

3.2. A villanólámpa, a tápegysége és a gyujtása; az oszcilloszkóp inditása ... 19

3.3. A villanólámpa emissziós spektrumainak fölvétele 21

3.4. A villanólámpa fényintenzitásának időbeni változását leiró függvény megadása 24

4..AZ OLDOTT ANYAG ÁLTAL ELNYELT FÉNYENERGIA MÉRÉSE 26

4.1. Az elnyelt energia becslése; a hőmérséklet érzékelő kiválasztása 26

4.2. A mérőerősitő összeállitása, müködése, hitelesitése 28

4.3. A hőmérséklet érzékelő hőkapacitása, kiképzése és elhelyezése a mérendő térben 30

4.4. A mérés menete 34

5. TIONIN FESTÉK OLDATÁN VÉGZETT MÉRÉSEK ÉS A KIÉRTÉKELÉS 36

5.1. Az oldatok összetétele, a mérési paraméterek; a transzmisszió változást bemutató oszcilloszkóp felvételek 36

5.2. Kiértékelés 40

ÖSSZEFOGLALÓ 47

IRODALOMJEGYZÉK 50

BEVEZETÉS

Festék oldatok egyik optikai jellemzője az oldat transzmissziójának hullámhossztól való függése. Vannak olyan fotokémiai reakciók, amelyeknél a gerjesztett állapotba került festék molekulák átlagos élettartama eléri a pár tized másodpercet, és a gerjesztett állapotból a molekulák az eredeti, gerjesztés előtti állapotba kerülnek vissza. Az ilyen folyamatok során "szemmel láthatóan" változik az oldat transzmissziója, tehát ilyen esetben a transzmisszió a hullámhosszon kivül az időtől is függ. Ezen kétváltozós függvény látható spektrumtartományba eső részének nyomonkövetése televizió kamerás spektrum érzékelővel akkor lehetséges, ha két, egymást követő félkép váltás közben /20 msec/ a transzmisszió nem sokat változik. A kapott abszorpciós spektrumokból anyagszerkezeti és reakciókinetikai jellemzők határozhatók meg /[10], [11], [12], [13]/. Értékes adatokat kaphatunk azonban akkor is, ha az oldat transzmisszió változását csak egy, az oldatra jellemző hullámhosszon figyeljük meg. Célunk ilyen, egy hullámhosszon történő transzmisszió változás mérésének elméleti és kisérleti tanulmányozása.

Tárgyalásunk menete a következő. Először meg-

vizsgáljuk, hogy a transzmisszió változás folyamatára jellemző fizikai paraméterek között milyen kapcsolatokat tudunk teremteni, milyen mennyiségeket kell mérnünk, és az adott feltételek mellett milyen jellemzőkre tudunk következtetni. Leirjuk az általunk készitett és használt mérőberendezést, amelynek során ismertetjük a gyors transzmisszió-változás követésére alkalmas fényérzékelő felépitését, a mérések során használt spektrográfot és a fotokémiai reakciót létrehozó villanólámpa működését, a fényintenzitás változását megadó függvényt, valamint emissziós spektrumát. Ezután az oldott anyag által a villanás során elnyelt fényenergia meghatározásának kalorimetrikus módját tárgyaljuk. Ezzel kapcsolatban részletesen ismertetjük kis hőmérséklet változások mérésének egy lehetséges módját és a mérőeszközt. Végül tionin festék oldatain végzett méréseink eredményeit közöljük.

1. MEGVILÁGITÁS HATÁSÁRA BEKÖVETKEZŐ TRANSZMISSZIÓ VÁLTOZÁS, ENNEK ELEMZÉSE ÉS MÉRÉSE

1.1. Feltételek, jelölések; az oldott anyag alapállapotban levő molekulái számának meghatározása

Az elemzés során mindvégig föltételezzük, hogy az oldatnak a Lambert-Beer törvényből meghatározható koncentrációja arányos az oldott anyag alapállapotban levő molekuláinak számával, és, hogy a gerjesztett állapotban levő molekulák a kiszemelt hullámhosszon nem abszorbeálnak.

A gondolatmenet inditásakor használt néhány mennyiség definiciója és jelölése:

i/t/-vel jelöljük az oldat egységnyi térfogatu részére eső fényteljesitmény időtől való függését.

T/t/-vel jelöljük az oldat transzmissziójának időtől való függését.

T_0-lal jelöljük a megvilágitatlan oldat transzmisszióját.

N_0-lal jelöljük az egységnyi térfogatu oldatban levő oldott anyag molekuláinak számát.

N_a/t/-vel jelöljük az egységnyi térfogatu oldatban a t időpillanatban az oldott anyag alapállapotban levő molekuláinak számát.

N_{ao}-lal jelöljük az előző mennyiség értékét a t = 0 pillanatban / $N_{ao} = N_a/0/$ /.

z-vel jelöljük azon h•f energiáju fotonok átlagos számát, amelyek egy molekula gerjesztéséhez szükségesek.

A dt idő alatt az alapállapotból a gerjesztett állapotba kerülő molekulák számát megkapjuk, ha a dt idő alatt az oldott anyag által, annak abszorpciós sávjában elnyelt fényenergiát elosztjuk az egy molekula gerjesztéséhez szükséges energiával, azaz az $i/t/\left[1 - T/t/\right]dt$ mennyiséget z•h•f-el. A dt idő alatt a gerjesztett állapotból az alapállapotba kerülő molekulák számáról tételezzük föl, hogy arányos a t pillanatban gerjesztett állapotban levő molekulák számával és a dt időtartammal. Az 1/idő dimenzióju arányossági tényezőt, a gerjesztett állapotban levő molekulák átlagos élettartamának reciprokát, jelöljük $1/t_1$-gyel. A dt idő alatt az alapállapotban levő molekulák számának megváltozását megkapjuk, ha a gerjesztett állapotból az alapállapotba kerülő molekulák számából kivonjuk az ugyan ezen idő alatt az alapállapotból a gerjesztett állapotba kerülő molekulák számát:

$$dN_a = \frac{1}{t_1} \cdot N_g/t/ \cdot dt - \frac{1}{z \cdot h \cdot f}\, i/t/\left[1 - T/t/\right]dt \quad .$$

A gerjesztett állapotban levő molekulák számát megkapjuk, ha N_o-ból kivonjuk az alapállapotban levő molekulák számát.

Ezzel az előző egyenletünk a következő alaku lesz:

$$dN_a = \frac{1}{t_1}\left[N_o - N_a/t/\right]dt - \frac{1}{z \cdot h \cdot f}\, i/t/\left[1 - T/t/\right]dt \quad . \qquad /1.1/$$

Ezt rendezve inhomogén lineáris differenciálegyenletet kapunk, amelynek általános megoldása a következő:

$$N_a/t/ = N_o - \frac{1}{z \cdot h \cdot f}\, e^{-\frac{t}{t_1}} \int_0^t i/t/\left[1 - T/t/\right] e^{\frac{t}{t_1}}\, dt -$$

$$- N_o e^{-\frac{t}{t_1}} + k \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} \quad . \qquad /1.2/$$

A t=0 pillanatban $N_a = N_{ao}$. Ezt fölhasználva /1.2/-ből k meghatározható:

$$N_{ao} = N_o - N_o + k = k \quad .$$

Ezzel az alapállapotban levő molekulák száma a következő módon irható:

$$N_a/t/ = N_o - \frac{1}{z \cdot h \cdot f}\, e^{-\frac{t}{t_1}} \int_0^t i/t/\left[1 - T/t/\right] e^{\frac{t}{t_1}}\, dt -$$

$$- /N_o - N_{ao}/ \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} \quad . \qquad /1.3/$$

Az alapállapotban levő molekulák számát a transzmisszió ismeretében a Lambert-Beer törvényből is meghatározhatjuk. A transzmisszió és a koncentráció

közti kapcsolat a következő:

$$T = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad .$$

Itt c-vel az oldat koncentrációját, d-vel a rétegvastagságot, ε-nal az extinkciós koefficienst jelöltük. Ebből:

$$c = -\frac{1}{\varepsilon \cdot d} \cdot \ln T \quad .$$

Másrészt a koncentráció:

$$c = \frac{N_a}{A \cdot V} \quad .$$

Itt A az Avogadro-szám, V az oldat térfogata. A két, utoljára fölirt egyenletből következik, hogy a T transzmisszióju oldatban az oldott anyag alapállapotban levő molekuláinak száma:

$$N_a = -\frac{A \cdot V}{\varepsilon \cdot d} \cdot \ln T \quad . \qquad /1.4/$$

1.2. A gerjesztett állapot átlagos élettartamához /t_1/ képest rövid idejü villanófény hatására létrejövő transzmisszió változás meghatározása és az ebből adódó eredmények

Az /1.3/-as kifejezés alkalmas tetszőleges megvilágitás esetén az alapállapotban levő molekulák

számának meghatározására. Esetünkben azonban különleges érdekességre tarthat számot a villanólámpás megvilágitás.

Ha t sokkal kisebb a gerjesztett állapot átlagos élettartamánál /t_1-nél/, akkor /1.3/ közelitőleg

$$N_a/t/ = N_{ao} - \frac{1}{z \cdot h \cdot f} \int_0^t i/t/\left[1 - T/t/\right] dt \qquad /1.5/$$

alakban irható. Tegyük még föl, hogy N_{ao} közelitőleg egyenlő N_o-lal. Ezt és /1.4/-et fölhasználva /1.5/ igy irható:

$$- \frac{A \cdot V}{N_o \cdot \varepsilon \cdot d} \ln T = 1 - \frac{1}{N_o \cdot z \cdot h \cdot f} \int_0^t i/t/\left[1 - T/t/\right] dt \qquad /1.6/$$

Itt, a bal oldalon lnT szorzója /1.4/ alapján $1/\ln T_o$, a jobb oldalon $-1/N_o$ szorzója a t ideig gerjesztett molekulák számával egyezik meg. Ezt fölhasználva /1.6/-ból a gerjesztett molekulák arányára a következőt kapjuk:

$$\frac{N_g/t/}{N_o} = 1 - \frac{\ln T/t/}{\ln T_o} \quad . \qquad /1.7/$$

Most határozzuk meg a transzmisszió időtől való függését. /1.6/ mindkét oldalát idő szerint differenciálva, a következő szétválaszthatóju változóju differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{\ln T_o} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = - \frac{1}{N_o \cdot z \cdot h \cdot f} \cdot i/t/\left[1 - T/t/\right] .$$

A változókat szétválasztva és mindkét oldalt integrálva, a következőt kapjuk:

$$\ln \frac{T\cdot/1 - T_0/}{T_0\cdot/1 - T/} = - \frac{\ln T_0}{N_0\cdot z\cdot h\cdot f} \int_0^t i/t/\, dt \quad . \qquad /1.8/$$

Az /1.8/ kifejezés jobb oldalát, ami konstans szorzóktól eltekintve a t ideig a minta abszorpciós sávjában a mintára eső fotonok számával egyenlő, jelöljük F/t/ - vel. Ezt a jelölést használva /1.8/-ból a transzmissziót leiró függvényre a következőt kapjuk:

$$T/t/ = T_0 \frac{e^{F/t/}}{1 - T_0 + T_0\cdot e^{F/t/}} \quad . \qquad /1.9/$$

Most nézzük meg, hogy az általunk, az oldat megvilágitására használt villanólámpa hogyan változtatja a minta transzmisszióját. Az i/t/ függvény /l. részletesen a 3. fejezetben/ esetünkben a következő alaku:

$$i/t/ = \frac{E/\lambda/}{t_0}\cdot\frac{t}{t_0}\cdot e^{-\frac{t}{t_0}} \quad . \qquad /1.10/$$

Itt t_0 a lámpa villanási ideje, $E/\lambda/$ pedig a λ hullámhossz körüli bizonyos sávszélességben a felvillanás során a mintára eső összes fényenergia. A feltevés szerint t_0 sokkal kisebb, mint t_1. Ezt és /1.10/-et fölhasználva /1.9/ közelitőleg igy

irható:

$$T/t/ = T_o \frac{\exp\left[F_o\left(1 - e^{-\frac{t}{t_o}} - \frac{t}{t_o}\cdot e^{-\frac{t}{t_o}}\right)\right]}{1 - T_o + T_o\cdot\exp\left[F_o\left(1 - e^{-\frac{t}{t_o}} - \frac{t}{t_o}\cdot e^{-\frac{t}{t_o}}\right)\right]} \quad . \qquad /1.11/$$

Itt a következő jelölést használtuk:

$$F_o = \frac{\ln T_o \cdot E/\lambda/}{N_o\cdot z\cdot h\cdot f} \quad . \qquad /1.12/$$

F_o ismeretében z még nem határozható meg, mert $E/\lambda/$, a megvilágitás során az abszorpciós sávban a mintára eső fényenergia nem ismert és csak nehezen lenne mérhető. A minta felmelegedéséből könnyebben meghatározható az oldott anyag által a megvilágitás során az abszorpciós sávban elnyelt energia.

Legyen /1.6/-ban t olyan t_2-vel egyenlő, amelyre teljesül, hogy t_o-nál nagyobb és t_1-nél kisebb. Ekkor az /1.6/ jobb oldalán álló integrál értéke közelitőleg az oldott anyag által a megvilágitás során az abszorpciós sávban elnyelt energiával egyenlő. Jelöljük ezt E_{ab}-vel. A t_2 pillanatban a transzmissziót jelöljük T_2-vel. Ezt fölhasználva /1.6/ igy irható:

$$\frac{\ln T_2}{\ln T_o} = 1 - \frac{E_{ab}}{N_o\cdot z\cdot h\cdot f} \quad ,$$

amiből

$$z = \frac{\ln \frac{T_0}{T_0}}{\ln \frac{T_0}{T_2}} \cdot \frac{E_{ab}}{N_0 \cdot h \cdot f} \quad . \qquad /1.13/$$

Itt T_0, T_2 és E_{ab} mérhető, N_0 az oldat koncentrációjából, h.f az oldat abszorpciós sávjának közepes hullámhosszából számitható, tehát z értéke meghatározható.

1.3. A gerjesztett állapotban levő molekulák átlagos élettartamának meghatározása

Tegyük föl, hogy a t=0 pillanatban a gerjesztett állapotban levő molekulák száma nem nulla, azaz $N_{a0} < N_0$, továbbá, hogy $i/t/>0$, ha $t<0$ és $i/t/ = 0$, ha $t \geq 0$. Ez azt jelenti, hogy a t=0 pillanatig valamilyen módon megvilágitva az oldatot, abban a festék molekulák egy részét gerjesztett állapotba visszük, majd megszüntetve a megvilágitást, magára hagyjuk a rendszert. Ilyen feltételek mellett /1.3/ a következő alakura egyszerüsödik:

$$N_a/t/ = N_0 - /N_0 - N_{a0}/ \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad .$$

A molekulák száma helyett itt /1.4/ alapján azok

transzmisszióval kifejezett értékét irva, egyszerüsitve és rendezve:

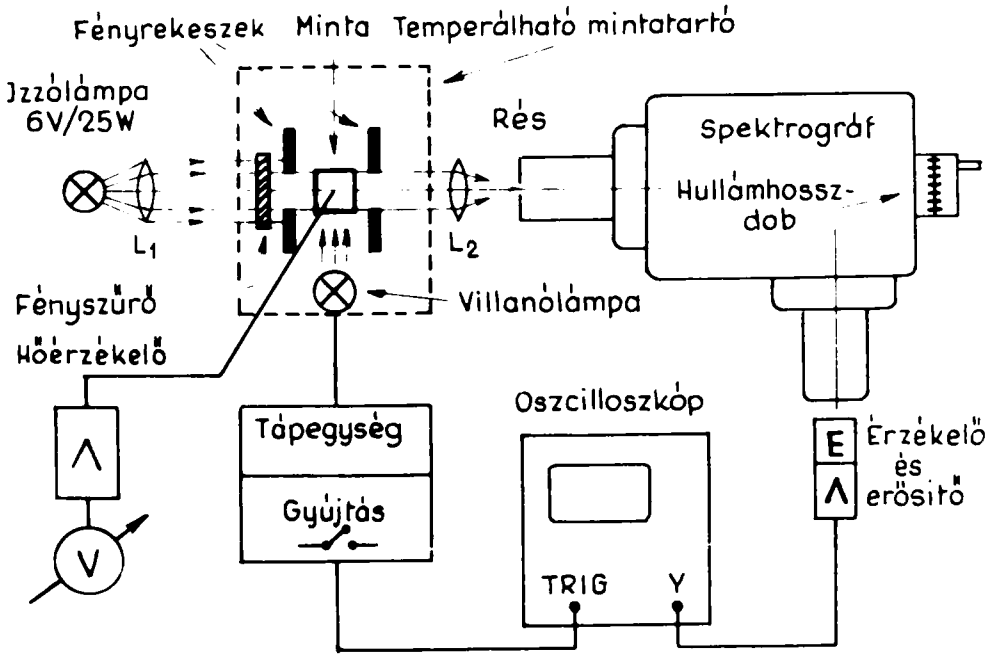
$$T/t/ = T_o \cdot \exp\left(\ln \frac{T/0/}{T_o} \cdot e^{-\frac{t}{t_1}}\right) \quad . \qquad /1.14/$$

Itt T/0/-lal jelöltük a transzmisszió értékét a t=0 pillanatban. A feltételek szerint $T/0/ \neq T_o$.

Ha /1.14/ ellenörzésére $\ln\left[\ln \frac{T/0/}{T_o}\right] - \ln\left[\ln \frac{T}{T_o}\right]$ értékét ábrázoljuk az idő függvényében, $1/t_1$ meredekségü egyenest kell kapnunk, amiből t_1, azaz a gerjesztett állapotban levő molekulák átlagos élettartama meghatározható.

1.4. A mérés elrendezése

Az előzőekben ismertetett összefüggések ellenőrzéséhez a következő mérési módszert alkalmaztuk. Izzólámpa fényéből kis intenzitásu monokromatikus sugarat bocsájtunk át a küvettában levő mintán /mérőfény/. A mintán áthaladt fény intenzitásának oszcilloszkóppal történő méréséből meghatározhatjuk a minta transzmisszióját. A minta gerjesztése villanólámpával történik. Az abszorbeált fényenergiát a minta felmelegedéséből határozzuk meg. A fenti célt szolgáló berendezés vázlata az 1.1. ábrán látható.



1,1. ábra

Az izzólámpa L_1 lencsével párhuzamositott fehér fénye a minta abszorpciós sávjának hullámhossz tartományában áteresztő fényszürőre, majd onnan, a már monokromatikus fény a mintára jut. Az L_2 lencse a mintán áthaladt fényt a monokromátorként használt spektrográf résére fókuszálja. A fotolemez helyén lévő, erősitővel egybeépitett fényérzékelő az oszcilloszkóp függőleges /Y/ bemenetére csatlakozik. A villanólámpa az előbb tárgyalt fényutra merőlegesen világitja meg a mintát. A villanólámpa tápegysége tartalmazza a lámpa gyujtó áramkörét is. A gyujtó impulzussal történik az oszcilloszkóp vizszintes eltéritésének inditása /TRIG./. A két fényrekesz meg-

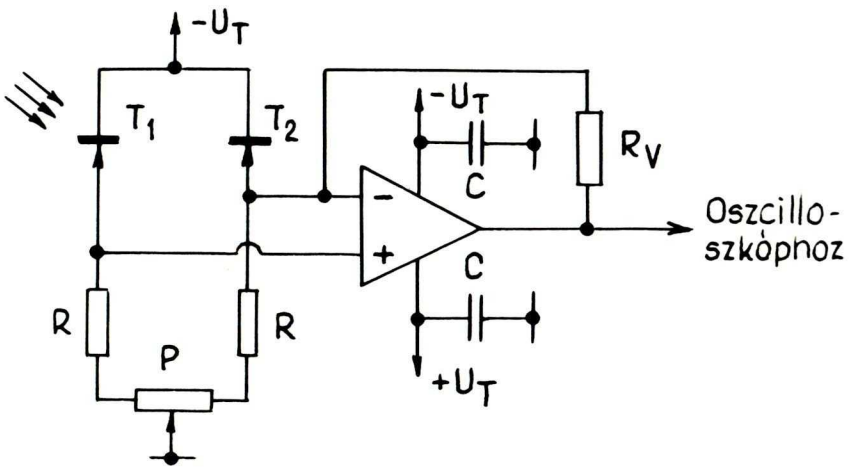
akadályozza, hogy a villanólámpa fénye a spektrográfba jusson. A mintába merülő hőmérséklet érzékelő mérőerősitőn keresztül voltmérőhöz csatlakozik. Erről a voltmérőről a minta hőmérséklet változását olvashatjuk le.

Az 1,1. ábrán látható eszközök felépitésének, működésének, hitelesitésének, stb. leirása a 2., 3. és 4. fejezetben található.

2. A FÉNYÉRZÉKELŐ FELÉPITÉSE, MÜKÖDÉSE, HITELESITÉSE

2.1. A fényérzékelő és a fotofeszültség erősitő

Előzetes becslés szerint a vizsgálandó folyamat /az oldat elszintelenedése/ kb. 1 msec alatt játszódik le. Ezért fényérzékelőként egy közepes frekvenciákon müködő, kis zaju, szilicium alapanyagu fototranzisztort választottunk. A hőmérsékleti hatás kiküszöbölésére két tranzisztort és hidkapcsolást alkalmaztunk. A jel/zaj vizsony javitására a fényérzékelő közvetlen közelében egy müveleti erősitőből álló, kb. 100-szoros feszültség erősitést adó kapcsolást alakitottunk ki a 2,1. ábrán látható módon.



2,1. ábra

Az erősitőt földelt fém dobozban helyeztük el. A kap-

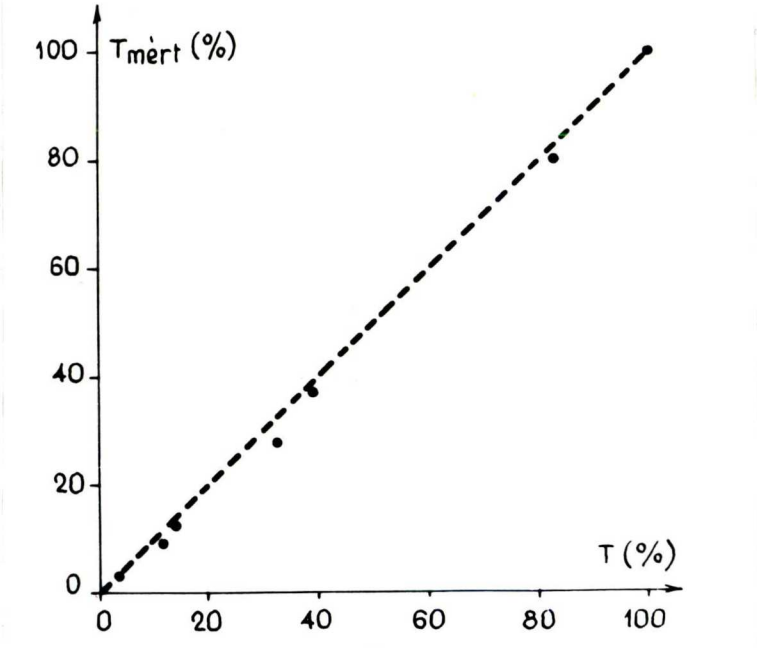
csolás müködése a következő. A T_1 tranzisztor a fényérzékelő, a T_2 sötétben van. A két tranzisztor azonos tipusu, igy a hőmérséklet stabilitás kedvező. A T_1 és T_2 tranzisztorból, az R ellenállásokból és a P potenciométerből álló hid jele egy müveleti erősitő bemeneteire kerül. Az R_v visszacsatoló ellenállással az erősitést a kivánt értéküre állitjuk be. A P potenciométerrel a hid /sötétáram/ nullázható. A C kondenzátorok a tápfeszültséget szürik.

2.2. A fényérzékelő linearitásának és időállandójának vizsgálata

A rendszer linearitásának vizsgálatakor arra voltunk kiváncsiak, hogy adott hullámhosszon az érzékelőt érő fényintenzitás és az érzékelő által adott elektromos jel /fotofeszültség/ közti kapcsolat lineáris-e. E célból ismert transzmissziójú szürke üvegekkel gyengitettük az érzékelőre eső fény intenzitását /λ = 600nm-es hullámhosszon/ és közben följegyeztük a fotofeszültséget. A kapott fotofeszültségekből a mért transzmisszió kiszámitható. Az eredmények az I. táblázatban találhatók. A 2,2. ábrán a valódi transzmisszió függvényében ábrázoltuk a mért értékeket. Látható, hogy a mért és a valódi értékek jó közelitéssel egybeesnek, azaz a fotofeszültség arányos az érzékelőre eső fény intenzitásával.

I. táblázat

Valódi transzm. T /%/	Fotofeszültség U /mV/	Mért transzm. $T_{mért}$ /%/
100	800	100
83	640	80
39	295	37
32.5	223	28
14.0	95	12
11.9	70	9
3.6	23	3
0.0	0	0



2,2. ábra

Az érzékelő rendszer időállandóját kétféleképpen becsültük.

Egy stroboszkóppal 0,05 msec hosszuságu, 100 Hz

ismétlődési frekvenciáju fényimpulzus sorozattal világitottuk meg az érzékelőt és oszcilloszkópon vizsgáltuk az érzékelő által adott elektromos jelet. Ezeket az impulzusokat a rendszer megitélésünk szerint még igen jól, torzitás nélkül vitte át.

A másik módszernél egy kétsugaras oszcilloszkóp első sugarával /egyszeri eltéritést alkalmazva és az érzékelőt az oszcilloszkóp ernyőjére helyezve/ az érzékelőt világitottuk meg. A második sugár az érzékelő által adott elektromos jelet mutatta. A vizszintes eltéritést 0,1 msec/cm -re állitottuk be. Az első sugarat letakartuk ugy, hogy csak 1 mm széles részről eshetett fény az érzékelőre. Ezt a nyaláb 0,01 msec alatt tette meg, azaz 0,01 msec időtartamu fényimpulzus világitotta meg az érzékelőt. Még ezt is torzitás nélkül vitte át a rendszer.

A két mérés alapján az érzékelő időállandóját csak becsülni tudtuk: értéke valószinüleg kisebb, mint 0,01 msec. Mivel a vizsgálandó folyamat ennél kb. két nagyságrendszer lassabban játszódik le, ezért föltételezhetjük, hogy az érzékelő követni tudja azt, nincs szükség korrekcióra.

SZEGED

3. A SPEKTROGRÁF ÉS A VILLANÓLÁMPA

3.1. A spektrográf

Az 1,1. ábrán látható, monokromátorként használt spektrográf szerepe kettős. Egyrészt ennek segitségével vettük fel a villanólámpa emissziós spektrumait, másrészt a minta transzmissziójának monokromatikus fénnyel történő méréséhez is fölhasználtuk.

A spektrográf ISzP-51 tipusu, prizmás bontóelemü, a 360 - 1000 nm-es hullámhossz tartományban müködő készülék. Monokromátorként azért használhattuk, mert az alkalmazott fototranzisztoros fénydetektor fényérzékeny felülete egy kb. 0,1 mm átmérőjü körlap, és ezt a fotolemez helyére téve, a spektrumból erre csak egy keskeny hullámsáv esik. A sáv szélessége 1000 nm-nél a legnagyobb, kb. 7,7 nm, mig 600 nm-nél kb. 2 nm.

A spektrográf prizmatartó asztala precizios mechanikával elforgatható, ezáltal az egész spektrum eltolható, igy változtatható a rögzitett helyzetü érzékelőre eső hullámhossz, azaz a prizmatartó asztalt forgató mechanizmus hullámhosszdobként használható. Ennek hitelesitése higany lámpa vonalaival és a Hartmann féle diszperziós formula segitségével történt. Az eredmények a II. táblázat első és második

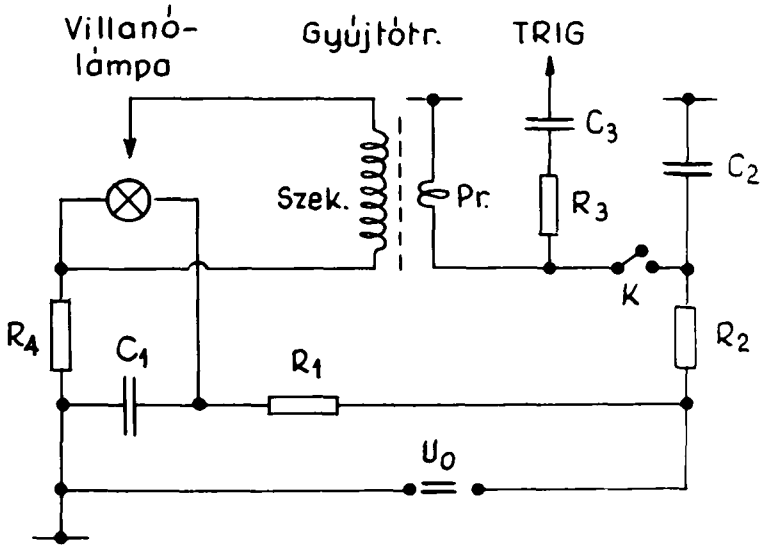
oszlopában találhatók. A harmadik oszlop a spektrográf lineáris diszperzióját tartalmazza. Ezeket az értékeket a készülék leirását tartalmazó könyvből vettük.

II. táblázat

Hullámhossz λ [nm]	Hullámhosszdob /skr./	Diszperzió d $\left[\frac{nm}{mm}\right]$
400	-0,14	4,2
450	7,52	7,35
500	12,15	10,5
550	15,24	15,0
600	17,46	19,6
650	19,12	26,6
700	20,42	33,6
750	21,46	38,8
800	22,31	44,1
850	23,03	52,3
900	23,62	60,5
950	24,13	68,5
1000	24,58	77,0

3.2. A villanólámpa, a tápegysége és a gyujtása; az oszcilloszkóp inditása

A mérések során MINITRON tipusu fényképészeti villanólámpát használtunk. A lámpa tápegységének, valamint gyujtó és inditó áramkörének elvi rajza a 3,1. ábrán látható.



3,1. ábra

Az áramkör működése a következő. Az U_0 feszültségü egyenáramu tápegység az R_1, ill. R_2 ellenálláson keresztül tölti a C_1, ill. C_2 kondenzátort. A kondenzáturok feltöltődése után a K kapcsolót zárva, C_2 a gyujtótranszformátor primér tekercsén keresztül kisül. A szekunder tekercsben indukálódott nagyfeszültség a gyujtó elektródára jutva, ionizálja a lámpában lévő gázt és igy a C_1, nagy kapacitásu kondenzátor a lámpán keresztül kisül.

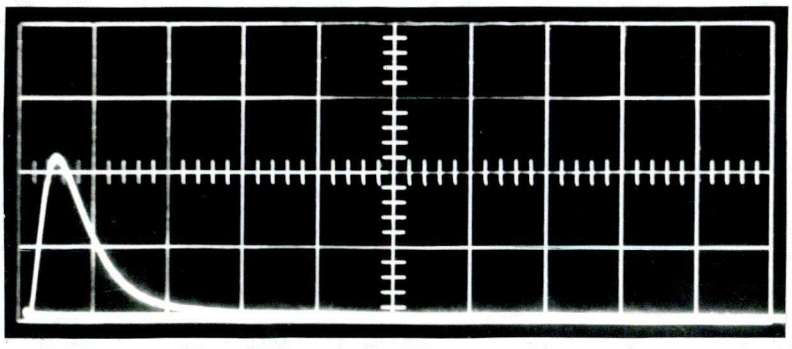
A K kapcsoló sarkán a gyujtás pillanatában megjelenő feszültséglökés az R_3 - C_3 differenciáló körön keresztül inditja az oszcilloszkóp vizszintes eltéritését.

A C_1 kondenzátorban tárolt energia esetünkben kb. 12 joule volt.

3.3. A villanólámpa emissziós spektrumainak fölvétele

A mérés a következő módon történik. A villanólámpát közvetlenül a spektrográf rése elé helyezzük. A spektrográfból kilépő, spektrálisan bontott fény a fotolemez helyén lévő, erősitővel egybeépitett kisméretü érzékelőre esik. Az erősitő kimenete az oszcilloszkóp függőleges bemenetéhez csatlakozik. Az oszcilloszkóp vizszintes eltéritésének inditása a villanólámpa gyujtó impulzusával történik.

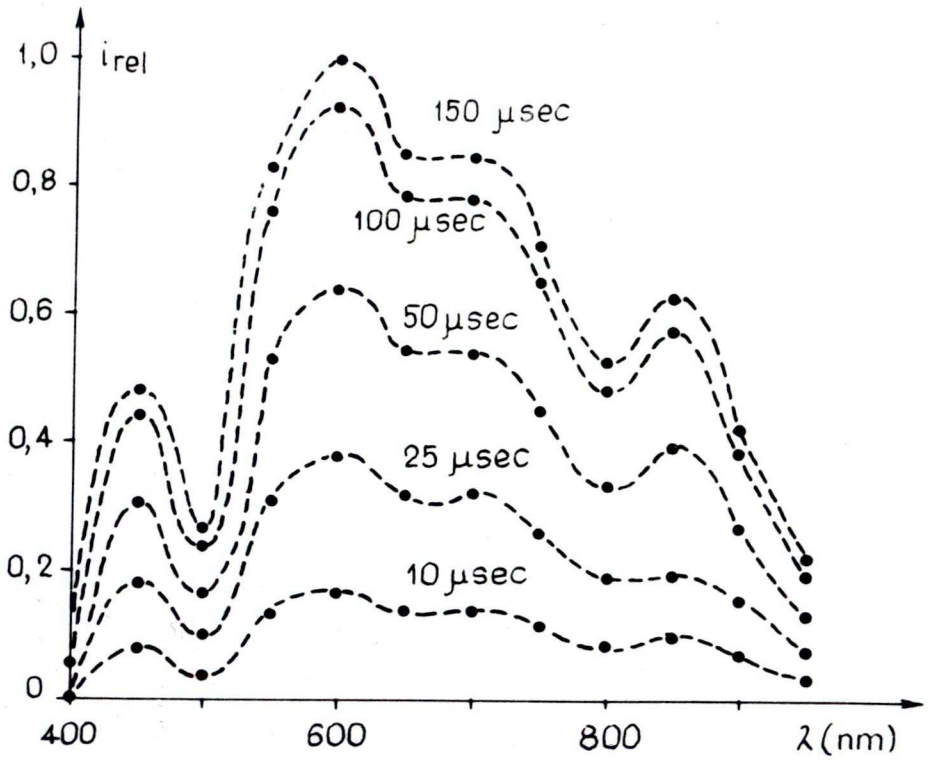
A vizsgált spektrumtartományt felosztjuk 50 nm-es részekre. A hullámhosszdobot sorra beállitjuk a kivánt hullámhossznak megfelelő értékre, és minden esetben felvillantva a lámpát, az oszcilloszkóp ernyőjén lefényképezzük a felvillanásra az adott hullámhosszon jellemző fotofeszültség - idő függvényt. Egy ilyen fölvétel látható a 3,2. ábrán. /A vizszintes eltérités 0,5 msec/cm, a hullámhossz 600 nm./



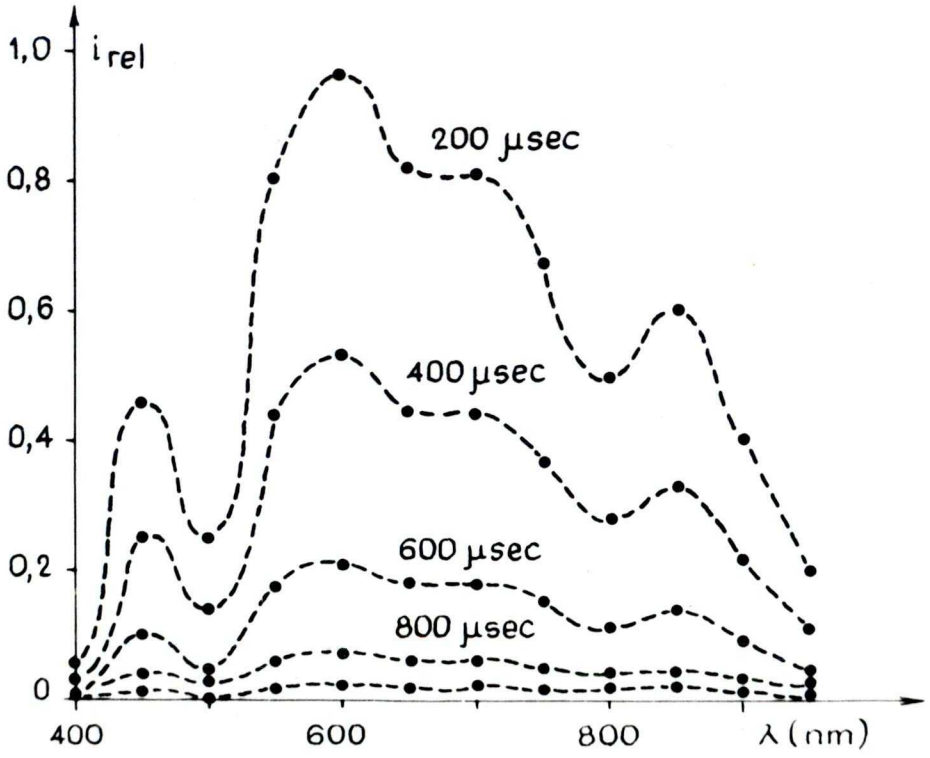
3,2. ábra

Az egyes hullámhosszakon kapott eredmények közvetlenül nem hasonlithatók össze egymással. Ezt a fénydetektor érzékenységének és a spektrográf diszperziójának hullámhossztól való függése okozza. Ezért az egyes hullámhosszakon felvett fotofeszültség - idő függvények ordináta értékeit el kell osztanunk a fényérzékelő relativ spektrális érzékenységi görbéje megfelelő hullámhosszához tartozó ordináta értékével és a spektrográfnak az adott hullámhosszhoz tartozó diszperziójával.

Az ilyen módon korrigált emissziós spektrumok láthatók a 3,3. ábrán /felvillanó lámpa/ és a 3,4. ábrán /kialvó lámpa/ a gyujtást követő 10 µsec-tól 1000 µsec-ig.



3,3. ábra



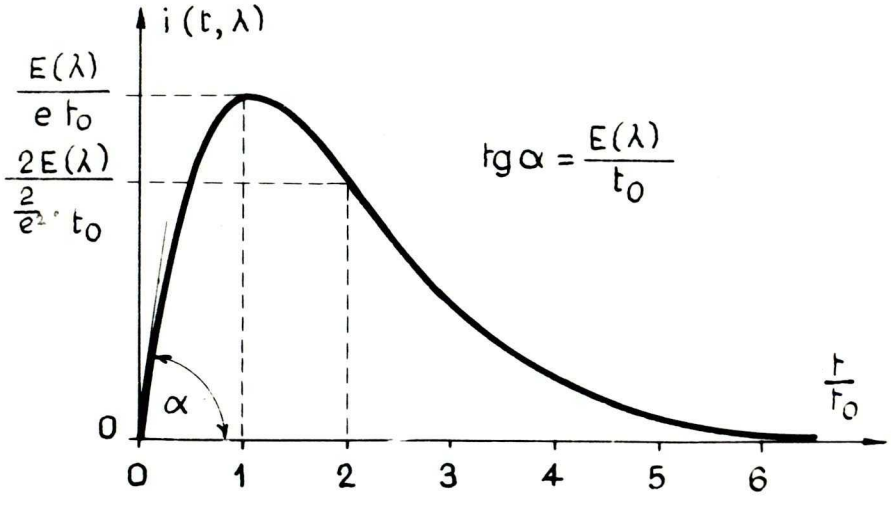
3,4. ábra

3.4. A villanólámpa fényintenzitásának időbeni változását leiró függvény megadása

A különböző hullámhosszakon felvett fotofeszültség - idő görbék hasonló alakjából arra következtettünk, hogy a fényintenzitás változás minden hullámhosszon föltehetően hasonló függvénnyel irható le. Ezt a függvényt vegyük fel

$$i(t;\lambda) = \frac{E(\lambda)}{t_0} \cdot \frac{t}{t_0} \cdot e^{-\frac{t}{t_0}} \qquad /3.1/$$

alakban. /Itt $E(\lambda)$ csak a hullámhossztól függ, t_0 pedig állandó./ A függvény menete a 3,5. ábrán látható.



3,5. ábra

/3.1/ 0-tól ∞-ig vett idő szerinti integrálja $E(\lambda)$-val egyenlő, tehát $E(\lambda)$ a λ hullámhossz körül

bizonyos sávszélességben a felvillanás során kisugárzott összes fényenergiát jelenti.

A függvény a t_o pillanatban veszi föl maximumát, a $2 \cdot t_o$ pillanatban inflexiós pontja van. A függvény érintőjének iránytangense a t=0 helyen:

$$tg\,\alpha = \frac{E/\lambda/}{t_o} \quad .$$

A legkisebb négyzetek módszerével a fenti alaku i/t; λ/ függvénnyel közelitettük 600 nm-en a mért intenzitást leiró görbét. A t_o-ra 154,7 μsec-ot kaptunk. A görbeillesztés korrelációs együtthatója -0,99958 volt. Ez azt jelenti, hogy a /3.1/ alaku függvénnyel jól leirható a fényintenzitás időbeni változása.

SZEGED

4. AZ OLDOTT ANYAG ÁLTAL ELNYELT FÉNYENERGIA MÉRÉSE

4.1. Az elnyelt energia becslése; a hőmérséklet érzékelő kiválasztása

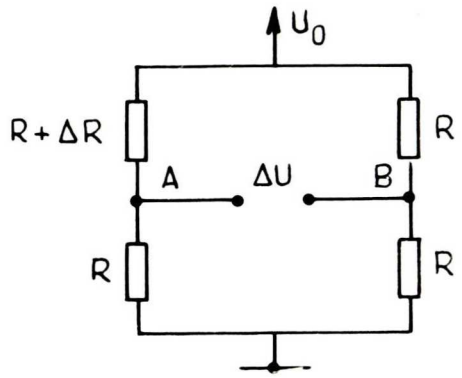
A kb. 1 cm³ térfogatu mintát 1 cm széles és 1 cm vastag küvettában helyeztük el. A mintát megvilágitó villanólámpa kondenzátorában tárolt energia 12 joule. Föltételezve, hogy a villanólámpa a kondenzátorban tárolt összes energiát elektromágneses hullámok formájában egyenletesen a tér minden irányába kisugározza, az 1 cm² homlokfelületü, a lámpától kb. 3 cm-re lévő mintára eső energia 0,1 joule. A lámpa emissziós spektrumának csak egy kis részén abszorbeáló oldott anyag által elnyelt energia ennél sokkal kisebb. A fenti érték tizedével és 4,2 joule/g.°C fajhővel, valamint 1 g/cm³ sürüséggel számolva, az oldott anyag által elnyelt energiából adódó hőmérséklet változás 0,002 °C körüli.

Hőmérséklet érzékelőként a minta kis hőkapacitása és mérete, valamint az egyszerü kezelhetőség miatt csak a termoellenállás, a termoelem és a termisztor jöhetett számitásba. Mindhárom lehetőséget megvizsgáltuk.

a./ Termoellenállás

Kapcsoljunk R ellenállásu ellenállás hőmérőt

a 4,1. ábra szerint Wheatstone - hidba. Ha a hidban



4,1. ábra

az egyik ellenállás értéke ΔR-rel megváltozik, akkor az A és B pontok közt mérhető feszültség az ábra jelöléseit használva:

$$\Delta U \approx \frac{U_o}{4} \cdot \frac{\Delta R}{R} \quad . \qquad /4.1/$$

A termoellenálláson átfolyó áram melegiti azt. A mérés során fejlődő hőmennyiségnek legalább egy nagyságrenddel kisebbnek kell lennie, mint a mérendő energia, azaz $Q < 0{,}001$ joule. Ha a mérést 1 - 2 sec alatt hajtjuk végre, ez azt jelenti, hogy a hőmérséklet érzékelőn disszipált teljesitménynek kissebbnek kell lennie 0,001 wattnál. A termoellenállás értékét szokáses módon 100 ohmnak választva, a hid előfeszitése: $U_o \approx 0{,}45$ volt. Pl. réz ellenállás hőmérőt használva /hőmérsékleti tényezője 0,004 $1/^oC$ /,

1 ^{o}C hőmérséklet változás hatására bekövetkező feszültség változás /4.1/ alapján 0,45 μV.

b./ Termoelem

Kiemelkedően nagy Seebeck - együtthatója a réz - konstantán termoelemnek van: 42 μV/^{o}C.

c./ Termisztor

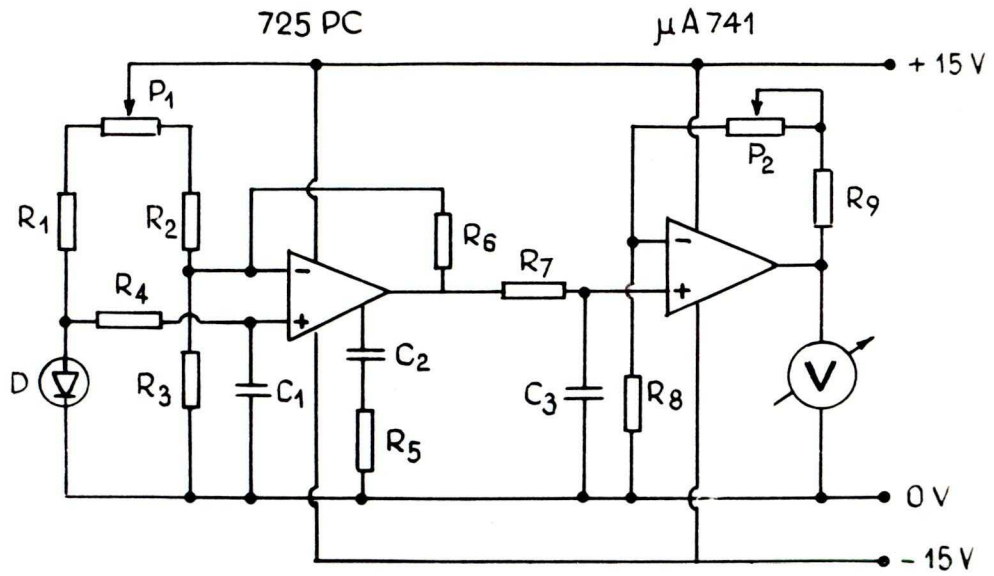
A negativ hőmérséklet - tényezőjü /NTK/ ellenállások hőmérsékleti együtthatója elérheti a 0,03 - 0,04 1/^{o}C-ot is. Sajnos a beszerezhető típusok mérete és hőkapacitása igen nagy.

A szilicium alapanyagu diódák nyitó irányu feszültsége kb. 2 mV-ot csökken 1 ^{o}C hőmérséklet változás esetén, tehát hidba kötve hasonlóan viselkednek, mint az NTK ellenállások. Ha a diódán átfolyó áramot 1 mA-re választjuk, akkor a rajta disszipált teljesitmény 0,6 mW. A szilicium diódák könnyen beszerezhetők, és a miniatür tipusok hőkapacitása megfelelően kicsiny.

Mérlegelve a lehetőségeket, hőmérséklet érzékelőnek szilicium diódát választottunk.

4.2. A mérőerősitő összeállitása, működése, hitelesitése

A kétfokozatu mérőerősitő kapcsolási rajza a 4,2. ábrán látható.



4,2. ábra

A D szilicium alapanyagu hőmérséklet érzékelő dióda az R_1, R_2, R_3 ellenállásokból és a P_1 potenciométerből összeállitott hid egyik ágában van. A P_1 potenciométerrel a hid nullázható. A hidról levehető jel a nagy stabilitásu és igen nagy nyilthurku erősitésü /250000/ 725 PC tipusu integrált áramkör bemeneteire kerül. Az R_6 ellenállással a visszacsatolást ugy állitottuk be, hogy ennek a differenciálerősitőnek a feszültség erősitése kb. 250 legyen. A C_1 az áramkör bemenetét védi a feszültséglökések ellen, a C_2 - R_5 a szokásos kompenzáló tagok.

Az első integrált áramkör kimenete az R_7 - C_3 integráló körön keresztül csatlakozik a kb.

+20-szoros feszültség erősitésre beállitott μA 741 tipusu áramkör nem - invertáló bemenetére. A 0,1 sec időállandóju R_7 - C_3 kör szerepe csatolás és zajcsökkentés.

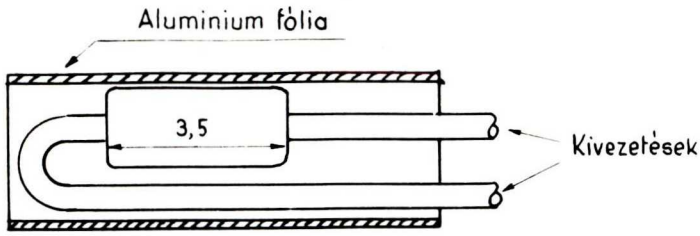
A P_2 potenciométerrel a rendszer eredő erősitését ugy állitottuk be, hogy a D dióda 1 ^{o}C-os hőmérséklet változása esetén a második integrált áramkör kimenetére kötött V voltmérő 10 volt feszültség változást mutasson.

A dióda és a mérőerősitő együttes zaja a kimeneten mérve 30 mV, ami 0,003 ^{o}C hőmérséklet változásnak felel meg. Ezzel a rendszerrel 0,001 ^{o}C pontossággal hőmérséklet változás csak többször ismételt méréssel határozható meg.

4.3. A hőmérséklet érzékelő hőkapacitása, kiképzése és elhelyzése a mérendő térben

A kiválasztott hőmérséklet érzékelő dióda 1,5 mm átmérőjü, 3,5 mm magas, henger alaku, üveg tokozásu szilicium dióda /4,3. ábra/. Számitott hőkapacitása 0,05 joule/^{o}C, ami az 1 cm^3 térfogatu minta hőkapacitásának 1,3%-a, tehát elhanyagolható.

A diódát fényvisszaverő aluminium fóliával vettük körül, a fólia és a dióda közti részt elektromosan szigetelő lakkal töltöttük ki. Az aluminium fólia szerepe az, hogy villanáskor megakadályozza



4,3. ábra

a fénynek a diódára való közvetlen esését és ezzel a diódának az oldatnál nagyobb melegedését.

A hőmérséklet érzékelő elhelyezése különös fontossággal bir, ha figyelembe vesszük a minta igen csekély, mintegy 1 cm³-es térfogatát. Ennek keverését nem tudtuk megvalósitani, ezért fontos, hogy a küvettán belül oda helyezzük a hőmérséklet érzékelőt, ahol a helyi hőmérséklet változás megegyezik az egész oldat által elnyelt energiából számitható átlagos hőmérséklet változással.

Jelölje i/t;x/ a t időpillanatban, a minta villanólámpa felőli homlokfelületétől x távolságban a fényteljesitményt, T/t/ a d rétegvastagságu minta transzmisszióját, c a fajhőjét, m a tömegét. A villantás során a minta átlagos hőmérséklet változása:

$$\Delta\tau_{\text{átl.}} = \frac{1}{c \cdot m} \cdot \int_0^{\infty} i/t;0/\left[1 - T/t/\right]dt \quad . \qquad /4.2/$$

Az x helyen lévő Δx vastagságu réteg helyi hőmér-

séklet változás:

$$\Delta\tau/x/ = \frac{1}{c \cdot m \cdot \frac{\Delta x}{d}} \cdot \int_0^\infty \left[i/t;x/ - i/t;x+\Delta x/ \right] dt \quad . \quad /4.3/$$

Felcserélve az integrálás és a $\Delta x \to 0$ határátmenet képzés sorrendjét, /4.3/ a következő alaku lesz:

$$\Delta\tau/x/ = - \frac{d}{c \cdot m} \cdot \int_0^\infty \frac{\partial i/t;x/}{\partial x} dt \quad . \quad /4.4/$$

/4.2/ és /4.4/ jobb oldalait egyenlővé téve, x-re a következő egyenletet kapjuk:

$$\int_0^\infty i/t;0/\left[1 - T/t/ \right] dt = - d \cdot \int_0^\infty \frac{\partial i/t;x/}{\partial x} dt \quad . \quad /4.5/$$

Az $i/t;x/$ függvény felirható szorzat alakban:

$$i/t;x/ = i_1/t/ \cdot \exp\left[\frac{x}{d} \cdot \ln T/t/ \right] \quad .$$

Ha $i/t;x/$ ezen alakját /4.5/-be helyettesitjük, a következőt kapjuk:

$$\int_0^\infty i_1/t/\left[1 - T/t/ \right] dt = - \int_0^\infty i_1/t/ \cdot \exp\left[\frac{x}{d} \cdot \ln T/t/ \right] \cdot$$

$$\cdot \ln T/t/ \, dt \quad . \quad /4.6/$$

A transzmisszió időtől való függése igen bonyolult. A /4.6/-ban kijelölt müveletek elvégzése és x értékének pontos meghatározása a változó transzmisszió miatt nehéz lenne. A számitás egyszerüsitésére helyettesitsük a változó transzmissziót egy átlagos, a folyamatra jellemző állandó értékkel, T_a-val. Ezt felhasználva /4.6/ a következő módon egyszerüsödik:

$$\frac{x}{d} = \frac{1}{\ln T_a} \cdot \ln \frac{T_a - 1}{\ln T_a} \quad , \qquad /4.7/$$

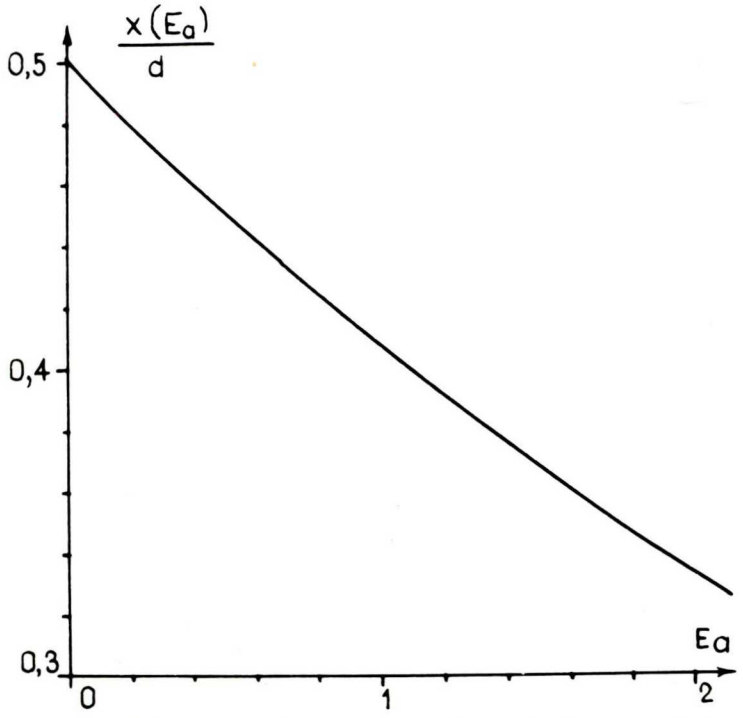
vagy a transzmisszió helyett az $E_a = -\lg T_a$ extinkciót használva:

$$\frac{x}{d} = \frac{1}{E_a \cdot \ln 10} \cdot \ln \frac{E_a \cdot \ln 10}{1 - \exp[-E_a \cdot \ln 10]} \quad . \qquad /4.8/$$

Ez a függvény $E_a > 0$ értékekre monoton csökken. Ha $E_a \longrightarrow 0$, akkor $x/d \longrightarrow 0{,}5$, ha $E_a \longrightarrow \infty$, akkor $x/d \longrightarrow 0$.

A /4.8/ függvény képe a gyakran előforduló extinkció értékekre a 4,4. ábrán látható.

Az ábráról leolvasható, hogy a folyamatra jellemző átlagos extinkció értéknél az oldat rétegvastagságának /d/ hányad részében kell elhelyzni a hőmérséklet érzékelőt, hogy az az oldat átlagos hőmérséklet változásával egyező helyi hőmérséklet változást mérjen.



4,4. ábra

4.4. A mérés menete

A mérés célja a küvettában levő oldott anyag által elnyelt energia /E_{ab}/ meghatározása. Ezt két lépésben végezhetjük el.

Először az oldószert öntjük a küvettába, és rávillantva, minden egyes villantás után megmérjük az oldószer hőmérséklet változását. Az adatokból kiszámitható az oldószer átlagos hőmérséklet változása /$\Delta\tau_1$/ és a méréssorozat korrigált empirikus szórása /s_1/.

A második lépésben az oldószer helyére az olda-

tot öntjük, és az oldószernél tárgyaltak szerint ennél is meghatározzuk az oldat átlagos hőmérséklet változását /$\Delta\tau_2$/ és a korrigált empirikus szórást /s_2/.

Ha az oldószer és az oldat esetén is n mérést végzünk, akkor az oldott anyag által abszorbeált energiára az /1 - p/·100%-os konfidencia - intervallum:

$$E_1 = c\cdot m\left[\Delta\tau_2 - \Delta\tau_1 - t_p\cdot\left(\frac{s_1^2 + s_2^2}{n}\right)^{0,5}\right] < E_{ab} <$$

$$< c\cdot m\left[\Delta\tau_2 - \Delta\tau_1 + t_p\cdot\left(\frac{s_1^2 + s_2^2}{n}\right)^{0,5}\right] = E_2 \quad \cdot \quad /4.9/$$

Itt t_p a Student-eloszlás táblázatából a /2n - 2/ szabadsági fokhoz és a p-hez tartozó érték.

Ha figyelembe vesszük az /1.13/-at, és föltételezzük, hogy az abban szereplő T_o, T_2, N_o, h és f pontosan ismert, akkor z-re /1 - p/·100%-os szinten a következő konfidencia - intervallumot kapjuk:

$$z_1 = \frac{\ln T_o}{\ln \frac{T_o}{T_2}} \cdot \frac{1}{N_o\cdot h\cdot f} \cdot E_1 < z <$$

$$< \frac{\ln T_o}{\ln \frac{T_o}{T_2}} \cdot \frac{1}{N_o\cdot h\cdot f} \cdot E_2 = z_2 \quad . \qquad /4.10/$$

Az itt szereplő E_1 és E_2 /4.9/ alapján számítható.

5. TIONIN FESTÉK OLDATÁN VÉGZETT MÉRÉSEK ÉS A KIÉRTÉKELÉS

5.1. Az oldatok összetétele, a mérési paraméterek; a transzmisszió változást bemutató oszcilloszkóp felvételek

A mérések során két oldatot vizsgáltunk.

Az I. jelü oldat összetétele:

$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M tionin,

$1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M Fe^{++},

$2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M Fe^{+++}.

A II. jelü oldat összetétele:

$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M tionin,

$1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M Fe^{++},

$1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M Fe^{+++}.

A mérések során az oldószeren áthaladt mérőfény intenzitásának megfelelő fotofeszültség értéket $u_0 = 800$ mV-ra, az oszcilloszkóp függőleges bemenetének /Y/ érzékenységét 100 mV/cm-re állitottuk be. Az u_0 értéket célszerü volt a lehető legnagyobbra választani, hogy a transzmisszió relativ hibája

$$\frac{\Delta T}{T} = \left|\frac{\Delta u}{u}\right| + \left|\frac{\Delta u_0}{u_0}\right|$$

kicsi legyen.

A spektrográf hullámhossz dobját a 600 nm-nek megfelelő értékre állitottuk be, mert ezen a hullámhosszon volt minimális az oldat transzmissziója. A minta rétegvastagsága d=1 cm volt.

A III. táblázatban közöltek szerint mutatjuk be az 5,1. ábrától az 5,8. ábráig az oldatok transzmisszió változását ábrázoló oszcilloszkóp felvételeket.

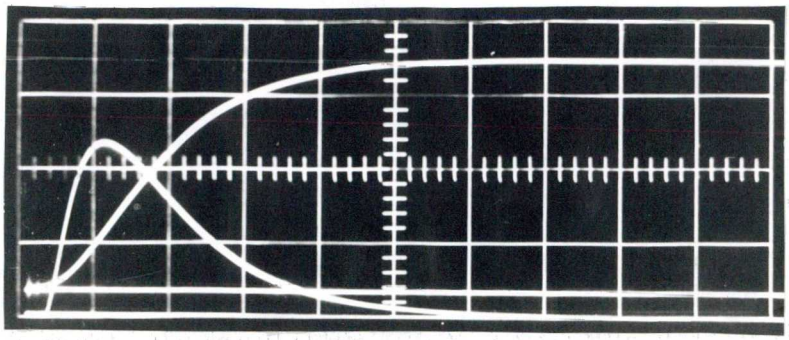
III. táblázat

Ábraszám	Minta jele	Minta hőmérséklete /°C/	Vizszintes eltérités/ms/cm
5,1.	I.	27	0,2
5,2.	I.	27	200
5,3.	I.	37	0,2
5,4.	I.	37	200
5,5.	II.	27	0,2
5,6.	II.	27	200
5,7.	II.	37	0,2
5,8.	II.	37	20

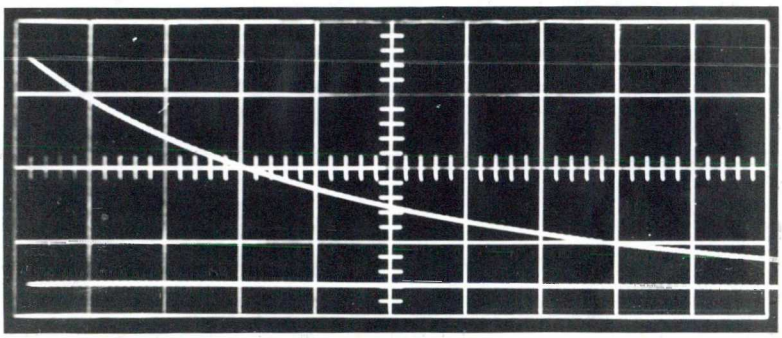
Az 5,1., 5,3., 5,5. és 5,7. ábra mindegyikén három görbét láthatunk.

a./ Az alapvonalhoz közel lévő egyenest, amelynek helyzetéből az oldat megvilágitás nélküli transzmisszióját /T_o/ számithatjuk.

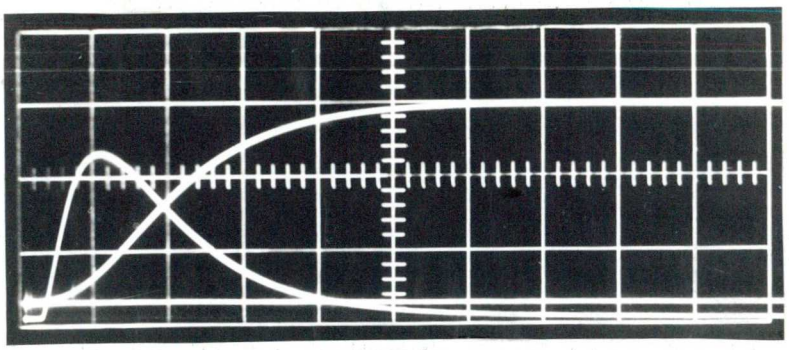
b./ A 3,5. ábrán bemutatotthoz hasonló görbét. Ez a villanólámpa intenzitását ábrázolja 600 nm-en.



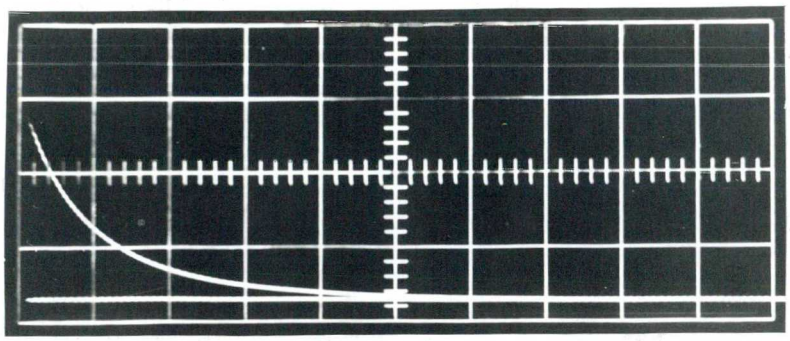
5,1. ábra



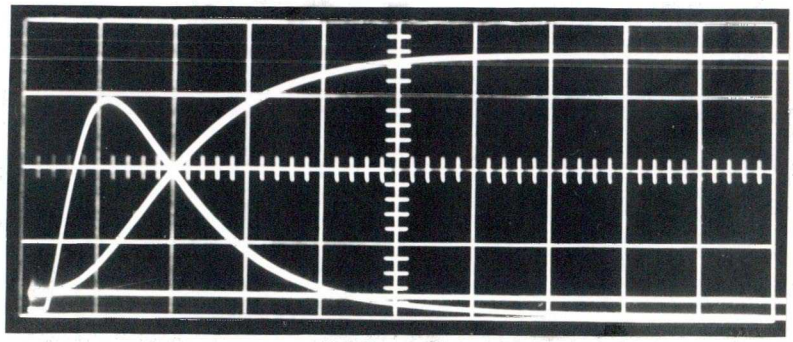
5,2. ábra



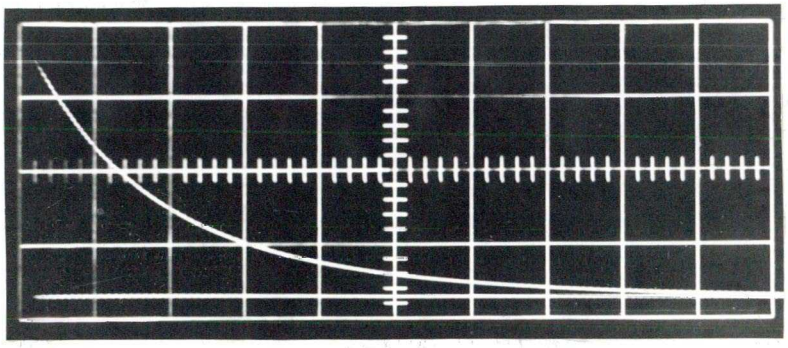
5,3. ábra



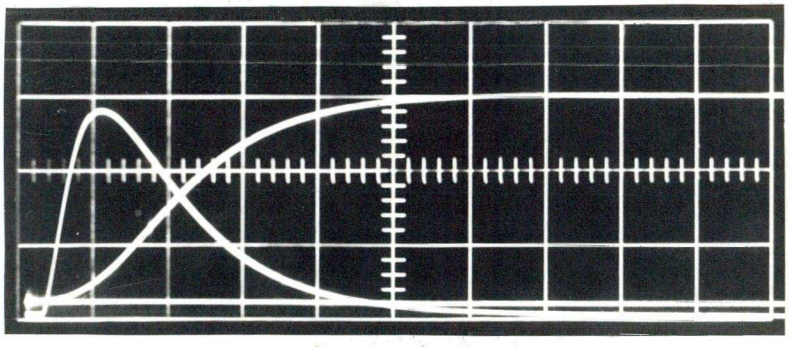
5,4. ábra



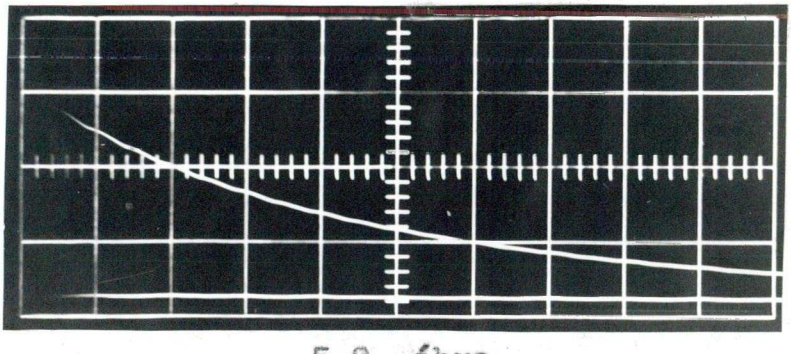
5,5. ábra



5,6. ábra



5,7. ábra



5,8. ábra

c./ A harmadik görbe az oldat transzmisszió változásával arányos fotofeszültség változást mutatja /elszintelenedés/.

Az 5,2., 5,4., 5,6. és 5,8. ábra mindegyikén két görbe van.

a./ Az alapvonalhoz közel fekvő egyenes, amelynek helyzetéből az oldat megvilágitás nélküli transzmisszióját /T_0/ számithatjuk.

b./ A másik görbe az oldat transzmisszió változásával arányos fotofeszültség változást mutatja /visszaszinesedés/.

5.2. Kiértékelés

A IV. táblázatban az 5,1., 5,3., 5,5. és 5,7. ábrákról leolvasott adatokból számitott, az oldat elszintelenedésére jellemző transzmisszió értékeket tüntettük föl. Az V. táblázatban az 5,2., 5,4., 5,6. és 5,8. ábrákról leolvasott adatokból számitott, az oldat visszaszinesedésére jellemző transzmisszió értékeket adtuk meg. A VI. táblázatban összefoglaltuk az eredményeket.

Szükséges, hogy a VI. táblázat 3. oszlopában szereplő $z/E(\lambda)$ értékek arányosak legyenek z-vel, mert E/λ/ /a minta abszorpciós sávjában a felvillanás során a mintára eső fényenergia/ állandó.

IV. táblázat

t /μsec/	Transzmisszió: T/t/			
	5,1.ábra	5,3.ábra	5,5.ábra	5,7.ábra
0	0,0438	0,0438	0,0438	0,0438
40	0,0675	0,0488	0,0575	0,0450
80	0,0875	0,0563	0,0663	0,0563
120	0,1200	0,0700	0,0813	0,0700
160	0,1500	0,0988	0,1125	0,1000
200	0,1875	0,1250	0,1438	0,1250
240	0,2188	0,1475	0,1750	0,1500
280	0,2438	0,1750	0,2125	0,1813
320	0,2813	0,2000	0,2375	0,2100
360	0,3063	0,2250	0,2625	0,2250
400	0,3250	0,2500	0,2938	0,2500
500	0,3625	0,3000	0,3450	0,2938
600	0,3938	0,3250	0,3850	0,3250
700	0,4075	0,3438	0,4063	0,3438
800	0,4213	0,3563	0,4250	0,3625
900	0,4275	0,3625	0,4313	0,3688
1000	0,4313	0,3675	0,4375	0,3750
1200	0,4325	0,3725	0,4438	0,3750
1400	0,4350	0,3750	0,4438	0,3750
1600	0,4350	0,3750	0,4438	0,3750
1800	0,4350	0,3750	0,4438	0,3750
2000	0,4350	0,3750	0,4438	0,3750

V. táblázat

t /msec/	Transzmisszió: T/t/		
	5,2. ábra	5,4. ábra	5,6. ábra
0	0,4350	0,3750	0,4350
40	0,4313	0,3125	0,4250
80	0,4125	0,2500	0,3875
120	0,3925	0,2125	0,3438
160	0,3750	0,1810	0,3188
200	0,3688	0,1563	0,2875
240	0,3500	0,1375	0,2625
280	0,3375	0,1188	0,2438
320	0,3250	0,1050	0,2188
360	0,3125	0,0938	0,2000
400	0,3000	0,0875	0,1813
500	0,2738	0,0688	0,1500
600	0,2500	0,0625	0,1250
700	0,2313	0,0563	0,1063
800	0,2175	0,0500	0,0925
900	0,1975	0,0475	0,0813
1000	0,1825	0,0438	0,0750
1200	0,1600	0,0438	0,0600
1400	0,1375	0.0438	0,0500
1600	0,1250	0,0438	0,0475
1800	0,1075	0,0438	0,0438
2000	0,1000	0,0438	0,0438

V. táblázat

t /msec/	Transzmisszió: T/t/ 5,8. ábra
0	0,3750
4	0,3700
8	0,3625
12	0,3375
16	0,3188
20	0,3100
24	0,2938
28	0,2813
32	0,2750
36	0,2625
40	0,2500
50	0,2250
60	0,2063
70	0,1875
80	0,1750
90	0,1563
100	0,1500
120	0,1250
140	0,1075
160	0,0938
180	0,0813
200	0,0688

VI. táblázat

Minta jele	Minta hőmérs./°C/	$\frac{z}{E\sqrt{\lambda}}\left[\frac{1}{J}\right]$	r_1	z_1	z_2	t_1 /msec/	r_2
I.	27	295	0,98094	1,3	2,7	1928,0	0,99657
I.	37	285	0,99784	1,3	2,6	230,8	0,94525
II.	27	277	0,99756	1,3	2,6	324,6	0,92213
II.	37	283	0,99679	1,2	2,5	140,2	0,98985

A $z/E(\lambda)$ értékeket ugy határoztuk meg, hogy a IV. táblázatban szereplő numerikus értékpárokra a legkisebb négyzetek elve alapján /1.11/ alaku függvényeket illesztettünk. E görbeillesztés korrelációs együtthatói szerepelnek a 4. oszlopban r_1-gyel jelölve.

Az 5. és 6. oszlopban z_1-gyel és z_2-vel jelölve a /4.10/ alapján 95%-os szinten /$p = 0,05$/ számitott konfidencia - intervallum határok szerepelnek.

A 7. oszlopban t_1-gyel jelölve a gerjesztett állapotok átlagos élettartamait tüntettük föl. Ezeket ugy határoztuk meg, hogy az 5. táblázatban szereplő értékpárokra /1.14/ alaku függvényeket illesztettünk. Az utolsó oszlopban e görbeillesztés során kapott korrelációs együtthatók találhatók r_2-vel jelölve.

Az összes számitást WANG 600 - as asztali számitógéppel végeztük, felhasználva annak általános programkönyvtárát.

A $z/E(\lambda)$-ra kapott értékek szórási együtthatója kb. 1,5%. Mivel E/λ/ állandó, ez azt jelenti, hogy adott tionin koncentráció esetén z értéke nem függhet erősen sem a minta hőmérsékletétől, sem az oldat Fe^{+++} ion koncentrációjától.

A gerjesztett állapot átlagos élettartamára /t_1/ kapott értékekből látszik, hogy ez mind a hő-

SZEGED

mérséklettől, mind az oldatban levő Fe^{+++} ion koncentrációtól erősen függ: a hőmérséklet és az Fe^{+++} ion koncentráció növelésével t_1 csökken.

A számitás során kapott korrelációs együtthatók /r_1 és r_2/ 1-hez igen közeli értékei azt igazolják, hogy /1.11/ és /1.14/ a transzmisszió időtől való függését jól irják le.

ÖSSZEFOGLALÓ

Festék oldatok villanófény indukálta gyors transzmisszió-változásának tanulmányozása során a következő eredményeket kaptuk.

1./ Megadott feltételek mellett meghatároztuk a fotokémiai reakcióra képes, transzmissziójukat változtató festék oldatok alapállapotban levő molekulái számát leiró függvényt:

$$N_a/t/ = N_0 - \frac{1}{z \cdot h \cdot f} e^{-\frac{t}{t_1}} \int_0^t i/t/\left[1 - T/t/\right] e^{\frac{t}{t_1}} dt - /N_0 - N_{a0}/ \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} .$$

2./ Megadtuk, hogy rövid ideig tartó villanólámpás gerjesztést használva a minta transzmissziója az elszintelenedés során

$$T/t/ = T_0 \frac{\exp\left[F_0\left(1 - e^{-\frac{t}{t_0}} - \frac{t}{t_0} \cdot e^{-\frac{t}{t_0}}\right)\right]}{1 - T_0 + T_0 \cdot \exp\left[F_0\left(1 - e^{-\frac{t}{t_0}} - \frac{t}{t_0} \cdot e^{-\frac{t}{t_0}}\right)\right]}$$

függvény szerint változik.

3./ Meghatároztuk a megvilágitott oldat transzmisszióját a visszaszinesedés során leiró függvényt:

$$T/t/ = T_o \cdot \exp\left(\ln \frac{T/0/}{T_o} \cdot e^{-\frac{t}{t_1}}\right) .$$

4./ Összeállitottuk és hitelesitettük a gyors transzmisszió-változás követésére alkalmas fényérzékelőt és fotofeszültség erősitőt.

5./ Felvettük az oldatok gerjesztésére használt villanólámpa emissziós spektrumait a 400 - 950 nm-es hullámhossz tartományban a lámpa gyujtását követő 10 μsec-tól 1 msec-ig.

6./ Összeállitottuk és hitelesitettük az oldott anyag által elnyelt fényenergia méréséhez használt hőmérséklet érzékelőt és mérőerősitőt.

7./ Meghatároztuk a hőmérséklet érzékelő optimális helyét a mérendő térben:

$$\frac{x}{d} = \frac{1}{E_a \cdot \ln 10} \cdot \ln \frac{E_a \cdot \ln 10}{1 - \exp/-E_a \cdot \ln 10/} .$$

8./ Az összeállitott és hitelesitett berendezéssel tionin festék oldatain végeztünk méréseket. A kapott adatokat kiértékelve megállapitottuk, hogy:

a./ az egy molekula gerjesztéséhez szükséges fotonok száma nem függ sem az oldat hőmérsékletétől, sem Fe^{+++} ion koncentrációjától,

b./ a gerjesztett állapot átlagos élettartama csökken, ha növeljük az oldat hőmérsékletét vagy az Fe^{+++} ion koncentrációját,

c./ az /1.11/ és az /1.14/ a kisérleti eredmé-
nyekkel egyezően irják le az oldat transz-
misszió változását.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] BATUNER L. M.: Matematikai módszerek a kémiai gyakorlatban, Müszaki K., Bp. 1963.

[2] BUDÓ Á.: Kisérleti fizika II., Tankönyvkiadó, Bp. 1968.

[3] HERPY M.: Analóg integrált áramkörök, Müszaki K., Bp. 1973.

[4] MAGYARI B.: Hiradástechnikai képletgyüjtemény, Müszaki K., Bp. 1971.

[5] MÁTRAI T.: Gyakorlati spektroszkópia, Müszaki K., Bp. 1963.

[6] MEIER H.: Die Photochemie der Organischen Farbstoffe, Springer, Berlin 1963.

[7] RHODES W.: The Nature of Molecular Excited States Produced by Weak Light Sources, Chem. Phys. Letters 2 /1971/ 179.

[8] STIEFEL E.: Bevezetés a numerikus matematikába, Müszaki K., Bp. 1973.

[9] VINCZE I.: Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal, Müszaki K., Bp. 1975.

[10] MAREK N., SZEKERES L.: Berendezés folyamatváltozások spektrofotometriás vizsgálatára, Magyar Szabadalom No 165394. 1972.

[11] MAREK N.: Tionin-vas rendszer fotoindukált kémiai változásainak energia folyamatai, kandidátusi értekezés, 1975.

[12] BAGÁNY M.: Elektronsugár letapogatásu gyorsspektrofotométer, diplomamunka, 1972.

[13] BAGÁNY M.: Elektronsugár letapogatásu gyors-spektrofotométer néhány optikai és elektromos paraméterének vizsgálata, SzAB pályamunka, 1974.

[14] BAGÁNY M.: Analóg függvénygenerátor méretezése, GAMF Közleményei, Kecskemét, 1974.

[15] BAGÁNY M.: Elektronsugár letapogatásu gyors-spektrofotométer optikai és elektronikus paramétereinek vizsgálata, SzAB pályamunka, 1976.

SZEGED

Ezuton köszönöm DR. KETSKEMÉTY ISTVÁN professzor urnak, a JATE Kisérleti Fizika Intézete igazgatójának, hogy értékes tanácsaival és irányitásával támogatta munkámat, továbbá DR. KRÁMLI ANDRÁS professzor urnak, a SzOTE Orvosi Vegytani Intézete igazgatójának, hogy biztositotta számomra a mérések elvégzését.

Köszönöm DR. MAREK NÁNDOR adjunktus urnak, hogy segitségemre volt disszertációm elkészitésében.