

VIZSGÁLATOK AZ ENERGIÁVÁNDORLÁS KÖRÉBŐL

Doktori disszertáció

Sárkány Béla
tanársegéd

Szeged
1962.



Diss. B 483



Tartalomjegyzék

Bevezetés	1 oldal
I. 1. Az energiavándorlás Förster-féle elmélete	4 - " -
2. A koncentrációs depolarizáció Förster-féle elmélete.....	16 - " -
3. A kritikus molekulatávolság meghatározása a polarizációs fok méréséből.....	24 - " -
4. A koncentrációs depolarizáció kísérleti meghatározásáról.....	27 - " -
II. 5. A polarizációs fok mérésére szolgáló vizsgálatok.....	31 - " -
6. Spektrális vizsgálatok.....	37 - " -
7. A mérési eredmények diszkussziója.....	47 - " -
Összefoglalás.....	51 - " -
Irodalom.....	54 - " -

VIZSGÁLATOK AZ ENERGIÁVÁNDORLÁS KÖRÉBŐL

B e v e z e t é s

Az energiavándorlás jelenségét, főleg Vavilov /1/ uttörő munkája nyomán, mind több kutató – fizikus, fizikokémikus és biokémikus is – az utóbbi időkben egyre növekvő érdeklődésben részesíti. Az energiavándorlás alapvető fontosságúvá vált mind az oldott, mind a szilárd állapotban lévő anyagok fénykocsa jelenségeinek megértésénél; s egyre nagyobb jelentősége van a biológiában is. Az energiavándorlás lényege abban áll, hogy valamely, egy vagy több komponenst tartalmazó rendszer egyik gerjesztetlen molekulája energiát vesz fel a sugárzásból, gerjesztett állapotba kerül, majd ezt a gerjesztési energiát átadja egy másik, eredetileg gerjesztetlen molekulának.

Az energiavándorlást rendezetlen molekulájú anyagoknál háromféle mechanizmus alapján lehet értelmezni. A gerjesztett molekulák által emittált fénykvantumokat egy hasonló típusú, de gerjesztetlen molekula elnyeli, reabszorpció következik be, és ez a folyamat esetleg többszörösen is megismétlődik. A reabszorpció valószínűségét a Beer-Lambert törvény és a rendszer geometriája szabja meg. Ezt a mechanizmust oldatokban viszonylag ritkán tételezik fel, bár fontossága éppen az intézetünkben végzett szekundérfluoreszcenciára vonatkozó vizsgálatokból bizonyos rendszereknél kétségtelenül bebizonyosodott /2/, /3/.

A gerjesztett molekulák gerjesztési energiáit átvehetik a gerjesztetlen molekulák ütközés által is. Ilyen esetekben a molekulák energianívói erősen perturbálódnak és ilyen módon az emissziós és abszorpciós szinkép is jelentősen megváltozhatik. Ezt a mechanizmust gyakran felhasználják nagyenergiájú sugárzással organikus folyékony oldatokban keltett fluoreszcencia esetén /4/, a gyakorlati szempontból is igen fontos folyadékszcintillátorokkal kapcsolatban. Végül, a gerjesztett molekula gerjesztési energiáját a több molekulaátmérőnyi távolságra lévő gerjesztetlen molekulának átadhatja rezonanciás energiavándorlás útján is. A rezonanciás energiavándorlás kvantitatív elméletét Förster adta meg /5/. Ezzel az elmélettel az értekezés más helyén részletesen foglalkozunk.

Az energiavándorlás alapján értelmezhető jelenségek többfélék lehetnek. Egyik ilyen jelenség a szenzibilizált emisszió; ez abban az esetben lép fel, ha olyan oldószert alkalmaznak, amely rövidebb hullámhosszúságú fényt nyel el, mint az oldott anyag. Ha az ilyen komponensekből álló oldatot az oldószer által elnyelhető hullámhosszúságú fényvel gerjesztik, az emisszió az oldott anyagra lesz jellemző és az oldószer emissziója csaknem teljesen elmarad. Hasonlóan energiavándorlási jelenség a koncentrációs depolarizáció is. Ismeretes, hogy organikus molekulák hig oldatainak fluoreszcenciája vizkózos közegben parciálisan poláros, mivel a molekulák (ill. az azokhoz rendelhető lineáris oszcillátorok) nem lehetnek teljesen rendezettek. A koncentráció növelésével a polarizációs fok

csökken, mivel a különböző orientációjú molekulák között a gerjesztési energia kicserélődhetik. Erről a kérdésről az értekezés más helyén részletesebben lesz szó. További energiavándorlási jelenség a koncentrációs kioltás, amelynél az organikus molekulák oldatainak a fluoreszcencia-quantumhatásfoka csökken a koncentráció növelésével. Ilyen típusu jelenség az idegen kioltás is, amely lényegileg hasonló a koncentrációs kioltáshoz abban, hogy a végső energiafelvevő molekulának ennél sem szabad fluoreszkálnak lennie, s hogy az elektrongerjesztési energia végső soron ennél is az oldószer termikus energiájává alakul át.

Ebben az értekezésben a kvantummechanikai rezonancia mechanizmusa alapján lejátszódó energiaátadási folyamat bizonyos kérdéseit kívánjuk megvizsgálni. Förster /5/ utal arra, hogy a tulajdonképpen fizikai szempontból érdekes viszkózus oldatokra nézve hiányoznak azok a kísérleti adatok (abszorpciós és emissziós szinképek, stb.), amelyek ismeretében az általa kidolgozott elmélet alapján nyert egyik összefüggés, nevezetesen az energiaátadásra jellemző R_0 molekula-távolságot megadó formula, gyakorlatilag is felhasználható lenne. Ezért egyik célkitűzésünk az, hogy az erre vonatkozó vizsgálatokat viszkózus oldatoknál elvégezzük. Bojarski és Kawski /6/ a koncentrációs depolarizáció jelensége alapján a Förster-féle elmélettől eltérő módszert dolgoztak ki az említett R_0 meghatározására. Hiányzik azonban a kétféle számítás útján nyert R_0 értékek közvetlen kísérleti vizsgálatok alapján

való összehasonlítása. Ezért másik célkitűzésünk az, hogy ezt az összehasonlítást elvégezzük.

I.

1. Az energiavándorlás Förster-féle elmélete

A fluoreszcenciára képes molekulák között kvantummechanikai rezonanciás kölcsönhatás léphet fel, amelyet szemléletesen úgy lehet elképzelni, hogy a kérdéses molekulákat oszcillátorokkal helyettesítjük, és a gerjesztési energiaátadási folyamatot ezeknek az oszcillátoroknak a rezonanciájaként fogjuk fel. Ilyen módon elgondolható az, hogy egy gerjesztett molekula olyan állapotba kerülhet, amelyből fénykibocsátás helyett úgy megy át az alapállapotába, hogy az elektrongerjesztési energiáját sugárzás nélkül egy másik, gerjesztetlen molekulának adja át. Annak a valószínűségét, hogy ez az átmenet következzen be a primér molekula fényemissziója helyett, a két folyamat gyakoriságának viszonya határozza meg. Az átmenet valószínűségének nagyságát az szabja meg, hogy az oszcillátoroknak a kölcsönös csatolása nagyobb-e, vagy az oszcillátoroknak a sugárzási térrel való csatolása.

Ezt a molekulák közti energiaátmenetet Förster a klasszikus oszcillátormodell alapján kvantitativ a következőképpen elemzi /5/. Legyen a gerjesztett molekula A, a gerjesztetlen B. Jelöljük az A-ból kiinduló elektromágneses hullámban az elektromos térerősség x irányu komponensének amplitudóját a B helyen E_x^0 -al. Ekkor az eredetileg gerjesztetlen B moleku-

la azon nyugvó oszcillátor_a, amelynek ν_0 sajátfrekvenciája közelítőleg megegyezik az A-ból kiinduló hullám ν frekvenciájával, rezonancia útján, a következő energiát veszi fel t idő elteltével

$$E_B = \frac{e^2 E_x^0}{8m} t^2, \quad (1)$$

ahol m az elektron tömege, e a töltése. Ennek bizonyítása a következő. A B molekula világító elektronjának a mozgásegyenlete:

$$m\ddot{x} - kx = -eE_x^0 \cos \omega t. \quad (2)$$

Ennek a differenciálegyenletnek a megoldása két, ω és ω_0 körfrekvenciájú harmonikus rezgés szuperpozíciójaként adható meg a következő kezdeti feltételekkel: $t=0$ mellett $x=\dot{x}=0$. Ebben az esetben a megoldás

$$x = a(\cos \omega t - \cos \omega_0 t) = -2a \sin \frac{\omega - \omega_0}{2} t \sin \frac{\omega + \omega_0}{2} t, \quad (3)$$

ahol a az A gerjesztett oszcillátor rezgésamplitudóját jelenti. Ha ezt a megoldást visszahelyettesítjük a (2)-be, megkapjuk az a értékét:

$$a = \frac{e E_x^0}{m(\omega^2 - \omega_0^2)}. \quad (4)$$

Az a csak akkor lesz nagy, ha $\omega \approx \omega_0$ -al, azaz rezonanciaesetben. A (3) egyenlet egy $\frac{\omega + \omega_0}{2} \approx \omega_0$ körfrekvenciájú és lassan változó amplitudójú rezgést ad. A (4)-et (3)-ba helyettesítve hatványsorbafejtéssel a következő kifejezést kapjuk:

$$x \approx -\frac{e E_x^0}{2m\omega_0} t \sin \omega_0 t. \quad (5)$$

Ezt az x értéket behelyettesítve az $E = \frac{k}{2} x^2$ helyzeti energia

1) A következőkben a \approx jel közelítő egyenlőséget fejez ki.

kifejezésébe, valóban az (1)-et nyerjük.

Ha az A és B molekulák közti R távolság a molekulaátmérőkhöz képest nagy, de a fényhullámhosszhoz képest kicsiny, akkor

$$E_x^0 = \frac{\kappa}{n^2} \frac{e a}{R^3}, \quad (6)$$

ahol n a közeg törésmutatója, ($n = \sqrt{\epsilon}$; ϵ a közeg dielektromos állandója) κ egy 1 nagyságrendű dimenzió nélküli szám; ennek pontosabb értéke a két oszcillátornak egymással, és a két oszcillátornak a súlypontjaikat összekötő egyenessel bezárt szögétől függ. (6)-ot (1)-be beírva:

$$E_B = \frac{\kappa^2 e^4 a^2}{8 n^2 m R^6} t. \quad (7)$$

Vezessük be az a amplitudó helyett az A oszcillátor energiáját

$$E_A = \frac{k}{2} a^2 = \frac{m}{2} \omega^2 a^2 \quad (7a)$$

alapján, akkor a (7) ilyen alakú lesz:

$$E_B = \frac{\kappa^2 e^4}{4 n^4 m^2 \omega^2 R^6} E_A t^2. \quad (8)$$

Eszerint a két oszcillátor energiája exakt rezonancia esetén

$$t = \frac{2 n^2 m \omega}{\kappa e^2} R^3 \quad (9)$$

idő múlva válik egyenlővé.

A valóságban semmiesetre sem áll fenn exakt rezonancia, s az egyes molekulák abszorpciós és emissziós tartományait sem írhatjuk le egyes oszcillátorokkal, hanem egy bizonyos

frekvenciatartományba eső oszcillátorok összességével. Tegyük fel, hogy az A molekula sugárzási energiája véges frekvenciatartományba eső hullámok szuperpozíciójaként, ún. "hullámkötegben" halad. A sugárzási energia mértékéül vezessük be a $\sigma(\omega)$ spektrális energiasűrűség mint eloszlási függvény fogalmát úgy, hogy $\sigma(\omega) d\omega$ jelentse az ω és $\omega + d\omega$ spektrális tartományban a térfogategységre eső sugárzási energiát. $\sigma(\omega) d\omega$ az elektromágneses terek energiasűrűségének analógiájára a

$$\sigma(\omega) d\omega = \frac{n^2}{8\pi} |\dot{\ell}^o|^2 = \frac{n^2}{8\pi} (\dot{\ell}_x^{o2} + \dot{\ell}_y^{o2} + \dot{\ell}_z^{o2}) \quad (10)$$

alakban írható fel, ahol $\dot{\ell}^o$ a térerősség vektorának amplitúdója. Képezzük az azon összes irányokba kisugárzott energia középértékét, amelyet a térbelileg nem rögzített molekula, ill. a hozzákapcsolt elektronoszcillátor a térhez képest felvesz. Az így számított energia a molekulához kötött koordinátarendszerben egy izotrop sugárzásnak felel meg ($E_x^o = E_y^o = E_z^o$), tehát

$$\sigma(\omega) d\omega = \frac{3n^2}{8\pi} E_x^{o2} \quad (11)$$

Rezonancia-esetben a t időben a B molekula által felvett energia / (11)-ből E_x^{o2} -et az (1)-be helyettesítve/:

$$dE = \frac{\pi}{3n^2} \frac{e^2 \hbar^2}{m} \sigma(\omega) d\omega \quad (12)$$

Rezonancia-közelen a (12) addig érvényes, amíg a fényhullám és az oszcillátor sajátrezgése közti fáziskülönbség nagy nem lesz. Ezt az időpontot akkor érjük el, ha a (3)-ban sze-

replő $\sin \frac{\omega - \omega_0}{2} t$ amplitudófaktor az első maximumot felveszi; ez az

$$|\omega - \omega_0| t = \pi \quad (13)$$

esetnek felel meg. A (13)-nak (12)-be való helyettesítésével, azzal a feltételezéssel, hogy a teljes energiafelvétel az adott körfrekvenciatartományon belül következik be, kívül pedig semmi energiafelvétel sem lesz, a t idő alatt felvett összes energia:

$$E = \frac{\pi}{3n^2} \frac{e^2 t^2}{m} \sigma(\omega) \frac{2\pi}{t} = \frac{2\pi^2}{3n^2} \frac{e^2}{m} \sigma(\omega) t. \quad (14)$$

A (14) szerint a B molekula oszcillátorának az időegységre eső energianövekedése

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\pi^2}{3n^2} \frac{e^2}{m} \sigma(\omega). \quad (15)$$

Egy rezgő oszcillátor azonban energiát ki is sugároz, és az elektrodinamika törvényei szerinti számításból adódik, hogy az időegység alatt kisugárzott energia arányos a mindenkori energiamennyiséggel a következő megfontolás alapján. Ha az adott időpontban az oszcillátor rezgésamplitudója $x=a$, akkor az oszcillátor egy ea amplitudóju változó elektromos momentummal bír. Ez a momentum változó elektromos teret kelt, amelynek R távolságban a maximális térerőssége

$$\left| \mathcal{E}^0 \right| \approx \frac{ea}{n^2 R^3}. \quad (16)$$

A tér maximális energiasűrűsége

$$\frac{n^2}{8\pi} \left| \mathcal{E}^0 \right|^2 \approx \frac{e^2 a^2}{8\pi n^2 R^6}. \quad (17)$$

A tér $\frac{1}{\omega}$ nagyságrendü idő múlva leépül, s az energia jelentős

része az oszcillátorba jut vissza. Mivel az energia $\frac{c}{n}$ sebességgel (c a fény terjedési sebessége vákuumban) halad, a rendelkezésre álló idő alatt csak $\frac{c}{n\omega}$ utat tehet meg visszafelé az oszcillátor irányában, úgyhogy az ezen sugaru gömbön kívüli σE energia már nem térhet vissza, hanem kisugárzás útján elvész. A fent megjelölt tartományra integrálva, a (17) szerint

$$\delta E \approx 4\pi \int_{\frac{c}{n\omega}}^{\infty} \frac{n^2}{8\pi} \left| \overset{\sim}{\rho} \right|^2 R^2 dR = \frac{e^2 a^2}{2n^2} \int_{\frac{c}{n\omega}}^{\infty} \frac{dR}{R^4} = -\frac{n\omega^3 e^2 a^2}{6c^3}. \quad (18)$$

Bevezetve az oszcillátor energiáját (7a)-ból, mint az $\frac{1}{\omega}$ idő alatt bekövetkező energiavesztést kapjuk, hogy

$$\delta E = -\frac{n}{3} \frac{\omega e^2}{mc^3} E. \quad (19)$$

A (19) alapján az időegységre eső energiavesztés (figyelembevéve azt, hogy az exakt számítással nyert kifejezés jobboldalán egy 2 faktor is szerepel)

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2n}{3} \frac{\omega^2 e^2}{mc^3} E. \quad (20)$$

A (20) az elektronoszcillátor un. sugárzási csillapodási hatását írja le.

Az aromás és nem telített kötési molekuláknál az abszorpció és az emisszió több elektron kapcsolt rezgéséből adódik. Egy ilyen molekulának minden abszorpciós sávja egyetlen olyan egydimenziós oszcillátorra vezethető vissza, amelynek töltése és tömege az e -és m -től különböző. Ezt a különbözőséget a kvantummechanikai megfontolásokhoz hason-

lőan úgy fejezzük ki, hogy az egyetlen oszcillátorra érvényes (15) és (20) egyenletben az $\frac{e^2}{m}$ hányadost egy f számmal, az un. oszcillátorerősség-gel megszorozzuk. Az elektron sajátrezgéseinek megfelelő oszcillátorerősségeket csak a kérdéses molekula elektronszerkezete részletes vizsgálatával ismerhetjük meg. Az említett módosítással

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\pi^2}{3n^2} f_a \frac{e^2}{m} \sigma(\omega), \quad (21)$$

$$- \frac{dE}{dt} = \frac{2n}{3} f_e \frac{\omega^2 e^2}{m c^3} E. \quad (22)$$

Első közelítésben $f_a \approx f_e$; pontosabb elméleti meggondolásoknál azonban f_a -t és f_e -t különbözőknek kell tekinteni.

Az eddig kapott egyenleteinket arra az esetre vezetjük le, amelyben a molekula jelentős spektrális szélességű abszorpciós sávjához egyetlen elektronoszcillátort rendelünk. A molekulák említett széles spektrumai viszont úgy jönnek létre, hogy az elektronrendszerrel együtt az atommagok is felvesznek energiát. Klasszikus fizikai értelemben ezt úgy vehetjük számításra tekintetbe, hogy egy vagy több olyan magoszcillátort veszünk fel, amelyek az elektronoszcillátorral kapcsolva vannak. A magrezgések sokkal lassabbak lévén, azok az elektronrezgéseket modulálják; ez kísérletileg abban mutatkozik, hogy az eredetileg éles frekvenciájú vonal egy sávra szélesedik ki. A magoszcillációk hatását, minden pontosabb vizsgálat nélkül, úgy lehet visszaadni, hogy minden abszorpciós sávhoz az oszcillátorok olyan sokaságát

rendeljük, amelyben a sajátfrekvenciák az adott spektrumtartományt kitöltik. Tekintettel a Stokes-féle eltolódási törvényre, az emissziós sávok esetén más sajátfrekvenciájú oszcillátorsokaságot veszünk fel, ahol az összes oszcillátorok egymással energiakicserélődési kapcsolatban vannak. A modell ezen általánosítása annak felel meg, hogy az eredetileg egy frekvenciához rendelt f_a és f_e helyett egy-egy $f_a(\omega)$ és $f_e(\omega)$ spektrális oszcillátorerősségfüggvényt veszünk fel. Az így felvett függvényeknek az adott frekvenciatartományra vonatkozó integráljai megadják magukat az f_a -, illetve f_e -ket:

$$\int_0^{\infty} f_a(\omega) d\omega = f_a \quad \text{és} \quad \int_0^{\infty} f_e(\omega) d\omega = f_e. \quad (23)$$

Ezeket a függvényeket beírva (21) és (22)-be, továbbá figyelembevéve, hogy $\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{d\omega} \cdot \frac{d\omega}{dt}$, kapjuk, hogy

$$\frac{dE(\omega)}{dt} = \frac{2\pi^2 e^2}{3mn^2} f_a(\omega) \sigma(\omega), \quad (24)$$

$$-\frac{dE(\omega)}{dt} = \frac{2n}{3} \frac{e^2}{mc^3} f_e(\omega) \omega^2 E. \quad (25)$$

A (24) és (25) egyenletekben $\frac{dE(\omega)}{dt} d\omega$ az időegység alatt a sugárzás ω és $\omega + d\omega$ spektrumtartományba eső felvett, ill. leadott energiamennyiséget, míg E az oszcillátor mindenkor teljes energiáját jelenti. Ha az ω körfrekvencia helyett a ν frekvenciát vezetjük be, akkor

$$\frac{dE(\nu)}{dt} = \frac{2\pi^2 e^2}{3mn^2} f_a(\nu) \sigma(\nu), \quad (24')$$

$$-\frac{dE(\nu)}{dt} = \frac{8\pi^2 n}{3} \frac{e^2}{mc^3} f_e(\nu) \nu^2 E. \quad (25')$$

Ha a molekulák tetszésszerűen frekvenciájú fényt nyelnek el vagy bocsátanak ki, akkor a teljes energiaváltozás a (24') és (25')-egyenletnek a teljes frekvenciatartományra kiterjesztett integrálásából adódik. Figyelembe kell venni, hogy legalábbis közelítőleg fennáll:

$$\int_0^{\infty} f_a(\nu) d\nu \approx \int_0^{\infty} f_e(\nu) d\nu, \quad (26)$$

minthogy ezeket az oszcillátorerősséggfüggvényeket a közelítőleg egyenlőnek tekinthető f_a és f_e mennyiségekkel definiáltuk.

A (21) és (22)-ben, ill. a (24) és (25)-ben bevezetett f , ill. $f(\omega)$ mennyiségeket alkalmazzuk esetünkben. Jelöljük az A energiaemittáló molekula oszcillátorerősséggfüggvényét $f_e^A(\omega)$ -val, a B energiaabszorbeáló molekula oszcillátorerősséggfüggvényét $f_a^B(\omega)$ -val, s vonatkozzék $f_a^B(\omega)d\omega$ a B molekula abszorpciós oszcillátorainak arra a csoportjára, amelyben a körfrekvencia a $d\omega$ intervallumba esik. Ezen oszcillátorok az A molekulának csak olyan emissziós oszcillátoraitól vesznek fel energiát, amelyek körfrekvenciái a felvevő oszcillátorok rezonanciatartományán belül vannak. A (13) szerint ez a körfrekvenciaszélesség adott t időben: $d\omega = \frac{2\pi}{t}$, úgyhogy ebben az időben a megfelelő emittáló oszcillátorok száma $\frac{2\pi}{t} f_e^A(\omega)$. Mindezeket figyelembe véve, a (8) ilyen alakú lesz:

$$E_B = \frac{\pi \chi^2 e^4}{2n^4 m^2 R^6} E_A \int_0^\infty f_e^A(\omega) f_a^B(\omega) \frac{d\omega}{\omega^2} \quad (27)$$

vagy differenciális alakban

$$-\frac{dE_A}{dt} = \frac{dE_B}{dt} = \frac{\pi \chi^2 e^4}{2n^4 m^2 R^6} E_A \int_0^\infty f_e^A(\omega) f_a^B(\omega) \frac{d\omega}{\omega^2} \quad (28)$$

Az itt fellépő integrált arra az egész spektrumtartományra terjesztjük ki, amelyben a két oszcillátorerősségfüggvény egymást átfedi. Ez a látható tartományban az A molekula emissziós spektrumának a B molekula abszorpciós spektrumával való átfedési tartománya.

A (28)-at a klasszikus oszcillátormodeli figyelembevételével vezettük le és feltételeztük, hogy a gerjesztési energia folytonosan megy át. Valójában, a kvantumelmélet szerint, az átmenet nem folytonos; először az A, azután a B molekula lesz teljesen gerjesztett. Az A molekula gerjesztési valószínűsége folytonosan csökken, a B molekuláé folytonosan nő. Ha a kvantummechanika szerint a B molekula által időegység alatt felvett $\frac{dE_B}{dt}$ energiát $n_{AB} \hbar \omega$ -val helyettesítjük, ahol n_{AB} az A és B molekulák közti energiaátmenet gyakoriságát, azaz az időegység alatt bekövetkező átmenetek számát jelenti azzal a feltétellel, hogy minden átmenet után újra az eredeti állapot áll elő, akkor a ν -re felírva a (28)-at, azt kapjuk, hogy

$$n_{AB} = \frac{\chi^2 e^4}{16\pi^2 n^4 m^2 R^6} \int_0^\infty f_e^A(\nu) f_a^B(\nu) \frac{d\nu}{\nu^2} \quad (29)$$

Mivel kísérletileg az abszorpciós és emissziós spektru-

mokat vizsgáljuk, a (29)-et átalakítjuk úgy, hogy bevezetjük az A molekula oszcillátorerősségfüggvénye helyett az $f_Q^{(A)}(\nu)$ kvantumspektrumot a következő összefüggés (/5/, 83. lap) szerint:

$$f_Q^{(A)}(\nu) = \frac{8\pi^2 n e^2 \tau_e}{3mc^3} \nu^2 f_e^{(A)}(\nu), \quad (30)$$

ahol τ_e az emisszióra jellemző természetes (azaz minden sugárzás nélküli folyamat kizárásával fellépő) közepes csillapodási idő. Bevezetjük továbbá a B molekula $f_a^{(B)}(\nu)$ függvénye helyett az $\epsilon^{(B)}(\nu)$ moláris dekadikus extinkció koefficienset a következő összefüggésnek (/5/, 81. lap) megfelelően:

$$\epsilon^{(B)}(\nu) = \frac{\pi N' e^2}{3 \log 10 mc} f_a^{(B)}(\nu), \quad (31)$$

ahol $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$, a molekulák száma 1 millimolban.

A (30) és (31) összefüggést beírva (29)-be:

$$n_{AB} = \frac{9 \log 10}{128 \pi^5} \frac{\kappa^2 c^4}{n^4 N' \tau_e R^6} \int_0^\infty f_Q^{(A)}(\nu) \epsilon^{(B)}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}. \quad (32)$$

Bár a molekulák az elektrongerjesztési energiát kvantumszerűen veszik fel, ill. adják le, tehát a molekulák az egyik stacionárius elektronállapotból a másikba ugrásszerűen mennek át, sok sugárzási problémának az előzőkben vázolt tárgyalásmódja mégis helyes eredményre vezet. A későbbiekben az eddig nyert eredményeket a polarizált lumineszcenciára fogjuk alkalmazni, s a polarizált lumineszcencia szükséges feltétele az, hogy a lumineszkáló molekulák mind az abszorpció, mind az emisszió szempontjából anizotrópok legyenek. Ez a feltétel elégséges is, ha a depolarizációra vezető tényező-

ket (az oldat magas hőmérsékletét, kis viszkozitását és a lumineszkáló anyag nagy koncentrációját) kiküszöböljük. Ljovsin szerint a lumineszcencia polárossági viszonyai az összes eddig ismert esetekben tárgyalhatók úgy, hogy a molekulákat az elméleti megfontolások során mind a gerjesztő fény abszorpciójánál, mind pedig az emisszió folyamatánál lineáris oszcillátorokkal helyettesítjük (/29/, 136. lap). Ezért használtuk fel az előzőkben a molekuláris oszcillátor fogalmát, mivel ez a fentiek szerint indokolt eljárás szemléletes tárgyalásmódot tesz lehetővé.

Az n_{AB} átmeneti valószínűségnek a (29) szerinti kifejezésében szereplő oszcillátorerősségfüggvényeket, amelyek az átmeneti momentumokkal állanak összefüggésben, Förster exakt kvantummechanikai alapon számította ki (/5/, 72. lap).

A χ dimenzió nélküli állandót a (32)-ben az A oszcillátor térerősségkomponenseinek a B oszcillátor helyén és annak irányában adott értékei határozzák meg. Ezért ez az állandó a két oszcillátornak egymással és az azokat összekötő egyenessel bezárt szögétől függ. Ha φ_{AB} a két oszcillátor iránya közötti szög és φ_A , ill. φ_B a két oszcillátornak a két oszcillátort összekötő egyenessel bezárt szöge, akkor

$$\chi = \cos \varphi_{AB} - 3 \cos \varphi_A \cos \varphi_B. \quad (33)$$

A molekula forgómozgása miatt minden irány olyan gyorsan változik, hogy a χ^2 momentán értékei helyett az összes orientációk statisztikai középértékét vehetjük: $\overline{\chi^2} = 2/3$.

Meg kell jegyezni, hogy a (32) felhasználásánál csak olyan R molekulatávolságokat tekinthetünk, amelyek a moleku-

lák méreteihez képest nagyok.

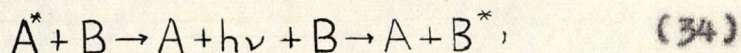
2. A koncentrációs depolarizáció Förster-féle elmélete

Az értekezés bevezetésében utaltunk arra, hogy az energiavándorlással több jelenség értelmezhető. A következőkben az egyik ilyen jelenséggel, a koncentrációs depolarizációval foglalkozunk, főleg azért, mert az erre vonatkozó eddigi kísérleti vizsgálatok különböző - később részletezendő okokból származó - hiányosságokat mutatnak.

Először Gaviola és Fringsheim /7/ figyelték meg, hogy hig, viszkózus oldatok fluoreszcenciájának polarizációs fokának növekvő koncentrációval csökken. A polarizációs foknak a koncentráció növekedésével való csökkenését azzal a feltételezéssel magyarázták, hogy az abszorpció és az emisszió folyamatai közben az elektronoszillátorirányok megváltoznak. Minthogy azonban viszkózus oldatokban a molekulák a hozzájuk tartozó oszcillátorokkal együtt gyakorlatilag nem mozdulnak (fordulnak) el, ez a változás csak úgy képzelhető el, ha feltételezzük, hogy az abszorpció és az emisszió különböző molekulák révén történik. Elegendő nagy koncentrációnál, tehát az egyes molekulák elegendő közelsége mellett, a molekulák képesek arra, hogy az abszorpció alkalmával kapott gerjesztési energiát más orientációju szomszédos molekuláknak átadják. Ezek a szomszédos molekulák veszik át a kisugároztatás feladatát.

A koncentrációs depolarizáció okául először a primér fluoreszcenciafény reabszorpcióját és a vele fellépő szekun-

dérfluoreszcenciát gyanították és a következő séma szerint irták le:



ahol A és B két különböző, de ugyanolyan fajta molekula az alapállapotban, és A^* , B^* ugyanaz a két fajta molekula gerjesztett állapotban. A folyamat lényege tehát az, hogy a gerjesztett A^* molekula $h\nu$ energiájú fotont emittál, s ezt a fotont a gerjesztetlen B molekula elnyeli. Már Gaviola és Pringsheim igazolták azonban kísérletileg ennek az elképzelésnek a helytelenségét. Ha a depolarizációt reabszorpció okozná, akkor a depolarizáció nemcsak a koncentráció függvénye lenne, hanem a rétegvastagságé is. A koncentráció és a rétegvastagság független változtatásával nyert depolarizációra vonatkozó adatok azt mutatták, hogy a depolarizáció legnagyobb részét valódi koncentrációs depolarizáció. Ezért J. Perrin /8/ szerint fel kell tételeznünk azt, hogy a gerjesztési energia egyik molekuláról a másikra közvetlenül, sugárzásmentesen is átmehet, vagyis a következő séma szerint:



Eszerint a séma szerint szabad fénykvantum nem lép fel.

A koncentrációs depolarizáció első kvantitatív elméletének felállítását J. Perrin /8/ kísérrelte meg. Kimutatta, hogy a molekulák közötti közvetlen elektrodinamikai kölcsönhatás a gerjesztési energia nagyobb távolságra való átvitelét lehetővé teszi. F. Perrin /9/ egy másik elméletet dolgozott ki kvantummechanikai alapon. Vavilov és Feofilov a kérdést újból felvetették /10/ és a p polarizációs fok koncentráció-függé-

sének értelmezésére bizonyos kvantitatív összefüggéseket vezettek le ugyancsak az energiavándorlás általános elvei szerint.

Vizsgáljuk meg a koncentrációs depolarizáció kérdését a molekulák közötti energiaátmenetre vonatkozó, az előbbiekben vázolt Förster-féle általános elmélet alapján. Közvetlenül a primér abszorpció alkalmával gerjesztett molekulák fluoreszcenciapolarizációja végtelen nagy viszkozitás mellett az un. határpolarizáció (izotrop oldatokban, lineáris oszcillátorok esetén a határpolarizáció $p_0 = 0,5$), míg a többi molekuláké, amelyek gerjesztési energiájukat energiavándorlási folyamat révén nyerték, lényegesen kisebb. Egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy az energiaátmenet egy lépése után már teljesen polarizálatlan fluoreszcencia keletkezik, és hogy a polarizációs fok a primér molekulákra, valamint a többiekre vonatkozó részből additive tevődik össze. Legyen p_0 a polarizációs fok zérus koncentráció mellett, p pedig egy tetszőszerinti koncentráció esetén, akkor $\frac{p}{p_0} \approx \frac{\eta_A}{\eta}$, ahol η_A az A primér gerjesztett molekula fluoreszcenciahatásfoka, η pedig a teljes fluoreszcenciahatásfok. Az $\frac{\eta}{\eta_A}$, azaz az előbbi kifejezés reciproka, az energiaátmenetben résztvevő molekulák körülbelüli arányát adja meg. Láttuk, hogy az elmélet szerint két ugyanazon fajtájú molekula közti átmenet gyakoriságát, amelyek R távolságra vannak egymástól, a (32) egyenlet adja meg. Az ebben az egyenletben szereplő összes mennyiségeket, kivéve a τ -t és R-t, foglaljuk egy R_0 állandóba a következőképpen:

$$R_0^6 = \frac{9\kappa^2 \log 10 c^4 \tau}{128\pi^5 n^4 N^2 \tau_e} \int_0^\infty \epsilon(\nu) f_a(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \approx \frac{9\kappa^2 (\log 10)^2 c^2 \tau}{16\pi^4 n^2 N^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon(\nu) \epsilon(2\nu_0 - \nu)}{\nu(2\nu_0 - \nu)} d\nu. \quad (36)$$

Itt felhasználtuk azt, hogy

$$\frac{f_a(\nu)}{\nu^3} = \frac{8\pi n^2 \log 10 \tau_e}{N^2 c^2} \frac{\epsilon(\nu_0)}{\nu_0},$$

(/5/, 142. lap), és a tükörszimmetria miatt $\nu_a = 2\nu_0 - \nu$, ahol ν_0 a tiszta elektronátmeneti frekvencia. Ezzel

$$n_{AB} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (37)$$

A (36)-ban az abszorpció és a fluoreszcenciaspektrum átfedési integráljában az utóbbi spektrumot a szimmetriaszabály segítségével az abszorpció spektrummal helyettesítettük. A (36) egyenletet még tovább egyszerűsíthetjük, mivel a vizsgált rendszereknél az abszorpció és a fluoreszcenciaspektrumok a tiszta elektronátmenet ν_0 frekvenciájának két oldalán csak egy szűk frekvenciatartományban fedik át egymást, vagyis $\nu(2\nu_0 - \nu) \approx \nu_0^2$, mivel $\nu \approx \nu_0$ az említett tartományban. Az

$$I_\nu = \int_0^\infty \epsilon(\nu) \epsilon(2\nu_0 - \nu) d\nu, \quad \text{vagy} \quad I_{\tilde{\nu}} = \int_0^\infty \epsilon(\tilde{\nu}) \epsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (38)$$

jelölésekkel

$$R_0 = \sqrt{\frac{9\kappa^2 (\log 10)^2 c^2 \tau I_\nu}{16\pi^4 n^2 N^2 \nu_0^2}} = \sqrt{\frac{9\kappa^2 (\log 10)^2 c^2 \tau I_{\tilde{\nu}}}{16\pi^4 n^2 N^2 \tilde{\nu}_0^2}}, \quad (39)$$

ahol I_ν az abszorpció spektrum és a tükörképe szorzatának integrálja frekvenciaskálán, $I_{\tilde{\nu}}$ ugyanez hullámszámskálán.

A (37) szerint R_0 jelentése a két molekula kritikus távolsága, azaz az a távolság, amelynél az energiaátmenetnek ugyanaz az $\frac{1}{\tau}$ a gyakorisága, mint amekkora a primér gerjesztett molekula kisugárzásának a gyakorisága. Az R_0 a benne

szereplő κ miatt még a két molekula kölcsönös orientációjától is függ, ennek azonban izotrop oldatoknál csekély jelentősége van. Ezen oldatoknál általában azt az \bar{R}_0 értéket adják meg, amelyet a $\overline{\kappa^2} = 2/3$ mellett számítanak ki.

Statisztikusan elosztott molekulákat tartalmazó oldatban a molekulák közötti energiaátmenetet a ténylegesen meglévő c koncentrációnak egy kritikus c_0 koncentrációhoz való viszonya határozza meg, amely a kritikus \bar{R}_0 távolság harmadik hatványával fordítva arányos. A kritikus koncentrációt Förster úgy adja meg, mint az olyan koncentrációt, amely mellett annak a valószínűsége, hogy a kritikus távolság tartományában egy további molekula legyen jelen, $1 - \frac{1}{e} = 0,63$ -mal egyenlő.

Förster szerint a (39)-ben szereplő adatok különösen a viszkózus oldószereknél (pl. glicerinnél is) a legtöbb esetben hiányoznak. Olyan anyagoknál azonban, amelyek fluoreszcenciasajátságai kevésbé függenek az oldószertől, meg lehet határozni az \bar{R}_0 értékét nem viszkózus oldószerekben mért adatok alapján is. Így fluoreszcenciára a vizes oldatban mért szinképekből Förster ezt meg is tette és a következőt nyerte: $\bar{R}_0 = 50 \text{ \AA}$. Klorofil a-ra etiléteres oldatban F. Perrin $\bar{R}_0 = 80 \text{ \AA}$ értéket számított. Mivel az \bar{R}_0 -hoz bizonyos koncentráció tartozik, az előbb említett \bar{R}_0 -hoz tartozó ún. kritikus koncentrációt, c_0 -at is meghatározták és fluoreszcenciánál $c_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l-t}$, klorofil a-nál $c_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l-t}$ kaptak.

A koncentrációs depolarizáció kvantitatív leírása az előzőekben említett kritikus koncentráció fogalmának felhasz-

nálásával Förster szerint /5/ a következőképpen lehetséges. Ha az oldat koncentrációja c sokkal kisebb, mint a c_0 kritikus koncentráció, akkor az energiaátmenetre, amelynek következménye a polarizációs fok csökkenése, csak akkor van lehetőség, ha a primér gerjesztett molekulák közül az ugyanolyan fajta gerjesztetlen molekulák valamelyike éppen a kelendő közelségben jelen van. Az ilyen kedvező helyzetek száma a koncentrációval arányosan nő, vagyis az energiaátmenetben résztvevő molekulák száma és így a polarizációs fok csökkenése is a koncentrációval arányos:

$$\frac{P}{P_0} \approx \frac{\eta_A}{\eta} \sim 1 - \text{const } c^1) \quad (c \ll c_0). \quad (40)$$

A kritikus koncentrációnál sokkal nagyobb koncentrációk esetében viszont a primér gerjesztett molekula kritikus tartományán belül több gerjesztetlen molekula található, ezért az energiaátmenet valószínűségét most a koncentrációtól való függés tekintetében éppen a (37) alatti összefüggés írja le. Ebben az esetben tehát:

$$\frac{P}{P_0} \approx \frac{\eta_A}{\eta} \sim \text{const} \left(\frac{R}{R_0} \right)^6;$$

vagyis, mivel $\left(\frac{R}{R_0} \right)^6 \sim \left(\frac{c_0}{c} \right)^2$ -el,

$$\frac{P}{P_0} \approx \frac{\eta_A}{\eta} \sim \text{const} \left(\frac{R}{R_0} \right)^6 = \text{const} \left(\frac{c_0}{c} \right)^2, \quad (c \gg c_0). \quad (41)$$

Ez a koncentráció négyzetével fordítva arányos polarizációs fok csökkenés azonban csak konstans gerjesztett állapot-

¹⁾A következőkben a \sim jel arányosságot jelöl.

beli élettartam, τ mellett érvényes, mivel a (37) egyenletben az átmeneti valószínűség kifejezésében a τ is szerepel. (A nagyon nagy koncentrációknál a τ a koncentrációs kioltás következtében csökken és ezért ez az egyenlet ebben a koncentrációtartományban, amelyben a tapasztalat szerint is a polarizációs fok a koncentrációval növekedni kezd, nem érvényes.)

Az előbb vázolt gondolatmenetnél exaktabb megfontolások alapján a koncentrációs depolarizációt pontosabban leíró összefüggések is nyerhetők a Förster-féle elmélet alapján. Förster ilyenfajta számításai szerint a koncentrációs depolarizáció görbéjének elméleti értelmezésére továbbra is két egyenletre van szükség, amelyek egyike a kritikus koncentrációnál nagyobb, másika a kritikus koncentrációnál kisebb koncentrációk mellett érvényes; a kritikus koncentrációnál azonban a kísérleti eredményeket egyik sem írja le megfelelően. Orenak /11/ az elméletnek ezt a hiányosságát sikerült áthidalnia és lényegében a Förster-féle elmélet alapján olyan összefüggést levezetnie, amely a kritikus koncentráció tartományában is érvényes. (Továbbra sem érvényes azonban a koncentrációs kioltás, tehát a nagyon nagy koncentrációk tartományában.)

Mind a finomított Förster-féle elméletben, mind pedig az Ore-féle elméletben jelentős szerepet játszik az R_0 kritikus molekulatávolság, ill. a vele összefüggő c_0 kritikus koncentráció. Mivel a kritikus molekulatávolságot spektrális mérésekből lehet a Förster által megadott (39) egyenlet

segítségével meghatározni, és az ilyen mérések éppen azoknál a (viszkózus) oldatoknál hiányoznak, amelyeknél a koncentrációs depolarizációt kísérletileg vizsgálni lehet, az elmélet ellenőrzése céljából a vizes oldatoknál nyert spektrális adatokat használták fel. Bár kétségtelen, hogy az ellenőrzés tárgyát képező fluoreszcéin-oldatoknál a szinképeknek az oldószertől való függése nem nagyon kifejezett, mégis határozottan megtalálható /12/, és ezért nem látszik feleslegesnek az R_0 spektrális meghatározása az említett viszkózus oldatoknál, amint erre Förster is utal. Őre a fentebb idézett munkájában Feofilovnak és Szvesnyikovnak /13/ a glicerines oldatoknál kísérletileg nyert koncentrációs görbét hasonlította össze az általa elméleti úton kiszámított és a kritikus koncentrációt tartalmazó koncentrációs depolarizációs görbével oly módon, hogy a számításnál a Förster által vizes oldatokra megadott c_0 -t vette alapul. A kísérleti és az elméleti görbe menete nagyon jól egyezett, de kvantitatively mégis eltérő eredményeket mutatott. Amint Kawski /14/ kimutatta, más kritikus koncentrációs értékkel számolva az egyezés kvantitatively is jó lehet. Ennek alapján is szükségesnek látszik a kérdés újbóli megvizsgálása.

A kritikus molekulatávolság, ill. a kritikus koncentráció meghatározására Bojarski és Kawski szerint /6/ közvetlenül a koncentrációs depolarizációs görbe adataiból mód nyílik. Amint a későbbiekben ismerttetendő eljárás alapján kiderült, a viszkózus oldatoknál nyert kísérleti koncentrációs depolarizációs görbék alapján számított R_0 és c_0 a nem visz-

kózus oldatoknál végzett spektroszkópai mérések alapján számított R_0 -tól és c_0 -tól valóban eltér. Mivel ezeknek a kritikus adatoknak a koncentrációs depolarizáció elméletében jelentős szerepük van, érdekesnek látszott a kétféle módon (spektroszkópai és polarizációs mérésekből) nyerhető kritikus adatnak ugyanannál a rendszernél való meghatározása.

3. A kritikus molekulatávolság meghatározása a polarizációs fok méréseiből.

A kritikus molekulatávolságnak a koncentrációs depolarizáció kísérletileg meghatározott görbéje alapján való mérésére Bojarski és Kawski /6/ a következő megfontolással adtak egy formulát.

Azzal a feltételezéssel, hogy az izotrop és viszkózus oldatban a koncentrációs depolarizáció a fluoreszkáló molekulák egyenletes eloszlása mellett következik be, ki lehet számítani az oldat ama koncentrációjának megfelelő polarizációs fokot, amely koncentrációnál a lumineszkáló molekulák közepes távolsága éppen a Förster-féle R_0 kritikus molekulatávolság. Az ennek a koncentrációnak megfelelő polarizációs fokhoz a következőképpen juthatunk el. Nevezzük 0-ad rendűeknek azokat a gerjesztett molekulákat, amelyek elektrongerjesztési energiájukat közvetlenül a gerjesztőfényből, és 1-ed rendűnek azokat, amelyek az energiát az (i-1)-ed rendű molekuláktól kapják. Ismeretes, hogy a teljes lumineszcenciafény

polarizációs foka (p) a primér, szekundér, stb. lumineszcenciafények polarizációs fokaiból (p_i) a következő módon tevődik össze:

$$P = \sum_{i=0}^{\infty} w_i p_i \quad (42)$$

ahol

$$w_i = \frac{I_i}{\sum_{n=0}^{\infty} I_n} \quad (43)$$

és I_n az észlelés irányában az n -ed rendű molekulák által emittált fény intenzitása. A polarizált fluoreszcencia anizotropiája miatt az I_i értékeket, amelyek az egyes átmenetek S_i kisugárzási valószínűségeivel arányosak, a $\frac{2}{3-p_i}$ -vel (lásd /15/ 137. lap) szorozni kell, ahol p_i az i -ed rendű molekula által emittált fény polarizációs foka. Így

$$I_i = \frac{2}{3-p} S_i \quad (44)$$

Az itt szereplő S_i -k meghatározása céljából egyszerűség kedvéért tételezzük fel azt, hogy tetszésszerűen szomszédos molekulák közti távolság állandó. A 0-ad rendű molekula kisugárzási valószínűsége $1/2$, mivel a definíció szerint az R_0 távolságban lévő molekulák között a sugárzás nélküli energiaátadás valószínűsége ugyanakkora, mint annak a valószínűsége, hogy a gerjesztett molekula a gerjesztési energiát sugárzással adja le.¹⁾ Az elsőrendű molekulák kisugárzási valószínűsége

¹⁾ Azzal a feltételezéssel, hogy a sugárzásos és a sugárzás nélküli energiaátadás teljes valószínűségét 1-nek vesszük, egyúttal azt is feltételezzük, hogy belső kioltás nincs.

ge $1/4$, és általában az i -ed rendűeké $/16/$

$$S_i = \frac{1}{2^{i+1}} \quad (i=0, 1, 2, \dots) \quad (45)$$

A (44) és (45) alapján becsüljük meg a (42)-ben szereplő w_i együtthatók értékét. Galanin számításai szerint $/17/$

$$p_n \ll p_{n-1} \ll \dots \ll p_1 \ll p_0, \quad (46)$$

és így a (43) nevezője:

$$\sum I_n = \sum \frac{1}{2^n (3-p_n)} \approx \frac{1}{3-p_0} + \frac{1}{3} \sum \frac{1}{2^n} = \frac{1}{3-p_0} + \frac{1}{3}. \quad (47)$$

A (47), a (44) és (45) értékét beírva (43)-ba:

$$w_i = \frac{3(3-p_0)}{2^i (6-p_0)(3-p_i)} \quad (i=0, 1, 2, \dots). \quad (48)$$

Mivel $p_1 \ll 3$ és

$$\frac{3-p_0}{6-p_0} < \frac{1}{2}, \quad p_0 > 0\text{-ra},$$

tehát

$$w_i < \frac{1}{2^{i+1}} \quad (i=1, 2, \dots). \quad (49)$$

Tekintettel a (46) és (49)-re, a (42)-ben szereplő tagok közül csak az elsőt vegyük tekintetbe, azaz csupán w_0 -al számolva a (48)-ból

$$p \approx w_0 p_0 = \frac{3p_0}{6-p_0}. \quad (50)$$

Az (50)-ben szereplő p éppen a kérdéses polarizációs fok. Az idézett szerzők kiszámították, hogy az alkalmazott elhanyagolás mellett a p -nek a hibája legkedvezőtlenebb

esetben (ha $p_0 = 0,5$) $\pm 0,005$, amely már a mérési hibahatáron belül esik.

Ha tehát a kísérleti koncentrációs depolarizációs görbéről megkeressük azt a koncentrációt (n^2t), amely az (50)-ben adott p -nek felel meg, akkor a kritikus molekulatávolságra az

$$R_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi n^2}} \quad (51)$$

értéket kapjuk, ahol n^2 az 1 cm^3 -ben lévő lumineszkáló molekulák száma.

Ezzel a számítással Bojarski és Kawski fluoreszceinre glicerinben $R_0 = 55 \text{ \AA}$ kritikus molekulatávolságot és $c_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ kritikus koncentrációt kaptak.

A fenti kritikus molekulatávolsággal számolva Kawski /14/ az Ore-féle koncentrációs depolarizációelméletet ellenőrizte a Feofilovtól és Szvesnyikovtól származó kísérleti adatok alapján és úgy találta, hogy az elmélet és a kísérleti eredmények jól egyeznek.

4. A koncentrációs depolarizáció kísérleti meghatározásáról

Gaviola és Pringsheim /7/ állapították meg először azt, hogy hig lumineszkáló oldatok fluoreszcenciájának polarizációs foka erősen csökken, ha az oldat festékkoncentrációja növekszik. Vizsgált oldataink egyike a glicerín-víz elegyben oldott fluoreszcein volt. A fluoreszceinoldatok kon-

centrációs depolarizációját vizsgálta később Sz.I. Vavilov /18/, Y. Cauchois /19/, P.P. Feofilov és B.L. Szvesnyikov /13/, valamint F.M. Pekerman /20/ is. Vizsgálataik eredményét az 1. ábrán tüntettük fel. Az ábrából látjuk, hogy a kapott koncentrációs depolarizációs görbék igen eltérőek. Az eltérések okát több tényezőben lehet keresni.

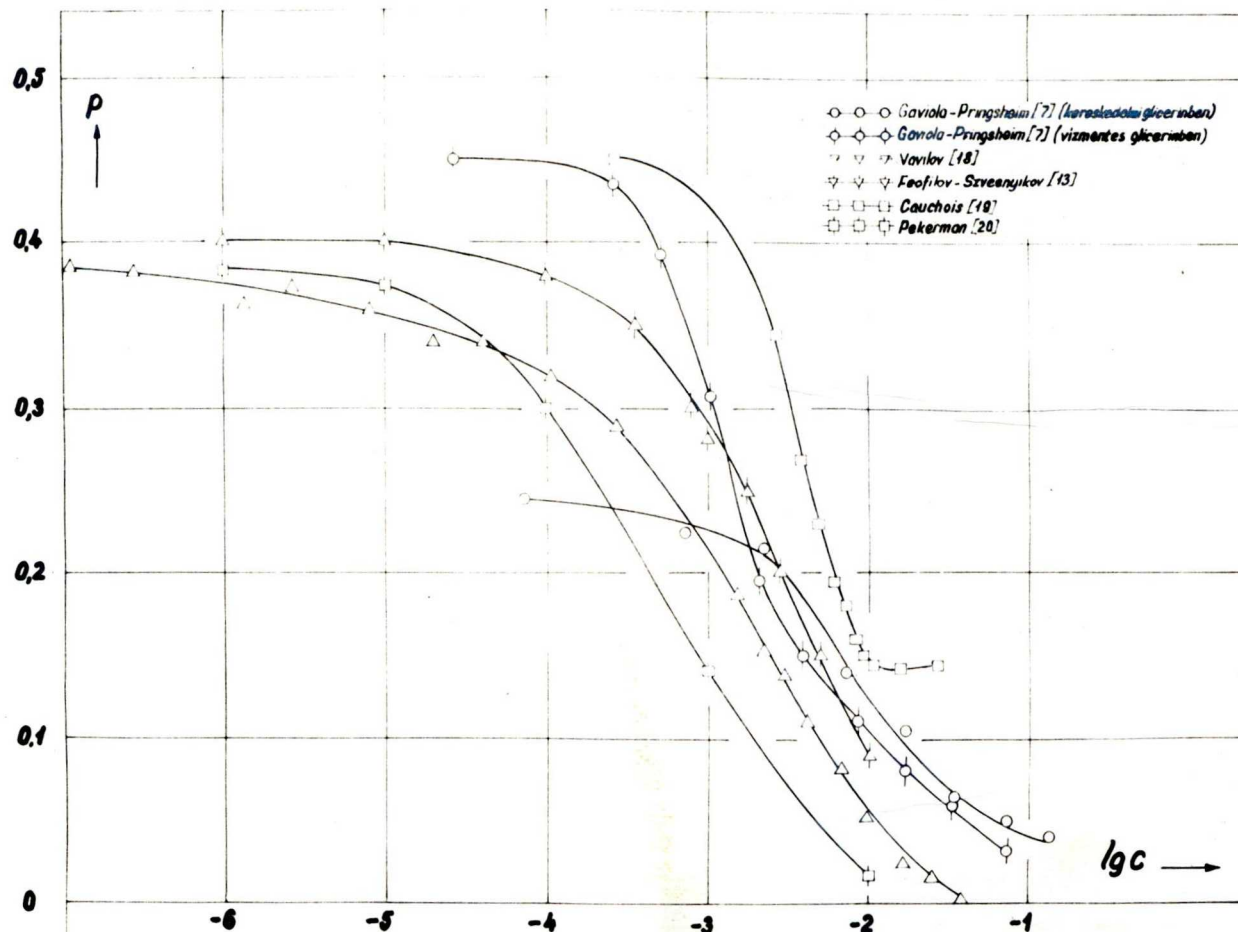
a./ A mérés valamennyi idézett szerzőnél szubjektív módszerrel történt (Savart lemezzel, Cornu polariméterrel, stb.), és ismeretes, hogy ezek a módszerek - különösen a kisebb polarizációs fokoknál - igen nagy hibával járnak (elérhetik az 5-6 %-ot is).

b./ Az eddigi vizsgálatok egy része csak kis koncentráció-intervallumra terjedt ki.

c./ A kísérleti vizsgálatoknál - különösen a legrégebbieknél - néhány igen fontos feltételt nem tartottak be, ill. nem vették tekintetbe bizonyos tényezők befolyását (pl. a hőmérséklet állandóságát; a polarizációs foknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését, ami abból is kitűnik, hogy az ezekre vonatkozó adatok hiányosak; a gerjesztő fény nem teljesen poláros voltát; a polarizációs foknak a fénysugarak paralelitástól való eltéréséből származó csökkenését stb.), továbbá sokszor az oldószer sem volt eléggé definiált (pl. kereskedelmi forgalomban kapható tisztítatlan glicerin).

d./ Több szerző egyáltalán nem vette figyelembe a szekundérfluoreszcencia befolyását, illetve bizonyos megközelítő módon határozta meg a valódi polarizációs fokot.

A koncentrációs depolarizáció görbéjének menete igen



1. ábra. A lumineszcencia-emisszió polarizációs fokának a koncentrációtól való függése fluoreszcein glicerines (glicerines-vizes) oldatainál, különböző szerzők mérései alapján.

fontosnak látszik abból a szempontból is, hogy ezeknek a segítségével az (51) formula alapján lehetőleg pontosan határozhassuk meg az R_0 azon értékét, amelyet megbízhatóan összehasonlíthatunk a spektrális vizsgálatok alapján nyert értékkel. Ha az irodalmi adatok szerinti depolarizációs görbét tekintenénk kiindulási alapul (amint azt egészen a legutóbbi időig tették több elméleti vonatkozású munkában), akkor az (51) formula alapján nyert R_0 nagyon különböző lenne, aszerint, hogy azt melyik irodalmi depolarizációs görbe alapján számítjuk. (Pl. $R_0=72,3 \text{ \AA}$ lenne /18/ alapján, $R_0=63,5 \text{ \AA}$ adódnék /19/ szerint, $R_0=56,5 \text{ \AA}$ lenne /13/ adataiból, stb). Az említettek miatt szükségesnek láttuk, hogy gondos új, objektív fotoelektromos módszerrel újból meghatározzuk a koncentrációs depolarizáció görbét a tanulmányozott fluoreszcenciák esetében, annál is inkább, mert azok a /13/-ban leírt kísérleti vizsgálatok, amelyekből /5/-ben, /6/-ban valamint /11/-ben és legújabbban /14/-ben bizonyos elméleti következtetésekre jutottak, most már több mint husz évvel ezelőtti vizsgálatok, s ma már a kísérleti technika fejlődése gyakorlatilag, a szekunderfluoreszcenciás korrekciónak az intézetünkben kidolgozott módszere pedig elvileg pontosabb polarizációs fok méréseket tesz lehetővé.

II.

5. A polarizációs fok mérésére szolgáló vizsgálatok.

A használt oldatok lumineszcenciájának polarizációs fokát a /21/-ben ismertetett fotoelektromos polarizációmérő berendezéssel mértük, a /22/-ben közölt, és alább részletezett módosításokkal. A fényforrás KB0501 típusu xenonlámpa volt, amelyet egyenáramu hálózatból tápláltunk. A /21/-ben, a gerjesztésnél használt fényszűrők helyett a nagyobb spektrális tisztaság biztosítása céljából kettős monokromátort állítottunk be. A gerjesztő fény modulációját megfelelő lyuksorozattal ellátott forgó koronggal végeztük. A moduláció frekvenciáját 80 Hz-nek választottuk, hogy a "nullindikátor"-ként használt (Marconi Type TF 455E jelzésű) hullámanalizátort tápláló váltakozó áramu hálózat frekvenciájával való interferenciáját kiküszöböljük, és az (1P21 típusu) fotoelektronsokszorozó zajnivóját csökkentjük. A használt diafragmarendszer lehetővé tette, hogy a gerjesztő fénynyaláb nyílásszöge 0,05 radiánnál, az emittált fénynyaláb nyílásszöge pedig 0,08 radiánnál kisebb legyen. Ezáltal a fénynyaláb nem párhuzamos voltából eredő polarizációs fok csökkenés a kísérleti hiba határán belül maradt. A megfigyelés (OG1 jelzésű) Schott üvegszűrőn keresztül történt, amely az emittált fényből a maximális intenzitást 542,5 m μ -nál bocsátotta át, 49 m μ félértékszélességgel. A szűrők lumineszcenciáját és nem tökéletes keresztvezetésének hatását kísérletileg a /21/-ben megadott módszerrel vettük tekintetbe.

Figyelembevételével /13/-t és saját korábbi méréseinket /22/ a polarizáció fokának a gerjesztő fény hullámhosszától való függésére vonatkozólag, a gerjesztő fény hullámhossza $510 \text{ m}\mu$ volt, $2,5 \text{ m}\mu$ sáv szélességgel. Az említett korábbi tapasztalatok szerint a polarizációs fok, egyébként azonos körülmények mellett, ennél a gerjesztő hullámhossznál a legnagyobb. A gerjesztő fény polarizációs foka $0,9984$ volt. A nem teljesen lineárisan poláros gerjesztőfény depolarizáló hatásának figyelembevétele céljából a mért polarizációs fokokat a gerjesztő fény előbb említett polarizációs fokával elosztottuk.

A hőmérsékletet Höppler-féle ultratermosztáttal tartottuk állandó értéken és egy (2TR65 jelű) termisztorral mértük, amely a küvettatartó falával érintkezett. Ez az elrendezés nagyon pontos ($0,02^\circ\text{C}$ -ig való) hőmérsékletleolvasásokat tett lehetővé.

Vizsgálataink során 1% NaOH hozzáadásával készült 96% , 73% , és 45% glicerín-víz elegyben oldott 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ és 10^{-2} mol/l koncentrációjú Na-fluoreszcint használtunk. Az alkalmazott glicerint háromszori, 9 Hgmm nyomásnál és $160-170^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékletnél történt desztillálás után kaptuk, és nem fluoreszkáló voltát analitikai kvarclámpa alatt ellenőriztük. A fluoreszcint tisztítására az irodalomból ismert /24/ átcsapási módszert alkalmaztuk. A frissen készített oldatok, különösen a nagyobb glicerintartalmúak, inhomogének voltak. Az inhomogenitást úgy küszöböltük ki, hogy az ilyen oldatokat néhányszor

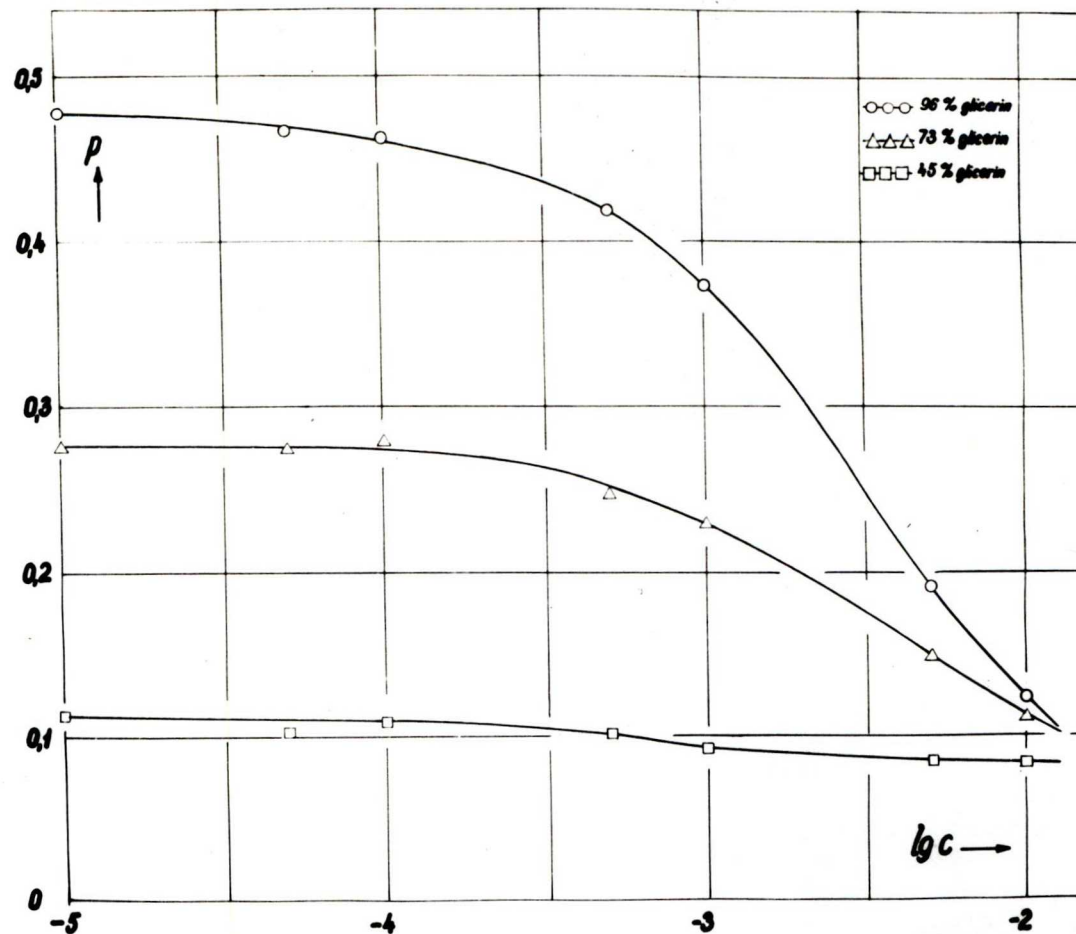
enyhén melegítettük és a polarizációs fok méréseket néhány nappal az oldat elkészítése után végeztük el, amikor az inhomogenitás már nem mutatkozott.

Méréseink során a /12/-ben megadott módszert követtük. Két-két különböző rétegvastagság esetén határoztuk meg a p^* -ket (a mérési hiba 2 %-on belül volt), és ezeket a /25/-ben megadott formula alapján szekunderfluoreszcenciára korrigáltuk.¹⁾ A felhasznált értékeket a /22/-ből és /12/-ből vettük. Eredményeinket az I. táblázatban, ill. a 2. ábrán (35. oldal) közöljük. A koncentrációs depolarizáció (2. ábra) alapján az (51) egyenletből a c_0 kritikus koncentrációra, ill. az R_0 kritikus molekulatávolságra 96 %-os glicerín-víz elegyben oldott fluoreszcein esetén $c_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ill. $R_0 = 51$ Å-t; 73 %-os glicerín-víz elegyben oldott fluoreszcein esetén $c_0 = 4,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ill. $R_0 = 43,6$ Å-t kaptunk (II. táblázat első sora, lásd 36. oldal).

¹⁾ A formulának a számításoknál felhasznált tényleges alakja a következő volt: $p^* = p \frac{1 - \kappa}{1 - 0,6 \kappa p}$ /34/.

I. táblázat.

Koncentrá- ció glic. tartalom%	mol/l						
	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
96	0,4784	0,4662	0,4624	0,4192	0,3735	0,1906	0,1232
73	0,2752	0,2740	0,2790	0,2474	0,2289	0,1472	0,1116
45	0,1129	0,1030	0,1092	0,1014	0,0924	0,0847	0,0834



2. ábra. A lumineszcencia-emisszió polarizációs fokának a koncentrációtól való függése fluorescein glicerines-vizes oldatainál.

II. táblázat.

Glicerín-tartalom %-ban								R_o közép
	0	15	31	45	60	73	96	(\bar{x})
R_o (\bar{x})						43,6	51,0	
R_o (\bar{x})	53,9	54,2	54,1	53,7	53,4	53,7	53,2	53,7
R_o (\bar{x})	52,1	52,5	52,3	51,7	51,7	51,9	51,7	52,0

6. Spektrális vizsgálatok

A Förster-féle elmélet /5/ helyességének megvizsgálása céljából felvettük a 45-, 60-, 75-, és 96- százalékos, ill. felhasználtuk a /121-ben közölt 0-, 15-, 31- és 45- százalékos glicerín-víz elegyben oldott 10^{-4} mol/l koncentrációju fluoreszcéin oldatok abszorpciós és emissziós spektrumait. Az abszorpciós spektrumokat az Optica Milano CF4 típusu rácspetrofotométerrel vettük fel. Az emissziós spektrumokat ugyancsak az Optica Milano CF4 típusu rácspetrofotométerrel mértük, olyan módon, hogy az XB0501 típusu xenonlámpa fényét kettős monokromátoron át bocsátottuk a vizsgált oldatot tartalmazó küvettára, a küvette felületére közelítőleg merőlegesen. Az emittált fény a spektrofotométer részére jutott. A korrigálatlan emissziós spektrumot úgy nyertük, hogy az észlelt kitéréseket hullámhosszról-hullámhosszra egy ismert színhőmérsékletű lámpa által közvetlenül okozott kitérésekhez viszonyítottuk. A reabszorpcióra való korrigálást az /5/-ben leírt eljárással, illetve annak egy egyszerűsített alakjával végeztük. A szekundérfluoreszcenciára való korrigálást nem kellett elvégeznünk, mert a mérési feltételeket a /26/-nak megfelelően választottuk (vagyis $\gamma_{\max} \leq 1$ volt). Eredményeinket a III. és IV. táblázat(39. oldal), ill. a 3/a,b,c,d ábra (40, 41, 42, 43. oldal) mutatja.

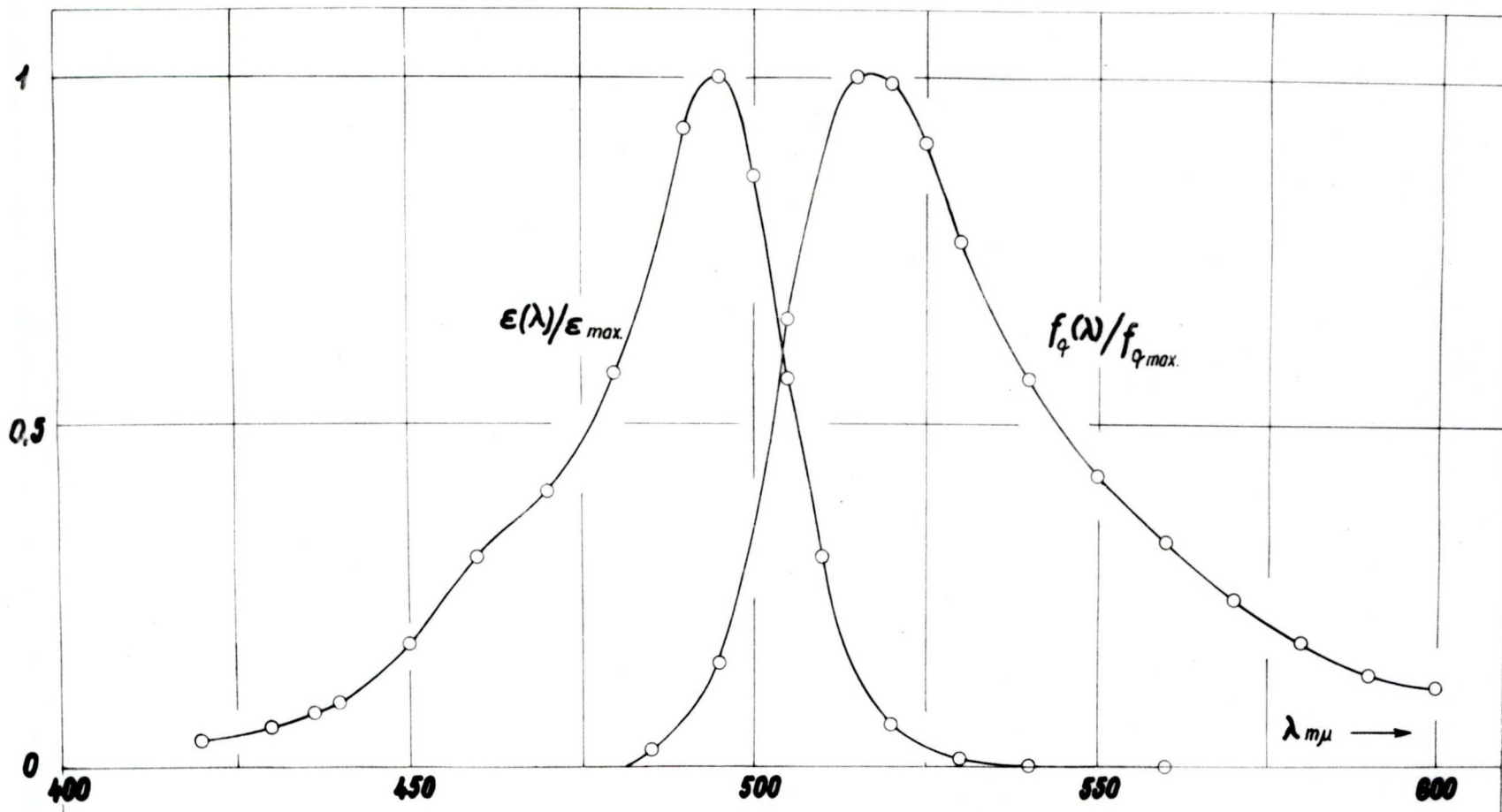
Megemlítjük, hogy mind az abszorpciós, mind pedig az emissziós szinképeket szobahőmérsékleten (kb. 24-26°C hőmérsékleten) vettük fel. Bár a polarizációs fok mérések 30°C

III. táblázat.

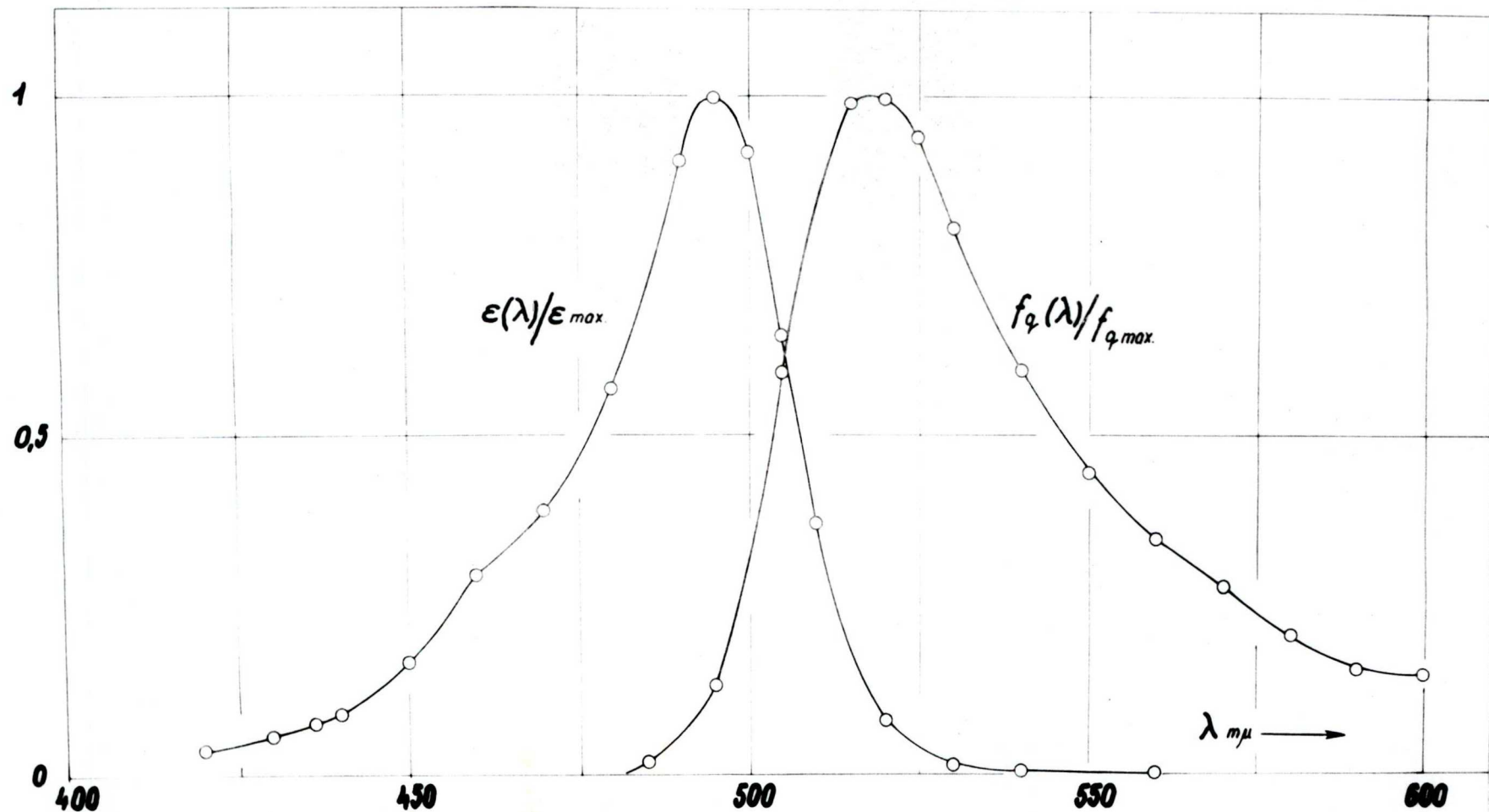
λ m μ	$\epsilon(\lambda)$			
	96	73	60	45
	glicerin-tartalom %-ban			
420	3839	3023	3083	3163
430	5092	4595	4734	4953
436,3	6504	6206	6305	6623
440	7347	7448	7633	8074
450	12107	13495	14228	153 6
460	21193	23989	24938	26186
470	29255	32252	32925	34298
480	38744	45517	48206	51991
490	63545	73206	76393	78784
495	75397	83664	84262	85058
500	80178	80975	77389	72808
505	67728	60855	54879	48102
510	45206	36795	31378	26086
520	12042	8520	6705	5242
530	2486	1432	1134	895
540	915	338	318	239
560	517	60	99	99

IV. táblázat.

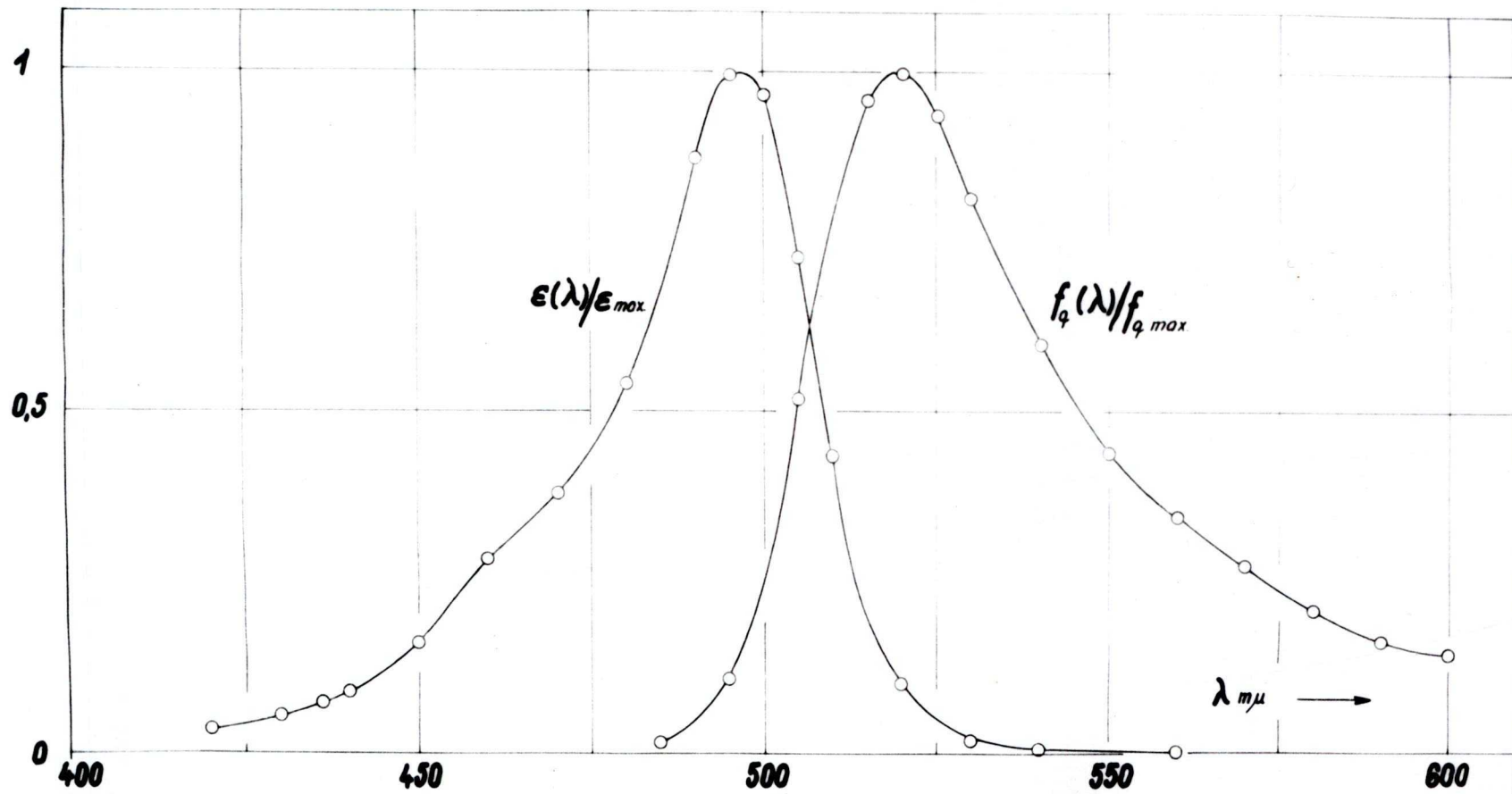
λ μ	$f_g(\lambda)$			
	96	73	60	45
	glicerin-tartalom %-ban			
485	783	542	670	1005
495	4242	4476	5422	6419
505	20471	22414	24255	27531
515	38800	39821	40379	42260
520	41580	41512	40644	41433
525	39198	38424	38328	38246
530	33459	33897	32809	32265
540	25259	24883	24312	23880
550	18222	18388	18298	18032
560	14321	14531	14313	13985
570	11481	11616	11348	10413
580	8745	8745	8415	7755
590	7104	6875	6416	5729
600	6745	6035	6035	4970



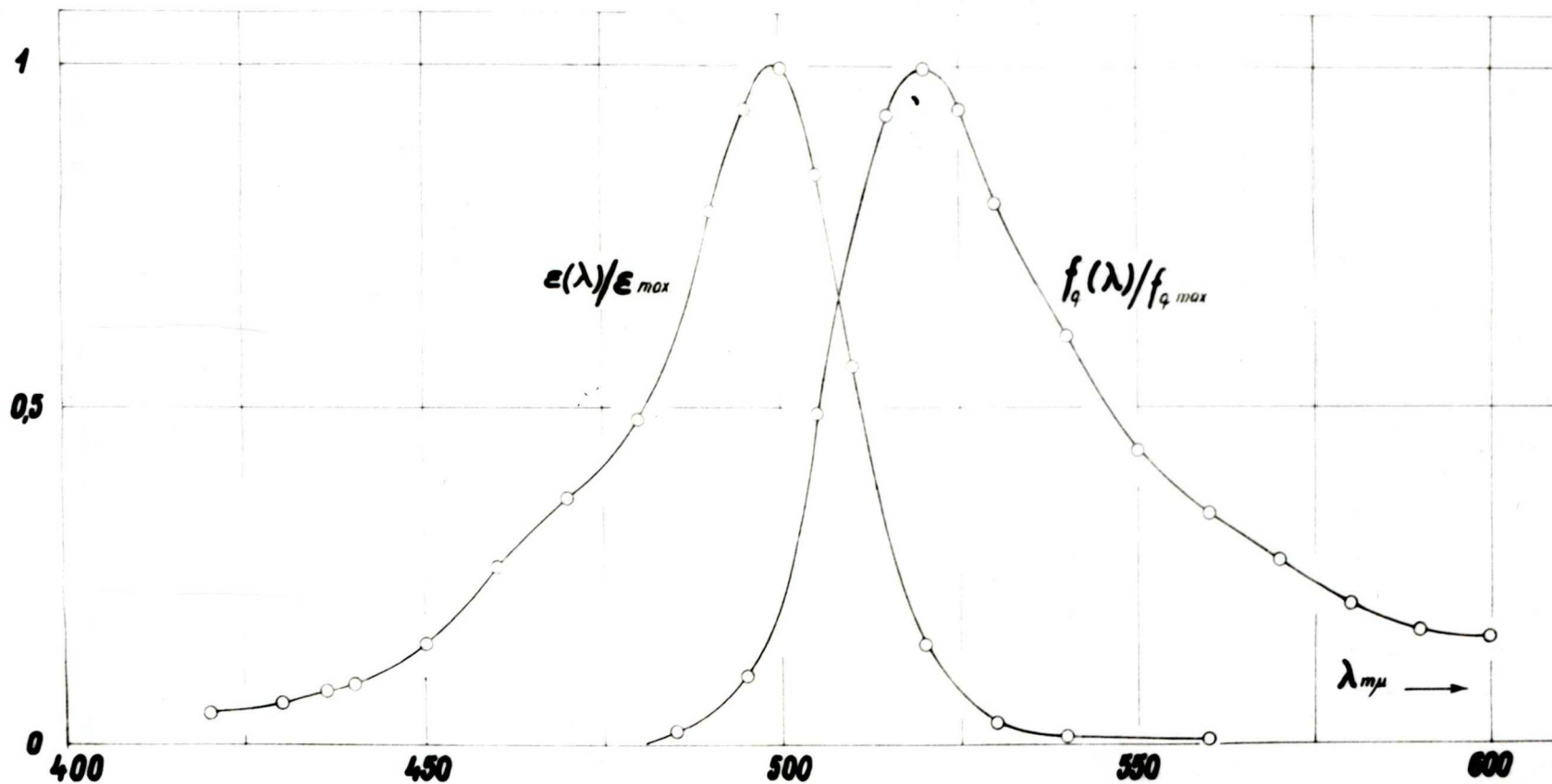
3/a. ábra. 45% glicerín-tartalmú, $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l koncentrációjú glicerines-vizes fluoreszcein oldat abszorpciós és emissziós spektruma.



3/b. ábra. 60% glicerin-tartalmú $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. koncentrációjú glicerines-vizes fluorescein oldat abszorpciós és emissziós spektruma.



3/c. ábra. 73% glicerin-tartalmú, $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. koncentrációjú glicerines-vizes fluoreszcein oldat abszorpciós és emissziós spektruma.



3/d. ábra. 96% glicerin-tartalmú, $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. koncentrációjú glicerines-vizes fluoreszcein oldat abszorpciós és emissziós spektruma.

hőmérsékleten történtek, a spektrális vizsgálatok eredményeit a polarizációs fok vizsgálatok eredményeivel össze lehet vetni, mivel korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy a szóbanforgó hőmérsékletkülönbség gyakorlatilag nem okozhat változást a szinképek helyzetében /12/. Az egyik oldatnak kb. 10°C hőmérséklettel való felmelegítése az abszorpciós maximum közelében a szórás hibahatárán kívül észlelhető változást nem hozott létre, s a 71 % glicerintartalmu oldatnál $8-10^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletváltozás a maximumot $0,5 \text{ m}\mu$ -nál kisebb mértékben tolja el.

Az abszorpciós és az emissziós szinképekből a kritikus molekulatávolságot a (39) egyenlet felhasználásával számítottuk ki. A törésmutató értékeit a /27/-ből vettük. A kapott eredményeket a II. táblázat (36. oldal) második sora tartalmazza. Minthogy az ilyen módon meghatározott kritikus molekulatávolságok a koncentrációs depolarizációra vonatkozó mérésekből nyert kritikus molekulatávolságoktól jelentős mértékben eltértek, megkíséreltük ezeket az eltéréseket oly módon értelmezni, hogy az R_0 kiszámításához megadott (39) Förster-féle formulában /33/ szerint tekintetbe vettük az $I_{\tilde{\nu}}$ szorzatintegrál kifejezésben az abszolút kvantumhatásfokot, $\eta(\tilde{\nu})$ -t is és a (38) egyenletben $I_{\tilde{\nu}}$ -t a következő kifejezés alapján számítottuk ki:

$$I_{\tilde{\nu}} = \int_0^{\infty} \epsilon(\tilde{\nu}) \eta(\tilde{\nu}) \epsilon(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (52)$$

A számításához szükséges abszolút kvantumhatásfokokat /28/-

ból vettük és a 96 %-os glicerin-víz elegyben oldott fluoreszcsein esetén az V. táblázatban adjuk meg. Megjegyezzük, hogy az idézett munkában az abszolút kvantumhatásfok értékek vizes oldatra vonatkoznak. Mivel esetünkben az oldatok glicerint is tartalmaztak, a kvantumhatásfok abszolút értékei némileg eltérhetnek a vizes oldatokra megadottaktól, nevezetesen az irodalmi adatok szerint (/29/, 287, 288. lap) a kvantumhatásfok a viszkozitás növekedésével növekszik. Mivel azonban az általunk vizsgált fluoreszcsein esetében az abszolút kvantumhatásfok maximuma már a kevésbé viszkózus vizes oldatban is 0,9, tehát az elvileg elérhető 1,0 értékhez igen közel áll, az a körülmény, hogy a vizes oldatnál nyert abszolút kvantumhatásfokot használtuk fel a glicerines-vizes oldatoknál is, nem okozhat nagy hibát. A többi oldatnál lényegében ugyanezen adatokat vettük tekintetbe, de a kvantumhatásfok-görbe maximumát az egyes abszorpciós szinképek abszorpciós maximumához töltük el (ezzel tekintetbe vettük azt a tapasztalatot, hogy a kvantumhatásfok a szinképnek ezen a helyén kezd csökkenni (lásd pl. /5/ 145. lap). Az (52) egyenlet alapján nyert $I\bar{\nu}$ értékekkel a (39) formulából számított kritikus molekulatávolságokat a II. táblázat (36. oldal) harmadik sora tartalmazza. Amint az említett táblázat adatainak az összehasonlításából látható, a kritikus molekulatávolságra a koncentrációs depolarizációs mérésekből nyert adatok közül a 96 %-os glicerin-tartalmu oldatnál kapott $R_0 = 51 \text{ \AA}$ érték nagyon jól egyezik a spektrális adatokból a kvantumhatásfok figyelembevételével kapott $R_0 = 51,7 \text{ \AA}$ értékkel. A kisebb glicerintartalmu

V. táblázat.

\bar{v}	18400	18600	18800	19000	19200	19400	19600	
$\eta(\bar{v})$	0,774	0,798	0,824	0,851	0,878	0,898	0,895	
\bar{v}	19800	20000	20200	20400	20600	20800	21000	21200
$\eta(\bar{v})$	0,869	0,833	0,774	0,666	0,560	0,455	0,374	0,284

oldatnál a kétféle módon meghatározott kritikus molekula-
távolság azonban már jelentősen eltér.

A spektrális adatokból számított kritikus molekula-
távolság az oldatok viszkozitásától függetlenül a mérési hi-
bahatáron belül ugyanakkorának adódott, míg a koncentráci-
ós depolarizáció-mérésekből kapott R_0 értékek a viszkozi-
tással növekedni látszanak.

7. A mérési eredmények diszkussziója

Az energiavándorlással kapcsolatos koncentrációs depo-
larizáció jelenségének kísérleti vizsgálata azt mutatja, hogy
az irodalomban eddig közölt erre vonatkozó adatok elvileg
nem eléggé pontosak, és nagy részüket gyakorlatilag sem le-
het kielégítő pontosságúnak tekinteni. Erre a megállapítás-
ra lehet jutni, ha összehasonlítjuk az irodalomban közölt
koncentrációs depolarizációs görbéket (1. ábra 29. oldal) a
saját méréseink alapján felvett görbékkel (2. ábra 35. ol-
dal). Az eltérések legfőbb okát abban lehet látni, hogy az
irodalomban megadott adatok felvételénél mind az oldószer,
mind a gerjesztés és észlelés spektrális adatai nem eléggé
pontosan definiáltak, ill. a mérések egy részénél vizuális
módszereket alkalmaztak, továbbá a szekundérlumineszcencia
depolarizáló szerepét sem vették tekintetbe. Ez a magyará-
zata annak, hogy az általunk felvett koncentrációs depola-
rizációs görbe valamennyi korábban megadott koncentrációs
depolarizációs görbe felett fekszik. Az adott oldatnál nyert

eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a koncentrációs depolarizációval kapcsolatban más oldatoknál végzett vizsgálatokat is meg kellene ismételni. Erre egyébként nemcsak a mi kísérleti munkánk során szerzett tapasztalatokból lehet következtetni, hanem abból is, hogy a polarizációs fok mérésre vonatkozólag az utóbbi néhány év alatt közölt munkák mutattak rá arra, hogy a polarizációs fok mérésnél mennyire fontos bizonyos kísérleti feltételek betartása, ezeket viszont a korábbi méréseknél még természetesen nem is vehették figyelembe. A koncentrációs depolarizációnak az eddigieknél pontosabb kísérleti meghatározása, amelynek lehetőségére az általunk végzett mérések utalnak, annál is inkább fontosnak látszik, mert a koncentrációs depolarizációra vonatkozó különböző elméleteket (pl. a Förster-féle /5/, az Ore-féle /11/ és a Jablonski-féle /30/ elméletet) csupán a régebben végzett kísérletekkel ellenőrizték. (Legujabban pl. még Kawski /14/ is a Feofilov-Szvesnyikov-féle /13/, 1940-ből származó kísérleti adatokat használja fel az Ore-féle elmélet ellenőrzésére).

A koncentrációs depolarizáció elméleteiben fontos szerepet játszó kritikus molekulatávolságnak a Förster-féle elmélet alapján történő meghatározása azt mutatja, hogy a vizsgált Na-fluorescein-oldat esetében ez a távolság a viszkozitástól (az oldat glicerintartalmától) függetlenül ugyanakora: $R_0 = 53,7 \text{ \AA}$, ha ezt az értéket ugyanazzal a formulával számítjuk ki, mint amellyel a számításokat Förster is elvé-

gezte. A Förster által megadott érték: $R_0 = 50 \text{ \AA}$. Az eltérés a mérési hibahatáron kívül esik. Az eltérést annak tulajdonítjuk, hogy az emissziós szinképre vonatkozó adatokat saját méréseinknél a szekundérlumineszcencia figyelembevételével nyertük, ez az R_0 (39) formulájában szereplő I_{ν} és $\bar{\nu}$ értékeit módosítja, és így az általunk nyert R_0 értékeket elvileg pontosabbaknak lehet tekinteni.

A koncentrációs depolarizáció kísérletileg nyert görbéből a Bojarski és Kawski által megadott módszerrel kiszámított kritikus molekulatávolság a 96 % glicerintartalmu fluoreszcein oldatnál $R_0 = 51 \text{ \AA}$ -nek adódott. Ez az érték a mérési hibahatáron kívül esik a Förster-féle formulából számított $R_0 = 53,2 \text{ \AA}$ -höz képest. Figyelembevételével azonban, hogy az abszolút kvantumhatásfok tekintetbevételével módosított Förster-féle formulából az $R_0 = 51,7 \text{ \AA}$ a koncentrációs depolarizáció görbéből nyert értékkel nagyon jól egyezik, ebből arra lehet következtetni, hogy a Förster által megadott formulát az abszolút kvantumhatásfoknak a formulába való bevitelével valóban módosítani kell. A kisebb viszkozitású oldatoknál még a módosított Förster-féle formula alapján számított kritikus molekulatávolságok sem egyeznek a koncentrációs depolarizáció alapján kapott kritikus molekulatávolságokkal (a 73 % glicerintartalmu fluoreszcein oldatnál a koncentrációs depolarizáció alapján $R_0 = 43,6 \text{ \AA}$, míg a módosított Förster-féle formulából éppen úgy, mint a viszkózusabb oldatnál, $R_0 = 51,9 \text{ \AA}$). Ez az eltérés kétségtelenül arra mutat, hogy a kétféle módszer közül



az egyik nem ad megbízható értékeket az R_0 -ra. Az eltérés okát közelebbről csak részletesebb vizsgálatokkal lehetne megadni, valószínűnek látszik azonban, hogy a Förster-féle számítás ad nem egészen megbízható értékeket, ill. a Förster által megadott formulában kell további módosításokat eszközölni, vagy a formulában szereplő χ konstans értékének a viszkozitással való változását kell feltételezni. Az bizonyosra vehető, hogy a kétféle módszerrel nyert R_0 értékek közötti különbség nem a diffúziós folyamat elhanyagolása miatt lép fel, mert a diffúzió következtében a kritikus molekulatávolságban a viszkozitással való változásnak éppen ellenkező értelműnek kellene lennie. A viszkozitás csökkenésével ugyanis a diffúzió sebessége nő, s ez amint /31/-ből a viszkózus oldatoknál végzett kioltás-vizsgálatok alapján is kitűnik (ha tekintetbe vesszük, hogy az ott szereplő hatásgömbtérfogot /32/ szerint arányos a Förster-féle kritikus molekulatávolsággal), az R_0 -nak a növekedésére vezetne.

Összefoglalás

1.) A Na-fluoreszcein különböző viszkozitású vizes-glicerines oldatainál az eddigieknél elvileg pontosabb, objektív fotoelektromos módszerrel meghatároztuk a lumineszcencia polarizációs fokának a festékkoncentrációtól való függését. A nyert koncentrációs depolarizáció görbéket az irodalomban megadott hasonló görbékkel összevetettük. Az irodalomban közölt koncentrációs depolarizációs görbéket kritikailag értékeltük. Az értékelés alapján arra a megállapításra lehet jutni, hogy szükségessé válik a koncentrációs depolarizációra vonatkozó különféle elméleteknek (pl. Jablonski-, Vavilov-, Ore-féle elméleteknek) a kísérleti adatokkal való újbóli ellenőrzése.

2.) Az energiavándorlási elméletben fontos szerepet játszó kritikus molekulatávolságot spektroszkópiai mérésekből, a Förster-féle formula alapján, több viszkozus oldatnál megadtuk. Ezeknek az irodalomban eddig még nem szereplő adatoknak az alapján arra az eredményre jutottunk, hogy a Förster-féle elmélet útján nyert kritikus molekulatávolság a viszkozitástól független.

3.) A kritikus molekulatávolságnak a koncentrációs depolarizáció kísérletileg meghatározott görbéjéből való kiszámítására vonatkozó Bojarski-Kawski-féle formulával is végeztünk néhány számítást. E számításoknak az eredményét a Förster-féle formula alapján nyert eredmé-

nyekkel összehasonlítva, megállapítottuk, hogy a kétféle módon kapott kritikus molekulatávolság csak a legnagyobb viszkozitású oldatnál egyezik. A kisebb viszkozitású oldatoknál tapasztalt eltérés valószínűleg azzal függ össze, hogy a Förster-féle formulában szereplő, az oszcillátorok kölcsönös orientációjától függő konstansnak a viszkozitással való változását kellene figyelembevenni.

4.) Mérési eredményeinkből az is kitűnt, hogy a kritikus molekulatávolságot a koncentrációs depolarizáció kísérletileg felvett görbéje alapján gyakorlatilag csak a 45 %-nál nagyobb glicerintartalmu fluoreszcencioldatoknál lehet meghatározni.

5.) A kétféle módszerrel kiszámított kritikus molekulatávolságok összehasonlítása alapján sikerült kimutatni, hogy a kritikus molekulatávolságra megadott Förster-féle formulában az átfedési integrált a következő formula alapján kell kiszámítani:

$$I_{\bar{\nu}} = \int_0^{\infty} \epsilon(\bar{\nu}) \eta(\bar{\nu}) \epsilon(2\bar{\nu}_0 - \nu) d\nu,$$

vagyis az $\eta(\bar{\nu})$ abszolút kvantumhatásfokot figyelembe kell venni.

Ez a doktori disszertáció a Szegedi Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézetében készült. Ezen a helyen is köszönetet mondok Dr. Budó Ágoston professzornak, az intézet igazgatójának, a Magyar Tudományos Akadémia tagjára.

nak a mérések során, valamint a disszertáció összeállításakor adott hasznos utmutatásaiért és értékes tanácsaiért.

Köszönetben kell részesítenem dr. Szalay László docenst, a fizikai tudományok kandidátusát, aki mind a méréseknél, mind a disszertáció összeállításánál igen értékes tanácsokat nyújtott.

I r o d a l o m

- /1/ VAVILOV, Sz.I.: Z. Phys. 31, 750 (1925).
- /2/ BUDÓ, Á., I. KETSKEMÉTY: J. Chem. Phys. 25, 595 (1956);
Acta Phys. Hung. 2, 207 (1957).
- /3/ BUDÓ, Á., J. DOMBI, R. HORVAI: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 3 (1957).
- /4/ FURST, M., H. KALLMAN: Phys. Rev. 96, 902 (1954).
- /5/ FÖRSTER, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951).
- /6/ BOJARSKI, C., A. KAWSKI: Ann. Phys. 5, 31 (1959).
- /7/ GAVIOLA, E., P. PRINGSHEIM: Z. Phys. 24, 24 (1924).
- /8/ PERRIN, J.: 2^{me} conseil de chim. Solvay, Gauthier-Villars, Paris (1925).
- /9/ PERRIN, F.: Ann. physique 5, 497 (1934).
- /10/ VAVILOV, Sz.I., P.P. PEOFILOV: C.R. Acad. Sci. USSR. 34,
220 (1942).
- /11/ ORE, A.: J. chem. Phys. 31, 442 (1959).
- /12/ GÁTI, L.: Egyetemi doktori disszertáció (1958).
- /13/ PEOFILOV, P.P., B.J. SZVESNYIKOV: Zsurn.ekszp.teor.fiz. 10,
1372 (1940); J. Phys. USSR. 3, 493 (1940).

- /14/ KAWSKI, A.: Ann. Phys. 8, 116 (1961).
- /15/ VAVILOV, Sz.I.: A fény mikrostrukturája, Akad. Kiadó, Budapest (1955).
- /16/ JABLONSKI, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955).
- /17/ GALANIN, M.D.: Veröff. d. Acad. d. USSR., Physik. Inst. 5, 341 (1950).
- /18/ VAVILOV, Sz.I.: Zsurn. prikl. fiz. 2, 273 (1925).
- /19/ CAUCHOIS, Y.: J. chim. phys. 27, 336 (1930).
- /20/ PEKHERMAN, F.M.: C.R. Acad. Sci. USSR. 52, 405, 767 (1946).
- /21/ KETSKEMÉNYI, I., L. GARGYA, E. SALKOVITS: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).
- /22/ SZALAY, L., L. GÁTI, B. SÁRKÁNY: Acta Phys. Hung. (Mégjelenőben).
- /23/ MAREK, N.: Egyetemi doktori disszertáció (1960).
- /24/ GHOSH, I.C., S.B. SENGUPTA: Z. phys. Chem., B. 41-42, 118 (1938).
- /25/ BUDÓ, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat 9, 269 (1961).
- /26/ DOMBI, J., R. HORVAI: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 9 (1956).
- /27/ GÁTI, L., L. SZALAY: Acta Phys. et Chem. Szeged 5, 87 (1959).

- /28/ KETSKEMÉTY, I., J. DOMBI, J. HEVESI, R. HORVAI, L. KOZMA:
Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 88 (1961).
- /29/ LJOVSIN, V.L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája. Akad. Kiadó. Budapest (1956).
- /30/ JABLONSKI, A.: Acta Phys. Polon. 17, 481 (1958).
- /31/ HEVESI, J.: Egyetemi doktori disszertáció (1961).
- /32/ JABLONSKI, A.: Bull. Acad. Polon. 6, 663 (1958).
- /33/ KETSKEMÉTY, I.: Doktori értekezés (1962) (Előkészületben).
- /34/ BUDÓ, Á., I. KETSKEMÉTY: Acta Phys. Hung. (Megjelenőben).

