

A szegedi József Attila Tudományegyetem

Kísérleti Fizikai Intézete

KISÉRLETI VIZSGÁLATOK A FLUORESZCENCIA ÉS A
HŐMÉRSÉKLETI SUGÁRZÁS TÖRVÉNYEINEK KAPCSOLA-
TÁRA VONATKOZÓLAG

Doktori disszertáció

Kozma László
tanársegéd

Szeged
1962.



Diss. B 307



TARTALOMJEGYZÉK

1.§. Bevezetés	1. oldal
2.§. A mérőberendezések és a mért adatok kiértékelése	4. -"-
a) Az abszorpciós spektrumok felvételére alkalmazott berendezés	4. -"-
b) Az emissziós spektrumok felvételére és a hatások meghatározására alkalmazott berendezés.	5. -"-
c) A hatások értékek meghatározása a mért adatokból	7. -"-
d) Az emissziós spektrum kiértékelésének módja	9. -"-
3.§. A festékanyagok és az oldatok koncentrációjának megválasztása	11. -"-
4.§. Kísérleti eredmények; abszorpciós és emissziós spektrumok	13. -"-
5.§. Lumineszkáló oldatok hatások	20. -"-
a) A hatások szerepe a lumineszcencia-elméletekben	20. -"-
b) Kísérleti eredmények; a vizsgált oldatok abszolút kvantumhatások	22. -"-
6.§. A mérési eredmények felhasználása a spektrumok összefüggésének vizsgálatához	27. -"-
a) Az oldatok abszorpciós és emissziós spektrumának összefüggésére vonatkozó Sztepanov-féle elmélet	27. -"-
b) A Sztepanov-elmélet módosítása	30. -"-

c) Az oldott molekulák effektív hőmérsékletére adó- dó eredmények	37. oldal
d) A lumineszcencia-és a hőmérsékleti sugárzás kapcsolatáról	40. -"-
e) Megjegyzések a Sztepanov-féle összefüggés al- kalmazásához	43. -"-
f) A "szimmetria-elméletek" tovább fejlesztéséről és felhasználásáról	47. -"-
7.§.A mérésekből levont következtetések összefoglalása	52. -"-
Felhasznált irodalom	56. -"-

1. §. B E V E Z E T É S

A lumineszcencia mind elméleti, mind gyakorlati szempontból a fizikai optika egyik legfontosabb részét alkotja. A lumineszcencia vizsgálati módszerei lehetővé teszik egyebek között a molekulák és a szilárd testek szerkezetének tanulmányozását, a molekulák energiaállapotainak, valamint fontos energia átalakulási folyamatoknak a vizsgálatát, továbbá a fény mikro-szerkezetének tanulmányozását. A lumineszcencia tanulmányozása már a múlt században is jelentős volt, napjainkban pedig a modern technikának szinte minden területén alkalmazást nyer, a világítás technikától kezdve a legfontosabb műszerek konstruálásáig.

A lumineszcencia jelenségét már régen felfedezték, néhány jelentős kvalitatív törvényszerűség felismeréséhez már a múlt század első felében eljutottak, de a rendszeres és nagyobb arányú tudományos kutatás ezen a téren csak az 1920-as években indult meg. A főbb törvényszerűségeket a fotolumineszcencia jelenségein keresztül állapították meg, s mind a mai napig a lumineszkálás egyik legjobban tanulmányozott ága a fotolumineszcencia maradt.

Jelentős fejlődés ment végbe az utóbbi években a kísérleti eszközök területén is. Az elektronikus berendezések alkalmazása szinte teljesen kiszorította a korábban uralkodó vizuális megfigyelési módszert, ami a mért adatok hibáinak csökkentését és a méréshatárok kiterjesztését vonta maga után. Ez a tény lehetővé teszi a már meglévő elméletek pontos kísérletekkel való alátámasztását, valamint új, finomabb effektusok fel-

tárásán keresztül a kidolgozott elméletek tökéletesítését is. Mindezek ellenére azt kell mondanunk, hogy a rendelkezésünkre álló kísérleti adatok jelentős része vizuális megfigyelés eredménye, másrészt pedig ezeket az adatokat általában egy - egy meghatározott jelenség tanulmányozására vették fel, s így más, az adott jelenség szempontjából látszólag távolabb eső, de mégis jelentős hibákra vezető effektusok nem vétettek figyelembe. Ezért a további fejlődés lényeges feltétele olyan kísérleti adatok rendszeres felvétele, gyűjtése lenne, amelyek felhasználhatók lennének több szempontból a lumineszcencia - elméletek ellenőrzésére, s felvételüknél a zavaró effektusokat is figyelembe vették.

Jelen disszertáció célja a lumineszkáló anyagok egyik lényeges csoportjára, a szerves festékekre vonatkozó, a fenti követelményeknek megfelelő adatok szolgáltatása, amelyeket mindjárt alkalmazunk is egy elméleti meggondolásokból kapott összefüggésnek, a Sztepanov-féle egyenletnek [10], illetőleg eme egyenlet módosított formájának [11] az ellenőrzésére. Mint látni fogjuk, a mérési adatokból néhány újabb általános törvényszerűség teljesülésére lehet következtetni.

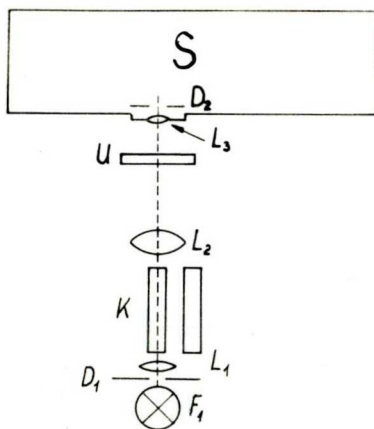
Méréseink programjának megfelelően kilenc lumineszkáló oldat abszolút kvantumhatásfokát határoztuk meg, olyan kísérleti feltételek előállításával, hogy a hatásfokméréseknél és a mért adatok kiértékeléséhez szükséges abszorpció és emissziós spektrumok felvételénél a koncentrációs kioltást, a reabszorpció és a szekundérlumineszcencia zavaró hatását olyan mértékűre csökkentettük le, hogy az abból származó hiba, vagy jóval a mérés és kiértékelés hibahatárán belül esett, vagy pedig számítással könnyen figyelembe vehetővé vált.

Az ilyen módon nyert valódinak tekinthető abszorpciós és emissziós spektrumokat elsősorban arra használtuk fel, hogy segítségükkel ellenőrizzük azt az összefüggést, amelyet Sztepanov a kondenzált rendszerek abszorpciós és emissziós spektrumai közötti kapcsolatára vonatkozólag közölt, s amelyet intézetünkben módosítottak.

2.8. A mérőberendezések és a mért adatok kiértékelése

a) Az abszorpciós spektrumok felvételére alkalmazott berendezés

Az abszorpciós spektrumok felvételére az Optica Milano CF 4 típusu rácsspektrofotométert használtuk fel. Minthogy a kapott abszorpciós spektrumokat a Sztepanov-féle összefüggés ellenőrzésére akarjuk felhasználni, szükséges az abszorpciós spektrumok hosszuhullámú végeit is pontosan kimérni. Ez viszont az általunk alkalmazott kicsiny koncentrációk miatt a rétegvastagság jelentős megnövelését teszi szükségessé. Ezért a következő kiegészítést végeztük a készüléken (1. ábra).



1. ábra

Az F_1 fényforrás (a fotométer stabilizált tápegységére kapcsolt 35 W-os wolframszálas izzó) fényéből az L_1 lencse gyengén összetartó nyalábot bocsát át a könnyen gördülő kocsiban elhelyezett K küvettán. Az L_2 lencse képezi le a D_1 diafragma éles képét a fotométer belépő részének az L_3 réslencse által adott D_2 képére. Amennyiben a két küvette nem teljesen párhuzamos egymással (illetve a fotométer kollimátor tengelyével) a küvetták felcserélésénél planparalel eltolás jöhet létre,

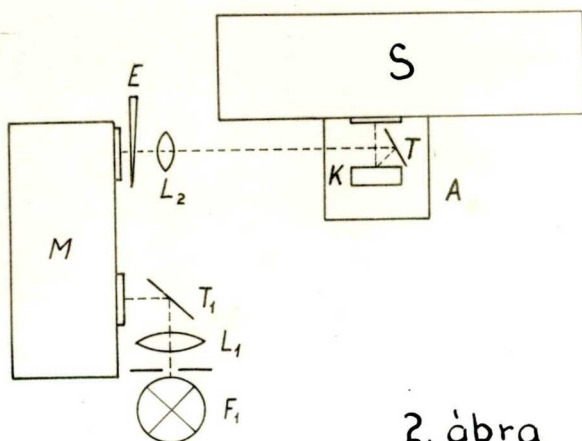
amely a D_1 résznek a keresztmetszetében nem teljesen homogén kivilágítása esetén megzavarja a mért extinkció értékét. Ezt a hibát csökkenti a fotométer belépő rése elé tett U matt üveg-

lapocskák. Ezzel a kiegészítő berendezéssel 5 cm-ről 20 cm-re tudtuk (a készülék pontosságának csökkentése nélkül) az alkalmazható rétegvastagság felső határát kiterjeszteni.

b) Az emissziós spektrumok felvételére és a hatásfok meghatározására alkalmazott berendezés

Az emissziós spektrumok felvételére és az abszolút kvantumhatásfok meghatározására a folytonos, illetve erősen kiszélesedett vonalakat tartalmazó spektrumú fényforrások esetére kidolgozott módszert alkalmaztuk [1].

Az emissziós spektrum meghatározására a 2. ábrán látható berendezést használtuk fel. Az akkumulátor-telepről táplált F_1 fényforrás (Osram gyártmányú XBO 501 xenonlámpa) ívét az L_1 lencse és T_1 siktükör 3-szoros nagyítással képezte le



2. ábra

az M , cserélhető kvarc és üvegoptikával ellátott, prizmás kettősmonokromátor belépő részére. A monokromátorból kilépő, közel monokromatikus, 8-12 $m\mu$ szélességű sugárnyaláb-
ból az L_2 lencse és a

T_2 siktükör az A asztalkán elhelyezett K lapos küvettának a spektrofotométer kollimátor tengelyére merőleges előlő lapjára képezte le a monokromátor kb. 2 mm hosszú kilépő-rését úgy, hogy a vizsgálandó oldat felületének mintegy 0,7 cm x 1,8 cm felületű részét sugároztuk be, s ennek középső részéből 0,2 cm x 1,0 cm-

nyi felületet képeztünk rá az S spektrofotométer /Optica Milano CF 4/ belépő részére. Az alkalmazott T_2 fémtükörről $\vartheta < 20^\circ$ -os szög alatt érte a gerjesztő fény az oldatot. /Antiparalel megfigyelés./

Az oldatban keletkezett lumineszcenciafényből a spektrofotométer rácsmonokromátora keskeny sáv szélességű nyalábot bocsát a készülék fotoelektronsokszorozójára. Ha a fotométer különböző λ hullámhosszakra való beállítása esetén mérjük a fotoelektronsokszorozó fotoáramának $I_f(\lambda)$ erősségét a kompenzáló potenciométer skálarész-egységeiben, és figyelembe vesszük az elektronsokszorozónak korábbi vizsgálatainkban meghatározott [1] $Q(\lambda)$ spektrális érzékenységet, akkor az $I_f(\lambda)Q(\lambda)$ szorzat adja az oldat külső lumineszcencia spektrumát.

Az abszolút kvantumhatásfok méréséhez is a 2. ábrán vázolt kísérleti berendezést használtuk fel, a következőképpen: Az M monokromátort úgy állítottuk be, hogy az a vizsgált oldat abszorpciós maximumához közel eső λ hullámhosszu, közel monokromatikus gerjesztő fény nyalábot bocsásson a lumineszkáló oldatot tartalmazó K küvettára. Az S spektrofotométert egy olyan λ hullámhosszra állítottuk be amely az oldat emissziós maximumhelye közelében helyezkedik el és megmértük a Ph elektronsokszorozón a fluoreszcencia fény által létrehozott $I_f(\lambda)$ fotoáramot. Majd a K küvettát jól reflektáló MgO lapocskával cseréltük fel, a fotométert rendre a gerjesztő sáv spektrumtartományába eső λ hullámhosszakra állítottuk be, s mértük a gerjesztőfény által létrehozott $I_e(\lambda)$ fotoáramot, miközben a gerjesztő-

fény gyengítésére az E szűrkeéket használtuk (amelynek áteresztőképességét a látható szinképtartományban több hullámhossznál megmértük és a gyártó Zeiss -cég által megadott menettel közel azonosnak találtuk). Méréseink közben az F_1 fényforráson átfolyó, kb. 25 amper intenzitású áramot 0,2 amper pontossággal állandó értéken tartottuk, ezáltal a gerjesztő fény intenzitása csak kismértékben ingadozott.

c) A hatásfok értékek meghatározása a mért adatokból

A közvetlenül mért mennyiségekből az η_0 , szekundér lumineszcenciára nem korrigált abszolút kvantumhatásfok, és a belső lumineszcencia spektrum meghatározásához viszonylag egyszerű kiértékelő formulához jutunk, ha a [2] -ben megadott

$$B(\lambda) = \frac{\eta_0(\lambda)f(\lambda)\xi}{4\pi n^2} \int_0^\infty E(\lambda) \frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\lambda}{n} \left\{ \frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\lambda}{n}} + k(\lambda') \right\}} \left[1 - e^{-\left\{ \frac{k(\lambda)}{\cos \frac{\lambda}{n}} + k(\lambda') \right\} d(\lambda)} \right] d(\lambda) \quad (1)$$

egyenletből indulunk ki, ahol $B(\lambda')$ a kvantumáramban kifejezett spektrális fluoreszcencia-világítási sűrűség, $\eta_0(\lambda)$ a szekundér lumineszcenciára nem korrigált abszolút kvantumhatásfok, $f(\lambda')$ a normált fluoreszcencia-spektrum értéke a λ' hullámhossznál, n az oldat törésmutatója, $k(\lambda)$ az abszorpciós koefficiens, l a mérésnél alkalmazott folyadékréteg vastagsága, $E(\lambda)$ a gerjesztő fény kvantumáramsűrűsége a követta elülső lapján, ξ a reflexios veszteségeket figyelembe vevő, kb. 0,9 értékű faktor, λ jelöli a gerjesztő fény, λ' pedig a lumineszcencia - fény hullámhosszát.

Az elektronsokszorozó mért $I_e(\lambda)$ és $I_f(\lambda')$ fotoáramai $E(\lambda)$ -val ill. $B(\lambda')$ -vel a következő összefüggésben vannak:

$$B(\lambda) \cdot CI_f(\lambda) = Q(\lambda), \quad (2)$$

$$E(\lambda) = C \frac{\pi}{r} I_e(\lambda) Q(\lambda) \quad (3)$$

ahol C egy λ -tól független konstans - ezt csak az optikai elrendezés és a spektrofotométer adatai határozzák meg - r pedig a MgO lap reflexiós koefficiense. (3) felírása a Lambert-féle reflexió-törvény figyelembevételével történt [3].

Írjuk be (1)-be (2)-t és (3)-at, továbbá fejtsük sorba az integranduszban szereplő exponenciális tagot. Ha λ_0 az emissziós spektrum maximum-helyének közelében olyan hullámhosszárték, hogy a $k(\lambda_0) < k_{\max}/10$, és a $k_{\max} \cdot l < 0,5$ egyenlőtlenség fennáll, akkor a sorfejtésnél elhanyagolhatjuk a mérés hibahatárán belül eső tagokat, s azt kapjuk, hogy

$$\eta = \frac{I_f(\lambda_0)}{I_{e \max}} \frac{4\pi^2 r Q(\lambda_0) \cos \frac{\alpha}{n}}{S f(\lambda_0) \left\{ \frac{1 - e^{-k(\lambda_0)l}}{k(\lambda_0)} \bar{k} l - \frac{1}{\cos \frac{\alpha}{n}} \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} k(\lambda_0) l \right) \bar{k}^2 l^2 + \frac{1}{\cos^2 \frac{\alpha}{n}} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{8} k(\lambda_0) l \right) \bar{k}^3 l^3 \right\}} \quad (4)$$

ahol a

$$\bar{k}^m = \int_0^{\infty} \frac{I_e(\lambda)}{I_{e \max}} Q(\lambda) [k(\lambda)]^m d\lambda \quad (m = 1, 2, 3) \quad (5)$$

kifejezések értékét numerikus integrálással határozhatjuk meg.

Amennyiben intenzíven lumineszkáló anyaggal dolgozunk, vagy a spektrofotométer érzékenysége azt lehetővé teszi, célszerű az alkalmazott rétegvastagságot úgy lecsökkenteni, hogy a $k_{\max} \cdot l < 0,1$ egyenlőtlenség teljesüljön, ti. ez esetben további elhanyagolást tehetünk (4) levezetésénél, s így még egyszerűbb formulát kapunk. Ebben az esetben 0,5 %-nál nem nagyobb hibával fennáll:

$$\eta = \frac{I_f(\lambda_0)}{I_{e \max}} \frac{4\pi^2 r \cos \frac{\alpha}{n} Q(\lambda_0)}{S f(\lambda_0) \left\{ \bar{k} l - \frac{1}{2 \cos \frac{\alpha}{n}} \bar{k}^2 l^2 \right\}} \quad (6)$$

Vizsgálatainknál csak néhány esetben nem lehetett λ_0 -t közvetlenül a lumineszcencia-spektrum maximumhelye közelében

úgy megválasztani, hogy teljesüljön a $K(\lambda_0) < k_{\max}/10$ feltétel. λ_0 -nak az emissziós spektrum maximumhelyétől való eltérése - a spektrumok nagymértékű átfedése miatt - a bengáli vörös esetében volt a legnagyobb, azonban itt is csak $10 \text{ m}\mu$ volt az eltérés.

d) Az emissziós spektrum kiértékelésének módja

A lumineszcencia-spektrum kiértékeléséhez felhasznált összefüggést (4)-ből vezettük le. A nevezőben lévő k^3 -os tagot, valamint k^2 együtthatójában $k(\lambda)\ell$ -t elhanyagolva, és k együtthatóját helyettesítve $1 - k(\lambda)\ell/2$ -vel, ezen átalakítás után adódik:

$$f(\lambda) = \text{const. } I_f(\lambda) Q(\lambda) \frac{\bar{k} - \frac{1}{2} \bar{k}^2 \ell}{(1 - \frac{1}{2} k(\lambda) \ell) \bar{k} - \frac{1}{2} k^2 \ell} \quad (7)$$

(7) alkalmazhatóságához a $k_{\max} \cdot \ell < 0,1$ feltétel betartása szükséges. A mérési és számítási eljárást a k^m értékek meghatározása hosszadalmassá teszi, ezért célszerű a monokromátor részeivel a gerjesztőszív szélességét úgy beállítani, hogy teljesüljön az

$$\frac{\frac{1}{2} \bar{k}^2 \ell}{\bar{k}} < 0,1 \quad (8)$$

feltétel, ebben az esetben ugyanis 0,5 % hibával teljesül az

$$f(\lambda) = \text{const. } I_f(\lambda) Q(\lambda) \frac{1}{1 - \frac{1}{2} k(\lambda) \ell} \quad (9)$$

egyenlőség. (9) alkalmazása nagyon egyszerű, mert nem kell $\bar{v}_{\text{gerjesztőfény}}$ $E(\lambda)$ spektrális kvantumáram-eloszlását, azaz a k^m kifejezéseket meghatározni. A (8) feltételnek a teljesüléséhez, amint az az integrálszámítás középértéktételéből adódik, elegendő a $k'_{\min} / k'_{\max} > 5 k_{\max} \ell$ egyenlőtlenségnek teljesülnie, ahol $k'_{\min}$, $k'_{\max}$ a gerjesztőszív spektrumtartományában az abszorpciós koeficiens minimális és maximális értéke.

A szekunderlumineszcencia a (7) és (8) egyenletek érvényességére nincs befolyással a $k_{\max} \cdot l < 0,1$ feltétel teljesülése miatt [4], viszont a (4) szerint számolt η_0 hatásfokban néhány %-os hibát okozhat, amelyet [5] szerint vehetünk figyelembe.

Vizsgálataink során a (9) összefüggést alkalmaztuk, és ahol a kis hatásfok, illetve a spektrofotométer esetleg nem kielégítő érzékenysége miatt kicsiny kitéréseket kaptunk, ott a xenonlámpát higanylámpával cseréltük fel az emissziós spektrumok felvételénél, s így az intenzívebb gerjesztés következtében nem kényszerültünk (7) alkalmazására. Hatásfokmérések esetében mindig xenonlámpát használtunk fényforrásként, a fluoreszcencia fény intenzitását a lumineszkáló oldat rétegvastagságának növelésével növeltük. Minthogy egy anyagon végzett mérés-sorozaton belül is általában az oldat különböző vastagságú rétegeit alkalmaztuk, attól függően, hogy a $k_{\max} \cdot l$ szorzat értéke 0,1, ill 0,5 alatt volt, a mért adatok kiértékeléséhez a (4) és (6) összefüggéseket egymással párhuzamosan alkalmaztuk, és a szekunderlumineszcenciára való korrigálást [5] szerint végeztük el.

3.8. A festékanyagok és az oldatok koncentrációjának megválasztása

A vizsgálat tárgyát képező festékanyagok kiválasztása több szempont figyelemvételével történt. Elsősorban olyan anyagsorozatot kívántunk összeállítani, hogy szinképeikkel a látható szinképtartományt teljesen átfedjük, s így mód nyíl-^{ba}jék bizonyos sugárzási tulajdonságok és a spektrumok helyzete közötti kapcsolatok megállapítására, amelyeknek mélyebb értelmezését a molekulaszervezetben kellene keresnünk. Az anyagokat úgy válogattuk össze, hogy egy-egy szinképtartományra általában több spektrum essék.

Az anyagok kiválasztásánál a másik szempont az volt, hogy olyan oldatokról is gyűjtsünk adatokat és kísérleti tapasztalatokat, amelyeket még egyáltalán nem, vagy csak egy szűkebb vizsgálati szempontból tanulmányoztak intézetünkben, s ezért célszerűnek látszik az ezekre kapott kísérleti adatokat bővíteni, amelyek felhasználhatók lesznek majd a molekuláris lumineszcencia területén kidolgozott elméletek kísérleti alátámasztására, valamint újabb kutatások kiindulópontját képezhetik.

A fenti szempontokat szemel[[]őtt tartva, az ultraibolyában abszorbeáló eszku^lin, a látható spektrumtartomány kék részén abszorbeáló Al-morin és trypaflavin, a kékeszöldben abszorbeáló fluoreszcein és rhodulin orange és a látható szinképtartomány hosszabb hullámu részén abszorbeáló eosin, erythrosin, bengáli vörös és rhodamin B festékek oldatain végeztük el méréseinket.

A fluoreszcein, eosin, eryth^rosin és bengáli vö-

rös festékek kiválasztása azért is indokoltnak látszik, mert szerkezeti rokonságaik esetleg lehetővé teszik később az optikai tulajdonságaik és molekulaszervezetük párhuzamba állítását.

Az oldatok festék-koncentrációjának megválasztásánál általában figyelemmel kell lenni a koncentrációs kioltásra, amely a hatásfokmérés eredményeit jelentősen befolyásolhatja. Minthogy az oldatban nagyobb koncentrációk esetén asszociációs folyamatok játszódhatnak le, amelyek egyrészt a hatásfok, másrészt az abszorpciós és emissziós spektrumok alakjainak a megváltozását vonják maguk után a méréseinkhez felhasznált oldatok koncentrációját 10^{-5} mol/liter nagyságrendűnek vettük. (A vizsgált festékeknél ugyanis, az irodalmi adatok szerint, ezen koncentráció érték alatt nem lép fel koncentrációs kioltás.)

Célszerű még az alkalmazott koncentrációkat kicsinyre választani azért is, hogy ha a szekundérlüminescencia spektrális hatását a rétegvastagság csökkentésével akarjuk kiküszöbölni, ne kelljen technikailag nehezen előállítható és éppen ezért nehezen reprodukálható rétegvastagsággal dolgozni.

Az oldatok színét okozó anionok ill. kationok fixálása céljából esetenként savat ill. lúgot adtunk az oldathoz.

A festékek és adalékanyagok, valamint az oldószer tisztítása intézetünk kémiai laboratóriumában történt a szokásos és a gyakorlatban jól bevált kémiai eljárásokkal.

4. §. Kísérleti eredmények: abszorpció és emissziós spektrumok

Az abszorpció és emissziós spektrumok felvételét a második paragrafusban leírt módon végeztük. Eredményeinket a 3. - 12. ábrákon tüntetjük fel, és az 1.-10. táblázatokban külön közöljük az abszorpció és emissziós spektrumok értékét.

Az aesculin (3. ábra, 1. táblázat) $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentrációju oldatához $5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit NaOH koncentrációt állítottunk elő. Az abszorpció spektrum felvételénél a látható tartományban az alkalmazott fotométer wolframszálas fényforrását, az ultraibolya[részen pedig a hidrogénlámpáját alkalmaztuk. A spektrum maximuma $385 \text{ m}\mu$ -nál helyezkedik el.

Az emissziós spektrum felvételénél $409 \text{ m}\mu$ hullámhosszra állítottuk be a monochomátort, mert az alkalmazott xenonlámpa viszonylag kevés fényt emittált az abszorpció maximum hullámhosszának közelében. (Kísérletileg megállapítottuk, hogy milyen gerjesztő hullámhossz esetén kapunk maximális lumineszcencia-intenzitást.) A lumineszcencia spektrum maximuma $455 \text{ m}\mu$ -nál helyezkedik el. Mind az abszorpció, mind az emissziós spektrum sima lefutásu, strukturáltságot nem mutat. A spektrumok átfedési tartománya viszonylag kicsiny.

Méréseket végeztünk az aesculin olyan vizes oldatain is, amelyekhez nem adagoltunk NaOH-t, és azt tapasztaltuk, hogy ezen oldatok abszorpció spektruma a rövid hullámok felé tolódik el, mintegy $20 \text{ m}\mu$ -nal, közben az abszorp-

ciós együtthatók értéke alig változik meg, az emissziós spektrum pedig a hosszabb hullámok felé tolódik el 15 μ -nal. A spektrumok helyzetének ilyen nagymérvű megváltozásában az oldószer hatásán kívül valószínűleg az NaOH hozzáadása játszik szerepet.

Aluminium-morin (4. ábra, 2. táblázat) etilalkoholos oldatának készítése [6] alapján a következő módon történt: $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit morin koncentrációhoz $5 \cdot 10^{-4}$ mol/lit $AlCl_3$ -t adtunk hozzá, ezáltal elkerültük a szabad morin nagymennyiségű jelenlétét az oldatban, ami az abszorpciós spektrumban a 420 μ -os Al-morin abszorpciós maximum mellett még egy 360 μ -cs, a morin abszorpciójának megfelelő maximum megjelenését eredményezné. A világító centrumok fixálása, valamint a lumineszcencia-képesség növelése céljából az oldathoz 1 %-nyi esetsavat adtunk. Az emissziós spektrumok felvétele 420 μ -nál, az abszorpciós maximumnál való gerjesztéssel történt, mivel a spektrumok kicsiny átfedése lehetővé tette az emissziós spektrum rövid-hullámhosszu végének a felvételét is.

Az általunk kapott lumineszcencia spektrum, amelynek maximuma 495 μ -nál helyezkedik el, jól egyezik a Ketskeméty István által fotografikus úton felvett spektrummal [6].

Trypafavin (5. ábra, 3. táblázat) $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentrációjú oldata $3 \cdot 10^{-3}$ mol/lit sósavat tartalmazott. A felvett spektrumok lefutása sima. Az átfedési tartomány megnőtt az előző két anyaghoz viszonyítva. Az abszorpciós spektrum, amelynek maximuma 460 μ -nál van, viszonylag keskenyebb, mint a 490 μ -os maximummal rendelkező emissziós spektrum, amelyet 436 μ hullámhosszu gerjesztő fény alkal-

mazásával vettünk fel, HBO 200 higanylámpát alkalmazva fényforrásnak.

Fluoreszcein (6. ábra, 4. táblázat) $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lites etilalkoholos oldata 3 %-os NaOH-t tartalmazott. Mind az abszorpciós, mind az emissziós spektrum lefutása jóval meredekebb az előző anyagokénál, és némi strukturáltság figyelhető meg rajtuk. Az emissziós spektrum felvételére $475 \text{ m}\mu$ hullámhosszu fénynyalábót alkalmaztunk. $490 \text{ m}\mu$ -nál van az abszorpciós, $512 \text{ m}\mu$ -nál pedig az emissziós maximum.

Rhodulin narancs (Rhodulin orange) (7. ábra, 5. táblázat) $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentrációju etilalkoholos oldatát vizsgáltuk, amelyben $5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit sósav koncentrációt állítottunk elő az ionok fixálására. Az emissziós spektrum felvételénél a maximálisan $10 \text{ m}\mu$ szélességű gerjesztősáv λ maximum helye az oldat abszorpciós maximum helye, $491 \text{ m}\mu$, közelében helyezkedett el. Így mértük az emissziós spektrum emelkedő ágának kb. közepétől a fotométer műszerének kitéréseit, majd feltételezván, hogy a lumineszcencia spektrum független a gerjesztőfény hullámhosszától, a gerjesztősáv maximumát úgy állítottuk be, az abszorpciós spektrum hosszuhullámu részén, hogy fel tudjuk venni az emissziós spektrum rövidhullámu kifutóját. Az érintkező szakaszon mindkét módszerrel mértük a lumineszcencia fény által létrehozott kitéréseket, és mivel az utóbbi esetben a gerjesztő sávra vonatkoztatott közepes abszorpciós együttható jelentősen csökkent, és a gerjesztőenergia mennyisége is megváltozott, a két módszerrel mért kitérések értéke különbözött.

Képeztük ezen a szakaszon a kitérések hányadosait, ezek segítségével a két $I_e(\lambda')$ értéksort „összeszoroztuk” úgy, hogy a szorzás után a rövid hullámhosszu gerjesztéssel mért kitérések, a hosszabb hullámhosszu gerjesztéssel mértekkel válnak egyenlőké azon mérési pontok esetén amelyeket két gerjesztéssel is meghatároztunk, és ezután végeztük a spektrumok kiértékelését.

Az abszorpciós és emissziós sávok spektrális elhelyezkedése közel azonos a fluoreszcenciájával, mindössze a lumineszcencia maximum tolódik $8\text{ m}\mu$ -nal ($520\text{ m}\mu$) a hosszuhullámok felé. A spektrumok viszonylag szélesek és nem meredek lefutásuak, így az átfedési tartomány is elég széles marad.

Eosin (8. ábra, 6. táblázat) esetében az alkalmazott $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentráció $\sqrt{\text{val}}$ sen sikerült kiküszöbölni az asszociáció zavaró hatását. Különböző koncentrációju oldatok abszorpciós spektrumai eltérnek egymástól, a látható szinképtartományba elhelyezkedő sáv intenzitása csökken, miközben az ultraibolyában lévő abszorpciós sáv intenzívebb lesz. Ezt a jelenséget A. Gutse és H. Walerys úgy értelmezik [7], hogy olyan abszorbeáló centrumok jönnek létre, amelyek csak az ultraibolyában abszorbeálnak, tehát tulajdonképpen a láthatóban abszorbeáló molekulák koncentrációjának csökkentése játszódik le. 80 % etilalkohol és 20 % víz összetételű elegyet használtunk oldószernek amelyhez $5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit-nyi NaOH-t adtunk. A 6. táblázatban közölt adatok $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentrációra vonatkoznak. Az emissziós spektrum felvétele $505\text{ m}\mu$ és $530\text{ m}\mu$ hullámhosszu gerjesztő fénysugarak alkal-

mazásával történt a rhodulin narancs esetében leírt módon.

Az eosin molekula 4 Br atom beépítésével állítható elő a fluoreszceinből, aminek hatására spektrumi strukturáltak

lesznek és mintegy $30 \text{ m}\mu$ -nal tolódnak el a fluoreszcein spektrumaihoz viszonyítva. (Abszorpciós maximum $520 \text{ m}\mu$ -nál, emissziós maximum $540 \text{ m}\mu$ -nál az átfedési tartomány is megnőtt.)

Erythrosin (9. ábra, 7. táblázat) etilalkoholos $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/lit}$ koncentrációju oldata $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit}$ koncentrációban tartalmazott NaOH-t. Az abszorpciós spektrumban $555 \text{ m}\mu$ -nál második maximum figyelhető meg, ennek okát nem próbáltuk kísérletekkel felfedni, más helyen még visszatérünk ezen jelenség tisztázására. Az emissziós spektrumok felvételére ugyanazt a módszert alkalmaztuk, mint az előző két anyagnál. $505 \text{ m}\mu$ és $530 \text{ m}\mu$ volt a két alkalmazott gerjesztő fénynyaláb hullámhossza.

Ha a fluoreszcein molekulába nem Br-ot, hanem J-ot építünk be, az erythrosin molekuláit kapjuk és azt tapasztaljuk, hogy a spektrumok elhelyezkedése közel azonos a két esetben, amint azt a beépített molekulák elektronburka miatt előre várni lehet. Erythrosin esetében $523 \text{ ill. } 543 \text{ m}\mu$ -nál van az abszorpciós, ill. az emissziós maximum. A spektrumok kis mértékű strukturáltságot mutatnak, viszonylag keskenyek, meredek lefutásuak és az átfedési tartomány itt is nagy.

Bengáli vörös (10. ábra, 8. táblázat) molekulái az erythrosin molekulából két Cl beépítésével állítható elő, amivel a szinképek további eltolódása jár együtt a hosszú hullámok felé (abszorpciós maximum $552 \text{ m}\mu$, emissziós maximum $562 \text{ m}\mu$).

A vizsgált oldat kicsiny, $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentrációja, valamint kicsiny hatásfoka, és a spektrofotométerben alkalmazott 1P21 elektronsokszorozónak a bengáli vörös lumineszcencia szinképtartományában mutatkozó kicsiny érzékenysége miatt az oldat gerjesztésére HEO 200 típusu higanylámpát alkalmaztunk, és a gerjesztő monokromatikus sugárnyalábót SIF 546 interferenciás szűrővel, ill. a többi oldatnál alkalmazott monokromátorral állítottuk elő.

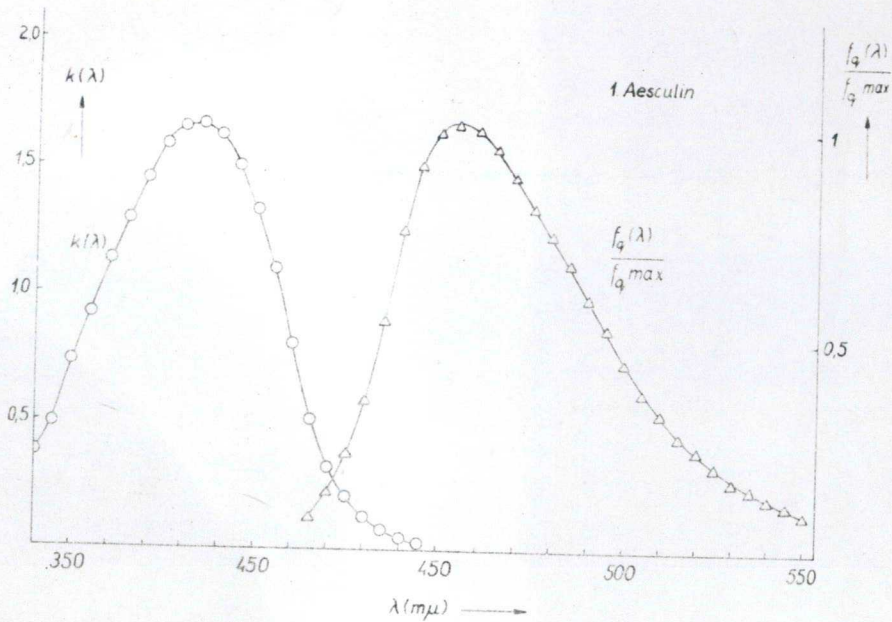
A spektrumok meredekebb lefutásuak, erősebben strukturáltak, mint az előző oldatok esetében. Az átfedési tartomány viszonylag nagy, közvetlen a görbék maximuma közelében helyezkedik el a görbék metszéspontja. Oldószerként itt is etilalkoholt használtunk $5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit koncentrációju NaOH-val végeztük el az ionok fixálását.

Rhodamin B (11. ábra, 9. táblázat) $4 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentráció ^{ju}oldatában $5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit HCl koncentrációt állítottunk elő. A bengáli vörös esetében elmondott okok itt is fennálltak, ezek miatt itt is higanylámpát voltunk kénytelenek alkalmazni. SIF 436 és SIF 546 interferenciás szűrőkkel állítottuk elő a gerjesztő sávot. A spektrumok lefutása ennél az anyagnál is meredek, széles az átfedési tartomány és a szinképek viszonylag strukturáltak.

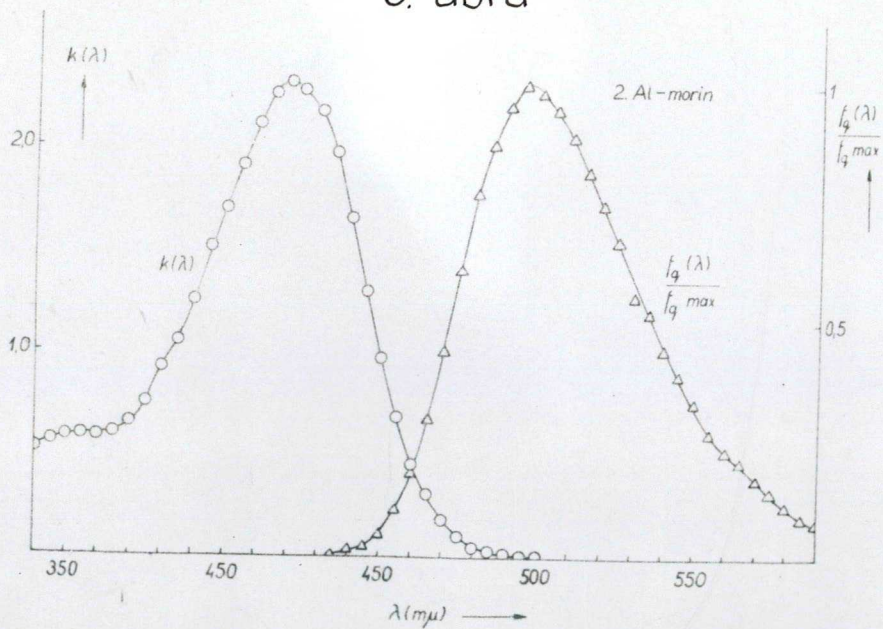
Magdala vörös (12. ábra, 10. táblázat) oldatain is végeztünk méréseket. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit festék koncentrációból indultunk ki. Az abszorpciós spektrum 526 és 544 m μ -nál két, közel egyenlő intenzitású maximummal rendelkezik, ami két különböző molekula-módosulat jelenlétére utal. A két különböző, az abszorpciós maximumoknak megfelelő, hullámhossznál gerjesztve az oldatokat más, más lumineszcencia spektrumot kapunk. Az 526 m μ -os gerjesztéssel felvett emissziós spektrum

hoz viszonyítva a hosszú hullámok felé tolódik el az 544 $m\mu$ -os gerjesztéssel kapott fluoreszcencia spektrum. Ebből a tényből arra lehet következtetni, hogy mindkét molekula-módosulat lumineszkál és egyik-egyik gerjesztési módnál túlnyomóan csak az egyik lumineszkáló centrum gerjesztődik, ezért tér el a két különböző gerjesztő hullámhosszal felvett görbe egymástól. Mindkét gerjesztési mód esetén meghatároztuk a világítás abszolút kvantumhatásfokát is, és azt tapasztaltuk, hogy a hatásfokok lényegesen eltérnek egymástól. Ezek a jelenségek valószínűleg nem magyarázhatók asszociációs folyamatokkal, mivel a [8] közleményben kimutatták, hogy egyrészt a viszonylag kicsiny $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit koncentráció nem teszi valószínűvé a dimérek ilyen nagyarányu keletkezését, másrészt alkoholos oldószerben nehezen játszódik le ez a folyamat. A koncentráció egy nagyságrenddel való változtatása alig van hatással az abszorpciós spektrum alakjára. Az látszik valószínűnek, hogy az oldatba vitt $5 \cdot 10^{-3}$ mol/lit NaOH hatására jön létre a két-féle lumineszkáló centrum. Az itt felmerült problémák tisztázását vizsgálását részletesebb vizsgálatokkal később megkíséreljük. -

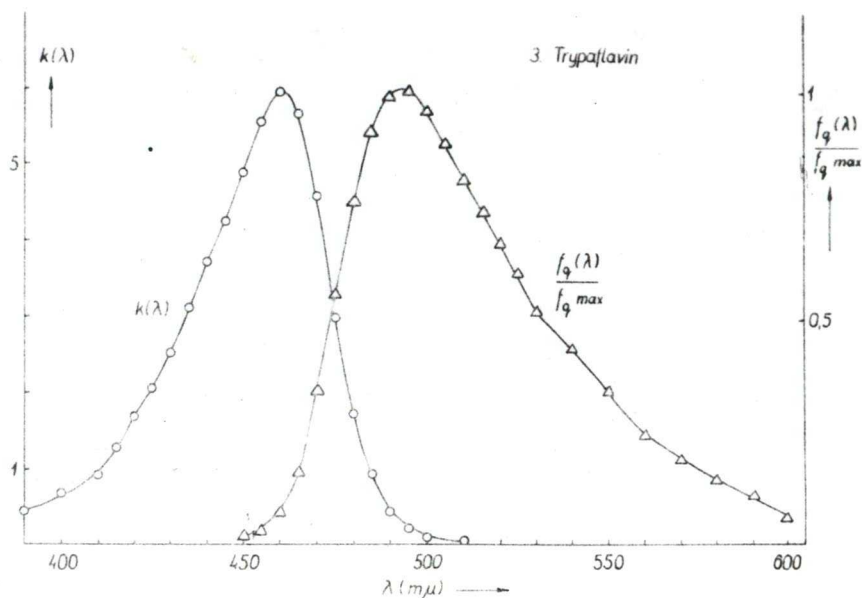
Általános jelenségnek látszik a vizsgált festékeknél a következő: mind az emissziós, mind az abszorpciós spektrumok a hosszú hullámu tartomány felé haladva egyre keskenyebbek és az átfedési tartományban meredekebb lefutásuak, ugyanakkor egyre erősebben jelentkeznek az abszorpciós spektrum rövid hullámu és az emissziós spektrum hosszú hullámu részén egy mellék-maximum-szerű inflexió.^x



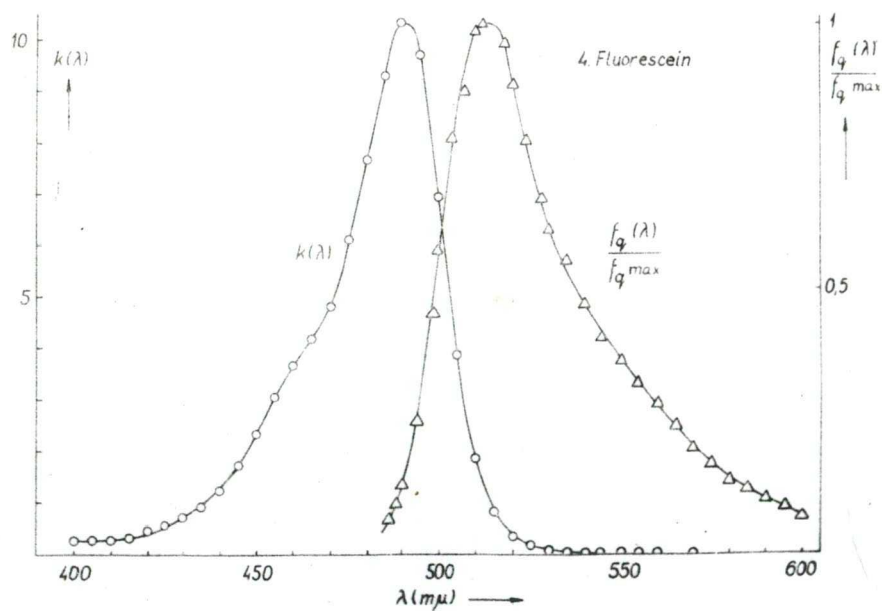
3. àbra



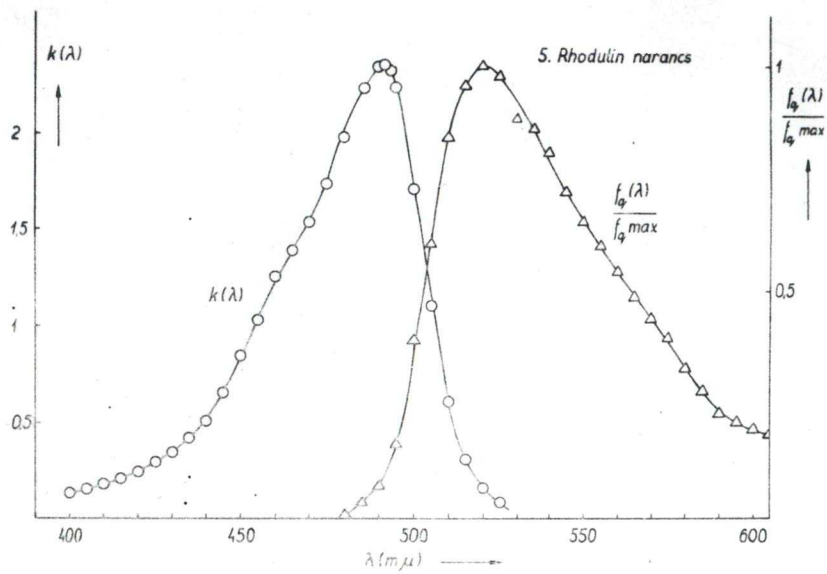
4. àbra



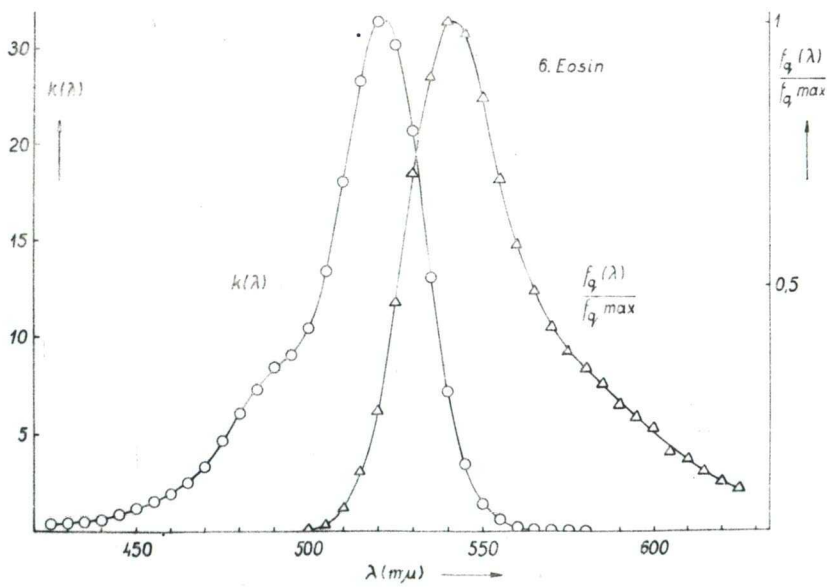
5. ábra



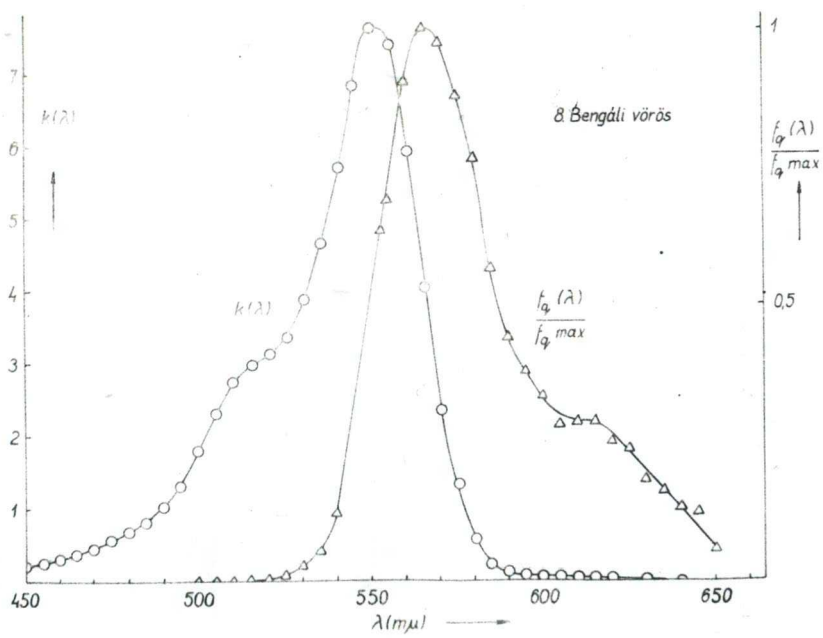
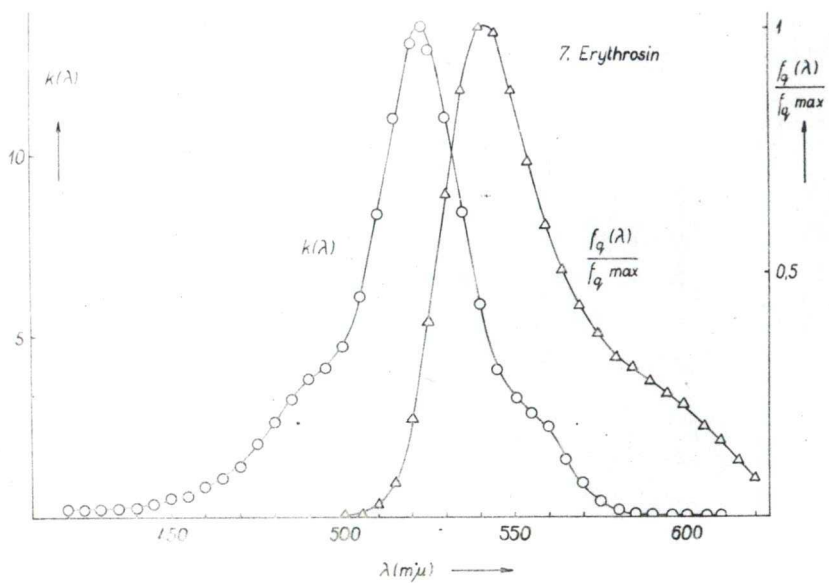
6. ábra



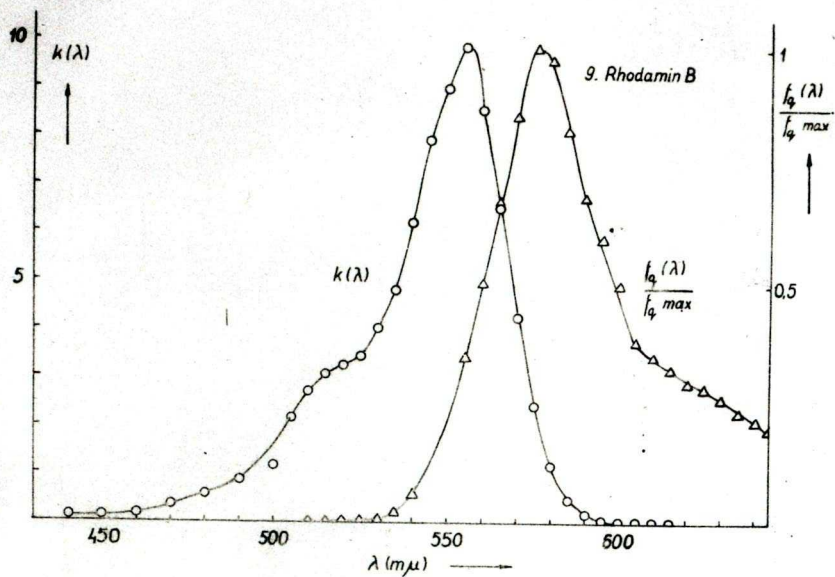
7. ábra



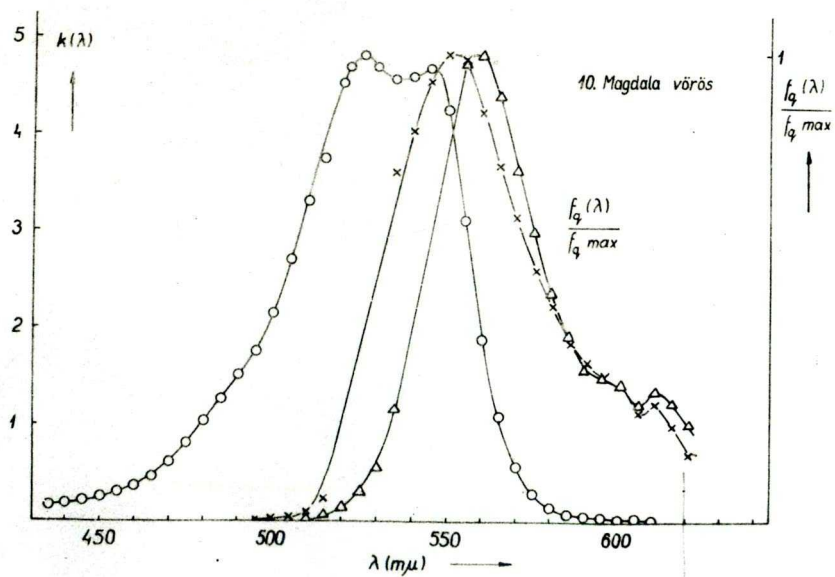
8. ábra



9.-10. ábra



11. 0bra



12. 0bra

1. táblázat
A E S C U L I N

λ (m μ)	k (λ) (cm ⁻¹)	λ (m μ)	k (λ) (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$	λ (cm μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$
330	0,330	405	1,093	415	7,294	485	67,45
335	0,379	410	0,802	420	13,40	490	59,16
340	0,476	415	0,505	425	22,64	495	52,43
345	0,587	420	0,320	430	35,35	500	44,44
350	0,730	425	0,204	435	53,74	505	37,15
355	0,916	430	0,124	440	74,98	510	32,36
360	1,122	435	0,072	445	92,24	515	27,01
365	1,287	440	0,042	450	97,89	520	24,03
370	1,448	445	0,029	455	100,00	525	20,42
380	1,646			460	98,61	530	16,67
385	1,659			465	94,45	535	14,72
390	1,611			470	87,52	540	12,29
395	1,497			475	80,53	545	10,89
400	1,323			480	73,60	550	9,02

2. táblázat

Al - morin

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q\max}}$	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q\max}}$
340	0,524	425	2,257	435	0,42	520	74,47
345	0,562	430	2,178	440	1,429	525	66,68
350	0,576	435	1,971	445	2,13	530	55,30
355	0,578	440	1,653	450	4,96	535	51,75
360	0,576	445	1,397	455	9,93	540	43,96
365	0,592	450	0,974	460	17,93	545	38,30
370	0,649	355	0,684	465	29,08	550	32,62
375	0,756	460	0,446	470	43,26	555	26,24
380	0,919	465	0,304	475	60,28	560	22,70
385	1,059	470	0,178	480	75,16	565	20,57
390	1,250	475	0,100	485	87,23	570	16,31
395	1,501	480	0,050	490	95,02	575	14,18
400	1,699	485	0,028	495	100,00	580	11,35
405	1,916	490	0,015	500	97,88	585	9,22
410	2,109	495	0,009	505	94,33	590	7,80
415	2,252	500	0,006	510	88,66	595	5,67
420	2,312			515	81,87	600	3,54

3. táblázat

TRYPAPLAVIN

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{qmax}}$	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{qmax}}$
330	0,037	440	3,720	450	1,70	515	72,50
340	0,053	445	4,253	455	3,00	520	65,97
350	0,081	450	4,884	460	6,86	525	59,23
360	0,131	455	5,542	465	16,13	530	50,82
370	0,205	460	5,957	470	33,77	540	43,17
380	0,322	465	5,648	475	54,73	550	33,43
390	0,456	470	4,571	480	75,12	560	23,97
400	0,673	475	2,976	485	90,13	570	19,07
410	0,923	480	1,711	490	97,97	580	14,37
415	1,277	485	0,930	493	100,00	590	11,10
420	1,683	490	0,409	495	99,28	600	6,27
425	2,059	495	0,204	500	94,70		
430	2,516	500	0,089	505	87,52		
435	3,112	510	0,029	510	79,68		

4. táblázat

FLUORESZCENCIA

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \text{ max}}}$	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \text{ max}}}$
400	0,259	495	9,720	486	6,67	522	83,83
405	0,267	500	6,989	488	9,56	524	77,95
410	0,288	505	3,892	490	13,48	526	73,04
415	0,348	510	1,852	492	18,68	528	66,92
420	0,458	515	0,807	494	25,05	530	61,43
425	0,576	520	0,340	496	33,68	535	55,49
430	0,716	525	0,152	498	45,49	540	47,16
435	0,924	530	0,074	500	57,35	545	41,37
440	1,222	535	0,050	502	68,63	550	36,33
445	1,714	540	0,036	504	79,42	555	32,25
450	2,351	545	0,030	506	87,27	560	28,23
455	3,073	550	0,025	508	93,15	565	24,21
460	3,691	555	0,021	510	98,55	570	19,85
465	4,204	560	0,018	512	100,00	575	17,16
470	4,856	570	0,016	513	99,52	580	13,87
475	6,128			514	98,74	585	12,30
480	7,698			516	96,23	590	10,35
485	9,308			518	93,15	595	9,02
490	10,350			520	88,73	600	6,86

5. táblázat

RHODULIN NARANCS

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{x \max}}$
400	0,131	480	1,982	480	1,13	555	60,23
405	0,150	482	2,044	485	3,31	560	54,29
410	0,178	484	2,132	490	7,28	565	48,98
415	0,211	486	2,243	495	16,55	570	44,35
420	0,246	488	2,348	500	33,77	575	39,73
425	0,294	490	2,348	505	60,91	580	33,11
430	0,347	491	2,356	510	84,08	585	28,47
435	0,419	492	2,335	515	96,01	590	26,49
440	0,515	495	2,243	520	100,00	595	23,17
445	0,656	500	1,720	525	98,01	600	21,85
450	0,842	505	1,112	530	92,74	605	19,86
455	1,064	510	0,607	535	86,08	610	18,54
460	1,262	515	0,310	540	80,09	615	14,57
465	1,391	520	0,157	545	72,16	620	11,26
470	1,538	525	0,085	550	65,53		
475	1,738						

6. táblázat

E O S I N

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$f_q(\lambda)$ $\overline{f}_{q\max}$	λ (m μ)	$f_q(\lambda)$ $\overline{f}_{q\max}$
425	0,389	520	26,48	500	0,53	595	22,01
430	0,412	525	25,24	505	1,32	600	19,90
435	0,483	530	19,43	510	4,38	605	15,15
440	0,619	535	13,17	515	11,65	610	13,90
445	0,889	540	7,207	520	22,98	615	11,75
450	1,241	545	3,438	525	44,03	620	9,23
455	1,607	550	1,415	530	69,03	625	8,82
460	1,989	555	0,575	535	87,72		
465	2,519	560	0,247	540	98,76		
470	3,309	565	0,114	542	100,-		
475	4,656	570	0,057	545	95,90		
480	6,124	575	0,029	550	83,72		
485	7,315	580	0,016	555	68,10		
490	8,394	585	0,010	560	55,15		
495	9,047	590	0,007	565	46,27		
500	10,42	595	0,006	570	39,66		
505	13,47	600	0,005	575	34,86		
510	18,07	605	0,004	580	31,45		
515	23,26	610	0,003	590	24,74		

7. táblázat

ERYTHROSIN

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$
420	0,215	522	13,508	500	0,25	600	22,68
425	0,213	523	13,600	505	0,849	605	18,33
430	0,217	525	13,313	510	2,55	610	15,53
435	0,237	530	11,110	515	7,24	615	11,53
440	0,287	535	8,508	520	20,07	620	7,72
445	0,385	540	5,939	525	39,85		
450	0,531	545	4,110	530	65,61		
455	0,686	550	3,374	535	86,33		
460	0,861	555	2,919	540	98,91		
465	1,097	560	2,312	542	100,--		
470	1,469	565	1,601	545	97,96		
475	2,028	570	0,908	550	86,33		
480	2,662	575	0,445	555	71,88		
485	3,287	580	0,199	560	59,35		
490	3,843	585	0,089	565	50,17		
495	4,171	590	0,033	570	42,94		
500	4,744	595	0,019	575	37,27		
505	6,144	600	0,119	580	33,77		
510	8,450	605	0,008	585	30,39		
515	11,077	610	0,006	590	27,50		
520	13,152			595	25,08		

8. táblázat

B E N G Á L I V Ö R Ö S

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{I_q(\lambda)}{I_{q, \max}}$	λ (m μ)	$\frac{I_q(\lambda)}{I_{q, \max}}$
450	0,227	545	6,850	500	0,05	595	37,54
455	0,254	550	7,650	505	0,201	600	33,03
460	0,302	555	7,460	510	0,25	605	28,03
465	0,369	560	5,741	515	0,35	610	28,52
470	0,473	565	4,050	520	0,60	615	28,52
475	0,573	570	2,339	525	1,20	620	25,03
480	0,687	575	1,206	530	2,75	625	23,52
485	0,811	580	0,572	535	5,50	630	18,02
490	1,033	585	0,269	540	12,01	635	16,01
495	1,304	590	0,131	553	62,56	640	13,01
500	1,791	595	0,086	555	68,58	645	12,51
505	2,323	600	0,065	560	89,59	650	5,51
510	2,749	605	0,053	565	99,09		
515	2,984	610	0,046	567	100,-		
520	3,122	615	0,043	570	96,59		
525	3,345	620	0,040	575	87,09		
530	3,891	630	0,037	580	73,07		
535	4,663	640	0,035	585	56,05		
540	5,722			590	43,55		

9. táblázat

R H O D A M I N B

λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$k(\lambda)$ (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$	λ (cm ⁻¹)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{q \max}}$
430	0,204	545	7,955	510	0,05	590	68,32
440	0,121	550	9,542	515	0,10	595	59,41
450	0,126	555	9,889	520	0,29	600	49,51
460	0,184	560	8,583	525	0,45	605	37,62
470	0,357	565	6,532	530	0,74	610	34,65
480	0,578	570	4,277	535	2,03	615	32,18
490	0,883	575	2,424	540	5,89	620	29,21
500	1,174	580	1,185	545	gerj.	625	28,12
505	2,171	585	0,497	550	sáv	630	25,74
510	2,171	590	0,188	555	34,81	635	23,12
515	3,085	595	0,095	560	50,50	640	21,29
520	3,256	600	0,045	565	67,33	645	19,31
525	3,449	605	0,010	570	85,15		
530	4,013	610	0,009	576	100,-		
535	4,812	615	0,006	580	77,03		
540	6,235			585	82,18		

10. táblázat

MAGDALA VÖRÖS

λ (m μ)	k (λ) (cm ⁻¹)	λ (m μ)	k (λ) (cm ⁻¹)	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{qmax}}$	λ (m μ)	$\frac{f_q(\lambda)}{f_{qmax}}$
410	0,191	527	4,819	495	0,11	500	0,01
420	0,175	528	4,791	500	0,27	505	0,29
430	0,168	530	4,732	505	0,89	510	0,44
435	0,173	535	4,582	510	1,90	515	1,08
440	0,186	540	4,611	515	4,92	520	2,60
445	0,216	545	4,703	526	gerj.	525	6,13
450	0,253	550	4,261	535	75,12	530	11,28
455	0,303	555	3,125	540	83,86	535	24,02
460	0,374	560	1,877	545	94,43	546	gerj.
465	0,473	565	1,082	550	100,-	555	97,10
470	0,617	570	0,563	555	98,41	558	100,-
475	0,806	575	0,279	560	87,83	560	92,59
480	1,041	580	0,140	565	76,20	565	90,22
485	1,271	585	0,077	570	65,60	570	74,53
490	1,520	590	0,059	575	53,96	575	61,29
495	1,759	595	0,050	580	46,29	580	48,55
500	2,163	600	0,044	585	38,36	585	37,47
505	2,718	605	0,042	590	34,38	590	32,61
510	3,336	610	0,040	595	31,22	595	30,63
515	3,766			600	29,62	600	29,18
520	4,549			605	23,27	605	25,00
522	4,703			610	25,40	610	27,94
524	4,800			615	20,63	615	25,24
526	4,831			620	14,39	620	21,08

Ezzel párhuzamosan a spektrumok átfedése is annál kifejezettebb, minél hosszabb hullámhosszu szinképtartományban helyezkednek el a spektrumok. (3 - 12. ábra)

5.8. Lumineszkáló oldatok hatásfoka

a) A hatásfok szerepe a lumineszcencia-elméletekben

Az oldatok lumineszcenciájának jellemzésére 1924-ben Vavilov bevezette a hatásfok fogalmát [3]. Energetikai hatásfokon a lumineszkáló anyag valamely dV térfogateleme által elnyelt összes E_a gerjesztőenergia és a dV -ből kisugárzott összes E_l világítási energia hányadosát értjük:

$$\eta_e = \frac{E_l}{E_a} \quad (10)$$

Gyakran használatos a lumineszkálás abszolút kvantumhatásfoka is, amelyet az

$$\eta_k = \frac{N_l}{N_a} \quad (11)$$

hányados ad meg, ahol N_1 jelenti a lumineszcencia-emisszió során a dV -ből kibocsátott összes fotonok számát, N_a pedig a dV -ben elnyelt fotonok számát.

Ha ismerjük az emittált és abszorbeált fény ν_l és ν_a átlagos rezgésszámát, akkor meghatározhatjuk az energetikai és kvantumhatásfok viszonyát:

$$\eta_e = \frac{E_l}{E_a} = \frac{N_l h \bar{\nu}_l}{N_a h \bar{\nu}_a} = \eta_k \frac{\bar{\nu}_l}{\bar{\nu}_a} \quad (12)$$

Mivel a lumineszkáló oldatok esetében $\nu_l < \nu_a$, ezért

$$\eta_e < \eta_k \quad (13)$$

A hatásfok igen fontos szerepet tölt be a világítási folyamatok jellemzésében.

Ismervén adott körülmények között a világítás hatásfokát, nyomon követhetjük a molekulák "energiagazdálkodását". Mint ismeretes, a nagy energiájú gerjesztő fotonok a molekula energiatáblázatában változást hoznak létre, majd az emisszió aktusában kisebb energiájú fotonok emittálódnak. Ezt kifejezi (13) is, ugyanis ha a kvantumhatásfok 100 %, az energiahatásfok ennél kisebb, a gerjesztett molekulák energiavesztése miatt. Valóban, sok világító oldat esetében mértek közel 100 %-os kvantumhatásfokot, míg az energiahatásfok ennél az értéknél kisebbnek adódott. Ebből megállapítható, hogy a gerjesztett molekulák túlnyomó többsége kisebb energiájú fotonok emittálásával jut vissza az alapállapotba, az abszorbeált energia egy része pedig a molekula elektronfelhőjéről az atomokra megy át, az atommagok rezgési energiájává alakul át, amit a Sztepanov-egyenletből levonható következtetések is alátámasztanak. A legtöbb esetben azonban a kvantumhatásfok 100 % alatt marad, mivel az optikai átmenetek mellett mindig fellépnek nem optikai átmenetek is az oldatban lejátszódó kioltási ^{folyamatok} ~~feladatok~~ miatt.

Különböző fizikai, fizikó-kémiai és kémiai folyamatok a hatásfok változását vonják maguk után, azaz alkalmasan megválasztott ilyen folyamatokkal csökkenthetjük a hatásfokot, kioltást hozhatunk létre. A kioltási folyamatokon keresztül tanulmányozhatjuk a gerjesztett molekulákról az oldószerre, ill. az oldószerbe vitt idegen kioltóanyagokra történő energiavándorlást, a hőmérséklet, a koncentráció stb. hatását a

a molekulák világítására.

Sok esetben nincs szükség a hatásfok abszolút értékben való meghatározására, hanem elegendő (pl. a kioltás tanulmányozásánál) önkényes egységben mérni a hatásfok változását; ilyenkor relatív hatásfok meghatározásról beszélünk.

Nemcsak a szorosabb értelemben vett hatásfok-vizsgálatokhoz és nemcsak az energiavándorlási folyamatok vizsgálatához szükséges hatásfok mérést végrehajtani, hanem a lumineszkálás szinte minden területén szükségünk van erre, mivel az összes elvi fontosságú összefüggésekben szerepel a hatásfok. Példaként megemlítjük a szekunder-lumineszcenciás korrekciós formulát [5], amelyhez ismernünk kell az abszolút kvantumhatásfokot, valamint a hatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését. Az abszorpció és emisszió spektrumok hányadosára vonatkozó, módosított Sztepanov-formula ellenőrzésénél is szükséges a relatív hatásfoknak mint a gerjesztő fény frekvenciája függvényének a meghatározása.

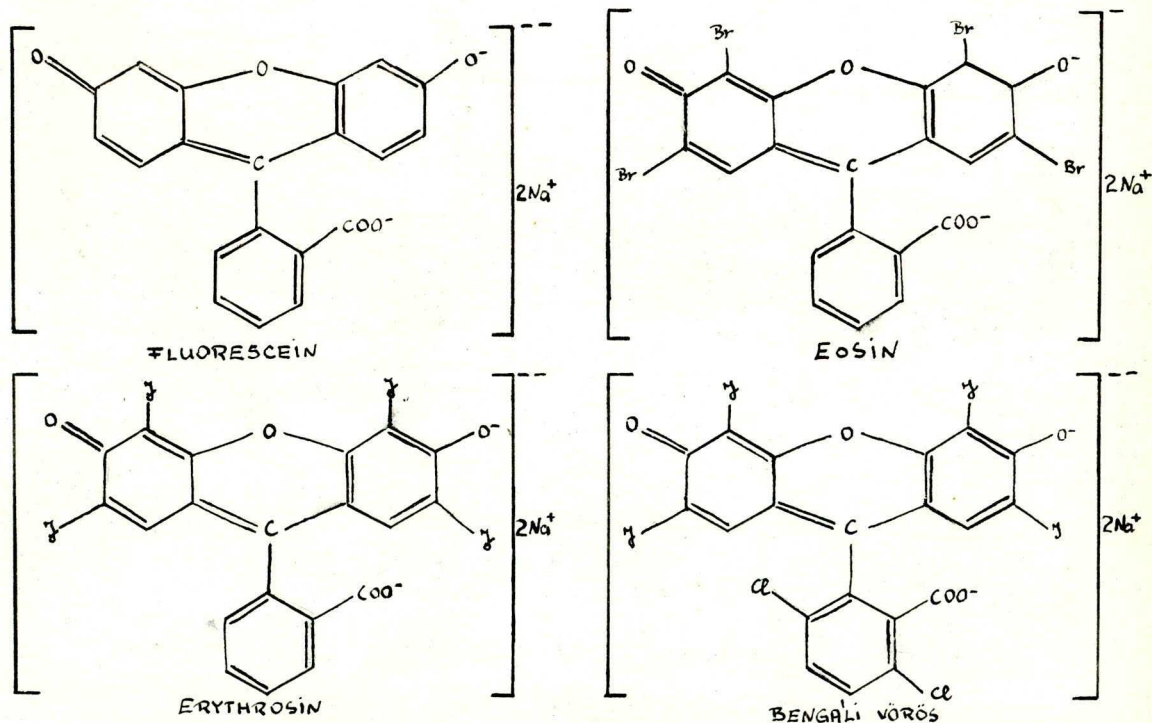
b) Kísérleti eredmények: a vizsgált oldatok abszolút kvantumhatásfoka

A hatásfok mérés módszerét Vavilov dolgozta ki [3], és azóta kisebb változtatásokkal általában ezt az eljárást használják fel. Mérésünket mi is lényegében ezen módszer segítségével végeztük. Az oldatok lumineszcencia-fényintenzitását összehasonlítottuk a gerjesztő fény intenzitásával,

amelyet egy, a kívetta helyére tett, diffuzan reflektáló MgO lappal bocsátottunk a spektrofotométer belépő részére, majd a fotométeren mért kitéréseket a 2. §-ban leírt módon értékeltük ki.

Kilenc festékkoldat abszolút kvantumhatásfokát határoztuk meg. A 3. §-ban leírtuk azokat a kísérleti körülményeket, amelyekben méréseinket végeztük. Számításaink során a szekunder-lumineszcencia hatását figyelembe vettük. A gerjesztő fény hullámhosszát úgy választottuk meg az abszorpciós spektrum maximum-helyének közelében, hogy a Vavilov-törvénynek megfelelően [12], a mért hatásfok csaknem a hatásfok maximális értékével legyen egyenlő.

Vizsgáljuk meg először négy, egymással rokon felépítésű festékek esetében a meghatározott hatásfok értékeket.



13. ábra

SOR- SZÁM	ANYAG NEVE	FESTÉK KONCENTRÁCIÓ (mol/liter)	ADALÉKANYAG ÉS KONCENTRÁ- CIÓJA (mol/liter)	λ GERJ ($m\mu$)	RETROVAS- TASÁG (cm)	$k_{\max}$ (cm^{-1}) $k_{\max} \cdot l$	η
1	Eoskulin	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	407	0,05	1,659 0,1825	0,98
2	Al-morin	$5 \cdot 10^{-4}$	CH_3COOH 1 ml 100 ml	430	0,06	2,312 0,1387	0,97
3	Trypaflavin	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$ HCL	460	0,02	5,957 0,1191	0,70
4	Fluorescein	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	490	0,01	10,35 0,1035	0,93
5	Rodulin-narancs	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	491	0,05	2,356 0,1151	0,81
6	Eosin	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	520	0,01	26,48 0,2648	0,93
7	Erythrosin	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	520	0,01	13,60 0,1360	0,83
8	Bengáli-vörös	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	552	0,06	7,650 0,4590	0,30
9	Rhodamin B	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$ HCL	555	0,01	9,898 0,0989	0,57
10	Nagdala vörös	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	544 526	0,02	4,800 0,0960	0,88 0,82

Mint a 13. ábrán látható a fluoreszcein molekulából építhető fel az eosin, erythrosin és a bengáli vörös molekula Br, J, ill. Cl beépítésével. A 4. §-ban leírtuk, milyen hatással van ez a szerkezeti átalakulás az abszorpció és emissziós spektrumokra. V.L. Ljovsin leírja [13], hogy vizes közegben Br, ill. J beépítésével, különben azonos körülmények között, a világítás hatásfoka jelentősen csökken. Fluoreszceinre 70 %, eosinra 15 % és erythrosinra 3 %-os hatásfok értéket kaptak, ami arra mutat, hogy ezeknek az atomoknak a beépítése statikus kioltást eredményez. Ljovsin e kioltási folyamatot az oldószerre történő energiavándorlással magyarázza, mivel csökken a kioltás hatása alkoholos és acetones oldatokban, ahol az erythrosinnak 56 %-os hatásfokot mértek [14]. Méréseinkhez $5 \cdot 10^{-5}$ mol/lit festékkoncentrációt állítottunk elő, az eosin esetében etilalkohol és víz 8 : 2 arányú keverékében, a fluoreszcein és bengáli vörös esetében pedig etilalkoholban. Az oldatban lévő ionok fixálására minden esetben $3 \cdot 10^{-3}$ mol/lit NaOH koncentrációt létesítettünk.

A 11. táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy a Br, J és a Cl beépítése részben kioltja a világítást, ez a hatás azonban az eosin esetében egyáltalán nem mutatkozik, mivel itt is 93 %-os hatásfokot mértünk, mint a fluoreszcein esetében. A J beépítése (erythrosin molekula) viszont már közel 11 %-os csökkenést hoz létre a hatásfokban. Végül a négy J atom mellé két Cl atom megfelelő beépítése (bengáli vörös molekula) jelentős kioltást hoz létre, a világítás

hatásfoka több, mint kétharmad részével csökkent. Az általunk mért hatásfokok némileg eltérnek az irodalomban közölt értékektől, aminek oka abban keresendő, hogy a hatásfokot a különböző szerzők általában más koncentráció, más hullámhosszu gerjesztő fény és más pH érték esetében határozták meg, másrészt pedig az irodalomban közzétett adatok legnagyobb részét évtizedekkel korábban, vizuális módszerrel vették fel, vagy pedig más olyan eljárással – mint pl. Aljencev kalorimetrikus módszerrel [15] – amelynek pontossága szintén nem vetekszik a modern fotoelektromos módszerekével. Az általunk meghatározott értékeket legcélszerűbbnek látszik W. Zanker legújabb méréseivel összevetni [16]. Zanker etilalkoholos oldatokban 20°C hőmérsékleten a következő kvantumhatásfok értékeket kapta: 10^{-3} mol/lit koncentrációju fluoreszcein-nél 99 %-ot ugyanilyen koncentrációju eosin esetén 80 %-ot, erythrosin esetében pedig 14 %-ot. Azokat az eredményeket, amelyeket fluoreszcein és eosin oldatokra vonatkozólag meghatározta, túlszotten nagynak találjuk, mivel már ilyen nagy koncentrációk esetében elég nagy mértékű lehet a kioltás kioltás. Biztosra vehető, hogy az említett méréseknél a szekunder-lumineszcencia hatását nem vették figyelembe, és ez a körülmény ellensúlyozta a kioltás hatását.

Méréseket végeztünk a tripaflavin, rhodulin narancs és rhodamin B festékek oldatain is. A meghatározott hatásfok-értékeket szintén tartalmazza a táblázat. A rhodamin B világitására mért 57 %-os kvantumhatásfok lényegesen eltér az [1] -ben közölt értékektől, azonban ez abból adódik, hogy ott nem

vettük figyelembe a gerjesztő fény gyengítésére használt szűrkeék áteresztésének a hullámhossztól való függését. A mérések azt mutatják, hogy az áteresztőképesség a látható színképtartomány végén jelentős mértékben csökken, és most ezt is figyelembe vettük számításainkban felhasználva a megfelelő hullámhossznál mért transzmissziós képességet.

Végül az aluminiummorin és aesculin hatásfokát határoztuk meg. Ennek a két anyagnak a szerkezeti felépítése eltér az eddig felsorolt anyagokétól. Feltűnően nagy kvantumhatásfok értékeket kaptunk. Mindkét oldat esetén az adalék anyag jelentősen megnöveli a lumineszcencia-képességet. Ezeknél az anyagoknál is megmértük a szűrkeék áteresztő képességét a gerjesztő fény hullámhosszára vonatkozóan és ennek figyelembe vételével végeztük a mért adatok kiértékelését. A mért hatásfokokat, valamint az oldatokra és a gerjesztésre vonatkozó adatokat a 11. táblázatban foglaltuk össze.

A 10. sorban feltüntettük a magdala vörös hatásfokát, ezt és az ezzel összefüggő adatokat azonban csak az abszorpció és az emissziós spektrumoknál elmondottak kiegészítéseként közöljük. Az utóbbi esetben nem végeztük el a szekunder-lumineszcenciára való korrigálást sem, aminek következtében az itt közölt adatok maximálisan kb. 3%-al nagyobbak a valódi hatásfoknál.

6. §. A mérési eredmények felhasználása a spektrumok összefüggésének vizsgálatához

a) Az oldatok abszorpció és emissziós spektrumának összefüggésére vonatkozó Sztszanov-féle elmélet

A bonyolult világító molekulák lumineszkálását jellemző mennyiségek – az oldatok abszorpció és emissziós spektrumai, a világítás határfoka, a lumineszcenciafény polarizációjának mértéke, valamint a világítás csillapodási ideje – különböző molekulák esetén nagy mértékben eltérhetnek egymástól. Ezek az eltérések várhatók minden olyan esetben, amikor a világító centrumok különböző felépítésűek. A világítás sajátosságait azonban nemcsak a molekulák szerkezete határozza meg, hanem sok esetben a környező közeg is döntő befolyást gyakorol a világítási folyamatokra, amit pl. az oldószer viszkozitásának a világítás polárosságára gyakorolt hatása esetén tapasztalhatunk. Végül a gerjesztési, ill. megfigyelési mód befolyását is meg kell említenünk; ha ugyanis a gerjesztés feltételei megváltoznak, a molekulák más-más gerjesztett állapotba jutnak, s így más-más módon juthatnak vissza az alapállapotba, tehát megváltozik világításuk, s ezzel megváltoznak a világítás jellemzői is. Ebből az következne, hogy a lumineszcenciaspektrum alakja, azaz a kisugárzott energia spektrális eloszlása, függ a gerjesztés feltételeitől, nevezetesen a gerjesztő fotonok energiájától. Ezt a várakozást azonban a kísérleti adatok nem támasztják alá, sőt összetett molekulák kondenzált közegben lejátszódó lumineszcenciája

esetén általános törvényszerűségnek látszik, hogy a gerjesztő fény hullámhosszának megváltozását nem, vagy csak nagyon csekély mértékben követi a lumineszcencia-spektrum alakjának megváltozása. Ez a tapasztalat a gerjesztés mechanizmusáról kialakult elképzeléseinkkel csak úgy egyeztethető össze, ha feltételezzük azt, hogy a különböző energiájú fotonokkal gerjesztett molekulák különböző gerjesztett (rezgés-) állapotokba jutnak ugyan, de a fény kisugárzása nem arról az energiaszintről megy végbe, amelyikre a molekula az abszorpció aktusával jutott, hanem mindig létrejön - a gerjesztett állapot élettartamához képest viszonylag rövid idő alatt - a molekula energiájának a gerjesztett állapot rezgés^sszintjein való átrendeződése, egy közel egyensúlyi eloszlásnak megfelelően, és a kisugárzás ezekről a szintekről kiinduló átmeneteknek felel meg. Mivel a lumineszcencia-spektrum alakja oldatok esetében általában alig függ a gerjesztő fény hullámhosszától, arra kell következtetnünk, hogy az emissziót megelőzően mindig létrejön egy majdnem egyensúlyi eloszlás, függetlenül attól, hogy az abszorbeált foton milyen gerjesztett állapotba vitte a molekulát. Több kísérleti tény alapján kézenfekvőnek látszik feltételezni, hogy az emissziót megelőzően a gerjesztett molekula rezgés^sszintjein kialakuló energiaeoszlást is a világító centrumokat körülvevő közeg hőmérséklete szabja meg, ugyanugy, mint az alapállapotban.

B.I. Sztepanov, feltételezve, hogy a) a molekuláknak a gerjesztett elektronállapot rezgés^sszintjein való eloszlása az oldat T hőmérsékletéhez tartozó egyensúlyi eloszlási függvény^enek felel meg, és hogy b) az alapállapot a nivói

közötti optikai átmenetek gyakorisága elhanyagolható a gerjesztett állapotból az alapállapotba való átmeneteké mellett, a következő kapcsolatot kapta az abszorpciós és emissziós spektrumok között [9] :

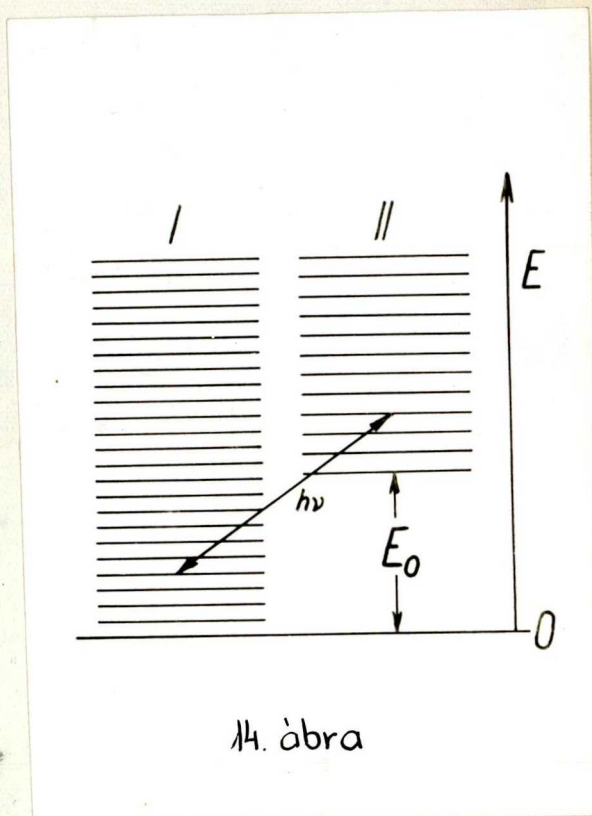
$$\frac{f_g(\nu)}{\varepsilon(\nu)} = d\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (14)$$

Itt $f_g(\nu)$ az oldat lumineszcenciájának energiaspektrumát, $\varepsilon(\nu)$ pedig az abszorpció együtthatót jelenti a ν frekvenciánál, d egy, a frekvenciától független (a hőmérséklettől és a gerjesztési feltételektől függő) konstans, h , ill. k a Planck-, ill. a Boltzmann-féle állandó.

A (14) összefüggés levezetésénél az oldat spektrális tulajdonságainak értelmezéséhez Sztepanov a következő tervsémát vette alapul: az E energiaszintek I ill. II rendszerre (lásd a 14. ábrát) a molekula alap-, ill. gerjesztett állapotához tartozik. Az un. modulációs spektrummal rendelkező molekuláknál a molekula teljes energiája a molekula elektronenergiájának és vibrációs energiájának összege. $\bar{E}$, ill. $\bar{E} - \bar{E}_0$ jelenti a molekula vibrációs energiáját az alap-, ill. gerjesztett állapotban, $\bar{E}_0$ pedig az alap és gerjesztett állapotok közötti elektron-energia különbséget.

Sztepanov megkísérelte a (14) formula ellenőrzését, és azt találta, hogy az általa levezetett összefüggés sok esetben jól teljesül. Ez azonban nem igen szolgálhat a (14) formula érvényességének bizonyítékeként, mivel a rehasznált abszorpciós és emissziós spektrumokat más célra, jóval ki-

sebb pontossági igényű vizsgálatokkal kapcsolatban határozták meg, így az emissziós spektrum rövid hullámhosszu és az abszorpciós spektrum hosszú hullámu végét nem mérték ki kellő gonddal, már pedig a fenti összefüggés egzakt ellenőrzésére csak olyan spektrumok használhatók fel, amelyeknél az említett spektrumvégeket külön erre a célra kidolgozott módszerrel, nagy pontossággal határozták meg, továbbá a reabszorpció és a szekunder-lumineszcencia befolyását a kísérleti feltételek helyes megválasztásával vagy a mérés hibahatára alá lecsökkentették, vagy számítással figyelembe vették.



b) A Sztepanov-féle elmélet módosítása

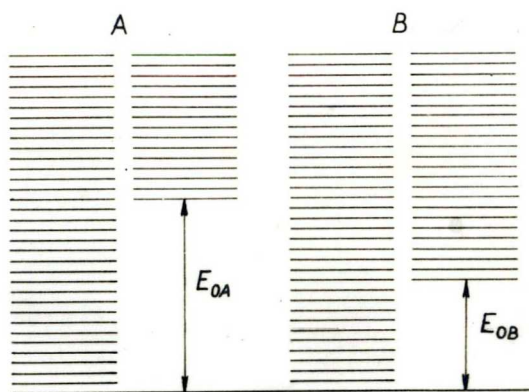
Sztepanov és még néhány más szerző is általános érvényűnek fogadja el a (14) összefüggést minden olyan lumineszkáló rendszerre, amelynél a levezetéséhez szükséges a) és b) feltételek teljesülnek. Ezek a feltételek viszont olyan természetűek, hogy teljesülésük nem közvetlenül ellenőrizhető. Több kísérletileg megállapított tény, pl. a hatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszának növelésével egyúttjáró csökkenése arra enged következtetni, hogy a b) feltétel nem mindig, csak bizonyos esetekben teljesül. Az a) feltételtől va-

ló eltérésre éppen (14)-ből lehet következtetni; az abszorpció és emissziós spektrumok ismeretében ugyanis kiszámítható a vizsgált oldat hőmérséklete, amely azonban nem esik egybe a ténylegesen mért hőmérséklettel és ez viszont az a) feltételtől való eltérésre utal.

Vannak olyan lumineszkáló oldatok, a keverék-oldatok pl., amelyeknél a lumineszkáló centrumokra külön-külön feltételezhető, hogy az a) és a b) feltétel is teljesül, de ennek ellenére a lumineszkáló molekulák összessége mégsem tesz eleget ezen feltételeknek.

Legyen a két különböző molekula energiarendszere a 15. ábrán látható A, ill.

B sémákkal jellemezhető. Amennyiben a molekulák összességének a gerjesztett állapot rezgésszintjein való eloszlását az oldat T hőmérséklete szabja meg, a molekulák E_{OB} közelében helyezkednek



15. ábra

el, míg az ennél magasabb E_{OA} szinten való tartózkodás valószínűsége igen csekély, mivel a feltételezett eloszlást leíró

$$P(E) = p(E) e^{-\frac{E}{kT}} \quad (15)$$

eloszlás-függvény E növelésével igen gyorsan csökken. Mindez

az oldat világításában úgy mutatkozna meg, hogy csak a B anyag molekulái világítanak, vagyis az A anyag emissziós spektruma nem jelenne meg. Ilyen jelenség viszont csak nagyon nagy koncentrációk esetén tapasztalható, kis koncentrációk esetén nem. A vázolt esetekben tehát az összes lumineszkáló molekulák energiaeoszlása nemcsak az oldat hőmérsékletétől függ, márpedig Sztepanov levezetése ezt szigorúan feltételezi. Ilyen esetben a gerjesztett állapotban a valóságban meglévő energiaeoszlást külön-külön kell figyelembe venni, ami a végformulában a $\alpha(T)\epsilon(\nu)$ szorzat további felbontását eredményezi.

Az elmondottakból látszik, hogy egyrészt célszerű a (14) teljesüléséhez szükséges feltételeket konkrétan meghatározni, másrészt az új feltételek alapján megismételni a formula levezetését, ill. ahol szükséges, módosítani is rajta.

A fent vázolt megfontolásokból kiindulva, Ketskemény I., Dombi J. és Horvai R. új feltételeket vezettek be, és ezek alapján (14) helyett egy módosított összefüggést állítottak fel. Számításaik eredményeként az adódott [11], hogy amennyiben

1. a vizsgált oldat csak egyfajta lumineszkáló molekulát tartalmaz,
2. az oldat követi a Lambert-Bouguer törvényt,
3. csak az oldott anyag molekulái nyelik el a fényt, az oldószer nem nyel el,
4. az oldott molekulák energiarendszere a Sztepanov által feltételezett termsémával jellemezhető,

5. a fény abszorpciója és emissziója dipól-átmenetnek felel meg,

6. az alap-energiaállapot és a gerjesztett állapot alnívói közötti átmenetek inaktívak, gerjesztéshez csak az alapállapot alnívóiról a gerjesztett állapot alnívóira való átmenetek vezetnek,

7. a lumineszcencia-átmenet mindig a gerjesztett állapotból az alapállapotba való spontán átmenettel jön létre,

8. a gerjesztett állapot alnívóin a molekulák eloszlását az oldat T hőmérséklete szabja meg,

akkor az abszorpciós és az emissziós spektrumok kapcsolatát az

$$\frac{f(\nu)}{\epsilon(\nu)} = d(T) \eta^*(\nu) n^2(\nu) e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot \nu^3 \quad (16)$$

összefüggés írja le, ahol $\eta^*(\nu)$ a relatív hatásfok mint a gerjesztő fény frekvenciájának függvénye, $n(\nu)$ pedig az oldat törésmutatója. Mint látható, (16) tartalmazza a (14)-et az $\eta^*(\nu) = \text{const.}$ és $n(\nu) = \text{const.}$ esetben. A spektrumok átfedési tartományában azonban az $\eta^*(\nu) = \text{konstans}$ feltétel nem mindig teljesül, mivel a hatásfok esése már az abszorpciós maximum közelében megkezdődik [17], és így a (14) formula nem alkalmazható. Az $n(\nu)$ törésmutató változásából származó hiba viszont jóval a mérés hibahatárán belül esik, tehát jogosult az $n(\nu) = \text{konstans}$ feltételezés.

Mivel az abszolút hatásfok meghatározásához felvett

abszorpciós és emissziós szinképeket felhasználjuk (14), ill. (16) kísérleti alátámasztására, az oldatokra vonatkozó 1.-3. feltételeket betartottuk. Az 1. feltétel teljesülni látszott minden általunk vizsgált oldat esetében, csak a magdala vörös alkoholos oldataira vonatkozólag leírt jelenség utal arra, hogy két fajta lumineszkáló molekula van jelen az oldatban, azaz ez a rendszer keverékként viselkedik, s ezért a további vizsgálatok sorából kizártuk. A 2. feltétel is teljesül minden esetben, mert a $k_{\lambda} \cdot l \ll 1$ egyenlőtlenség fennáll az általunk alkalmazott viszonylag kicsiny gerjesztő fényintenzitás mellett. Az eosin esetében tapasztalt látszólagos eltérés a Lambert-Bouguer törvénytől a láthatóban abszorbeáló monomérmolekulák koncentrációjának csökkenése miatt lép fel, amelyet az asszociáció folyamata vált ki. Minthogy az eosin esetében létrejött asszociátumok az ultraibolyában nyelnek el, és az eddig rendelkezésünkre álló kísérleti adatok szerint az oldat látható fénnel történő gerjesztése esetén nem lumineszkálnak, nem beszélhetünk az első feltétel megsértéséről sem. A 3. feltétel szintén teljesült minden egyes oldatunkra, mivel az általunk alkalmazott oldószer, az etilalkohol, és az ionok fixálására az oldatban vitt sav, ill. lug nem nyeli el a látható spektrum-tartományba tartozó fénysugarakat.

A 4.-8. feltételek teljesülése már nem dönthető el az első 3 feltétel esetében végzett egyszerű módon, de - itt nem részletezhető okok miatt - teljesülésük feltételezhető minden vizsgált oldatunk esetén, kivéve az erythrosin oldatát.

Véleményünk szerint ugyanis az erythrozin abszorpciós spektrumának a hosszú hullámoknál való eltorzulása az 1. - 8. feltételek valamelyikének megsértésével van kapcsolatba, és ezért az erythrozinra a Sztepanov-összefüggéssel kapcsolatos vizsgálatainkat nem terjesztettük ki.

A mért adatok könnyen kiértékelhetők, ha a (14) ill. (16) kifejezéseket logaritmáljuk, a ν -től független tagokat elhagyjuk, és a kapott kifejezéseket ν függvényében ábrázoljuk. (14), illetve (16) teljesülése esetén az

$$F(\nu) \equiv \frac{h\nu}{kT} = \lg \mathcal{E}(\nu) + 4 \lg \nu - \lg f_q(\nu) \quad (17)$$

illetve

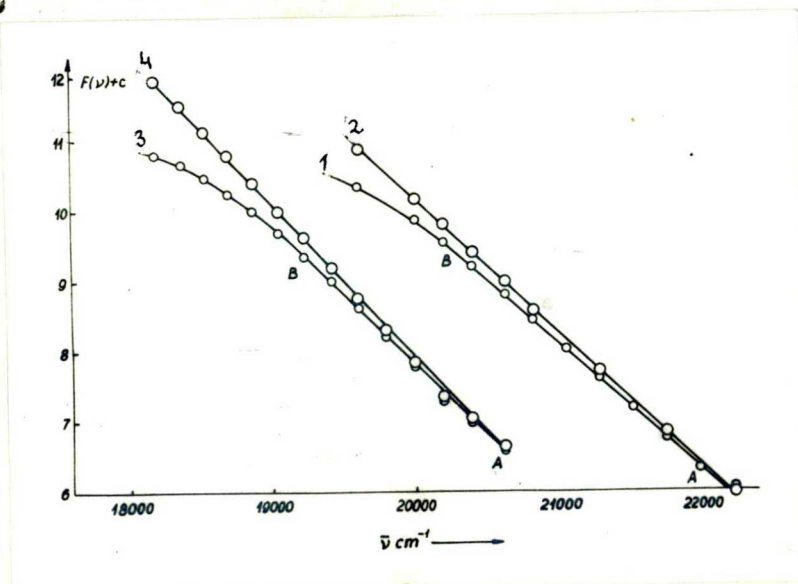
$$F(\nu) \equiv \frac{h\nu}{kT} = \lg \mathcal{E}(\nu) + 4 \lg \nu - \lg f_q(\nu) + \lg \eta^*(\nu) \quad (18)$$

összefüggéseknek az ábrázolásnál egyenest kell adnia.

Annak eldöntésére, hogy (14), illetve (16) teljesül-e jobban, mind két formulát alkalmaztuk a fluoreszcein és trypaflavin alkoholos oldataira (16. ábra). Az $\eta^*(\nu)$ relatív hatásfok menetét [11] közleményünkben vettük át.

Az 1 és 3 görbét az eredeti Sztepanov-összefüggés alapján rajzoltuk meg fluoreszcein és trypaflavin esetében.

Mint látható, a görbék A és B pontjai között jól teljesül (14), de a B ponthoz tartozó ν_B frekvenciánál kisebb frekvenciánál már jelentősen eltér az



16. ábra

egyenestől a kapott görbe, azaz ν_0 -nél kisebb frekvenciák esetén (14) nem teljesül. A 2 és 4 görbékét a (16) egyenlet alapján rajzoltuk fel, ugyancsak fluoreszcein és trypaflavin oldataira vonatkozólag. Mint az ábrából látható, (16) minden olyan frekvenciára teljesül, amelyre van mért adatunk. Tehát a módosított Sztepanov-formula jobban leírja a festékeloldatok abszorpció és emissziós spektrumának összefüggését, de alkalmazhatóságát megnehezíti, hogy ismerni kell hozzá $\eta^*(\nu)$ relatív hatásfokmenetét.

c) Az oldott molekulák effektív hőmérsékletére
adódó eredmények

A (14) és (16) kifejezéseknek nemcsak az az nagy és főleg gyakorlati jelentőséget, hogy az abszorpció spektrumból meghatározható a jóval nehezebben mérhető emissziós spektrum, hanem más fontos következményük is van, nevezetesen a fent leírt ábrázolással kapott egyenesek meredekségéből, azaz a

$$\lg \frac{h}{kT} \quad (19)$$

összefüggésből az oldat gerjesztett molekuláinak "hőmérséklete" meghatározható.

Az eddig elvégzett számítások tulnyomó többségében az adódott, hogy a számítással kapott, a továbbiakban T^* -gal jelölendő hőmérséklet nagyobb az oldat valóságos T hőmérsékleténél. Ezek az adatok olyan spektrumok felhasználása alapján adódtak, amelyeket más célra vettek fel, így éppen a spektrumok szélein, az átfedési tartományban nagy hibával határozták meg azokat. Később (14) kísérleti ellenőrzések ^{én} céljából többen végeztek méréseket, az elvégzett számítások azonban itt is azt

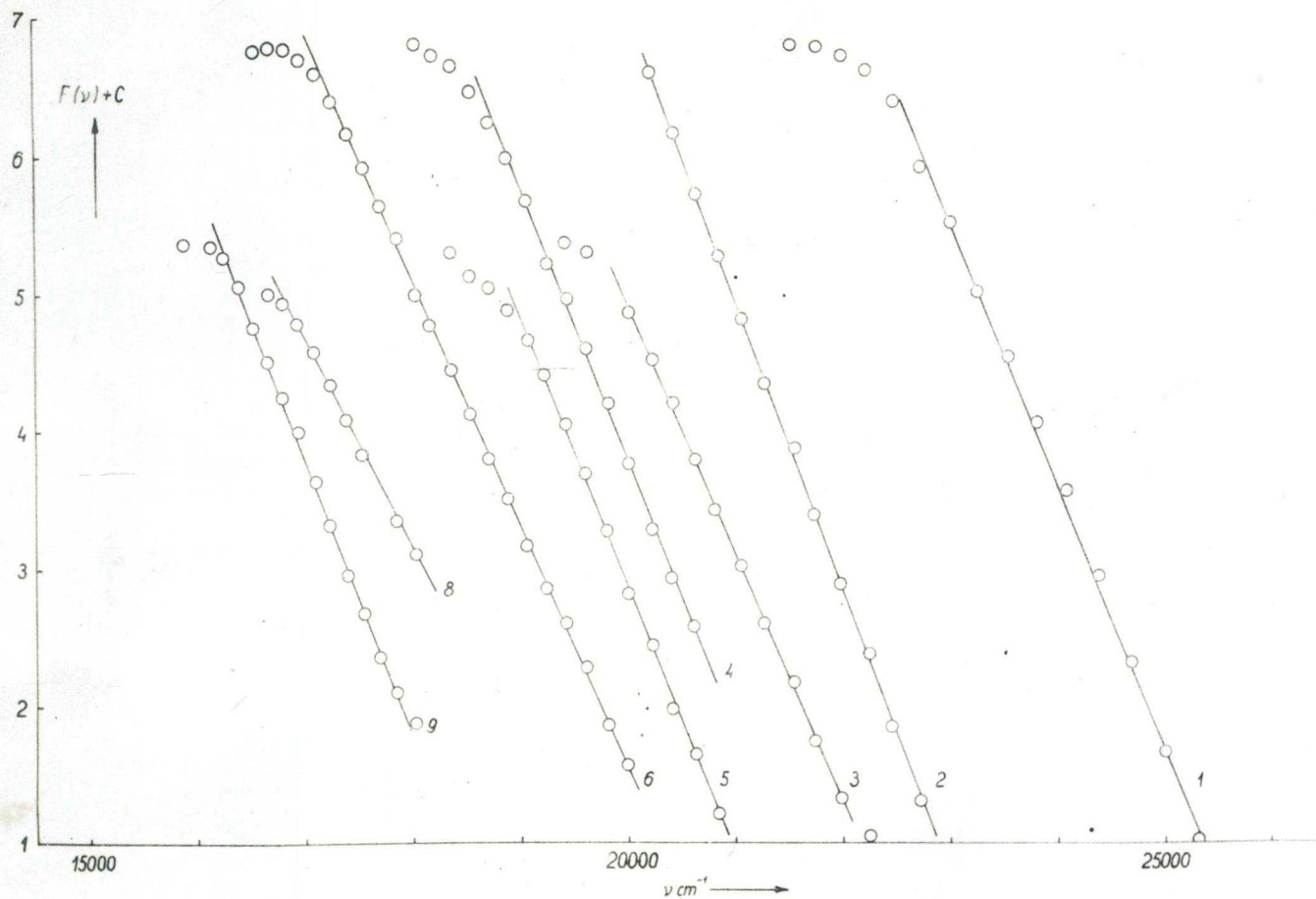
mutatták, hogy $T > T^*$; így el kell vetnünk azt a feltevést, hogy a számított hőmérséklet azért magasabb az oldat mért hőmérsékleténél, mert a felhasznált spektrumokat nem határozták meg kellő pontossággal.

Aljencev a hőmérséklet emelkedést úgy próbálta értelmezni [13], hogy a gerjesztett molekulákról az oldószer molekuláira való energia-vándorlás a gerjesztett állapot τ élettartamához viszonyítva lassan megy végbe, s így a gerjesztéssel kapott energia egy része a molekulában marad, az emisszió aktusa után, mint rezgési energia, azaz megnövekszik az oldott molekulák hőmérséklete.

Amennyiben a gerjesztett molekulák $\Delta T = T^* - T$ hőmérsékletnövekedése valóban létezik, az ennek megfelelő energianövekedésnek szorosan kapcsolatban kell lennie a világítás sajátosságaival, pl. a kioltással, polarizációs fokkal stb. Olyan méréseket azonban, amelyek ΔT változását vizsgálják és hozzák kapcsolatba más mennyiségekkel, pl. a gerjesztőfény frekvenciájának változásával, oldatok esetén még nem végeztek.

Aljencev és Pahomucseva legújabb méréseik alapján a T és T^* között mutatkozó ΔT hőmérsékletkülönbséget az oldatban különböző lumineszkáló centrumok, pl. semleges, egyszeresen vagy többszörösen ionizált molekulák együttes jelenlétével hozzák kapcsolatba [19]. Azon a nézetten vannak, hogy abban az esetben, ha csak egyfajta lumineszkáló centrum van az oldatban, akkor a T és T^* azonos értékű.

A 16. ábrán feltüntetett egyenesek alapján azt kell megállapítanunk, hogy $\eta^*(\nu)$ befolyása a T^* -ra sok esetben lényeges lehet. Kiszámítottuk T^* értékét trypaflavin és fuoreszcein esetében a (14) összefüggésnek megfelelő 3 és 4 görbék alapján



17. ábra

és eredményül 344° K ill. 316° K adódott, míg a (16) összefüggés alapján felrajzolt 2 és 4 görbék felhasználásával 323 , ill. 308° K-ot kaptunk, és ebből láthatjuk, hogy (16) nemcsak a spektrumok közötti kapcsolatot írja le jobban, hanem az oldatok számított hőmérsékleti értékeire is elfogadhatóbb értéket ad mint (14).

A 17. ábrán tüntetjük fel nyolc vizsgált anyag esetében a (14) kifejezésnek megfelelő egyeneseket. Az 1. ábrán vázolt berendezés segítségével nagy pontossággal meghatároztuk az abszorpciós szinkép hosszuhullámu kifutóját. Az emissziós spektrumokat a (9) összefüggés alapján értékeltük ki, tehát $\sqrt{a}$ reabszorpciót figyelembe vettük, míg a szekunderlumineszcencia hatását a $k_{\max} \cdot l < 0,1$ feltétel betartásával küszöböltük ki. Azért nem (16)-ot alkalmaztuk, mert csak két anyagnál állt rendelkezésünkre az $\eta^{(v)}$ relatív hatásfok függvény.

Az általunk vizsgált anyagok esetében a mérési hibahatáron belül jól teljesül (14), de a 14. ábrához hasonlóan ez az egyezés csak az átfedési tartomány egy részén áll fenn, a kis frekvenciák felé, a kapott görbék egyre jobban eltérnek az egyenestől. Ez az eltérés nem tapasztalható az Al-morin esetében.

A 12. táblázatban összefoglaltuk a (17) alapján számított T^* értékeket, s a trypaflavin és fuoreszcein oldataira feltüntettük a módosított Sztepanov-formulával számított értékeket is. Minden esetben azt kaptuk, hogy $T^* > T$. Az eltérés elég jelentős kívül esik a mérés[hiba]határán, amely maximálisan 3 %-ra tehető. Szembeötlő a bengáli vörös

SOR-SZÁM	FLUORESZEKÁLÓ ANYAG ÉS KONCENTRÁCIÓ (mol/liter)	OLDÓSZER ÉS ADALÉKANYAG	GERJESZTŐFÉNY HULLÁMHOSSZA ALKALMAZOTT FÉNYFORRÁS	$K(\lambda)_{\max} (\text{cm}^{-1})$ 1 (cm)	$k_{\max} \cdot l$	$T^* \text{ (K)}$ ($T=295 \pm 2^\circ \text{K}$)	(16) alapján számított T^*
1	Észkulin $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5 \cdot 10^{-3} \text{ (m/l)}$ NaOH	XBO 501 409 m	1,659 0,01	0,01659	325	
2	Al-morin $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} 5 \cdot 10^{-4} \text{ AlCl}_3$ 1 ml $\text{CH}_3\text{COOH}/100 \text{ ml}$	XBO 501 420 m	2,312 0,05	0,01156	329	
3	Trypaflavin $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \cdot 10^{-3}$ n/l HCl	XBO 501 436 m	5,957 0,01	0,05957	344	323
4	Fluoreszcein $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ NaOH	XBO 501 475 m	10,35 0,01	0,1035	316	308,5
5	Rodulin narancs $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5 \cdot 10^{-3}$ NaOH	XBO 501 493 m 513 m	2,356 0,05	0,1178	321	
6	Eosin $5 \cdot 10^{-5}$	80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 20\% \text{ H}_2\text{O}$ NaOH $5 \cdot 10^{-3}$	XBO 501 505 m 530 m	26,48 0,001	0,02648	350,5	
7	Eosin $5 \cdot 10^{-4}$	80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 20\% \text{ H}_2\text{O}$ NaOH $5 \cdot 10^{-3}$	XBO 501 505 m 530 m	26,48 0,001	0,02648	349,3	
8	Bengáli vörös $5 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ NaOH $5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$	HBO 200 546 m	7,650 0,05	0,0382	395	
9	Rhodomin B $4 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \cdot 10^{-3}$ HCl	HBO 200 546 m 436 m	9,898 0,01	0,09898	328	

esetében kapott közel 400° K-os hőmérséklet. A nagy ΔT hőmérséklet-különbséget kézenfekvőnek látszik az oldat viszonylag kicsiny világítási hatásfokával kapcsolatba hozni. Aljencev fent vázolt elképzelését támasztaná ez alá, viszonyt a hatásfok és T^* kapcsolatában nem mutatkozik ez a kapcsolat egyértelműen, hiszen a nagy hatásfoku eosin oldatok esetén is magas hőmérsékletértéket kaptunk, amely a mérés hibahatárán belül megegyezik a [11] -ben közölt T^* értékekkel. A többi oldatnál nincs módunk összevetést tenni más szerzők adataival, mivel a kísérleti körülmények - adalékanyag, oldószer, koncentráció, gerjesztő-hullámhossz - mások voltak minden eddig közölt vizsgálat esetében, de az általunk kapott T értékek jó közelítéssel, egybeesnek a [11] -ben a fluoreszceinre, trypaflavinra, és rhodamin B-re közöltekkel.

Érdemes figyelni arra a tényre, hogy a fluoreszcein oldataira különböző szerzők által meghatározott T^* értékek általában alig néhány %-kal nagyobbak a valódi T hőmérsékletnél, annak ellenére, hogy a kísérleti feltételek eltérnek egymástól. Aljencev és Pahovüceva kénsavban 308° K-ot, vízben 293° K-ot és 1 % NaOH-t tartalmazó vizesoldatban 305° K-ot kaptak [20]. (Az oldat valószínű hőmérséklete 293° K volt.)

Ketskemény és munkatársai a fluoreszcein 0,03 g/g NaOH koncentráció vizes oldatára 436 m μ -os gerjesztés esetén 296° K-ot, 460 m μ -os gerjesztés esetén 297° K-ot kaptak [11]. Az általunk meghatározott 308° K-os érték is közel esik az oldat mért hőmérsékletéhez. Megállapíthatjuk tehát, hogy a fluoreszcein oldatainál a különböző fizikai és fiziko-kémiai effektusok csak kismértékben változtatják meg a gerjesztett moleku-

lák T^* hőmérsékletének értékeit, és ez az érték mindig közel azonos a környező közeg T hőmérsékletével.

d) A lumineszcencia-és a hőmérsékleti sugárzás kapcsolatáról

Ennek a paragrafusnak az a célja, hogy az általunk nagy körültekintéssel meghatározott kísérleti adatok birtokában Sztepanov, ill. Ketskemény és munkatársai eredményeihez adalékokat szolgáltatassunk nyolc különböző spektrális tulajdonsággal rendelkező lumineszkáló anyagra. Elsősorban az abszorpciós és emissziós spektrumok kapcsolatát vizsgáljuk meg, eme összefüggés következményeit, így pl. a gerjesztett molekulák hőmérsékletében mutatkozó hőmérsékletnövekedést viszont csak vázlatosan érintjük. A Sztepanov-formula érzékenyebb ellenőrzése a következő módon történhetik.

Sztepanov levezetése során (14)-ből és a Kirchhoff-féle sugárzási törvényből azt kapta, hogy a molekulák spektrális lumineszcencia-teljesítménye egy adott frekvenciánál arányos a rendszer ezen frekvenciával kibocsátott hőmérsékleti sugárzásával, azaz

$$f_q(\nu) = D(T) W_q^T(\nu) \quad (20)$$

Itt $f_q(\nu)$ a lumineszcencia spektrumot, $W_q^T(\nu)$ az oldat T hőmérsékletének megfelelő hőmérsékleti sugárzási spektrumát, $D(T)$ pedig egy hőmérséklettől függő, ν -tól független konstans jelöl.

Vizsgálatainknál valamennyi oldat esetén meghatároztuk a $W_q^T(\lambda)$ függvényeket a

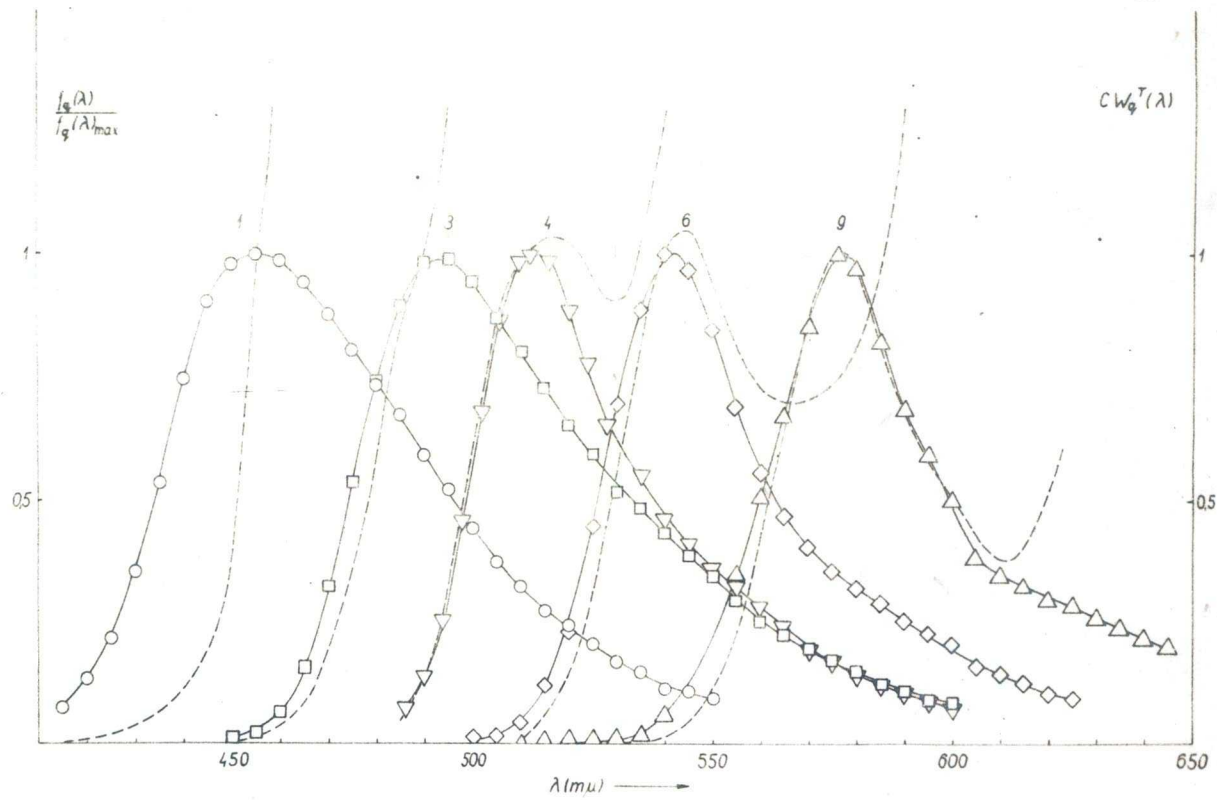
$$W_q^T(\lambda) = d''k(\lambda) \lambda^4 e^{-\frac{hc}{kT\lambda}} \quad (21)$$

Összefüggés alapján [11], ahol d egy hullámhossztól független konstans, $k(\lambda)$ a λ hullámhosszu fényre vonatkozó abszorpciók együttható, T az oldat hőmérséklete, h ill. $k\sqrt{\frac{a}{V}}$ Planck-féle ill. a Boltzmann-féle állandó. Ezeket a $W_q^T(\lambda)$ függvényeket rajzoltuk fel szaggatott vonallal a 18. ábrán öt vizsgált anyag esetében, míg az oldatok lumineszcencia-spektrumát folytonos vonallal ábrázoltuk. Mivel a $W_q^T(\lambda)$ függvénynek a lumineszcencia spektrumnak megfelelő hullámhossz-tartományban csak helyi maximuma van - abszolút maximumát a hosszabb hullámoknál éri el - nem lehet a $W_q^T(\lambda)$ normálásával a két spektrumot közel azonos lefutásúvá tenni. Célszerű a $W_q^T(\lambda)$ értékeit egy alkalmasan megválasztott konstans szorzó segítségével úgy megváltoztatni, hogy $W_q^T(\lambda)$ a spektrumtartomány megfelelő részében együtt haladjon az emissziós spektrummal.

Mi minden esetben egységesen úgy választottuk meg, a C konstans faktort, hogy a lumineszcencia-spektrum maximumhelyének közelében lévő λ' hullámhossznál az

$$f_q(\lambda') = C W_q^T(\lambda') \quad (22)$$

egyenlőség álljon fenn. Az ábrából mármost a következők olvashatók le: rhodamin B esetében (9. görbe) a (14) összefüggés jól teljesül. Különösen jó az egyezés a két spektrum között a lumineszcencia maximum környezetében, és feltűnően jól együtt haladnak a hosszú hullámok felé is. Eosin esetében (6 görbe) a lumineszcencia-spektrum emelkedő részén az egyezés jó, míg a maximumhely után a $W_q^T(\lambda)$ függvény nem követi olyan hosszan a lumineszcencia-spektrumot, mint rhodamin B esetében. A fluoreszcencián (4 görbe) hőmérsékleti sugárzási spektruma még kisebb mértékben hajlik vissza a lumineszcencia maximumhelye után, de az



18. obra

emelkedő szakaszon itt is arányosság áll fenn. A tryptaflavin esetében (3 görbe) arányosságról már ilyen értelemben nem beszélhetünk: a $\bar{W}_q^T(\lambda)$ függvény sokkal meredekebb lefutásu, mint a lumineszcencia spektrum, és helyi maximummal sem rendelkezik, csak egy kismértékű behajlás látható 490 $m\mu$ hullámhossznál. Az esculin hőmérsékleti sugárzási spektruma (1 görbe) még meredekebb lefutásu. A 18. ábrán nem látható Al-morin és rhodulin narancs spektrumairól, amelyeket csak az ábra zsufoltóságának elkerülése miatt nem rajzoltunk fel, ugyanez mondható el, mint a tryptaflavin és fluorescein spektrumairól.

A bengáli vörös abszorpciós spektrumából számított $\bar{W}_q^T(\lambda)$ hőmérsékleti sugárzási spektrum néhány $m\mu$ -nal a hosszabb hullámok felé tolódik el az oldat $f_q(\lambda)$ lumineszcencia spektrumához viszonyítva, ennek ellenére a két spektrum alapja közel azonos, és kölcsönös elhelyezkedésük - eltekintve az eltolódástól - ugyan olyan mint a rhodamin B spektrumainál. A bengáli vörös spektrumait sem tüntettük fel a 18. ábrán.

Az általunk végzett mérések, valamint az intézetünkben már korábban végrehajtott vizsgálatok alapján a lumineszcencia és hőmérsékleti sugárzás kapcsolatáról a következő kvalitatív törvényszerűséget állapíthatjuk meg: Minél hosszabb hullámhossznál van a lumineszcencia-spektrum maximuma, annál jobban megegyezik a $f_q(\lambda)$ és a $\bar{W}_q^T(\lambda)$ spektrumok lefutása, ha a fentleírt módon ábrázoljuk ezeket a spektrumokat. A látható spektrumtartomány rövidhullámu vége felé ez az arányosság egyre jobban megvalósul. A fentiekből látszik, hogy (21) nem általános érvényű, a látható szinképtartomány rövidhullámu részén fokozatosan

elveszti érvényét; ez arra utal, hogy (21)-et módosítani kell ahhoz, hogy leírja az $f_q(\lambda)$ és $W_q^T(\lambda)$ függvények arányosságát végig a látható szinképtartományban.

e) Megjegyzések a Sztepanov-féle összefüggés alkalmazásához

Aljencev és Pahomcseva fentebb idézett vizsgálatai kvalitatív jellegűek, s rámutatnak arra, hogy ha a szerzők által vizsgált esetekben létezik a ΔT hőmérsékletkülönbség, akkor mindig kimutatható az oldatban abszorbeáló, de nem lumineszkáló molekulák jelenléte [19]. Ezekből a vizsgálatokból kiindulva Kravcov és Rubinov kvantitatív összefüggést állapított meg a lumineszkáló anyag és az abszorbeáló szennyező-anyag relatív koncentrációja, valamint a mért és a számított hőmérsékleti értékek ΔT különbsége között [21]. Elméleti összefüggésekből kiindulva azt kapták, hogy

$$\Delta T = \frac{T}{1 + \frac{1+c}{T_c} \frac{\kappa_v}{\kappa_v'}} \quad (23)$$

ahol c a lumineszkáló és az oldatban jelenlévő abszorbeáló, de nem lumineszkáló anyag relatív koncentrációja, T az oldat mért hőmérséklete, κ_v és κ_v' a lumineszkáló, illetve a szennyező-anyag anyagfrekvenciánál mért abszorpciók együtthatója. A szerzők rámutatnak arra, hogy a (23) formula segítségével T , ΔT , κ_v és κ_v' ismeretében kiszámítható az oldatban lévő idegen anyag relatív koncentrációja.

Ez a feltételezés merésznek látszik, mert nemcsak idegen szennyezések jelenléte - amely az 1. illetve 3. feltételek megsértését jelenti, - hanem más okok is (pl. a bevezetett 1. - 8. feltételek közül valamelyik másiknak, esetleg éppen a 8.-

nak az egyidejű be nem tartása) okozhatnak eltérést a számított és a mért hőmérsékleti értékek között.

A (23) összefüggés kísérleti igazolása céljából az említett szerzők méréseket végeztek a 3-aminoftalimid etilalkoholos oldatain. Abszorbeáló anyagként klorofil a-t vittek az oldatba. A méréseik eredményét feltüntető 19. ábrát a [20] dolgozatból vettük át. Az ábra a részén látható 1. és 2. görbe a tiszta 3-aminoftalimid χ_v -vel jelölt abszorpció és W_v -vel jelölt lumineszcencia-spektruma, a 3. görbe pedig a (14) alapján felrajzolt F egyenest ábrázolja.

Az ábra b részén az 1. és 2. görbék a tiszta 3-aminoftalimid és a klorofil a spektrumai, a 3.-10. görbék pedig

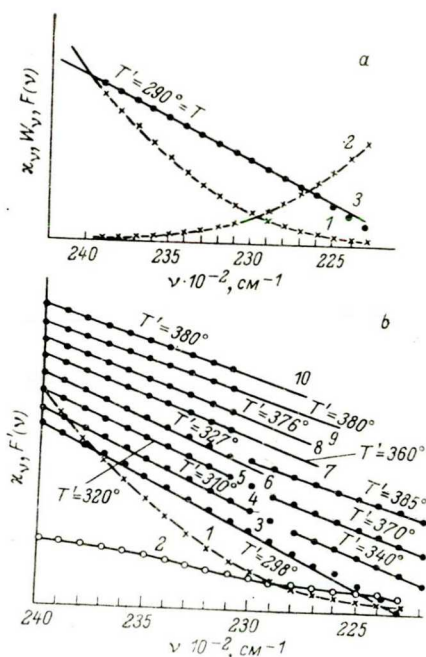
a $\frac{C_d}{C_{\text{fali}}} = 0,1, 0,4, 0,8, 1,2, 4, 40, 400, 2000$ relatív koncentrációknak megfelelő

F egyenesek. A [20] dolgozatban a számítással nyert hőmérsékleti értéket T -vel jelölték, amely a mi jelölésünkben T^* -nak felel meg. A 19. és 20.

ábrákon az abszcissa tengelyre a hullámszám van felmérve, amelyet mi

$\bar{\nu}$ -sal jelöltünk. Mint az ábrából látható,

az F függvények linearitása nem marad meg, mindengörbén törés mutatkozik. Ez nem meglepő, mivel itt nem egyszerűen arról van szó, hogy a (14) összefüggésből adódó hőmérséklet változik a relatív koncentrációval együtt, hanem a (14)-nél pontosabb (16) alkalmazhatóságához szükséges 1. feltétel nem teljesül, mert a klorofil a maga is lumineszkál - ezt Kravcov és munkatársai



19. ábra

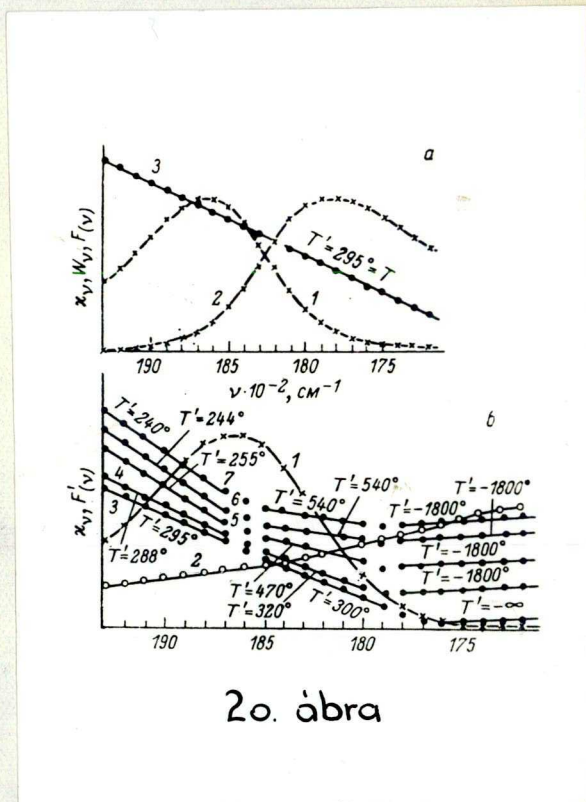
is kiemelik -, tehát keverékoldattal van dolgunk, s így, mint fentebb rámutattunk nem alkalmazható ebben az esetben a Sztepanov-féle összefüggés.

Kravecov és Rubinov méréseket végeztek az erythrosin B etilalkoholos oldatain, amelyekbe direktkék festéket elegyítettek, s a két festék relatív koncentrációját változtatva meghatározták a megfelelő T hőmérsékleteket. A 20. ábrán - amelyet szintén a [20] dolgozatból vettünk át - az a részen látható 1. és 2. görbe, a tiszta erythrosin B κ_ν abszorpciós és W_ν emissziós spektrumát ábrázolja, míg a 3. egyenes az ezek alapján számított F_ν függvénynek megfelelő egyenes.

Az ábra b részén az 1. illetve 2. görbék az erythrosin B és a direktkék festékek κ_ν és κ'_ν abszorpciós spektrumának egy részét a 3.-7. görbék pedig a

$$\frac{C_{dk.}}{C_{erth.}} = 0,1, 0,5, 5, 50, 500$$

relatív koncentrációknak megfelelő F_ν függvények képét ábrázolják. (Egyik esetben sem lehetett megállapítani, hogy a lumineszkáló anyag milyen koncentrációban volt jelen az oldatban.)



20. ábra

Az ábra világosan mutatja, hogy itt sem beszélhetünk egyáltalán a (14) összefüggés teljesüléséről, az F_ν függvény nem lineáris, minden görbe tört szakaszokból áll, ami abból adódik, hogy nem tartjuk be a 3. feltételt, ti. az oldószerhez számítható a direktkék festékmennyiség, azaz nemcsak a lumineszkáló fes-

ték molekulái, hanem az oldószer is abszorbeálja a fényt. Az erythrosin B oldatain végzett mérések kiértékeléséhez alkalmasabb lett volna a (16) formula úgy, hogy a lumineszkáló molekulák $\eta^{*}(\nu)$ hatásfokfüggvénye helyett az oldat $\bar{\eta}(\nu)$ hatásfokfüggvényét használták volna fel, ahol az $\bar{\eta}_{\nu}$ hatásfokon értjük az egész oldat által kisugárzott és abszorbeált ν frekvenciájú fotonok számának hányadosát. Mivel az erythrosin B és a direktkék festékek abszorpciós spektruma úgy helyezkedik el, hogy a hosszabb hullámok felé növekszik az egész oldat inaktiv-abszorpciója, a kért hatásfokfüggvény jelentősen eltér egymástól. Ez az eltérés okozza a 20. ábrán felrajzolt F_{ν} függvények ilyen nagymértékű deformációját.

A fenti módosítással a baloldal nevezőjének növekedését ellensúlyozza az $\bar{\eta}_{\nu}$ függvény csökkenése. Minden olyan esetben, amikor a vizsgált oldatnál az 1.-8. feltételek közül valamelyik nem teljesül, a fenti eljáráshoz hasonlóan $\bar{\eta}^{\alpha}(\nu)$ (16) formulában bizonyos módosítást kell végrehajtani, ami azonban nem mindig végezhető el ilyen könnyen.

Azzal most nem kívánunk foglalkozni, hogy ilyen típusú számítások hogyan használhatók fel idegen abszorbeáló anyagok relatív koncentrációjának meghatározásához, valamint azzal sem, hogy a görbe több tört szakaszából számított hőmérsékleti érték fizikai értelmezését megkíséreljük.

Véleményünk szerint ezekben az esetekben olyan nagy eltérés áll fenn a (14) formulától, hogy nem is beszélhetünk a Sztepanov-féle elmélet alkalmazásáról.

Itt kell kiemelnünk azt a tényt, hogy a (18) formula alapján történő számítások közben nem tűnik ki elég szembeötlő

módon, ha az emissziós spektrum nem arányos a hőmérsékleti sugárzási spektrummal. Abban az esetben, ha az eltérés elég jelentős ugyan, de a spektrumok aránya csak néhányszorossá növekszik, vagy csökken, a (18) összefüggés ennek a megváltozásnak a logaritmusát tartalmazza, s így az eltérés nem látszik jelentősnek. Az F_ν függvény lineális marad még akkor is, ha az $f_q(\nu)$ és $w_q^T(\nu)$ függvények aránya nagymértékben megváltozik ugyan, de ez a változás folyamatosan megy végbe, azaz a két görbe folyamatosan távolodik el egymástól, mint az pl. a 17. ábrán az aesculin esetében látható. Ebből az következik, hogy célszerűbb az általunk alkalmazott módon kiértékelni a mérések eredményét.

Ez a módszer lényegesen érzékenyebbnek látszik, mint a (18) formula alkalmazása. Feltehető, hogy a 19. és 20. ábrákhoz felhasznált kísérleti adatok ilyen módon való kiértékelése jobban rámutatott volna arra, hogy ezekben az esetekben a Sztepanov-féle elmélet alkalmazása nehézségekbe ütközik.

f) A "szimmetria-elméletek" továbbfejlesztéséről és felhasználásáról

A lumineszkáló oldatok abszorpciós és emissziós spektrumának szimmetriájára vonatkozó elméleteknek az ad nagy jelentőséget, hogy a viszonylag könnyen mérhető abszorpciós spektrumból meghatározható a (reabszorpció és főleg a szekunderlumineszcencia miatt) nehezen mérhető emissziós spektrum.

Időrendjében a spektrumok tükröszimmetriájának első megfogalmazása Ljovsintől ered. 1931-ben tisztán tapasztalati úton azt kapta Ljovsin, hogy a világító szerves festékek abszorp-

ciós és emissziós spektrumai - megfelelő ábrázolás esetén, -
tükörszimmetriát mutatnak a spektrumok metszéspontjához tarto-
zó ordináta által meghatározott egyens^ere, mint szimmetriatengely-
re vonatkoztatva [21,22,23]. Az abszorpciós és emissziós spektru-
mok között fennálló tükörszimmetria csak a spektrumok külső tu-
lajdonságát, egymással való kapcsolatát írja le. Ebből a kap-
csolatból lehet ugyan a molekulák elektronenergia szintjeinek
a szerkezetére következtetni, azonban a világító-centrumok fi-
zikai folyamataival, molekuláris állandóival nem hozhatók kap-
csolatba.

Blohincev 1939-ben publikált [24], kvantummechani-
kai megfontolások segítségével levezetett formulája nemcsak for-
mailag tér el a Ljovsin-féle tükörszimmetriától, hanem elméleti-
leg is jobban megalapozott, mivel azt a kvantummechanika általá-
nosabb érvényű összefüggései alapján nyerték.

Mindkét elmélet teljesül a bonyolult molekulák e-
lég nagy részére, de kivételek is nagy számmal akadnak, és ez
arra mutat, hogy a tükörszimmetria-relációk nem általános ér-
vényűek. Hiányosságaikat abban lehet összefoglalni, hogy alkal-
mazhatóságuknak konkrét fizikai feltétele nincs meghatározva,
valamint nem tűnik ki az sem, hogy mi az oka annak, ha telje-
sül, illetve nem teljesül a spektrumok tükörszimmetriáját lei-
ró matematikai összefüggés.

Sztepanov szintén elméleti megfontolások segítségével
jutott el az abszorpciós és emissziós spektrumok közötti
kapcsolathoz [10]. Mint láttuk, az általa bevezetett feltételek
- amelyek az elmélet alkalmazhatóságát megszabják - kiegészítés-
re szorulnak, ezen kiegészítésekkel azonban jól meghatározható,

hogy egy konkrét esetben várhatjuk-e a (16) összefüggés teljesülését vagy nem. Annak ellenére, hogy ez az elmélet látszik fizikailag legjobban megalapozottnak, nem minden tekintetben felel meg a várakozásnak. Itt többek között tisztázni kell, miért adódik a (16) formulából az oldat hőmérsékletére magasabb érték, mint a valóságos hőmérséklet. Ezt eddig főleg idegen abszorbeáló anyagok jelenlétével, illetve a molekula fényemisszióját megelőző energia eloszlással próbálták magyarázni.

Mint a 17. ábrán látható, a Sztepanov-féle összefüggés a világító molekulák egy részére teljesül csak, más esetekben csupán jó közelítést ad, ezt azonban a szokásos logaritmussal kiértékelés nem fedí fel megfelelően.

Ezek után gondolni kell arra, hogy továbbfejlesszük a spektrumok kapcsolatáról kialakult elméleteket olyan irányban, hogy a felsorolt hiányosságokat kiküszöböljük és a felvetődött problémákra feleletet kapjunk.

A spektrumok tükrörszimmetriáját leíró analitikus összefüggéseknek nemcsak a spektrumok kiszámítása ad gyakorlati jelentőséget, hanem sok esetben ezek felhasználásával mód nyílik a lumineszcencia vizsgálatok során a számításokhoz felhasznált összefüggések egyszerűsítésére is.

Ketskemény és Dombi a α , Blohincev-féle tükrörszimmetria és a β , Sztepanov-féle összefüggés teljesülése esetére vonatkozólag a következő közelítő formulát kapta az abszorpció és emissziós spektrumokra:

$$f_q(\nu) = A \frac{\nu^3}{e^{b(\nu-\nu_0)} \cosh a(\nu-\nu_0)} \quad (24)$$

$$\xi(\nu) = B \frac{\frac{\nu}{\eta(\nu)}}{e^{b(\nu_0-\nu)} \cosh a(\nu_0-\nu)} \quad (25)$$



ahol $\varepsilon(\nu)$ és $f_q(\nu)$ a moláris extinkciókoefficiens, illetve az emissziós kvantumspektrum értéke a ν frekvenciánál, a , A és B a frekvenciától független konstansokat, b a $\frac{h}{kT}$ hányadost (T a Sztepanov formulával számított hőmérséklet), $\eta(\nu)$ a hatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését, ν_0 a tisztalelektronátmenet frekvenciáját jelöli [26].

A (24) és (25) formulák segítségével az abszorpciós és emissziós spektrum analitikus úton meghatározható minden olyan esetben, amelyben teljesül az α és β feltétel, ehhez a számításához azonban meg kell határozni az a állandó értékét, amit elvégezhetünk $f_q(\nu)$, illetve $\varepsilon(\nu)$ kísérleti meghatározása segítségével a következő módon.

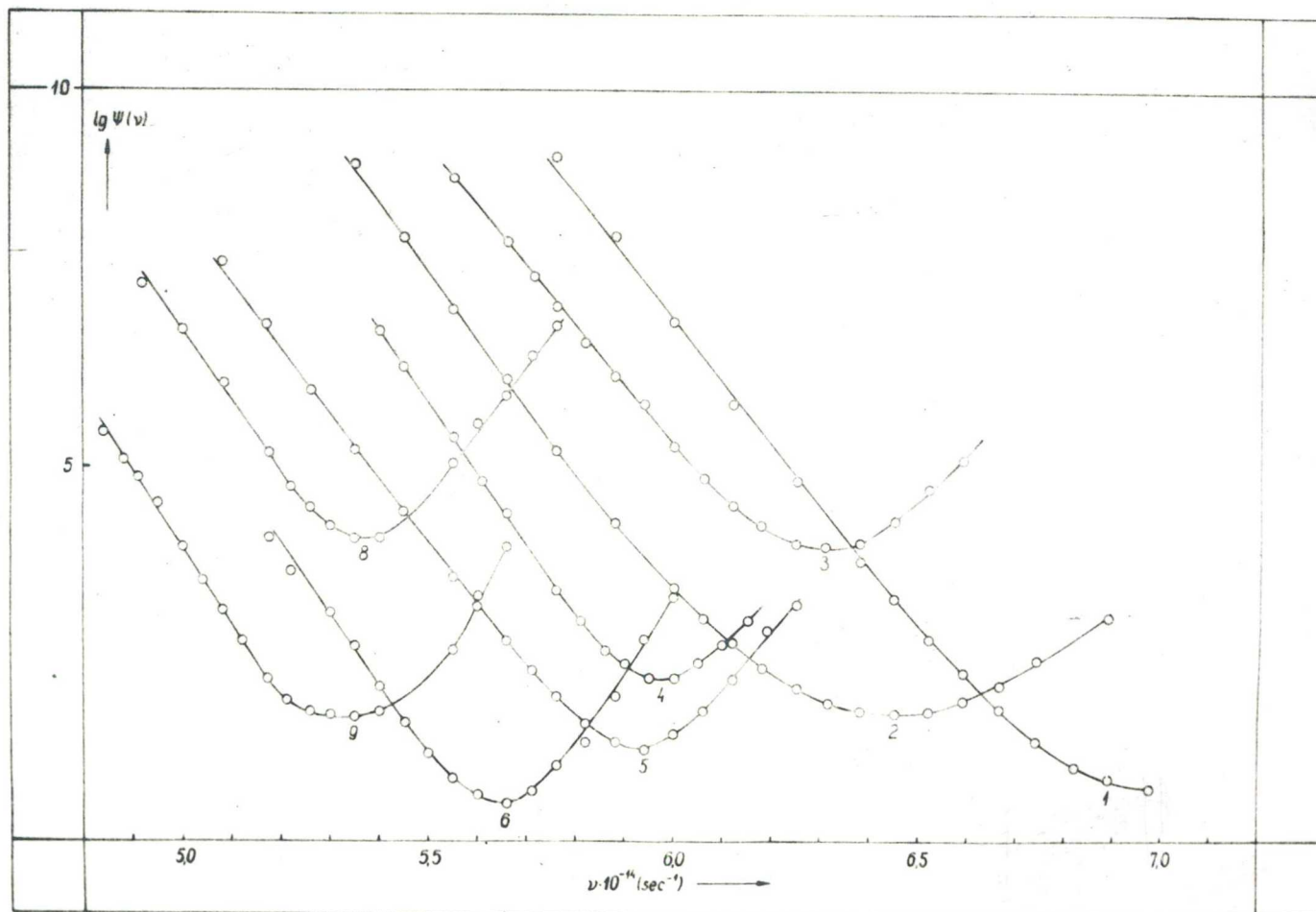
Vegyük (24) és (25) logaritmusát, és a kapott

$$\Psi(\nu) = \ln \cosh a(\nu - \nu_0) - 3 \ln \nu - \ln f_q(\nu) - b(\nu - \nu_0) + \text{const.} \quad (26)$$

$$\Psi(\nu) = \ln \cosh a(\nu_0 - \nu) - \ln \nu - \ln \varepsilon(\nu) - \ln \eta(\nu) - b(\nu_0 - \nu) + \text{const.} \quad (27)$$

kifejezéseket ábrázoljuk ν függvényeként. Amennyiben teljesülnek az α , β feltételek, akkor akár (26), akár (27) ábrázolásával olyan görbét kell kapnunk, amelynek csúcsa a $\nu = \nu_0$ abszcisszával rendelkezik, és szárainak meredeksége a (24) és (25)-ben lévő a konstans adja meg.

Az általunk vizsgált anyagok esetében az erythrosin és a magdala-vörös kivételével közelítőleg teljesül az α és β feltétel. A 21. ábra alapján a fent leírt módon meghatároztuk nyolc anyag - az aesculin (1 görbe), Al-morin (2. görbe), tryptaflavin (3 görbe), fluoreszcein (4 görbe), rhodulin narancs (5 görbe), eosin (6 görbe), bengáli vörös (8 görbe) és rhodamin B (9 görbe) - esetében az a konstans értékeit, amelyeket (sec-ban kifejezve) a 13. táblázatban foglaltunk össze. Számításainkat



21. ábra

csak (24)-re végeztük el, az 1.-9. táblázatokban megadott lumineszcencia-spektrumok felhasználásával, mivel az anyagok többségénél nincs birtokunkban az $\eta(\nu)$ hatásfokfüggvény. Mint az ábrából látható, a vizsgált anyagokra jól teljesül (24). Az a konstans fizikai jelentését

még nem sikerült megtalálnunk, ezt a későbbi kutatások hivatottak megadni. Különös jelentőséggel bír a spektrumok (24) és (25) megadása pl. abban az esetben, ha a lumineszkáló molekulák rezonanciás energia átadásánál az R_0 kritikus molekula távolságot akarjuk

LUMINESZKÁLÓ ANYAG	$a \cdot 10^{14}$	
	$\nu > \nu_0$ -nél	$\nu < \nu_0$ -nél
Aesculin		8,50
Al-morin		8,22
Trypaflavin		7,76
Fluoreszcein		9,41
Rhodulin-narancs	7,47	8,38
Eosin	9,70	9,59
Bengáli vörös	6,57	8,86
Rhodamin B	12,42	10,23

13. táblázat.

meghatározni. (R_0 jelenti a gerjesztett és egy gerjesztetlen molekulának azt a távolságát, amely esetén a rezonanciás energiaátadás valószínűsége azonos az emisszió valószínűségével [2]. Förster a következő alakban adja meg a kritikus molekulatávolságot. [2]:

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{9\kappa^2 \log(10) c^4 \tau}{128\pi n^4 N' \tau_e} \cdot \frac{1}{c^4} \int_0^\infty \epsilon(\lambda) f_q(\lambda) \lambda^4 d\lambda}; \quad (28)$$

itt κ egy konstanst jelöl, c a fény terjedésének sebessége, n a törésmutató, N' a millimolra vonatkoztatott Loschmidt-féle szám τ , ill. τ_e a valódi, ill. a természetes csillapodási idő.

Ennél a számításnál nehézséget jelent az

$$\int_0^\infty \epsilon(\lambda) f_q(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (29)$$

un. átfedési integrál kiszámítása, amelyet általában numerikus

vagy grafikus módszerekkel szoktak elvégezni. Amennyiben a (24) és (25) formulák fennállnak, (29)-be való helyettesítés után igen egyszerű kifejezést kapunk az integrandusban. Az intézetünkben eddig így elvégzett számítások jól egyeznek a más módszerrel meghatározott R_0 értékekkel, ami az eljárás helyessége mellett szól. Pl. a fluoreszcein molekula esetében $R_0 = 48 \text{ \AA}$ adódott számításainknál amely jól egyezik a Förster által megadott $50 \text{ \AA}$ -mal. Más esetekben hasonló számítások elvégzését mellőztük, mivel nincs módunkban a számított R_0 -at a más úton meghatározott értékkel összehasonlítani.

7.3. A mérésekből levont következtetések

Összefoglalása

a) A jelen disszertáció elkészítéséhez végrehajtott méréseket intézetünkben a szélessávú, illetve folytonos spektrummal rendelkező fényforrások alkalmazása esetére korábban kidolgozott módszerünk segítségével végeztük el. [1]. Eredményeinket, ahol erre mód nyílt, összehasonlítottuk az intézetünkben meglévő, illetve az irodalomban található kísérleti adatokkal, és ezek az összevetések azt mutatják, hogy az általunk alkalmazott eljárás pontosságban vetekszik a monokromatikus gerjesztés alkalmazásán alapuló módszerekkel, ugyanakkor kísérleti megvalósítása lényegesen könnyebb.

b) Mivel a lumineszkáló anyagok megválasztásánál nem szorítkoztunk a világító molekulák egy szűk csoportjára, lehetővé vált a spektrumok alakja és spektrális elhelyezkedése között egy kvalitatív, viszont eléggé általános érvényű törvény-

szerűség megállapítása: a $k(\lambda)$ abszorpció és az $f_q(\lambda)$ emissziós spektrumok lefutása az átfedési tartományban annál meredekebb, minél hosszabb hullámoknál helyezkedik el a tiszta elektronátmenetnek megfelelő hullámhossz, ha pedig ez a hullámhossz a hosszú hullámok felé halad, akkor növekszik a spektrumok átfedési tartománya.

c) Abszoluthatásfok-méréseink ^{célja} elsősorban pontos kísérleti adatok gyűjtése volt, későbbi elméleti értelmezésekhez. A 11. táblázatban feltüntetett eredmények hibahatárát, továbbá a kísérleti feltételek pontos leírását is közöltük, s így ezek a hatásfokadatok felhasználhatók más jellegű számításokhoz is. Másodszorban azt emeljük ki, hogy vizsgálataink alátámasztják azt a kísérleti tapasztalatot, hogy kis koncentrációjú oldatokban a világítás kvantum-hatásfoka igen közel lehet az egységhez.

A fluoreszcein, eosin és erythrosin oldataira Ljovsin által elvégzett vizsgálatok kiegészítését jelenti a bengáli vöröshnek e sorhoz való kapcsolása, mert a mi vizsgálataink is azt mutatják, hogy a világító-molekulákba újabb halogén atomok beépülésével kioltás jön létre.

d) A meghatározott abszorpció és emissziós spektrumok alapján további kísérleti igazolását adtuk a Sztepanov-féle összefüggés, Ketskény és munkatársai által történt módosítása helyességének.

Kimutattuk, hogy a (14) és (16) formulák kiértékelésére nem eléggé érzékeny a szokásos logaritmikus eljárás, hanem sokkal célszerűbb az általunk végzett módon az $f_q^{(2)}$ lumineszcencia és a $W_q^T(\lambda)$ hőmérsékleti sugárzási spektrum összehasonlí-

tása. Ezzel az eljárással megállapítható a következő összefüggés a lumineszcencia-spektrum és a hőmérsékleti sugárzási spektrum között (mint azt a 18. ábra mutatja): a két spektrum annál jobban megközelíti egymást, minél hosszabb hullámoknál helyezkedik el az emissziós spektrum maximuma. Ez azt jelenti, hogy az eredeti Sztepanov-féle összefüggés jobban teljesül a látható színekép hosszú-hullámú részén, mint a rövid hullámú, továbbá azt is, hogy az $\eta(\lambda)$ hatásfok-függvénynek a rövid hullámú (kék) fluoreszcencia-fényt emittáló oldatok esetében az anti-stokesi tartományban gyorsabban kell esnie, mint a hosszú hullámú (narancs-sárga színű) fényt emittáló oldatok esetén.

A Szegedi József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézetében végeztük el azokat a méréseket, amelyek felhasználásával ezt a doktori értekezést összeállítottuk.-

Ezen a helyen mondok köszönetet Dr Budó Ágoston professzor urnak, az intézet igazgatójának, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának a vizsgálatok során tanúsított állandó érdeklődéséért, valamint az értekezés kéziratának átnézésakor adott értékes tanácsaiért.

Köszönetem fejezem ki Dr Ketskeméty István docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának a mérések során felmerült problémák megoldásához adott tanácsaiért és az értekezés összeállításához nyújtott segítségéért. -

Ugyancsak köszönet illeti Balázsné Csébi Ilona laboránst a méréseknél való hasznos közreműködéséért, valamint a számítások gondos elvégzéséért.

Felhasznált irodalom

- [1] Ketskeméty I., J.Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma
Acta Phys. et Chem.Szeged 7. 17.(1961)
- [2] Förster Th, Fluoreszeins organischer Verbindungen (Göttingen 1951)
- [3] Wawilov S.I., Z.Phys. 22, 266(1924)
- [4] Budó Á., Ketskeméty I., J. Chem. Phys 25, 595 (1956)
- [5] Budó Á., J.Dombi., L. Szöllősy; Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956)
- [6] Ketskeméty I., Kandidátusi értekezés.
- [7] Guttsze Á., H.Wolerys : Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. math math.astron. phys. 2, 838 (1961)
- [8] Ljovsin L.V., I.Sz.Lonszkaja: Optika i Szpektroszk. 10 (1961)
- [9] Ljovsin L.V., I.Sz.Lonszkaja: Optikai Szpektroszk. 11, 278 (1961)
- [10] Sztepanov B.I.; Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR 112, 839 (1957)
- [11] Ketskeméty I., J. Dombi, R. Horvai: An Phys (Leipzig) 7, 342 (1961)
- [12] Wawilov S.I.: Z.Kix Phys. 42, 314 (1927)
- [13] Ljovsin L.V.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája (Budapest, 1956)
- [14] Ljovsin L.V., Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR 1, 474 (1935)
- [15] Aljencev M.N.: Zs. ekszper. teor. fiz. 21(1951) 133
- [16] Zanker W., H.Rammansee: Z.phys. Chem. Neu Folge 26, 168 (1960)
- [17] Ketskeméty I., J.Dombi, R.Horvai, J.Hevesi, L Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 88 (1961)
- [18] Aljencev M.N. Optika I Szpektroszk. 4, 690 (1958)
- [19] Aljencev M.N., L.A.PahomUcseva Izv. Akad. Nauk SzSzsZR 24, 734 (1960)
- [20] Kravcov L.A., A.N. Rubinov: Optika i Szpektroszk. 12 (1962)
- [21] Ljovsin L.V.: Zs. f.phys. 72, 368 (1931)
- [22] Ljovsin L.V.: Dokl.Akad.Nauk SzSzsZR 2, 405 (1934)
- [23] Ljovsin L.V.: Zs.fiz. Himii 9, 1 (1937)
- [24] Blohincev D.I.: J.Phys. SzSzsZR 1, 117 (1939)
- [25] Ketskeméty I., J.Dombi: Megjelenés alatt.

