Szegedi Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézete

VISZKÓZUS FESTÉKOLDATOK FOTOLUMINESZCENCIÁJÁNAK KIOLTÁSA IDEGEN ANYAGOKKAL

Doktori disszertáció

Hevesi János
adjunktus

Szeged
1961.

Diss. B 205

József Attila Tudományegyetem
Központi Könyvtára
SZEGED

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára
SZEGED

T A R T A L O M J E G Y Z É K

I. A LUMINESZCENCIA KIOLTÁSÁRA VONATKOZÓ ELMÉLETEK ÖSSZEFOGLALÁSA

1. Bevezetés . . . . . 1 oldal
2. A kioltásra vonatkozó elméletekről. . . . . 4 - " -
   A. A Vavilov-féle kioltási elmélet és annak továbbfejlesztett formái . . . . . 5 - " -
   B. A Förster és Galanyin féle kioltási elmélet . . . . . 18 - " -
      α. A kioltás külső mechanizmusáról . . . 21 - " -
         a. A statikus kioltás elmélete . . . 21 - " -
         b. A dinamikus kioltás elmélete . . . 25 - " -
      β. A fluoreszcencia kioltás belső mechanizmusa . . . . . 30 - " -
      γ. A Galanyin-féle kioltási elmélet. . . 34 - " -
   C. A Jablonski-féle kioltási elmélet .. . . 37 - " -
      α. A lumineszkáló centrumok héjmodellje 37 - " -
      β. A lumineszcencia hatásfoka . . . . . 40 - " -
3. Összefoglaló táblázat . . . . . 45 - " -

II. MÉRÉSI MÓDSZEREK ÉS KISÉRLETI EREDMÉNYEK . . 51 - " -

4. Kisérleti módszerek . . . . . 52 - " -
   a./ Az abszorpciós spektrum felvétele . . . 53 - " -
   b./ A lumineszcencia spektrum felvétele . . 54 - " -
   c./ A polarizációs fok meghatározása . . . 54 - " -
   d./ A lumineszcencia-intenzitás mérése . . 55 - " -

e./ A relativ hatásfok meghatározása . . . . 56 oldal
f./ Az abszolut hatásfok meghatározása . . . 57 - " -
g./ A csillapodási idő mérése . . . . . 58 - " -
h./ A viszkozitás mérése . . . . . 58 - " -
i./ Az oldatok törésmutatójának meghatározása 59 - " -
5. A vizsgált oldatok összetétele . . . . . 59 - " -
6. Kisérleti eredmények . . . . . 61 - " -
7. Néhány általános megjegyzés a kisérleti eredményekhez . . . . . 76 - " -
8. Vizsgálataink eredményeiből levonható következtetések . . . . . 77 - " -

Felhasznált irodalom . . . . . 80 - " -

\+ + +

I. A LUMINESZCENCIA KIOLTÁSÁRA VONATKOZÓ ELMÉLETEK ÖSSZEFOGLALÁSA

1. B e v e z e t é s

a./ Régen ismert tény, hogy a festékoldatok fotolumineszcenciájának intenzitását, pontosabban hatásfokát bizonyos belső, illetve külső tényezők csökkenthetik. Az ilyen kioltó tényezők hatása abban nyilvánul meg, hogy a gerjesztő energiának csak egy része alakul át lumineszcencia-fénnyé, azaz a bizonyos idő alatt emittált kvantumok száma kisebb az ugyanezen idő alatt elnyelt kvantumok számánál. Ezen két mennyiség hányadosát nevezzük kvantumhatásfoknak. Ezt a fogalmat a lumineszkálás elméletébe Sz.I.Vavilov /1/ vezette be. A hatásfokot csökkentő kioltó tényezők szerfelett különbözőek lehetnek: az oldat festék-koncentrációjának, hőmérsékletének, viszkozitásának növekedése, idegen kioltó anyagoknak (pl. O_2, KJ stb.) az oldatba való bevitele, az oldott anyag molekuláinak és az oldószernek a természete, fotokémiai folyamatok stb.

A kvantumhatásfok 1-nél kisebb volta azt mutatja, hogy a gerjesztett állapotból az alapállapotba sugárzásnélküli átmenet is lehetséges. Mind a sugárzásnélküli, mind a sugárzás utján történő átmenetek relativ gyakoriságának ismerete rendkivül fontos a fotolumineszcencia tulajdonságainak tanulmányozása szempontjából, igy a kioltó tényezők befolyásának és

a kioltás mechanizmusának felderitése a lumineszcencia-kutatás egyik alapvető feladata.

A kvantumhatásfoknak a kioltó tényezőktől (pl. az idegen anyag koncentrációjától) való függésének vizsgálatát elősegiti az a tény, hogy a hatásfok változásával egyidejüleg megváltoznak a fotolumineszcencia más jellemzői (polarizációsfok, fluoreszcencia-spektrum, lumineszcencia-intenzitás, csillapodási idő) is, amelyeknek mérése ma már elegendő pontossággal elvégezhető. A kapott mérési eredményekből - később részletezendő módon - a hatásfok változása megállapitható. Különösen jól lehet nyomonkövetni a hatásfok változását a polarizációsfok és a csillapodási idő változásának vizsgálatával, amely mennyiségek meghatározására ma már jól kidolgozott módszerek, illetve kisérleti eszközök állnak rendelkezésre.

A fotolumineszcencia kioltásának leggyakrabban észlelhető formája M.D.Galanyin szerint /2/ az idegen anyagokkal történő kioltás. A többi kioltás ugyanis nem minden anyagnak sajátossága. Különösen specifikus jellegü a hőmérsékleti kioltás, amely aránylag kevés anyag esetén lép fel. Az idegen anyagokkal történő kioltás mechanizmusának vizsgálatával sok kutató: Sz.I.Vavilov /3/, I.M.Frank és Sz.I.Vavilov /4/, B.J.Szvesnyikov /5/, Th.Förster /6/, A.Jablonski /7/, M.Leontovics /8/ és mások foglalkozott. Különösen kiemelendő eredményt ért el az idegen anyagokkal történő kioltás mechanizmusának elméleti értelmezése terén Vavilov, Galanyin, Förster, Jablonski és Szvesnyikov, akiknek eredményeire később visszatérünk.

b./ A lumineszcencia-sugárzás jellemzője, hogy a gerjesztést bizonyos tehetetlenséggel követi, azaz az állandó intenzitású gerjesztés kezdete után a lumineszcencia-intenzitás csak egy idő mulva éri el állandó értékét és a gerjesztés megszünte után csak bizonyos idő mulva alszik ki. Mind az intenzitás növekedése, mind a kialvás - csillapodás - bizonyos törvényszerüséget követ. Általában a kioltatlan oldatoknál az intenzitás időbeli csökkenése exponenciális törvény szerint megy végbe. A kioltatlan oldatok fotolumineszcenciája intenzitásának időbeli változását a gerjesztés megszüntetése után legtöbbször a következő exponenciális törvény fejezi ki:

$$J = J_o e^{-t/\tau} , \qquad (1)$$

ahol I_o a gerjesztés megszüntekor fennálló lumineszcencia-intenzitás, I a tetszőleges t időpillanatban mért intenzitás, τ pedig a csillapodási idő: az az idő, amely alatt a lumineszcencia-intenzitás az eredeti I_o-nak 2,7-ed (e-ed) részére csökken. Szokás a τ-t a lumineszkáló molekulák gerjesztett állapota átlagos közepes élettartamának is nevezni, mivel a gerjesztett molekulák különböző ideig tartózkodnak a gerjesztett állapotban.

Sz.I.Vavilov /3/ 1929-ben festékoldatok KJ-dal történő kioltására nézve kimutatta, hogy a fenti exponenciális kialvási törvény csak kioltatlan festékoldatok esetére, illetve kicsiny kioltó koncentráció és kis viszkozitás esetén alkalmazható. Ezeknél a rotációs depolarizáció Perrin-Ljovsin-féle elmélete szerint számolt csillapodási idő a közvetlenül mért-

tel egybecsik. Ugyanitt kisérletileg kimutatta, hogy nagy KJ koncentráció esetén a kioltás egy exponenciálistól eltérő törvény szerint fut le. Hasonló eredményt kapott viszkózus oldatok esetére is, amelyeknél a polarizáció elmélete alapján számolt csillapodási idő jelentősen eltért a közvetlenül mérttől. A kioltott oldatok nem exponenciális törvény szerinti csillapodását támasztja alá P.I.Kudrjasov és B.J.Szvesnyikov /9/ munkája is, amelyben a Perrin-Ljovsin összefüggésnek egy, a kioltás nem exponenciális lefolyásának esetére szóló általánositását adták.

A jelen munka célja az, hogy viszkózus lumineszkáló oldatok KJ-dal történő kioltása esetére vonatkozólag - a hatásfoknak, a polarizációsfoknak és a csillapodási időnek a kioltó koncentrációval való változása vizsgálatából - megállapitsuk az I(t) csillapodási függvény lefutását.

2. A kioltásra vonatkozó elméletekről

A fotolumineszcencia kioltása az a folyamat, amelynél az elnyelt sugárzási energia egy része - különböző tényezők hatására - nem lumineszkálási, hanem hő- vagy másfajta energiává alakul át. Ezen folyamatok vizsgálata, mechanizmusuknak felderitése a lumineszkálás tudománykörének igen fontos része. Hasonló fontossággal bir a kialvás törvényének, azaz az I(t) függvény alakjának kutatása is a lumineszkálás elméletének fejlődése szempontjából, minthogy az I(t) kialvási görbe jellegéből következtetni lehet a világitás folyamatának a természetére.

Éppen ennek tudható be az, hogy a lumineszcencia-kutatás terén sok kutató foglalkozott a kioltás mechanizmusának, a kialvás törvényszerűségének felderitésével. Az alábbiakban röviden összefoglaljuk azokat az elméleteket, amelyekkel egyes - - fentebb már emlitett - szerzők értelmezték e jelenségeket. Bár több szerző dolgozott ki jelentős elméletet a kioltás értelmezésére, ezek a következő három csoportba sorolt elméletek valamelyikéhez hasonlitanak felépitésüket tekintve:

A. A Vavilov-féle elmélet és annak továbbfejlesztett formái.

B. A Förster- és Galanyin-féle kioltási elmélet.

C. Jablonski kioltási elméletei.

A. A Vavilov-féle kioltási elmélet és annak továbbfejlesztett formái

a./ A lumineszcencia-kioltás első elméletét V.L.Ljovsin és Sz.I. Vavilov /10/ alapozták meg 1928-ban, amikoris uranilsó-oldatok fluoreszcenciájának koncentrációs kioltását vizsgálták a hőmérséklet és a koncentráció függvényében. A hatásfok csökkenését a gerjesztett lumineszkáló molekula és a többi oldott festék, illetve kioltó molekula közötti másodfaju ütközésekkel magyarázták. Vavilov csak később alkalmazta ezt az elméletet az idegen anyagokkal való kioltásra /3/. Ljovsin és Vavilov rámutattak arra, hogy ha ilyen ütközések nem jönnek létre, akkor a csillapodás az ismert exponenciális törvényt követné, mig a kioltó ütközések fellépte esetén a csillapodás más törvényszerüséget követ. Ennek megállapitására a következő

módon jártak el. Feltették, hogy a gerjesztett állapot kezdete és az első kioltó ütközés közötti közepes idő

$$\bar{t} = \alpha \frac{\eta_v}{Nc} \quad , \tag{2}$$

ahol η_v az oldat viszkozitása, c a kioltó anyag gcm^{-3}-ben kifejezett koncentrációja, N az 1 g kioltóanyagban lévő molekulák száma, α pedig egy konstans, feltéve, hogy η_v nagy, c pedig kicsiny. Számitásaik eredményeként a következő formulát kapták:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_o} + \frac{\tau_o}{\eta_o \alpha} \cdot \frac{Nc}{\eta_v} \quad , \tag{3}$$

ahol η a hatásfok, η_o a végtelen nagy viszkozitás vagy végtelen kis kioltó koncentráció esetén észlelhető hatásfok, τ_o az η_o-hoz tartozó csillapodási idő. Az (1) funkcionális összetételének az általános esetre vonatkozó megállapitása és α értékének becslése céljából további egyszerüsitő feltevéseket tettek, amelyeknek eredményeként az

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_o} + \frac{\omega c N}{\eta_o} \tag{4}$$

összefüggést kapták (3) helyett. Ebből következik könnyen belátható módon, hogy

$$\bar{t} = \frac{\tau_o}{\omega c N} \quad , \tag{5}$$

ahol ω idegen anyaggal való kioltás esetén az a térfogat az oldószerben, amelyet egy kioltó molekula τ_o idő alatt "bejár". Az ω meghatározását Vavilov /11/-ben adja, ahol elméleti meggondolásból ω-ra a következő összefüggést kapta:

$$\omega = 6\gamma\pi D\tau_0\sigma \; ; \qquad (6)$$

itt D a kioltó molekulák diffuziós koefficiense, σ a kioltó molekula sugara, γ pedig egy bizonytalansági faktor, amely a közepes mennyiségekkel való müveletek eredménye.

b./ Ugyanezen probléma megoldását adja Leontovics /8/ nagyon hig oldatok esetére, amelyekben a festék-molekulák közötti közepes távolság sokkal nagyobb mint a molekulák méretei. A problémát a kioltó molekulák Brown-féle mozgásával kapcsolatban tárgyalja. Egyszerüsitő megoldásként a teret olyan önkényesen felvett köbös térhálóval osztja fel, amelynek csomópontjaiban az oldott molekulákat nyugvó gömbök reprezentáljak. Számitásai eredményeként $\bar{t}$-re a következő összefüggést kapja:

$$\bar{t} = \frac{1}{24\,N_c D\sigma}\left(1+\frac{2D}{v\sigma}\right), \qquad (7)$$

itt v a kioltó molekulák hőmozgásának közepes sebessége, a többi mennyiség fentről ismert.

c./ Minthogy a fenti elmélet nagy kioltó koncentráció, valamint kis viszkozitás mellett nem adott jól egyező értéket a kisérleti adatokkal (lásd Sz.I.Vavilov /3/), Frank és Vavilov /4/ a korábbi elméletet általánositották a <u>hatásgömb</u> (hatásszféra) fogalmának bevezetésével. Hatásgömbnek a molekula középpontja köré irt azon gömböt nevezték, amelynek felületéhez érkezvén egy kioltó molekula, az másodrendü ütközéssel kioltást hoz létre. Kimutatták, hogy az oldószer viszkozitásával a hatásgömb térfogata változik, amiből a molekulák

kölcsönhatási idejére vontak le következtetéseket. Meggondolásaikban korábbi feltételezéstől eltérően - a gázok fluoreszcenciája területéről szerzett tapasztalatok alapján - feltették, hogy a gerjesztett molekula hatásgömbje folyadékokban is általában nagyobb a kinetikus szféránál. Továbbá feltételezték, hogy a hatásszféra mérete függ a kölcsönható molekulák fajtájától és az oldószertől egyaránt. Kimutatták, hogy a festékmolekula körül egy olyan, ω térfogatu (nem tévesztendő össze a korábbi ω mennyiséggel) gömbhéjat lehet felvenni, amely a kioltás szempontjából hatásos, azaz kioltás jön létre, ha egy kioltó molekula középpontja e gömbhéjban van. ω méretére azt kapták, hogy

$$\omega = \frac{4}{3}\pi\left(\sigma_1 + \sigma_2\right)^3\left[z^3 - 1\right]; \qquad (8)$$

ahol σ_1 , illetve σ_2 az ütköző festék, illetve kioltó molekulák kinetikus sugarai, $z = \frac{r + \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$, r pedig a hatásgömb sugara.

A hatásszféra bevezetésével az 1 g-jában N kioltó molekulát tartalmazó, c gcm^{-3} kioltószer-koncentrációju oldatra Frank és Vavilov a következő kioltó formulát kapták végeredményül:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = e^{\omega Nc}\left[1 + \frac{\tau_0 Nc\, kT z \left(\sigma_1 + \sigma_2\right)^2}{3\eta_v \sigma_1 \sigma_2}\right], \qquad (9)$$

ahol k a Boltzmann-féle állandó, T pedig az abszolut hőmérsékletet jelentik. Ez a formula Nc elég kicsiny értéke esetén a következő végformulába megy át:

$$\frac{\eta_0}{\eta} \approx 1 + \frac{\tau_0 Nc\, kT z \left(\sigma_1 + \sigma_2\right)^2}{3\eta_v \sigma_1 \sigma_2} + \omega Nc\,. \qquad (10)$$

Ez utóbbi esetben tehát η_0/η és c, a tapasztalattal egybehangzóan, lineárisan függnek egymástól. A hatásgömb bevezetésével az egész kioltási tartományban kielégitően értelmezhető volt a kioltási görbe.

Frank és Vavilov kimutatta, hogy a kinetikus szféra ismeretében a fluoreszcencia polarizációjának mérései lehetőséget adnak a csillapodási idő (τ_0) meghatározására. Erre a tényre a későbbiekben részletesebben is visszatérünk.

A szerzők kisérletileg kimutatták, hogy a hatásgömb sugara az oldószer viszkozitásának függvényeként változik, ami olyan feltevéssel értelmezhető, hogy a gerjesztett molekulák a viszkózus közegben fokozatosan növekvő oldószerburokkal vannak körülvéve, amelyet a gerjesztett molekula vonz magához.

d./ Jelentősen továbbviszi Vavilov a lumineszcencia-kioltás mechanizmusáról alkotott felfogások fejlődését 1936-ban /12/. Ekkor vezeti be ugyanis a kioltási folyamat két osztályba történő sorolását. Nevezetesen:

1. Elsőfaju kioltás-nak nevezi azt a kioltási folyamatot, amely független τ -től, azaz amelynél a kioltás az elnyelés után nagyon rövid idő alatt létrejön,

2. Másodfaju kioltás-nak pedig azt, amely folyamat gyakorisága függ τ -től, azaz azokat a folyamatokat, amelyek a gerjesztett állapot egész ideje alatt végbemennek.

Ezen definició szerint a csillapodási idő mérése kisérleti lehetőséget ad a kioltás formájának meghatározására.

Az elsőfaju kioltás, azaz a τ -től független gyakoriságu kioltás, oldatokban is felléphet, ami olyan okokkal magyaráz-

ható, mint pl. az abszorbeált energiának a molekulák rezgési és rotációs szabadsági fokaira történő teljes feloszlása. Ehhez járulhat még az oldószer molekuláinak kioltóhatása, amely az oldószer molekulák nagy száma miatt igen nagy valószinüségü lehet és gyakorlatilag momentán, tehát τ -tól függetlenül mehet végbe. Növeli még az elsőfaju kioltás bekövetkezésének valószinüségét az is, hogy a gerjesztett molekulának a hatásszféráján belül lévő "saját" vagy idegen molekula is okozhat momentán kioltást.

A τ -tól függő, azaz <u>másodfaju kioltásnál</u> a kioltó ütközések ritkasága és azok számának időfüggése kerül előtérbe. Ide tartoznak azok a folyamatok is, amelyeknél a kioltást a lassan diffundáló saját vagy idegen molekula okozza. Ha az oldószer kioltó hatása csekély, akkor ezek a τ -tól függő kioltások a lényegesek. Megjegyezzük, hogy e felosztás szerint az eddig tárgyalt kioltási folyamatok mind a másodfaju kioltáshoz sorolhatók.

Az előbb idézett művében Vavilov a kioltás általános esetére ad egy relációt, amely csak kevéssé tér el az F.Perrin /13/ által adottól és annak általánositásaként fogható fel. Számitásai eredményeként stacionárius gerjesztés esetére a hatásfok és a csillapodási idő között olyan összefüggést vezet le, amely abban az esetben is érvényes, hogyha a világitás az exponenciálistól eltérő törvényt követ. Stacionárius állapotban ugyanis dt idő alatt $n_o dt$ molekula abszorbeál; általában az abszorpció után és τ -tól függetlenül 1-k tört rész kioltatik és $kn_o dt$ számu molekula világit. Jelöljük a T és T + dT időben

gerjesztett molekuláknak azon részét, amelyek a gerjesztett állapotot t időkor is megtartják, f/t - T/-vel. Az ilyen molekulák száma t-nél $n_0 kf/t - T/dT$. Spontán sugárzást feltételezve a t és t + dt idő alatt sugárzó molekulák száma

$$\left\{A n_0 k \int_0^t f\,dT\right\} dt, \qquad (11)$$

és igy az η hatásfok

$$\eta = \frac{\left\{A n_0 k \int_0^t f\,dT\right\} dt}{n_0\,dt} = A k \int_0^t f\,dT. \qquad (12)$$

Az élettartam az általános esetben

$$\tau = \int_0^t (t-T)\,df = f(t-T)(t-T)\Big|_0^t + \int_0^t f\,dT. \qquad (13)$$

Stacionárius gerjesztés esetén az összeg első tagja eltünik, igy

$$\frac{\eta}{\tau} = A k. \qquad (14)$$

Minthogy A nagysága, amely a spontán sugárzásra jellemző, a folyamatok nagy sokaságánál konstans, a hatásfok és csillapodási idő hányadosának állandósága vagy változósága a másodfaju (τ -tól függő) kioltás kritériumának használható.

Vavilov a kioltási folyamatok analizálására a relativ hatásfok és a polarizációsfok egyidejüleg történő mérését javasolja, s ez a Perrin-formula alkalmazásával elvégezhető. Mivel az η hatásfok változásával általában párhuzamosan változik a p polarizációs-fok is, egy összefüggés vezethető le az η/η_0 relativ hatásfok, a τ_0 csillapodási idő és a p polarizációsfok között. Ha ugyanis τ , η és k-nak a kioltatlan oldatra vonatkozó értékeit τ_0, η_0 és k_0-lal jelöljük, ugy konstans A-nál

$\tau = \tau_0 \frac{\eta}{\eta_0} \frac{k_0}{k}$ adódik, amelynek felhasználásával a Perrin-féle

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\tau \frac{RT}{v\eta_v} \qquad (15)$$

Összefüggés az

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\tau_0 \frac{\eta}{\eta_0} \frac{k_0}{k} \frac{RT}{v\eta_v} \qquad (16)$$

alakba irható. Itt p a mért polarizációsfok, p_0 a határpolarizáció, azaz az $\eta_v \longrightarrow \infty$ és $\tau \longrightarrow 0$ esetben mért polarizáció, R a gázkonstans, v a fluoreszkáló anyag molekula-térfogata, η_v és T ismert mennyiségek. Ha τ -tól független elsőfaju kioltás nincsen, ugy k_0=k és 1/p lineáris függvénye $\frac{\eta}{\eta_0} \cdot \frac{T}{\eta_v}$ -nek. Ezt a formulát Vavilov A.N.Szevcsenkóval együtt bonyolult folyamatok értelmezésére alkalmazta és az összefüggés jól igazolódott a kisérletek során.

e./ Az idegen molekulák által létrehozott másodfaju kioltásra Vavilov és Frank által adott elméletet /4/ Vavilov és Szvesnyikov a Smoluchowski-féle koagulációs elmélet alapján /14/ továbbfejlesztették. A másodfaju kioltást a kioltó molekulának a gerjesztett molekulához történő diffuziójával értelmezték. Rámutattak arra, hogy stacionárius gerjesztés esetén a gerjesztett molekula R sugaru gömbjébe t és t + dt időtartamban bediffundáló molekulák számát megadó

$$dQ = 4\pi DRNc\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right]dt \qquad (17)$$

Smoluchowski-féle egyenletben a jobboldal második tagja nem hanyagolható el $\tau = 10^{-9}$sec nagyságrendü csillapodási idők esetén. Ekkor ugyanis e tagnak a befolyása nagyon jelentős és megvilágit olyan jelenségeket, amelyeket korábban csak kiegé-

szitő feltételekkel lehetett értelmezni.

A kioltatlan molekula spontán sugárzása a következő törvényt követi:

$$(dn)_{sug} = -\frac{1}{\tau} n\,dt, \qquad (18)$$

ahol n a gerjesztett molekulák száma. Utóbbinak a kioltási aktusok miatti csökkenése

$$(dn)_{kiolt} = -p4\pi DRNc\left[1+\frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right]n\,dt, \qquad (19)$$

ahol p egy ütközés kioltó hatásának a valószinüsége; $(dn)_{sug}+(dn)_{kiolt}=dn$. A gerjesztett molekulák száma a (18) és (19) egyenletek alapján

$$n = -\frac{n_0}{\tau}\int_0^{\infty} e^{-(\alpha t + p\beta\sqrt{t})}\,dt, \qquad (20)$$

ahol $\alpha = \frac{1}{\tau} + p4\pi DRNc$ és $\beta = \frac{4\pi DR^2Nc}{\sqrt{\pi D}}$.

Ha bevezetjük a $\gamma = \frac{p\beta}{2\sqrt{\alpha}}$ rövidítést és integráljuk (20)-at, akkor azt kapjuk, hogy

$$n = \frac{n_0}{\alpha}\left[1-2\gamma e^{\gamma^2}\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}-\int e^{-x^2}dx\right)\right]. \qquad (21)$$

Ha most a [ ] -ben lévő kifejezést $1/\delta$-val jelöljük és behelyettesitjük α értékét, akkor

$$n = \frac{n_0}{\left(\frac{1}{\tau}+p4\pi DRNc\right)\delta}. \qquad (22)$$

Az n_0/n viszony éppen az η_0/η hatásfok-viszonnyal egyenlő, igy

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \left(1+p\tau 4\pi DRNc\right)\delta. \qquad (23)$$

Itt a δ faktor a kioltóanyag nagy koncentrációját és az oldószer nagy viszkozitását (diffuzió) veszi figyelembe. Ezzel a faktorral azok a jelenségek is értelmezhetővé váltak, amelyeket korábban csak a kinetikus térfogatnál nagyobbnak feltételezett hatásgömb sugarának (amely elvileg nem függ a viszkozitástól) a viszkozitástól való függésével voltak magyarázhatók.

A formula Szvesnyikov /15/ szerint kielégitő módon irja le az idegen anyagokkal történő kioltások eredményeit. Pontos egyezés a kisérleti anyaggal azért nincs, mert az oldószer kioltó hatását, valamint ezen kioltó hatásnak a hőmérséklettől való függését (viszkozitás változása) nem veszik figyelembe eme összefüggések.

Szvesnyikov /15/-ben megmutatta, hogy (23) sem lehet kielégitően jó, mert levezetésénél feltették, hogy a kioltás valószinüsége 1-el egyenlő. Ütközéses kioltásnál azonban ez tul szigoru feltevés, mert a kioltás valószinüsége biztosan kisebb 1-nél. Ennek figyelembevételére Vavilov és Frank /4/ egy $e^{-p\omega Nc}$ faktor bevezetését javasolták, ahol ω a hatás- és a kinetikus-szférák térfogatának különbsége. Igy adódik, hogy

$$\frac{\eta_0}{\eta} = e^{p\omega Nc}\left[1 + p\tau_0 4\pi DRNc\right]\delta . \qquad (24)$$

Itt az $e^{p\omega Nc}$ faktor a statikus kioltást, pontosabban azt fejezi ki, hogy néhány festék molekula azért nem juthat gerjesztett állapotba, mert hatás-szférájukban kioltó molekulák vannak jelen.

Szvesnyikov kimutatta, hogy az η/η_0 relativ hatásfok és

a p polarizációsfok méréséből meg lehet állapitani, hogy milyen kioltási folyamat játszódik le a vizsgált esetben. Ugyanis, ha a kioltás egésze dinamikus tényezőktől erod, arányosságnak kell fennállnia a hatásfok és a csillapodási idő között. Ha a dinamikus kioltás mellett statikus kioltás is fellép, akkor Vavilov és Frank /4/ szerint

$$\frac{\eta}{\eta_o} = e^{-p\omega Nc} \frac{\tau}{\tau_o} \quad , \tag{25}$$

és akkor a fluoreszcencia polarizációjára kapjuk:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_o} + \left(\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}\right) \frac{\eta}{\eta_o} e^{p\omega Nc} \frac{kT}{\eta_o v} \tau_o \quad , \tag{26}$$

ahol v a festékmolekula kinetikus térfogata. Ha most η/η_o értékét az abszcissza tengelyre, az 1/p-t pedig az ordináta tengelyre mérjük fel és figyelembevesszük a viszkozitás változását, akkor csak dinamikus kioltás esetén $e^{p\omega Nc} = 1 +$ lineáris összefüggést kell kapnunk e két mennyiség között. $e^{p\omega Nc} > 1$ esetben pedig, azaz ha statikus kioltás is fellép, a két mennyiség közötti összefüggés eltér a lineáristól. Hasonló eltérés jelentkezik abban az esetben is, ha valamilyen kémiai kioltó folyamat járul hozzá a másodfaju ütközések által okozott kioltáshoz.

f./ A hatásfoknak a gerjesztőhullámhossztól való függését vizsgálva Vavilov arra a következtetésre jutott, hogy ez nyilvánvalóan az elsőfaju kioltással értelmezhető, melyet a molekula belső szerkezeti sajátosságai okoznak. Ugyanis valamilyen szerkezeti oka kell hogy legyen annak, hogy az egyik abszorpciós sávtól a másikra való átmenetnél a hatásfok zérusra esik le

Feltételezhető, hogy egyes esetekben ez a hatástalan (inaktiv) sáv egy fotodisszociációnak vagy ionizációnak felel meg.

g./ Az idegen anyagok kioltó hatásának okát vizsgálva, Vavilov a kioltó és a lumineszkáló molekulák között két fajta, egymástól némileg különböző fizikai kölcsönhatást tételez fel. Ezek egyike a kölcsönhatásban lévő molekulák között már nagy távolságban kifejlődik és nem szükséges hozzá a molekulák közeledése. Ez teszi lehetővé a kioltási folyamatok létrejöttét nagy viszkozitásu folyadékokban és szilárd oldatokban, amelyekben a kölcsönhatás ideje alatt nem képzelhető el a kioltó és a lumineszkáló molekula kölcsönös helyzetének jelentősebb mértékü megváltozása. A kölcsönhatás második fajtája csak nagyon kis távolságokon belül jön létre. Ez esetben a kioltás csak a kioltó és a gerjesztett állapotban lévő molekuláknak egymás mellé történő diffuziója után alakul ki. Ennél a kioltási tipusnál tehát lényeges szerepe van a molekulák diffuziójának a gerjesztett állapot ideje alatt. Ez a kioltás is végbemehet nagy viszkozitásu oldatokban, sőt szilárd oldatokban is, ha a gerjesztett és kioltó molekula szorosan egymás mellett van. Ennek azonban igen kicsiny a valószinüsége, igy az ilyenfajta kioltás szilárd oldatokban csak igen nagy kioltó koncentráció esetén lép fel. A másodfaju kioltást éppen az utóbbi meggondolás alapján a kioltó molekulának a gerjesztett molekulához történő diffuziójával lehet értelmezni.

h./ Az idegen anyagokkal történő kioltás diffuziós elméletének igen szép megalapozását adták L.A.Kuznyecova, B.J.Szvesnyikov és V.I.Sirokov /16/, akik megmutatták, hogy a diffuziós

elmélet által a lumineszcencia csillapodására megkövetelt nem exponenciális törvény a világitás élettartama és a hatásfok közötti nem arányos változáshoz vezet. A kialvás nem exponenciális törvényének kisérleti igazolását adták és kisérletekkel támasztották alá a világitás élettartama és a hatásfok változása közötti - általuk javasolt - összefüggés helyességét. Számitásaik eredményeként a következőket kapták:

1. A kioltatlan és a kioltott oldatokban mért hatásfokok viszonya a kioltó koncentrációnak nem szigoruan lineáris függvénye,

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \alpha \tau_0 \delta \,. \qquad (27)$$

2. a kioltott és kioltatlan oldatokban mért közepes fluoreszcencia-élettartam viszonya nem egyenlő a hatásfokok viszonyával ugyanazon oldatok esetén, hanem valamivel nagyobb annál.

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \chi \,, \text{ ahol } \chi = (1 + y^2 - \frac{\delta - 1}{2})\delta \,. \qquad (28)$$

Megemlitendő még, hogy Vavilov és Galanyin /17/ kimutatták, hogy a kioltás létrejöttének sok esetben lényeges feltétele a lumineszkáló molekulák abszorpciós és emissziós szinképének megfelelő elhelyezkedése. Pl. festékek lumineszcenciáját akkor oltják ki más festékek, ha a lumineszkáló anyag emissziós szinképe erősen átfedi a kioltó anyag abszorpciós szinképét és a kioltó anyag molekulája nem képes lumineszkálni. Az emissziós és abszorpciós szinkép átfedése biztositja a rezonanciát, az pedig, hogy a kioltó anyag ne lumineszkáljon

ezért szükséges, hogy a kioltó anyag molekulája átvegye és hővé alakitsa át a gerjesztési energiát. Azok a molekulák ugyanis, amelyek szerkezetüknél fogva nem képesek lumineszkálni, az általuk elnyelt fényenergiát teljesen hővé alakitják át /18/. Az ilyen molekulák "induktiv rezonancia" (rezonanciás energiaátadás) utján kapják meg a gerjesztési energiát és azt hővé alakitják, miáltal a fényt kibocsátó részecske csillapodási ideje csökken. Az idegen elnyelő anyagokkal létrehozott kioltás tehát bizonyos értelemben olybá tekinthető, mint rendkivül megnövekedett intenzitásu fényelnyelés, a fényforrástól kis távolságban.

B. A Förster- és a Galanyin-féle kioltási elmélet

A fluoreszcencia kioltás molekuláris elméletét Förster /6/ két fokozatban fejti ki. Az első fokozatban a kioltás külső előfeltételeit veszi figyelembe, mint pl. a kioltó és a gerjesztett molekulák közötti térbeli vonatkozásu feltételeket, valamint a molekulák közötti tér- és időbeli folyamatokat. A második fokozatban a kioltás belső mechanizmusát tárgyalja. Itt foglalkozik azokkal, a molekulák elektronrendszerén belüli folyamatokkal, amelyek a gerjesztési elektron energia megsemmisülésének a tulajdonképpeni okai. Förster rámutat arra, hogy a kioltás minden esetét nem lehet azonos külső mechanizmussal magyarázni. Ezért a kioltás két, egymástól elvileg különböző tipusát, a statikus és a dinamikus kioltást különbözteti meg. A statikus kioltás lét-

rejöttét azzal magyarázza, hogy a fluoreszkáló anyag molekuláinak egy része a kioltó molekulák jelenléte folytán fluoreszcenciára képtelenné válik. (lásd az $e^{p\omega Nc}$ faktort az A. fejezetben). Ezáltal ezen molekulák fluoreszcencia-hatásfoka zérus lesz, míg a többiek megtartják eredeti fluoreszcencia-hatásfokukat. (Ez a kioltás tehát nem más, mint a Vavilov-féle elsőfaju kioltás.) A fluoreszkálásra képtelen molekulák azonban lényegében változatlanul abszorbeálnak, igy az oldatban mintegy belső szürőt alkotnak, azaz a gerjesztő fény egy részét távol tartják a fluoreszcenciára képes molekuláktól. A fluoreszcencia-hatásfoknak a kioltó koncentráció növelésekor észlelhető csökkenése statikus kioltás esetén a fluoreszcenciára képes molekulák arányának kisebbedésével értelmezhető.

Dinamikus kioltás esetén az abszorbeáló molekulákat a jelenlévő kioltó molekulák nem változtatják meg. A kioltás tehát itt egy olyan folyamat, amely a fluoreszcenciára képes molekulák gerjesztésének megtörténte után vonja el a gerjesztési energiát a gerjesztett molekuláktól a kioltó molekulák hatása folytán. A dinamikus kioltás tehát az emisszióval konkurráló folyamat. Ebben az esetben a molekulák átlagos közepes gerjesztési időtartama, s ezzel a fluoreszcencia csillapodási ideje is csökken. Ez a csökkenés azzal értelmezhető, hogy a gerjesztett molekulák között rövidebb és hosszabb gerjesztési időtartamuak vannak. A kioltási folyamat, amely időt vesz igénybe, a hosszabb természetes gerjesztési idejü molekulák közül többet érint, mint rövidebb gerjesztési idő-

tartamut, igy megröviditi a fluoreszcencia közepes csillapodási idejét. Ez utóbbi közben - a dinamikus kioltás kvantitativ elmélete szerint - a fluoreszcencia-hatásfokkal arányosan csökken. Másrészt a fluoreszcencia időtartamának csökkenése a fluoreszcencia polarizációjának növekedéséhez vezet, a rotációs depolarizáció csökkenése következtében. (A dinamikus kioltás ezek szerint tehát lényegében véve nem más, mint a Vavilov-féle másodfaju kioltás.)

E változások lehetővé teszik a statikus és dinamikus kioltás kisérleti uton történő megkülönböztetését, minthogy statikus kioltásnál a fluoreszcencia csillapodási ideje és polarizációja változatlan marad. A fluoreszkáló anyag egyéb tulajdonságainak változása viszont (pl. vezetőképesség, kémiai aktivitás, abszorpciós spektrum megváltozása a kioltással) csak statikus kioltás esetén várható, mert itt a gerjesztetlen molekulákban történik változás.

Felhasználható a két kioltási tipus megkülönböztetésére a hőmérséklettől való függés is, mivel az asszociáció utján történő statikus kioltás aktusai gyakoriságának hőmérsékleti együtthatója negativ (a fluoreszcenciára képtelen komplexek termikus disszociációja következtében), mig dinamikus kioltásnál pozitiv hőmérsékleti együttható várható, mert a kioltási folyamatnak magasabb hőmérsékleten gyorsabban kell lefolynia. Biztos megkülönböztetés azonban nem lehetséges a hőmérsékleti függés alapján, mert ellentétes mechanizmusok fellépték sem lehet kizártnak tekinteni.

Hasonlóan nem állapitható meg egyértelmüen a kioltás tipusa a fluoreszcencia-intenzitásnak a kioltó anyag koncentrációjával, valamint a hozzáadott, közvetlenül kioltó hatással nem biró idegen anyagok koncentrációjával való változásából sem.

Ugyanigy nem lehet a kioltó anyag természetének ismeretében egyértelmüen állitani, hogy az a kioltás mely tipusát hozza létre. Általában igaz, hogy a szervetlen ionok dinamikus kioltók. Ezt alátámasztja az a kisérleti tény, hogy a szervetlen ionokkal történő kioltás esetén az ekvivalens vezetőképesség, a kémiai aktivitás és az abszorpciós szinkép változatlan, továbbá az, hogy a fluoreszcencia (polarizációs vagy közvetlen mérés utján nyert) csillapodási ideje az intenzitással arányosan csökken. Ehhez járul még az, hogy a hőmérsékleti együttható mindig pozitiv. A szerves anyagoknál a statikus és a dinamikus kioltás felételei a tapasztalat szerint nem különböznek lényegesen egymástól. Szerves anyagok esetén tehát várható, hogy a két mechanizmus egymás mellett lép fel és egyikük csupán tulsulyban lesz a másikkal szemben.

α. A kioltás külső mechanizmusáról.

a. A statikus kioltás elmélete

1. A statikus kioltás - mint fentebb mondottuk - azáltal jön létre, hogy a fluoreszkáló és a kioltó anyag nem fluoreszkáló asszociátumot alkot. Ez feltehetőleg gyenge inter-

molekuláris erők által összetartott vegyület, amelynek képződése a termodinamikai egyensuly törvényei szerint történik. Ha feltesszük, hogy a kioltó anyag nem abszorbeál, akkor az asszociátumnak a gerjesztő fényre nézve ugyanaz a moláris kioltási koefficiense, mint a fluoreszkáló anyagnak, s igy az abszorpciót az oldatban csak ezen anyag bruttókoncentrációja határozza meg, ezért az állandó. A fluoreszcencia-hatásfok relativ változása ekkor egyenlő a fluoreszcencia intenzitás változásával(azonos gerjesztési viszonyok mellett). Ha a fluoreszkálásra képtelen vegyület hatásfoka zérus, akkor az egész rendszer hatásfoka arányos a fluoreszkáló anyag koncentrációjával. A kioltó anyaggal, illetve anélkül mért fluoreszcencia intenzitás arányára ilyen esetben a következő összefüggés érvényes:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + k c_L} , \qquad (29)$$

ahol C_L a kioltó anyag egyensulyi koncentrációja, k pedig egy, a koncentrációtól független állandó 1/mol-ban kifejezve. A statikus kioltás mechanizmusa tehát ilyen körülmények között hiperbolikus kioltási képlettel irható le, ugyanis

$$J = \frac{J_0}{1 + k c_L} . \qquad (29a)$$

Az a feltevés azonban, hogy a fluoreszkáló anyag és a nem fluoreszkáló asszociátum abszorpciója megegyezik, csak akkor helytálló, ha vagy megegyezőek az abszorpciós spektrumok, vagy a gerjesztés éppen olyan hullámhosszal történik (monokromatikus gerjesztés), amelyre a moláris kioltási ko-

efficiensek egyenlők. Egyébként az abszorpciók különbözőségét figyelembe kell venni, ami természetesen a hiperbolikus kioltási képlettől való eltéréshez vezet.

Ha az asszociátum részben fluoreszkáló, vagyis a fluoreszkáló anyagénál α tényezőször kisebb fluoreszcencia-hatásfoka van, akkor a (29) egyenlet a következővel helyettesitendő:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1+\alpha k c_L}{1+k c_L}, \qquad (30)$$

azaz

$$J = J_0 \frac{1+\alpha k c_L}{1+k c_L}, \qquad (30a)$$

amely szintén egyenlő oldalu hiperbola egyenlete. A formulából látható, hogy $\alpha < 1$ esetén a kioltó anyag növekvő koncentrációjával a fluoreszcencia intenzitása csökken, mig $\alpha > 1$ esetén a képlet növekvő fluoreszcencia intenzitást adna (negativ kioltás).

A hiperbolikus kioltási képlet k állandója a hőmérséklet függvénye, értéke a hőmérséklet emelkedésével csökken.

2. Az asszociáció utján létrejövő statikus kioltás mellett egy másik kioltási mechanizmus is elképzelhető, amelyet - elsősorban a koncentrációs kioltásra vonatkozólag - F.Perrin vizsgált /19/. Itt nem tételezünk fel asszociáló erőket a kioltó és a gerjesztetlen fluoreszkáló molekulák között, ugyhogy ezek egymástól függetlenül, statisztikusan oszlanak el az oldatban. Itt a kioltás abban áll, hogy egy kioltó molekula, amely a gerjesztett molekula körüli V kioltási tér-

fogatban van, valamilyen módon megakadályozza annak emisszióját. Feltesszük, hogy a V térfogaton kivüli molekulák nem gyakorolnak semmiféle befolyást a folyamatra, és hogy a molekulák a gerjesztés időtartama alatt nem mozdulnak el lényegesen.

Ezen feltevések mellett az emisszió akkor zavartalan, ha az oldat v térfogatában lévő N kioltó molekula közül egy sincs a V kioltó térfogaton belül. Ennek a valószinüsége, ha a kioltó molekulák összmennyisége nagy:

$$W = \lim_{N\to\infty} \left(1 - \frac{1}{N}\frac{v}{V}\right)^N = e^{-\frac{Nv}{V}} \quad . \tag{31}$$

Ha a tetszőleges V térfogatot 1 cm^3-nek választjuk, akkor $N = cN'$, amelyben c a koncentráció mol/l-ben és $N' = 6{,}02.10^{20}$, azaz az egy millimolban lévő molekulák száma. Igy a fluoreszcencia-intenzitás és a fluoreszcencia-hatásfok kioltás esetén, illetve kioltás nélkül kapott értékeinek hányadosa

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = e^{-N'vc} = e^{-k'c} \quad , \tag{32}$$

ahol $k' = N'v$. A statikus kioltásnak ez a második felfogása tehát exponenciális kioltási képletre vezet. A k' kioltási állandó értékét itt a kritikus V kioltási térfogat szabja meg. Ha pl. az intenzitás félértékének kb. 10^{-2} mol/l koncentráció felel meg, akkor az

$$J = J_0 e^{-k'c} \tag{32a}$$

egyenletből $k' = 69{,}3$ mol/l, amiből $V = 1{,}15 . 10^{-19} cm^3$ következik, azaz a kioltási térfogatnak egy 30 Å sugaru gömbnek

kell lennie. Ez azt jelenti, hogy a gerjesztett molekulától ilyen távolságra kell lennie a kioltó molekulának ahhoz, hogy a fluoreszcencia természetes csillapodási időtartamához képest rövid idő alatt fel tudja venni a gerjesztési energiát, vagyis hogy a kioltás megtörténjék.

A statikus kioltásnak ez az elmélete sem az idegen anyagokkal történő kioltás esetére, sem pedig az önkioltás esetére nem alkalmazható közvetlenül, az alapját képező elképzelésnek azonban a dinamikus kioltás elméletével kapcsolatban van bizonyos jelentősége.

Megjegyezzük még, hogy minden statikus kioltási mechanizmus azon a feltevésen alapszik, hogy a kioltást okozó állapot a gerjesztés tartama alatt változatlan marad. Ha ugyanis ez nem áll fenn, akkor a kioltás jellege megváltozik, lényegében dinamikus lesz.

b. A dinamikus kioltás elmélete

1. A dinamikus kioltás elméletének legegyszerűbb alakját E.Baur /20/ adta meg 1932-ben. Ő a fluoreszcencia kioltást a gerjesztett és a kioltó molekula közötti bimolekuláris kémiai reakciónak tekinti. Ez a kioltási folyamat konkurrál a fényemisszió és a molekulán belüli sugárzás-mentes dezaktiválódás monomolekuláris, a kioltó molekula részvétele nélkül lejátszódó folyamatával. Számitásai eredményeként Baur a kioltott és a kioltatlan oldatok fluoreszcencia intenzitásának és hatásfokának hányadosára a következő összefüggést kapta:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + k c_2} \quad , \qquad (33)$$

ahol τ_0 a fluoreszcencia természetes (kioltás nélküli) csillapodási ideje.

Amint (33)-ból látható, ennél a dinamikus kioltási típusnál a csillapodási idő a fluoreszcencia intenzitással arányosan csökken. Az intenzitás csökkenését itt is a (29a) hiperbolikus kioltási képlet írja le.

A dinamikus kioltás ezen formális elmélete nem veszi figyelembe, hogy a gerjesztett és a kioltó molekulák közötti bimolekuláris folyamat a molekulák rövid gerjesztési időtartama alatt, s így olyan gyorsan folyik le, ahogyan a szokásos kémiai reakcióknál az nem szokott megtörténni. A kioltási folyamatnál azonban figyelembe kell venni az egyik molekula-fajta megfogyatkozását is a másik környezetében és ennek a koncentráció-csökkenésnek diffuzió utján való kiegyenlitődését. Oldatokban a nagy ütközési valószinüség miatt a kioltó molekulák közelében lévő gerjesztett molekulák a gerjesztés után gyorsan dezaktiválódnak, igy a kioltó molekulák közelében a gerjesztett molekulák számának csökkenése áll elő, amely diffuzió utján csak tökéletlenül egyenlitődik ki. A kioltási folyamat sebességét tehát a diffuzió határozza meg. E szempont szerint először Vavilov és Ljovsin /10/ tárgyalták elméletileg a kioltás mechanizmusát. Ezt az elméletet és továbbfejlesztett alakjait fentebb már ismertettük.

2. Vavilov és Ljovsin a kioltási elmélet levezetésénél feltették, hogy a kioltó molekuláknak a gerjesztett molekulák-

hoz való diffuziója egy differenciálegyenlet stacionárius megoldásával irható le. Förster a dinamikus kioltás kibővitett elméletében kimutatja, hogy ez a feltevés nem helyes az abszorpciót követő időben, mert ebben az un. beállitási időszakban több kioltó molekula diffundál a gerjesztett molekulához, mint a stacionárius állapotban. A stacionárius kioltáshoz igy még egy kezdeti kioltás is járul, amely - mivel lényegében a gerjesztési időtartam kezdetén történik - hatásában a statikus kioltáshoz hasonló. Minthogy azonban nem jár együtt asszociációval, ezért a Perrin-féle elmélettel kell leirni (lásd a statikus kioltás elméletét a 2. pont alatt).

Ebben az elméletben a V kioltási térfogat helyett azt a V térfogatot vesszük figyelembe, amelyből τ gerjesztési idő alatt kioltó molekulák juthatnak a gerjesztett molekulához. Ez a térfogat, minthogy a diffuzió utja ezalatt az idő alatt $\sqrt{D\tau}$

$$V = 4\pi a^2 \sqrt{D\tau} \approx 4\pi a^2 \sqrt{D\tau_0} \; ; \qquad (34)$$

itt a a gerjesztett molekula hatósugara, D a már ismert diffuziókonstans. A kezdeti és a stacionárius kioltásból előálló teljes kioltásra

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-k'c}}{1+kc} \; , \qquad (35)$$

illetve

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1+kc} \; , \qquad (36)$$

a k kioltási állandó értékére pedig

$$k = 4\pi a N' D \tau_0 \qquad (37)$$

adódik a számitásból. A kezdeti kioltás közrehatása tehát egy exponenciális-hiperbolikus kioltási képletre, továbbá a fluoreszcencia hatásfoka és a csillapodási időtartama közötti arányosságtól való eltérésre vezet.

Kis kioltókoncentrációk esetén ($kc \ll 1$, $k'c \ll 1$, $\tau \approx \tau_0$) a (35) egyenletet a (29a) hiperbolikus kioltási képlettel lehet helyettesiteni, amelyben ekkor k helyett

$$k'' = k + k' = 4\pi a N' (D\tau_0 + a\sqrt{D\tau_0}) \qquad (38)$$

helyettesitendő; itt az első tag a stacionárius, a második pedig a kezdeti kioltást határozza meg.

3. Eddig feltételeztük, hogy a gerjesztett és a kioltó molekulák között nem működnek un. "távolra ható erők". Ez a feltevés akkor helyes, ha a molekuláknak csak egyike hordoz elektromos töltést. Ha azonban mindkét molekula (a gerjesztett és a kioltó) ion, akkor Coulomb-féle erők működnek köztük, amelyek a diffuzió folyamatát lényegesen befolyásolják. Ezek hatását a számitásoknál figyelembe kell venni. Részletesebb indokolás nélkül megemlitjük, hogy E.W.Montroll /33/ számitásai szerint ez ugy történhetik, hogy (38) helyett a következő összefüggést használjuk fel:

$$k = 4\pi a N' (AD\tau_0 + Ba\sqrt{D\tau_0}), \qquad (39)$$

ahol A és B a két molekula elektromos töltését, a dielektromos állandót és a termikus energiát magukban foglaló mennyiségek.

A fenti összefüggés csak ionokban szegény oldatokra érvényesek, amelyekben a fluoreszkáló és a kioltó ion töltésének árnyékolását nem kell figyelembe venni. Az oldat nagyobb ionkoncentrációja esetén az elektrosztatikus erők hatása kisebb lesz a fluoreszkáló és a kioltó molekulák között.

4. Végül a dinamikus kioltásnak egy speciális esetét, a hosszuhullámoknál abszorbeáló anyagok által történő fluoreszcencia-kioltást kell megemlitenünk. Ez a gerjesztett molekulák energiájának a kioltó molekulákhoz nagyobb távolságokra való elvándorlására vezethető vissza. Ez az elvándorlás mechanizmusára nézve dinamikus jellegü, azonban a nagy hatótávolság miatt nincs a kioltó molekulák diffuziójához kötve.

Ezen kioltási mechanizmus kvantitativ elméletét Förster /34/ fejtette ki. Abból a feltevésből indult ki, hogy a diffuzió befolyása itt elhanyagolható és a molekulák szilárd helyzete mellett a gerjesztési energia elvándorlása a gerjesztett és a gerjesztetlen molekulák között kialakuló rezonancia következtében lép fel. A molekulák rendezetlen eloszlása esetére ebből a következő kioltási formulát kapta:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 - \sqrt{\pi}\,\frac{c}{c_0'}\,e^{\left(\frac{c}{c_0'}\right)^2}\left[1 - \phi\left(\frac{c}{c_0'}\right)\right]. \qquad (40)$$

Ebben c_0' egy kritikus koncentráció, amelyet a fluoreszkáló és a kioltó molekula tulajdonságai határoznak meg, $\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-\xi^2}\,d\xi$ pedig az un. Gauss-féle hibaintegrál.

Csekély, illetve nagy koncentrációknál a (40) egyenlet helyett a következő összefüggések érvényesek:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \approx 1 - \sqrt{\pi}\,\frac{c}{c_0'}\,; \quad \text{ha } c \ll c_0', \qquad (41)$$

illetve

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{c_0'}{2c'}, \text{ ha } c \gg c_0'. \qquad (42)$$

A c_0' kritikus koncentráció értékét Förster a következő alakban adja meg:

$$c_0' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N' R_0^3}, \qquad (43)$$

ahol R_0 egy meglehetősen bonyolult, a kioltó és a gerjesztett molekula abszorpciós spektrumának átfedési integrálját is magában foglaló kifejezés.

Ha most (40)-et összevetjük (33), vagy (35)-el, akkor arra a megállapitásra jutunk, hogy ez utóbbi két egyenlet - azontul, hogy jól mérhető mennyiségek szerepelnek bennük - azért is jobban alkalmazható idegen kioltás esetére, mert (40) levezetésénél a diffuzió befolyását elhanyagolták. Ezt azonban csak abban az esetben lehet megtenni, ha a kölcsönhatásban résztvevő festék és kioltó molekulák egyaránt nagyok. Ekkor ugyanis valóban csak rezonanciás energiaátadás utján történhetik a kioltás. KJ esetében azonban ez nem áll fenn, mert a jód ion kicsiny és igy a diffuzió jelentős szerepet visz a kölcsönhatásnál.

β. A fluoreszcencia kioltás belső mechanizmusa

A kisugárzástól elvont gerjesztési energia egyes ritka esetektől (fotokémiai átalakulás, szenzibilizált fluoreszcencia stb.) eltekintve végül hővé alakul át. Ez azonban nem történik szükségszerüen közvetlenül, hanem lehetséges a köz-

vetett átalakulás is. Ilyen esetben a résztvevő molekulák más gerjesztési állapotokon vagy kémiai átalakulásokon keresztül kerülnek vissza eredeti állapotukba. Ezeket a folyamatokat a kioltás törvényeinek alakjából nem lehet közvetlenül felismerni, s így érthető, hogy a kioltás belső mechanizmusáról a legkülönbféle elképzelések alakultak ki.

A gerjesztési energia megsemmisülését gyakran, mint pl. Vavilov is, másodfaju ütközések-re vezették vissza. Ez azonban a belső kioltási mechanizmust csak hiányosan jellemzi, minthogy a gerjesztési energia különféle átalakulásait foglalja magában.

Förster a kioltás belső mechanizmusát vizsgálva, arra a következtetésre jut, hogy minden molekulán belüli folyamat, amely a gerjesztési energiát hőenergiává alakitja át, a következő négy főcsoportba sorolható kémiai reakciók egyike:

1. Abban az esetben, ha olyan kioltó molekulák vesznek részt a folyamatban, amelyek egy elektron felvételére vagy leadására hajlamosak, kézenfekvő, hogy egy elektron átlépését a gerjesztett molekulából, illetve molekulába tekintsük kioltási folyamatnak. Kémiai szempontból ez az egyik anyag oxidációjának felel meg, a másik egyidejü redukciójával. Az ilyen oxidációs és redukciós folyamatok elsődleges folyamata egy elektronnak egyik molekulából a másikba való átlépésében áll, amivel ezek páratlan számu elektronnal biró gyökökké alakulnak. A kioltási folyamatot vázlatosan a következőképpen fogalmazhatjuk meg (a csillag a gerjesztett állapotra

utal),

$$A^{*} + L \longrightarrow A^{-} + L^{+} . \qquad (I)$$

A keletkezett gyökök kis stabilitásuak, és igy, ha más alakuláson nem mennek át, ismét gerjesztetlen állapotba kerülnek:

$$A^{-} + L^{+} \longrightarrow A + L . \qquad (Ia)$$

Az A molekula csak gerjesztetlen állapotban keletkezhetik, mert az átalakulásoknál az energia egy része szükségképpen magmozgási energiává alakul, s a maradék már nem elegendő az A gerjesztésére. A gerjesztés előtti állapot visszaállitása azt jelenti, hogy a gerjesztési energia egy kémiai reakciócikluson át hőenergiává alakult.

2. A disszociált halogenidek kioltó hatása (ugyanigy a nehézfémkationoké az alacsonyabb oxidáció-fokaikon) anionjaik redukáló hatásán alapszik, miközben maguk semleges atomokká oxidálódnak. Más kioltó anyagoknál oxidáló kioltó hatást kell feltételeznünk, amelynél a gerjesztett molekula ad le egy elektront a kioltó molekulának. A folyamat oxidáló kioltó anyagok esetén a következő általános séma szerint folyik le:

$$A^{*} + L \longrightarrow A^{+} + L^{-} \qquad (II)$$

E két kioltási fajta jól értelmezhető a molekulában lévő egyes elektronok természétének felhasználásával. Minthogy a gerjesztett molekulában két elektron-pálya csak egyszeresen foglalt, igy a kioltási folyamat vagy az alacsonyabb energiáju pályának a kioltó molekula magasabb energiáju pályáról való feltöltődésében áll, vagy a magasabb energiáju pályán lévő elektronnak a kioltó molekula

egy kisebb energiáju szabad pályájára való átlépéséből.

3. Az elektronátlépéssel történő kioltási mechanizmus feltételezi a két molekula elektronburkának átfedését, azaz a résztvevő molekuláknak érintkezési távolságra való közeledését. Ez a kioltási mechanizmus azonban háttérbe szorul, ha nagyobb hatótávolságu mechanizmus is lehetséges. Ez utóbbi eset akkor fordulhat elő, ha az L kioltó molekulának is van L^* gerjesztett állapota, amelynek energiája kisebb vagy egyenlő A^*-éval. Ekkor a gerjesztési energia az elsődlegesen gerjesztett A molekuláról nagyobb távolságban is átmehet az L kioltó molekulára.

$$A^* + L \longrightarrow A + L^*. \qquad \text{(III)}$$

Igy A fluoreszcenciája kioltódik, és ha L is fluoreszkáló akkor ennek szenzibilizált fluoreszcenciája jön létre. E folyamat létrejöttének feltétele, hogy A fluoreszcencia és L abszorpciós spektruma erősen átfedje egymást. Ez általában akkor áll fenn, ha ez az abszorpció-tartomány valamivel hosszabb-hullámoknál fekszik, mint a A-é.

4. A kioltás akkor is bekövetkezhetik, ha az A molekula megy át az L kioltó molekula hatása alatt az abszorpció utján nyert A^* gerjesztési állapotból egy másik, kisebb energiáju metastabilis A^{**} gerjesztési állapotba:

$$A^* + L \longrightarrow A^{**} + L. \qquad \text{(IV)}$$

Ez az átmenet a gerjesztési időtartam rendkivüli meghosszabbodásával jár együtt, és igy folyadékokban egyértelmü a kioltással.

A felsorolt kioltási mechanizmusok egybevetésénél láthatjuk, hogy a kioltási folyamat a legtöbb esetben egy elektron átlépésében áll a gerjesztett molekula és a kioltó molekula között. Ezt a mechanizmust csak a hosszabb hullámnál abszorbeáló kioltó anyagok esetén váltja fel egy másik.

A molekulák közötti energia- vagy elektronátlépés folyamatától eltérően egy proton átlépése a gerjesztett molekula és egy másik között nem vezet dezaktiválódásra. A legtöbb esetben egy proton átlépése a gerjesztési energia csökkenését és ezzel egyidejüleg a fluoreszcenciának a hosszabb hullámok irányába való eltolódását eredményezi. A fluoreszcencia kioltása csak akkor áll elő, ha a protonátlépéssel keletkező molekula nem fluoreszkáló.

5. A Galanyin-féle kioltási elmélet

Mint korábban emlitettük, M.D.Galanyin szintén sokat foglalkozott a lumineszcencia kioltás elméleti értelmezésével és e téren jelentős eredményeket is ért el. A már idézett munkájában /2/ röviden vizsgálat tárgyává teszi a fluoreszcencia kioltás valamennyi jelentősebb formáját. Itt csak az idegen anyagokkal történő kioltásra vonatkozó megállapitásait foglaljuk össze. Galanyin rámutat arra, hogy a kioltás aktusát, amely a gerjesztett molekuláknak a kioltó molekulákkal való ütközésével jön létre, formálisan a találkozásnál fellépő kioltás valószinüségével lehet jellemezni. Szvesnyikov és Szymanowski polarizációs uton, illetve fluorométer-

rel kapott kisérleti adatai alapján kimondja, hogy a hatásfok és a csillapodási idő arányosan változik egymással kioltás esetén. Ilymódon Vavilov elméletének megfelelően mondhatjuk, hogy az idegen kioltás olyan folyamat, amely a molekulák gerjesztett állapotának időtartama alatt játszódik le, azaz másodfaju kioltás.

Galanyin kisérleti adatokkal bizonyitja, hogy a relativhatásfok és a csillapodási idő változása vizes fluoreszcein oldatok KJ-dal történő kioltása esetén arányos egymással és az eltérés a mérési hibahatáron belül van. Eredményeiből azt a következtetést is levonja, hogy a csillapodás törvénye idegen anyagokkal történő kioltás esetén nem szigoruan exponenciális, hanem az

$$J = J_0 e^{-(\alpha t + p\beta\sqrt{t})} \qquad (44)$$

kifejezésnek tesz eleget, amelyben α és β azonos (20) megfelelő mennyiségeivel. Kioltás esetén az exponens második tagja $t < 0{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec-nál tulhaladja az elsőt, nagyobb t-nél pedig jelentősen kisebb. Ilymódon a kioltás valószinüsége a gerjesztett állapot időtartama elején kissé nagyobb, mint később. Ez az effektus azonban - tulságosan kicsiny volta miatt - fluorometrikus mérésekkel nem mutatható ki.

Galanyin /35/ a festék-koncentrációnak az oldatok lumineszcenciájára való befolyását vizsgálva, a lumineszcencia hatásfokának, élettartamának és polarizációs fokának a koncentrációtól való függésére - kis koncentrációk esetére - - a következő formulákat kapta:

$$\eta/\eta_0 = 1-\sqrt{\pi}\, q(1-\bar{\varrho}), \tag{45}$$

$$\tau/\tau_0 = 1-\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\, q(1-\bar{\varrho}), \tag{46}$$

$$p/p_0 = 1-\sqrt{\pi}\, q, \tag{47}$$

ahol $\bar{\varrho}$ a hatásfok középértéke az átfedési tartományban,

$$q = 1{,}55\left(\frac{\bar{\lambda}}{2\pi n}\right)^2\sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_e}\,\bar{\alpha}}\; N.^*$$

Itt $\bar{\lambda}$ a kölcsönhatásban lévő molekulák abszorpciós és emissziós spektrumai átfedési tartományának közepes hullámhossza, n a közeg törésmutatója, τ_0 a gerjesztett állapot közepes élettartama, τ_e a gerjesztett molekulák közepes természetes élettartama, $\bar{\alpha}$ a kioltó molekulák közepes abszorpciós koefficiense a gerjesztett molekulák emissziós spektruma területén. (Analitikus formában: $\bar{\alpha} = \int_0^\infty k(\lambda) f_q(\lambda)\, d\lambda$.)

Amint látható, (45), (46) és (47) a Förster-féle (40)-hez hasonló bonyolult összefüggések, igy praktikus célokra ezek sem látszanak alkalmasnak. Tény azonban az, hogy segitségükkel kapcsolatot lehet találni a Vavilov elméletében empirikusan bevezetett konstansok és azon mennyiségek között, amelyek az energiaátadás valószinüségeit meghatározzák. Ilymódon a Galanyin által a koncentrációs kioltás esetére levezetett megállapitások az idegen kioltás esetére is átvihetők és ott a bevezetett empirikus konstansok értelmezése lehetővé válik.

Megjegyezzük még, hogy a Galanyin által levezetett (45) egyenlet - annak ellenére, hogy Galanyin más feltevésekből

* Az 1,55 helyett, helyesen 2,75 irandó (Ketskeméty J. közl.).

indult ki és a számításnál is más matematikai eljárást alkalmazott - lényegében a Förster által levezetett (40) egyenlettel egyezik meg. Amint azt a két egyenlet összevetéséből meg lehet állapitani, a (45)-ben lévő q mennyiség azonos a (40)-ben szereplő c-vel. Érdekes tehát, hogy a két szerző egymástól különböző folyamatok tárgyalásánál (Förster a hosszuhullámu abszorpciót, azaz a rezonanciás energiaátadást, Galanyin a koncentrációs kioltást vizsgálta) eredményül lényegében azonos kifejezést kapott.

C. A Jablonski-féle kioltási elmélet

Jablonski /7/ kioltási elméletét a következő feltevésekre alapozza: 1. A kioltó molekulák az oldatban állandó, rendezetlen osszeillációt végeznek egyensulyi helyzetük körül, amelyet időről-időre megváltoztatnak, 2. az egyensulyi helyzet megváltozásának frekvenciája - egyébként azonos körülmények között - az oldat viszkozitásától és hőmérsékletétől függ, 3. a kioltó molekula egyensulyi állapotának a gerjesztett molekulától való minden távolságához tartozik egy bizonyos, az idővel arányos kioltási valószinüség, 4. az egyensulyi helyzet fenti távolsága csak diszkrét értékeket vehet fel és a kioltó molekula az első, második vagy a további, a gerjesztett lumineszkáló molekulát körülvevő, az oldószer molekulákból kialakitott héjban lehet jelen.

α. A lumineszkáló centrumok héjmodellje

Feltesszük, hogy az oldatban lévő lumineszkáló centrum

egy gerjesztett lumineszkáló molekulából áll, amely az oldószermolekulák monomolekuláris rétegeiből álló héjakkal van beburkolva. Ezek közül némelyekben néhány kioltó molekula is jelen lehet. A lumineszkáló oldatban a különböző lumineszkáló centrumok általában héjaiknak a kioltó molekulák által való elfoglaltságában különböznek. Igy mindig vannak különböző centrumok az olyan oldatokban, amelyekben kioltó molekulák is vannak jelen. Folyékony oldatokban véges, az idővel arányos valószinüsége van annak, hogy egy kioltó molekula átmegy egyik helyről a másikra. Ez a valószinüség az oldat viszkozitásától és hőmérsékletétől függ. Feltesszük továbbá, hogy a gerjesztett molekula egy kioltó által történt kioltásának valószinüsége arányos az idővel és függ a héjtól, amelyen a kioltó molekula elhelyezkedik. Ugyanis a lumineszkáló molekulához legközelebb lévő héjon elhelyezkedő kioltó molekula a legnagyobb valószinüséggel, egy következő héjon lévő kisebb, de nem szükségszerüen zérus valószinüséggel stb. olt ki.

A fenti feltevések alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy az oldatokban a kioltás nem a kioltó és a gerjesztett molekulák ütközésének tulajdonitható, hanem olyan találkozásoknak, amelyek folyamán a kioltó egy bizonyos ideig a lumineszkáló centrum valamely héján marad. Ez idő alatt a kioltó osszcillál egyensulyi helyzete körül. A kioltás valószinüségének idővel arányos volta azonban csak akkor állhat fenn, ha a kioltó molekula egy héjon való tartózkodásának ideje elég nagy az osszcilláció periodusához képest.

Az elmélet kvantitativ tárgyalásánál Jablonski a lumineszkáló oldatot egy N gerjesztett lumineszkáló centrumból álló és az oldószerbe meritett rendszernek tekinti, amely utóbbi hőfürdőként is szolgál. A lumineszkáló centrumokat héjaiknak kioltókkal való betöltöttsége szerint csoportokba osztja. Az első csoportba tartoznak azok a lumineszkáló centrumok, amelyeknek a héjaikban nincsenek kioltó molekulák, a másodikba a héjaikon egyetlen kioltó molekulát tartalmazó centrumok és igy tovább. Ha létrejön egy bizonyos centrumban egy kioltó molekulának az átmenete az egyik héjról a másikra, akkor ez a centrum is átmegy egy másik csoportba ("centrumok átmenete"). Ha stacionárius az egyensulyi állapot, akkor a másodpercenkénti centrumátmenet-szám a direkt és az ellenkező irányban megegyezik.

Ha N_i jelöli az i-edik csoporthoz tartozó centrumok számát és n azon csoportok száma, amelyekre az összes N centrum fel van osztva, akkor

$$\sum_{i=1}^{n} N_i = N . \qquad (48)$$

Az N_i időfüggése a következő egyenlettel adható meg:

$$\dot{N}_i = \sum_j (\lambda_{ji} N_j - \lambda_{ij} N_i) - (\tau + W_o + W_i) N_i + A_i , \qquad i = 1, 2, \dots n , \qquad (49)$$

ahol λ_{ji} és λ_{ij} egy centrumnak a j-edik csoportból az i-edik csoportba és forditva való "átmeneti valószinüsége", τ a fotolumineszcenciát előidéző elektronátmenet valószinüsége, W_o a "belső" kioltás valószinüsége, W_i az i csoportra

jellemző, a kioltó molekulák által létrehozott kioltás valószinüsége, A_i az időegység alatti gerjesztéssel létrehozott uj lumineszkáló centrumok száma.

β. A lumineszcencia hatásfoka

A lumineszcencia hatásfokának vizsgálatánál Jablonski /21/ a következő eredményt kapta: ha egy oldatban különböző lumineszcencia-hatásfoku centrumok vannak, akkor a megfigyelt hatásfok értéke azok hatásfokának $\bar{\eta}$ középértéke lesz. Ha pl. n+1 különböző hatásfoku centrum van az oldatban, amelyek hatásfoka $\eta_k (k = 0,1,\ldots n)$, akkor a megfigyelt hatásfok

$$\bar{\eta} = \sum_{k=0}^{n} P_k \eta_k \,, \qquad (50)$$

ahol P_k, amely teljesiti a $\sum_{k=0}^{n} P_k = 1$ feltételt, az abszorbeált energia eloszlása a különböző csoportok között /22/.

(50) alapján $\bar{\eta}$ kiszámitható a kioltó molekulákat tartalmazó oldatok esetére, a következő egyszerüsitő feltevések alapján: 1. az időegység alatti kioltás valószinüsége csak a lumineszkáló molekula egy bizonyos aktiv szférájan belül elhelyezkedő kioltó által okozott kioltás esetén különbözik zérustól, 2. az aktiv szféra térfogata ugy van definiálva, hogy az aktiv szférában egy kioltó által történő kioltás valószinüsége egyenlő a kioltó nélküli oldatban lévő gerjesztett lumineszkáló molekula dezaktivizációjának valószinüségével, 3. a k kioltó molekula által okozott kioltás valószinüsége k-szorosa az egyetlen kioltó kioltási

valószinüségének, 4. a lumineszkáló molekulák és a kioltó molekulák kölcsönös diffuziója elhanyagolható (ami csak szilárd oldatok esetén teljesül szigoruan).

Ez utóbbi feltevés azt jelenti, hogy sem a lumineszkáló molekulák és a kioltó molekula tengelyei kölcsönös orientációjának befolyását nem vesszük számitásba, sem pedig a kioltás valószinüségének a kioltó és a lumineszkáló molekulák távolságától való függését nem kell ismernünk.

A fenti feltevésekből következik egy k kioltó molekulával rendelkező centrumra:

$$\frac{\eta_k}{\eta_0} = \frac{1}{1+k} , \qquad (51)$$

ahol η_0 a kioltók nélküli centrumok hatásfokát jelenti. Alkalmazva van (50)-re a Smoluhowski-féle eloszlást /23, 24/:

$$P_k = e^{-\nu} \frac{\nu^k}{k!} , \qquad (52)$$

az (50 és (51) egyenletből a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{\bar{\eta}}{\eta_0} = e^{-\nu} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu^k}{(1+k)!} = \frac{1-e^{-\nu}}{\nu} , \qquad (53)$$

ahol $\nu = nv$ a kioltók n cm^{-3} koncentrációjánál a v cm^3 térfogatu aktiv szférában lévő kioltók számának középértéke.

(53) jó egyezést mutat a kisérleti eredményekkel és Förster adataival is, ha v alkalmasan van választva. Minthogy (53)-ban v az egyetlen empirikus konstans, igy a kisérleti eredményekhez való alkalmas megválasztása nem okoz különösebb nehézséget. Amint kisérleti eredményeink tárgyalá-

sánál megmutatjuk, (53) felhasználható arra is, hogy vele leirjuk a viszkózus, kioltott oldatok relativ hatásfokának a kioltó koncentrációtól való függését a v konstans helyes megválasztásával, bár ilyen esetekre szükséges lenne a formula bizonyos módositása.

Jobb közelitést adna a lumineszkáló centrumok "héjmodell"-jének alkalmazása; ebben - mint fentebb elmondottuk - feltételezik, hogy a lumineszkáló molekula körül van véve az oldószer molekuláknak egy héjával, amelyekbe a kioltó molekulák be vannak ágyazva, s igy R távolságaik csak diszkrét értékeket vehetnek fel. Erre az esetre alkalmazva a Smoluhowszki-féle általánositott eloszlást

$$P(k_1,\dots,k_z)=e^{-n\sum_{l=1}^{z}v_l}\prod_{l=1}^{z}\frac{(nv_l)^{k_l}}{k_l!}, \qquad (54)$$

ahol z a héjak feltételezett száma, v_1 az 1 héj térfogata, k_1 az 1 héj kioltókkal való betöltési száma, kapjuk

$$\bar{\eta}=\sum_{k_1=0}^{\infty}\dots\sum_{k_z=0}^{\infty}P(k_1,\dots,k_z)\eta(k_1,\dots,k_z). \qquad (55)$$

A lumineszkáló centrumok ilyen aktiv szférával módositott modellje, amelyben a kioltás valószinüségének a molekulák R távolságától, valamint az aktiv szférán kivüli kioltók által okozott kioltástól való függése figyelembe van véve, meglehetősen elterjedt.

A hatásfokra vonatkozó Jablonski-féle összefüggések emlitett változatai közül (53) a gyakorlati számitásokra könnyen és jól alkalmazható. Az exponensben szereplő $\nu = nv$ érték az összes oldatok esetén jól meghatározható.

Bár (53) kis viszkozitásu oldatokra vezettetett le, meglehetősen jól irja le a viszkózus oldatok relativ hatásfokának változását is.

Ezzel szemben (55) a benne szereplő sok paraméter miatt, amelyek meghatározása mindig problematikus, gyakorlati számitásra nehézkesnek bizonyul. Az ilyen összefüggések elméletileg jól irhatják le a jelenségeket, de bonyolultságuk folytán a gyakorlatban nehezen alkalmazhatók.

A kioltásra vonatkozó elméletek fenti rövid ismertetése után a következő konkluziókat vonhatjuk le:

a./ A lumineszcencia kioltás mechanizmusának értelmezésére kifejlesztett elméletek kis viszkozitásu oldatoknál általában jól irják le a jelenségeket, nagy viszkozitásu oldatoknál azonban, a viszkozitás szerepének elhanyagolása miatt a probléma csak erősen egyszerüsitett formában kerül tárgyalásra. Ezért jelentkezik annak a szükségessége, hogy a szerzők kiegészitő feltevésekkel (pl. hatásszféra fogalma, pillanatnyi kioltás stb) igyekeznek eredményeiket a kisérleti adatokkal összeegyeztetni.

b./ Az emlitett egyszerüsitett tárgyalásmód eredményeként sokszor egyszerü, kevés empirikus paramétert tartalmazó, s igy a gyakorlati számitásokra jól alkalmazható összefüggést nyerünk, mig a részletesebb, a kérdéseket sok oldalról figyelembevevő elméletek eredménye rendszerint nehezen kezelhe-

tő, sok paramétert tartalmazó összefüggés, amely bonyolultsága ellenére sem ad lényegesen jobb egyezést a kioltás kisérletileg meghatározott koncentráció-függésével, mint az egyszerü, kevés és némileg önkényes faktort tartalmazó formulák.

c./ Az idegen anyagokkal történő kioltás mechanizmusában lényeges szerepet kell tulajdonitanunk a diffuziónak, amely nagymértékben segiti, vagy akadályozza a jelenség lefolyását. Ennek ellenére - éppen a könnyen kezelhetőség szem előtt tartása miatt - a kioltási jelenségek értelmezésénél a szerzők igyekeznek a diffuzió hatását figyelmen kivül hagyni. Pedig a hatásfok viszkozitás-függésére vonatkozó kisérleti eredményekkel való legjobb egyezést azok az elméletek mutatják, - néha komplikáltságuk ellenére is - amelyek figyelembe veszik a diffuzió jelenségének hatását a kioltás mechanizmusára.

d./ Számos kioltási elmélet (pl. Förstertnek a kioltás belső mechanizmusáról szóló okfejtésében) a kioltási folyamatot kémiai változásokkal igyekszik értelmezni, vagy legalábbis az elméletet finomitani. Minthogy a folyamatban lezajló kémiai effektusok hatása sok paraméter (oldószer, festékanyag, hőmérséklet stb) függvénye, igy ezen kémiai effektusok hatása nehezen vehető előzetesen figyelembe. Ezért nem véletlen az, hogy az idegen anyagokkal történő kioltás mechanizmusának kémiai effektusok-

kal való értelmezése még csak kezdeti stádiumban van.

e./ Végül ismételten megjegyezzük, hogy a kioltásra vonatkozó elméletek fenti ismertetése nem teljes. Mint előzetesen is mondottuk, az említett szerzőkön kivül még sokan füztek - sokszor lényeges - kiegészitéseket az elméletekhez. Célunk azonban nem a teljességre való törekvés, hanem a leglényegesebb elméletek rövid ismertetése volt.

3. Összefoglaló táblázat

A következő táblázatban a könnyebb áttekinthetőség céljából összefoglaljuk a fentebb tárgyalt kioltási elméletek végformulái. A táblázat első oszlopa a szerzők nevét tartalmazza, a második azokat a leglényegesebb feltevéseket, amelyeket a szerzők a formula levezetésénél alkalmaztak. A harmadik oszlopban vannak a végformulák és a dolgozatban lévő sorszámuk, a negyedikben a formulákban szereplő betük jelentései. Végül az ötödik oszlopban lévő szám a dolgozat megfelelő oldalának számát jelenti.
(Táblázatot lásd a következő oldalakon.)

A szerzők neve	Legfontosabb alapfeltevések	Kioltási formula	A formulában szereplő mennyiségek	Oldalszám
1./ V.L.Ljovsin, Sz.I.Vavilov	Kioltás a lum. molekula és a kioltó molekula másodfaju ütközésének eredménye. Ekkor a csillapodás nem exponenciális.	(4) $\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_o} + \frac{\omega c N}{\eta_o}$	η = hatásfok, η_o = hatásfok $\eta_v = \infty$ esetén. C = kioltó koncentráció (g cm^{-3}). N = 1 g kioltóanyagban lévő molekulák száma. ω = az oldószer azon térfogata, amelyet a molekula τ_o alatt "bejár".	6
2./ I.M.Frank, Sz.I.Vavilov	A gerjesztett molekula hatásgömbje nagyobb a kinetikus gömbnél. A hatásgömb mérete függ a molekulák fajtájától és az oldószertől. A kioltás létrejön ha a kioltó molekula középpontja a hatásgömbön belül van.	(9) $\frac{\eta_o}{\eta} = e^{\omega N c \left[1 + \frac{\tau_o N c k T z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \eta_v \sigma_1 \sigma_2}\right]}$	k = a Boltzman-féle konstans, T = az abszolut hőmérséklet, σ_1 = a festék molekula kinetikus sugara, σ_2 = a kioltó molekula kinetikus sugara, η_v = a viszkozitás, $z = \frac{r + \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$ r = a hatásgömb sugara.	8

A szerzők neve	Legfontosabb alapfeltevések	Kioltási formula	A formulában szereplő mennyiségek	Oldalszám
3./ Sz.I.Vavilov, B.J.Szvesnyikov	$\tau = 10^{-9}$ sec nagyságrend esetén a Smoluhowski-féle egyenlet második tagja nem hanyagolható el. A másodfaju kioltás a kioltó molekulának a gerjesztett molekulához való diffuziója utján jön létre.	(23) $\frac{\eta_0}{\eta} = (1 + p\tau 4\pi DRNc)\delta$	p = egy ütközés kioltó hatásának valószinüsége. R = a gerjesztett molekula köré irt hatásgömb sugara. δ = bizonytalansági faktor (c, η_v és D függvénye). D = a diffuziós állandó.	13
4./ B.J.Szvesnyikov	Ugyanaz mint előbb hozzávéve, hogy egy ütközés esetén a kioltás valószinüsége < 1. Statikus kioltás is fellép a gerjesztésnél.	(24) $\frac{\eta_0}{\eta} = e^{p\omega Nc}\,[1 + p\tau_0 4\pi DRNc]\delta$	$D = \frac{kT}{6\pi\eta_v}\left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}\right)$.	14
5./ V.I.Sirokov, L.A.Kuznyecova, B.J.Szvesnyikov	A kioltás diffuzió utján jön létre. Az idegen kioltás esetén a kialvás nem exponenciális törvény szerint fut le.	(27) $\frac{\eta_0}{\eta} = \alpha\tau_0\delta$	$\alpha = \frac{1}{\tau} + p4\pi DRNc$.	17

A szerzők neve	Legfontosabb alapfeltevések	Kioltási formula	A formulában szereplő mennyiségek	Oldalszám
6./ Th.Förster	A kioltó és fluoreszkáló molekula nem fluoreszkáló asszociátumot alkot. A kioltó anyag nem abszorbeál.	(29) $\frac{I}{I_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1+kc_L}$	I_0 = a kioltás nélküli fluoreszcencia-intenzitás. I = a kioltott fluoreszcencia-intenzitás, c_L = a kioltó anyag egyensúlyi koncentrációja. k = a koncentrációtól független állandó (1/mol).	22
7./ Th.Förster	Az asszociátum képes abszorpcióra	(30) $\frac{I}{I_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1+\alpha k c_L}{1+k c_L}$	u.a. mint előbb.	23
8./ F.Perrin	A kioltó és a gerjesztett molekula nem asszociál. A molekulák statisztikusan oszlanak el az oldatban. A V kioltási térfogaton kívül lévő kioltó molekulák nem okoznak kioltást.	(32) $\frac{I}{I_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = e^{-N'vc} = e^{-k'c}$	v = az oldat térfogata. N' = $6{,}02 \cdot 10^{20}$ (a millimol-ban lévő molekulák száma). k' = a kioltási állandó.	24

A szerzők neve	Legfontosabb alapfeltevések	Kioltási formula	A formulában szereplő mennyiségek	Oldalszám
9./ E.Baur	A kioltás bimolekuláris kémiai reakció a gerjesztett és a kioltó molekula között.	(33) $\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1+kc_L}$	τ_0 = a fluoreszcencia természetes csillapodási ideje.	26
10./ Th.Förster	A kioltó molekulák diffuziójaa gerjesztett állapot kezdetén nem stacionárius. Kezdeti kioltás is fellép.	(35) $\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-k'c}}{1+kc}$ (36) $\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1+kc}$	k = $4\pi a N' D \tau_0$. a = a gerjesztett molekula hatósugara.	27
11./ Th. Förster	Hosszuhullámu abszorpcióval rendelkezik a kioltó anyag. A mechanizmus a kölcsönhatásban lévő molekulák közötti nagy távolság miatt nem függ a diffuziótól.	(40) $\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1-\sqrt{\pi}\frac{c}{c'_0} e^{\left(\frac{c}{c'_0}\right)^2}\left[1-\phi\left(\frac{c}{c'_0}\right)\right]$ (41) $\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx 1-\sqrt{\pi}\frac{c}{c'_0}$; $c << c'_0$ (42) $\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{c'^2_0}{2c^2}$, $c >> c'_0$	C'_0 = kritikus koncentráció. $\phi x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_a^x e^{-\xi^2} d\xi$ a Gauss-féle hibaintegrál.	29 30

A szerzők neve	Legfontosabb alapfeltevések	Kioltási formula	A formulában szereplő mennyiségek	Oldalszám
12./ M.D.Galanyin	Ugyanaz mint előbb; kis festékkoncentráció.	(45) $\frac{\eta}{\eta_0} = 1-\sqrt{\pi}\, q\,(1-\bar{\varsigma})$, (46) $\frac{\tau}{\tau_0} = 1-\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\, q\,(1-\bar{\varsigma})$, (47) $\frac{P}{P_0} = 1-\sqrt{\pi}\, q$.	$\bar{\varsigma}$ = a hatásfok középértéke az átfedési tartományban. q = adott összefüggésből számítható állandó.	36
13./ A.Jablonski	Különböző η-ju centrumok megfigyelt η-ja azok középértéke lesz. k kiolt-nak készoros a kioltó hatása, A kölcsönös diffuzió elhanyagolható. Kioltás csak a hatásgömbön belül jön létre.	(53) $\frac{\bar{\eta}}{\eta_0} = \frac{1-e^{-\nu}}{\nu}$	ν = nv, a kioltók n cm^{-3} koncentrációjánál a v cm^3-ben lévő kioltó molekulák száma.	41

II. MÉRÉSI MÓDSZEREK ÉS KISÉRLETI EREDMÉNYEK

Az I. részben ismertettük az idegen anyagokkal történő kioltásra vonatkozó leglényegesebb elméleteket, közöltük a levezetésüknél alkalmazott feltevéseket és az eredményül kapott formulákat. Megjegyeztük, hogy egyes formulák a gyakorlatban nehezen alkalmazhatók a sok paraméter miatt. Rámutattunk arra, hogy az összefüggések jó részét a festék és kioltó molekulák kölcsönös diffuziójának elhanyagolásával vezették le, amely folyamat pedig viszkózus oldatok esetén jelentősnek látszik. Másrészről a szekundér lumineszcencia hatásának figyelembevétele is jelentős eltérésekhez vezethet a kisérleti adatok és az elmélet között, minthogy a levezetéseknél ezt a hatást is figyelmen kivül hagyták a szerzők. Nem kevésbé lényeges az sem, hogy a kioltási formuláknak a kisérleti adatokkal való összevetése régi mérési adatokkal történt. Fontosnak látszott tehát megvizsgálni, hogy ezen formulák mennyire egyeztethetők össze a modernebb mérési módszerekkel kapott - kétségkivül pontosabb - kisérleti adatokkal.

A jelen disszertációban azonban részletesebben csak a viszonylag egyszerü végeredményre vezető Jablonski-féle kioltási elméletet, illetve az (53) formulát vizsgáltuk meg az általunk kapott kisérleti adatokkal való egyezés szempontjából. A többi kioltási formula gondos vizsgálata egy további munkában látszik keresztülvihetőnek, mivel a

formulák, illetve az ezekben szereplő paraméterek nagy száma és a formulák levezetésénél alkalmazott feltevések különbözősége sokrétü, az egyes feltevéseket figyelembe vevő további kisérletek elvégzését teszi szükségessé.

Lényegesnek tartottuk továbbá annak a kérdésnek a megvizsgálását, hogy viszkózus, kioltott oldatok esetén érvényes-e a Perrin-Ljovsin-féle összefüggés, azaz a csillapodás menete valóban eltér-e az exponenciálistól. A Szvesnyikov által emlitett módon (az η/η_0 relativ hatásfok és a p polarizációs fok mérése utján) meg kivántuk azt is vizsgálni, hogy milyen a kioltás fajtája a KJ-nak, mint kioltóanyagnak az alkalmazása esetén. Az abszorpciós és emissziós spektrumok gondos kimérését indokolta egyrészt az a célkitüzés, hogy kideritsük, van e valamilyen kémiai átalakulás az oldatokban a KJ koncentráció növelésekor, másrészt a szekundér lumineszcenciás korrekciók elvégzéséhez szükséges $\varkappa^{(1)}$-kat csak ezekből lehet meghatározni.

4. Kisérleti módszerek

A fenti célkitüzések megvalósitása többféle mennyiség mérését tette szükségessé. Először röviden ismertetjük azokat a módszereket, amelyeket a következő mérések elvégzésénél alkalmaztunk:

a./ abszorpciós spektrum felvétele,

b./ lumineszcencia spektrum felvétele,

c./ polarizációs fok meghatározása,

d./ lumineszcencia-intenzitás mérése,

e./ relativ hatásfok meghatározása,

f./ abszolut hatásfok meghatározása,

g./ csillapodási idő megállapitása,

h./ viszkozitás-mérés,

i./ törésmutató-mérés.

a./ Az abszorpciós spektrum felvételét egy CF-4 tipusu Optica Milano rácsspektrofotométerrel végeztük el, amelynek nagy előnye az, hogy egyenletes diszperziójú, s igy a mérés folyamán a diszperziót nem kellett figyelembe venni. Gerjesztő fényforrásul a készülék Wolfram-lámpáját alkalmaztuk, amelyet a stabilizált áramforrásból tápláltunk. A mérőkészülék temperáló berendezéssel nem rendelkezett, igy a méréseket szobahőmérsékleten (kb. 21-25°C-on)végeztük el. Minthogy a később ismertetésre kerülő valódi polarizációsfok meghatározására szolgáló számitásoknál felhasználtuk az abszorpciós spektrumot, felvetődik az a kérdés, hogy a spektrum alakja és az abszorpciós koefficiens maximumának értéke függe a hőmérséklettől. Ez a kérdés azért is lényeges, mert a polarizációs fokok értékét magasabb hőmérsékleteken is mértük és a számitásokhoz a szobahőmérsékleten mért abszorpciós spektrumot használtuk fel. Ez az eljárás azonban megengedett, mert korábbi mérések eredményei (pl. Ljovsin /25/ 305 old.) azt mutatják, hogy glicerines oldatokban a hőmérséklet emelése csak jelentéktelen mértékben változtatja meg

a festékek abszorbeáló képességét.

b./ A lumineszcencia spektrum felvételére szintén a fenti rácsspektrofotométert alkalmaztuk a következő módon. Egy HBO 200-as, nagy nyomású Hg-lámpa fényét SIF 436 mμ-os fém-interferenciás szűrőn keresztül engedtük és az ezáltal kiválasztott spektrum-tartományt egy teljesen visszaverő prizmán át vittük a spektrofotométer bemenő résével szemben elhelyezett, a fluoreszkáló oldatot tartalmazó 1 cm vastag hengeres küvettára. A küvettából kiinduló lumineszcenciafényt lencsével a spektrofotométer bemenő résére képeztük le. A spektrofotométer hullámhossz-dobjának beállításával kiválasztottuk a lumineszcenciafényből az egyes hullámhosszakat és a megfelelő fénynyalábok intenzitását a spektrofotométer kompenzáló potenciométerének skálájáról olvastuk le. A spektrofotométer fotoelektronsokszorozójának spektrális érzékenységét egy ismert szinhőmérsékletü lámpával előzőleg meghatároztuk. Ilymódon a külső lumineszcencia-spektrumot meg tudtuk állapitani. A gerjesztő fény vörös vonalainak kiszürésére az interferenciás szürő után egy BG 12-es Schott üveg szürőt is elhelyeztünk.

c./ A polarizációs fok meghatározására fotoelektromos polarizációmérő berendezést alkalmaztunk /26/. Méréseinknél az eredeti berendezésen a következő változtatást eszközöltük a mérés pontosságának fokozása céljából: 1. A fotoelektronsokszorozók fotoárama által a W_1 dekádellenállás és W_2 potenciométer sarkain létrehozott potenciálkülönbséget

- az eredeti szelektiv erősitő és katódsugároszcillográf helyett - egy Lindemann-féle elektrométerre, illetve nagyobb lumineszcencia-intenzitás esetén (kevésbé kioltott oldatoknál, illetve alacsonyabb hőmérsékleten) egy M 91/A tipusu, 1^{o}= 1,2 . 10^{-8} A/skr érzékenységü fénymutatós galvanométerre vittük, ezeket alkalmazva null-müszernek. Ezáltal sikerült a mérés pontosságát jelentősen megnövelni. 2. A mérendő oldat hőmérsékletét Höppler-féle ultratermosztáttal változtattuk. A mérőtérben elhelyezett oldat hőmérsékletének mérésére - a korábbi módszertől eltérően - egy, az oldatot tartalmazó küvetta falához simuló 2TH65-tipusu termisztort alkalmaztunk. A termisztor ellenállásának a hőmérséklettel való változását híd-kapcsolásban mértük. Pontosabban, a null-müszerként alkalmazott 1^{o}= 2x10^{-8}A/skr érzékenységü fénymutatós galvanométer skáláját, az összehasonlitó ellenállások megfelelő változtatásával, hőmérsékletre hitelesitettük. Ezáltal - ha a hidra kapcsolt feszültséget állandó értéken tartottuk - elértük, hogy 10^{o}C hőmérséklet-változást a null-müszer 100 skálarész eltolódása kisért, igy a leolvasás pontossága a higanyos hőmérőéhez képest jelentősen megnőtt.

d./ A lumineszcencia-intenzitás mérését - polarizáció mérések utján - az intézetünkben kidolgozott módszerrel /27/ végeztük el. Az intenzitás-méréssel egyidőben ugyanezzel a készülékkel abszorpció mérést is végeztünk, amelyet a készülék /28/-ban leirt átalakitásával

tudtunk megtenni. A /28/-ban emlitett eltérések a spektrofotométerrel és az igy mért $e^{-\alpha}$ között most is jelentkeztek, de ez az eltérés számunkra nem volt jelentős, minthogy nálunk a vizsgálat célja az volt, hogy megállapitsuk az abszorpció hőmérsékleti függését. Méréseink azt igazolták, hogy az általunk alkalmazott hőmérséklet intervallumban (20-60°C) az abszorpció gyakorlatilag független a hőmérséklettől, és igy az abszorpciós spektrum felvételénél emlitett feltételezés kisérleti igazolást nyert.

e./ Az η/η_0 relativ hatásfok meghatározása a következő módszerrel történt. Egy XBO 501 xenonlámpa szolgált fényforrásul, melynek fényét egy siktükörről reflektálva kettős monokromátorba vittük. A monokromátorból kilépő fény részben az oldatot tartalmazó küvettára, részben pedig egy üveglapról reflektálódva egy fotoelektronsokszorozóra esett. Az alkalmazott 1 cm rétegvastagságu, kb. 1 cm átmérőjü hengeres küvetta egy parallel-epiped alaku, vizzel telt tartóban nyert elhelyezést. A viztartó két falát a zavaró reflexiók elkerülése végett kivülről tussal vontuk be. A viztartó edény kettősfalu, ultratermosztáttal temperálható, megfelelő ablakokkal ellátott bádogdobozban helyeztetett el. A bádogdoboz kimenő ablakánál helyeztük el a lumineszcencia-intenzitás észlelésére szolgáló fotoelektronsokszorozót. A mérésnél RCA 1P21 tipusu fotoelektronsokszorozókat alkalmaztunk, amelyeknek fotoáramát az Optica Milano CF4 spektrofotométer változtatható érzékenységü csővoltmérőjével felváltva mértük. A mért fotoáramok és az elektron-

sokszorozókra eső fényáramok közötti arányosság - ellenőrző kisérleteink szerint - a fényintenzitás három nagyságrenden keresztüli változtatásánál fennállt. A gerjesztőfény spektrális sávszélessége 8-12 mμ volt. A gerjesztőfény intenzitását észlelő fotoelektronsokszorozó érzékenységének spektrális menetét termoelemes mérésekkel állapitottuk meg. Mivel a vizsgált oldatot tartalmazó küvetta temperálható rendszerben nyert elhelyezést, igy módunkban állt az η/η_o relativ hatásfoknak a hőmérséklettől való függését meghatározni. Ezt a mérést mind a 436 mμ-os gerjesztő hullámhossznál, mind a 495 mμ-os abszorpciós maximumnál elvégeztük.

Megjegyezzük, hogy a fentebb ismertetett hatásfokmérési módszer /29/-ben publikálásra is került.

f./ <u>Az abszolut hatásfok meghatározását</u> /30/ szerint végeztük el. A lumineszcenciának, illetve gerjesztő fénynek az η_{λ_o} meghatározásához szükséges spektrális intenzitás-eloszlását a lumineszcencia-spektrum felvételénél leirt módon határoztuk meg. A gerjesztő fény eloszlásának meghatározására a lumineszkáló oldatot tartalmazó küvetta helyére MgO lapot helyeztünk. A lapról reflektált gerjesztő fény jutott a spektrofotométer bemenő résére. A gerjesztő-intenzitás ismert módon való gyengitését különböző feketedésü fotográfiai lemezekkel végeztük el. A lemezek gyengitését abszorpciós módszerrel mértük ki.

A számitások eredményeként kapott abszolut hatásfokot

szekundér lumineszcenciára korrigáltuk az idézett /30/ munka (13) egyenlete szerint. A korrekció elvégzéséhez szükséges $\varkappa^{(1)}$ értéket az abszorpciós és a reabszorpcióra korrigált, normált fluoreszcencia spektrumokból számitottuk ki.

g./ A τ csillapodási idő meghatározását a Szovjetunió Tudományos Akadémiája P.N.Lebegyev-ről elnevezett Fizikai Intézete Lumineszcenciás Laboratóriumában, Moszkvában végezte el M.D.Galanyin és A.J.Boriszov. A mérésekre egy FIAN fázis-fluorométert alkalmaztak. A méréseket a következő feltételek mellett folytatták le: egy SzVD Hg-lámpa fényét 436 mμ-os kék üvegszürőn engedték át és az igy kapott, főleg 436 mμ-os hullámhosszu fényt használták fel a lumineszcencia gerjesztésére. A gerjesztés frontálisan történt olymódon, hogy a gerjesztés és a megfigyelés iránya kb. 60°-os szöget zárt be. Az alkalmazott rétegvastagság 0,5 cm volt. A mérést szobahőmérsékleten hajtották végre.

Itt használja fel a szerző az alkalmat arra, hogy köszönetét fejezze ki V.L.Ljovsin akadémikusnak azért, hogy lehetővé tette számára az intézetében való dolgozást, a problémával kapcsolatos előzetes mérések elvégzését; és hasonlóképpen köszönetet mond a szerző M.D.Galanyinnak a munka során nyujtott szives támogatásáért és A.J.Boriszov-nak a csillapodási idő mérésének gyakorlati végrehajtásáért.

h./ A viszkozitás mérése egy BH tipusu Höppler-féle preciziós viszkoziméterrel történt. A Stokes-törvényen ala-

puló méréshez a folyadék hőmérsékletét Höppler-féle ultratermosztáttal tartottuk adott hőmérsékleten. Az oldat sűrűségét hőmérsékletre hitelesitett piknométerrel határoztuk meg.

1./ Az oldatok törésmutatóját Abbé-féle refraktométerrel mértük. Itt a hőmérséklet változtatása szintén Höppler-féle ultratermosztáttal történt.

5. A vizsgált oldatok összetétele

A mérési eredmények taglalása előtt egészen röviden ismertetjük a vizsgált oldatok összetételét és azokat a szempontokat, amelyek alapján eldöntöttük, hogy a festék, glicerin, illetve kioltó anyag koncentrációja milyen legyen az oldatokban. Lumineszkáló festékként fluoreszceint választottunk, mivel ennek tulajdonságaira vonatkozólag igen sok kisérleti eredmény ismeretes az irodalomban. A festék-koncentráció megválasztásánál figyelembe vettük, hogy az a koncentrációs depolarizáció és koncentrációs kioltás határán belül legyen. A koncentrációs depolarizáció több szerző /31/, /32/ szerint 10^{-5} - 10^{-4} mol/l között, sőt glicerines oldatok esetén csak 10^{-4} mol/l-nél nagyobb koncentrációnál lép fel. Ennek alapján a fluoreszcein-koncentrációt az összes oldatnál 1.10^{-4} mol/l-nek választottuk. Indokolttá tette a fluoreszcein koncentrációjának ilyen értékü megválasztását az is, hogy ennél a koncentrációnál, vizes oldatok esetén, biztosan érvényes a

Perrin-Ljovsin-féle összefüggés.

A fluoreszcein vizes-glicerines oldatainak készitésénél - a festék jó oldódása és a jód kicsapódásának megelőzése céljából - az oldatba 3 térfogat %-os NaOH-t tettünk.

A glicerin koncentrációjának megválasztásánál a fő szempont az volt, hogy nagy viszkozitás mellett jól mérhető polarizációs fokot kapjunk (10-20 %), minthogy a vizsgálat egyik céljaként a Perrin-Ljovsin-féle összefüggés viszkózus oldatokra való érvényességének megállapitását tüztük ki. Felhasználva a vizes-glicerines elegyekre végzett vizsgálatok tapasztalatait /26/, a glicerin-koncentrációt 60 %-nak választottuk. Ez a koncentráció a T/η_v változására, az alkalmazott hőmérsékleti intervallumban (293-333 K^o) elég nagy lehetőséget adott, és a polarizációs fokok értéke is a várt intervallba esett.

Kioltó anyagul KJ-dot választottunk, melynek kioltó hatását szintén sok előzetes kisérletből ismertük. Azt is tudtuk előzetesen, hogy a KJ nem abszorbeáló kioltóanyag. A kioltószer koncentrációjának megválasztásánál azt vettük figyelembe, hogy a lg c_{KJ} értékek kb. ekvidisztans távolságban helyezkedjenek el a koordinátarendszer abszcissza-tengelyén. Ezen szempont figyelembevételével a következő kioltó koncentrációkat alkalmaztuk: 0, 3.10^{-2}, 1.10^{-1}, 3.10^{-1}, 6.10^{-1} és 1 mol/l. Megjegyezzük, hogy a kioltatlan (0 mol/l KJ) és az első kioltott (3.10^{-2}mol/l) oldat lg c_{KJ}-értékei között nem teljesül ez a feltétel,

azaz ezek nem a többi koncentrációnál meglévő azonos, hanem elvileg végtelen nagy távolságban vannak egymástól. (Az ábrákon az utóbbi távolságot az előbbiekkel megegyezőnek tüntettük fel.)

A fenti meggondolások alapján tehát a vizsgált oldatok összetétele a következő volt: 1.10^{-4} mol/l Fluoreszcein, 3 % NaOH, 60 % glycerin és a KJ koncentrációja változott a fenti értékek szerint. Ilymódon egy kioltatlan és öt kioltott, összesen hat oldatot vizsgáltunk a munka során.

6. Kisérleti eredmények

Ebben a fejezetben nem térünk ki arra, hogy az egyes mennyiségeket milyen módon határoztuk meg, minthogy azt már korábban (lásd 3. pont) leirtuk. E helyen csupán a mérési eredményeket, az azokon végrehajtott korrekciókat és az igy kapott eredményeket ismertetjük. Esetenként rámutatunk azokra a problémákra, amelyek a tárgyalt mennyiség meghatározását megnehezitették, ugyancsak utalunk a kapott kisérleti eredmények meghatározásának pontosságára is.

a./ A vizsgált oldatok abszorpciós együtthatóit (k_λ) több, egymásután végrehajtott mérés középértékei alapján számitottuk ki. A kapott kisérleti eredményeket az 1. táblázat tünteti fel (lásd 61/a oldal). A táblázatból látható, hogy a kioltatlan és a kioltott oldatok k_λ-ja nem különbözik lényegesen. Ez a tény megerősiti azt a feltevést, hogy

1. táblázat

A különböző KJ koncentrációju fluoreszcein oldatok k_λ abszorpciós koefficiensei

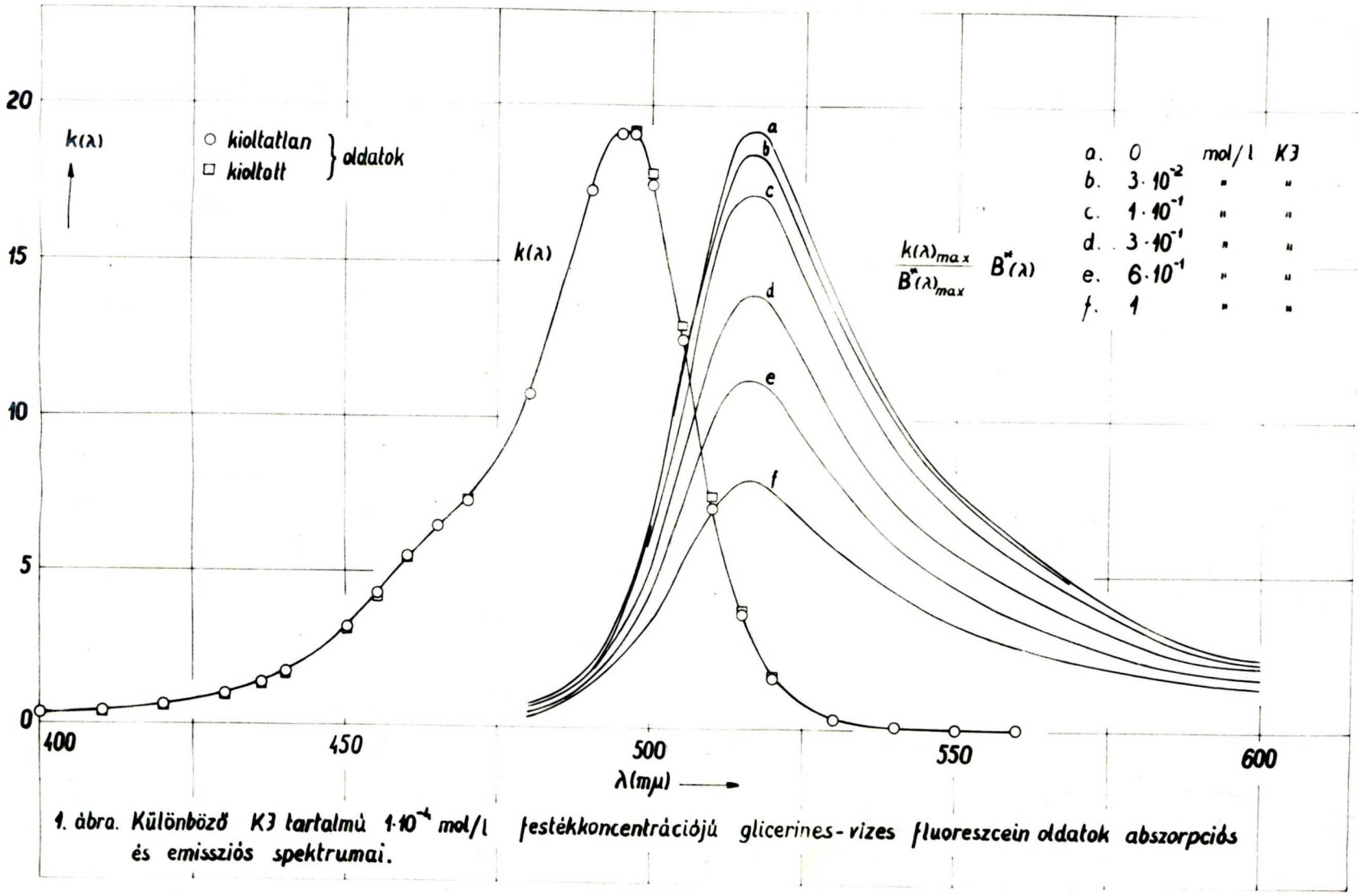
λ (mμ)	C_{KJ} (mol/l-ben)						KJ-os oldatok $\bar{k}_\lambda$-ja
	0	3.10^{-2}	1.10^{-1}	3.10^{-1}	6.10^{-1}	1	
400	0,330	0,319	0,297	0,277	0,299	0,281	0,295
410	0,366	0,335	0,334	0,314	0,334	0,313	0,330
420	0,570	0,551	0,531	0,506	0,525	0,504	0,523
430	0,968	0,952	0,933	0,908	0,921	0,899	0,923
436	1,331	1,317	1,289	1,261	1,272	1,248	1,277
440	1,677	1,653	1,632	1,603	1,597	1,590	1,615
450	3,171	3,139	3,123	3,073	3,041	3,013	3,078
455	4,290	4,269	4,260	4,170	4,198	4,129	4,199
460	5,504	5,504	5,642	5,412	5,492	5,382	5,486
465	6,492	6,469	6,635	6,423	6,508	6,400	6,487
470	7,296	7,312	7,468	7,266	7,354	7,220	7,324
480	10,743	10,789	10,892	10,640	10,640	10,467	10,686
490	17,235	17,350	17,373	17,063	17,154	16,821	17,152
495	19,085	19,280	19,315	19,016	19,154	18,947	19,162
497	19,062	19,285	19,326	19,108	19,292	19,165	19,235
500	17,442	17,649	17,878	17,637	17,982	17,867	17,803
505	12,478	12,719	12,892	12,754	13,076	13,271	12,942
510	7,066	7,158	7,468	7,354	7,675	7,813	7,494
515	3,689	3,678	3,701	3,792	3,889	4,022	3,816
520	1,605	1,625	1,622	1,638	1,709	1,783	1,675
530	0,279	0,250	0,254	0,261	0,284	0,299	0,270
540	0,068	0,053	0,054	0,053	0,060	0,063	0,057
550	0,026	0,012	0,011	0,011	0,013	0,011	0,012
560	0,021	0,005	0,003	0,002	0,006	0,002	0,004

a KJ nem abszorbeáló kioltóanyag. A kioltott oldatok k értékei a kisérleti hiba határain belül megegyeznek, igy az 1. ábrán csak ezek középértékeit tüntettük fel (lásd 1. táblázat 7. oszlopa). Amint az 1. ábrán (lásd 62/1 oldal) is látható, a kioltóanyag nem változtatja meg a spektrum alakját, csupán a maximumban okoz kb. 2 mμ-os eltolódást a hosszabb hullámok felé. Feltételezhető, hogy ez az eltolódás a KJ mennyiségének növekedésével együttjáró viszkozitás-növekedéstől ered, minthogy a viszkozitás ilyen hatását korábban már intézetünkben is kimutatták /26/. Egyébként a viszkozitás ezen hatását mutatja a kioltatlan oldat is, amelynek abszorpciós maximuma 495 mμ-nál van, szemben a vizes oldatok 490 mμ-nál lévő maximumával.

b./ A 4. fejezet b./ pontjában leirt módszerrel felvett külső lumineszcencia-spektrum adatait a 2. táblázatban (lásd 62/a oldal) tüntettük fel. Ugyanezen táblázat tartalmazza a reabszorpcióra korrigált lumineszcencia-spektrum adatait is. A reabszorpcióra való korrigálást a /6/-ban leirt módon hajtottuk végre. A korrekció elvégzéséhez szükséges $\alpha = k_\lambda l$ és $\beta = k_{\lambda'} l$ értékeket az abszorpciós spektrumból számitottuk ki. A megfigyelt külső spektrumból a valódi (belső) spektrumot a következő összefüggésből kaptuk:

$$B^*(\lambda') = \text{konst.}\, B(\lambda') \frac{1}{\alpha} \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha+\beta)}} , \qquad (56)$$

ahol $B^*(\lambda')$ a valódi, $B(\lambda')$ a külső lumineszcencia-spektrum,



1. ábra. Különböző KJ tartalmú $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l festékkoncentrációjú glicerines-vizes fluoreszcein oldatok abszorpciós és emissziós spektrumai.

2. táblázat

A 0,5024 cm rétegvastagságnál mért, reabszorpcióra korrigált lumineszcencia-spektrumok értékei.
A korrigáláshoz felhasznált α-k értékei: α_1=0,6655; α_2=0,6585; α_3=0,6445; α_4=0,6305; α_5=0,6360; α_6=0,6240

λ (mμ)	c_{KJ} (mol/l-ben)											
	0		3.10^{-2}		1.10^{-1}		3.10^{-1}		6.10^{-1}		1	
	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.
480	1,10	10,00 0,72	0,98	9,05 0,65	0,93	8,76 0,63	0,81	7,69 0,55	0,69	6,52 0,47	0,92	3,91 0,28
490	1,86	25,88 1,86	1,67	23,65 1,70	1,67	24,15 1,74	1,54	22,33 1,61	1,34	19,46 1,40	1,28	18,54 1,34
500	6,53	92,13 6,63	6,11	87,98 6,34	5,75	85,48 6,16	4,69	70,28 5,06	3,91	59,15 4,26	2,99	45,73 3,29
505	15,61	161,96 11,66	15,08	160,77 11,58	13,51	148,64 10,70	10,88	120,94 8,71	8,63	97,42 7,01	6,23	72,50 5,22
510	35,21	225,36 16,23	33,19	216,70 15,60	30,18	207,69 14,96	24,12	167,18 12,04	19,34	137,78 9,92	13,27	97,37 7,01
515	64,61	265,04 19,09	61,65	255,01 18,36	55,76	234,98 16,92	44,23	192,65 13,87	35,06	153,96 11,09	24,29	110,54 7,96
520	89,11	257,22 18,52	85,60	246,98 17,78	77,71	231,12 16,64	61,49	187,25 13,48	49,06	150,41 10,83	33,80	106,69 7,68

2. táblázat folytatása

λ (mμ)	c_{KJ} (mol/l-ben)											
	0		3.10^{-2}		1.10^{-1}		3.10^{-1}		6.10^{-1}		1	
	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.	Mért	Korr.
525	95,56	223,85 46,12	91,81	216,25 15,57	83,11	200,25 14,42	66,49	165.00 11,88	53,26	128,47 9,25	37,17	89,23 6,43
530	88.56	193,75 13,95	84,75	185,70 13,37	77,23	171,94 12,38	61,64	139,03 10,01	50,13	113,56 8,18	35,18	81,01 5,83
540	66,98	139,99 10,08	65,44	137,33 9,89	58,75	125,15 9,01	47,35	102,44 7,38	38,48	82,85 5,97	28,17	61,55 4,43
550	51,69	107,03 7,71	50,17	104,30 7,51	45,62	96,24 6,93	36,94	79,18 5,70	30,32	64,61 4,65	21,64	46,72 3,36
560	41,29	77,56 5,58	40,77	84,63 6,09	36,64	77,16 5,56	29,59	63,30 4,56	24,61	52,35 3,77	17,37	37,43 2,70
570	32,70	61,43 4,42	32,06	66,56 4,79	29,31	61,71 4,44	23,98	51,30 4,41	19,53	41,55 2,99	14,64	31,55 2,27
580	24,60	46,20 3,33	23,54	48,86 3,52	21,97	46,25 3,33	18,25	39,03 2,81	14,82	31,52 2,27	11,90	25,64 1,85
590	18,62	34,97 2,52	17,87	37,10 2,67	16,81	35,39 2,55	14,60	31,22 2,25	12,78	27,19 1,96	10,22	22,02 1,59
600	16,35	30,71 2,21	15,80	32,80 2,36	15,80	33,27 2,40	13,54	28,97 2,09	11,29	24,01 1,73	6,77	14,59 1,05

α és β fentebb definiált értékek. A konstansban azok a mennyiségek (a megfigyelés térszöge, törésmutató, reflexios veszteségi faktor, a gerjesztő hullámhossznál mért hatásfok és a követta felületére érkező gerjesztőfény intenzitása) vannak összefoglalva, amelyek a mérés folyamán változatlanok.

A táblázat adataiból, de méginkább az 1. ábrán felrajzolt lumineszcencia-spektrumokból jól látható, hogy a KJ-koncentráció növekedésével a lumineszcencia intenzitása csökken. Később megmutatjuk, hogy a KJ koncentrációjának növekedése miatt bekövetkező csökkenés a relativ hatásfokkal együtt fut. Hasonlóan látható a grafikonból, hogy a KJ koncentráció növelése a lumineszcencia-spektrumot nem tolja el sem a rövid, sem a hosszabb hullámok felé. Ez szintén igazolja, hogy a KJ nem abszorbeáló kioltóanyag.

Megjegyezzük, hogy a 2. táblázat reabszorpcióra korrigált lumineszcencia-spektrum-értékeit az 1. ábrán ugy tüntettük fel, hogy a kioltatlan oldatnál a (515 mμ-nél fellépő) maximum az abszorpciós spektrum maximumával (19,085) egyenlő legyen (lásd a táblázat Korr! feliratu oszlopaiban az alsó számokat). Ugyanilyen arányban szoroztuk át a kioltott oldatok adatait is.

c./ Az oldatok polarizációs fokának mért értékeit (p'), valamint a /36/ alapján számitott valódi értékeket (p) százalékokban kifejezve a 3. táblázatban (lásd 63/a oldal)

3. táblázat

A 0,1002 cm és 0,5024 cm rétegvastagságnál mért (p') és számított (p) polarizációs fokok, illetve azok középértékei

c_{KJ} $\left(\frac{mol}{l}\right)$	Rétegvastagság (cm)	20°C			30°C			40°C			50°C			60°C		
		p'	p	$p_{k.é.}$	p'	p	$p_{k.é.}$	p'	p	$p_{k.é.}$	p'	p	$p_{k.é.}$	p'	p	$p_{k.é.}$
0	0,1002	19,61	23,81	23,46	14,20	17,24	17,80	10,35	12,63	12,66	7,41	9,09	9,26	5,71	7,02	7,01
	0,5024	16,56	23,11		12,01	17,71		8,51	12,69		6,28	9,43		4,63	6,99	
3.10^{-2}	0,1002	20,19	24,46	24,27	15,15	18,33	18,43	10,99	13,34	13,49	8,17	9,94	9,99	6,19	7,49	7,54
	0,5024	17,32	24,07		12,66	18,53		9,26	13,64		6,80	10,03		5,21	7,58	
1.10^{-1}	0,1002	20,76	24,85	24.73	15,79	18,62	18,63	11,62	13,66	13,82	8,88	10,49	10,53	6,98	8,24	8,19
	0,5024	18,10	24,61		13,46	18,63		10,19	13,98		7,62	10,56		5,88	8,14	
3.10^{-1}	0,1002	22,93	26,70	26,50	18,10	20,76	20,90	14,49	16,51	16,61	11,58	13,14	13,25	9,58	10,82	10,95
	0,5024	20,35	26,30		16,11	21,03		13,00	16,71		10,47	13,36		8,76	11,07	
6.10^{-1}	0,1002	25,54	28,86	28,75	21,48	23,98	24,39	18,20	20,09	20,36	15,61	17,16	17,27	13,49	14,70	14,79
	0,5024	23,37	28,63		20,06	24,79		17,12	20,63		14,53	17,38		12,66	14,88	
1	0,1002	28,95	31,95	31,78	25,29	27,55	27,88	22,06	23,79	24,07	19,45	20,65	20,99	17,29	18,39	18,77
	0,5024	26,87	31,61		23,98	28,20		21,14	24,35		19,09	21,33		17,08	19,14	

tüntettük fel. A táblázatban szereplő p-ket a p'-kből a következő összefüggés segitségével határoztuk meg:

$$p = \frac{p'}{1 - \varkappa (1 - 0{,}6\, p')}, \qquad (57)$$

ahol $\varkappa = \varkappa^{(1)} \eta$ a szekundér fluoreszcencia hatását korrigáló faktor. Definiciójára nézve lásd /37/ (23) egyenletét. A $\varkappa$ meghatározására szükséges $\varkappa^{(1)}$ értéket /38/-ból vettük, illetve a 436 mμ-os gerjesztés esetére az abszorpciós és a lumineszcencia-spektrumból - a Vavilov-féle levágási törvény felhasználásával - a /37/-ben közölt módszerrel számitottuk. A /38/-ból vett és az általunk számitott $\varkappa^{(1)}$ értékek igen jó egyezést mutattak. Az η hatásfok-értékeket szintén a kisérleti eredményeinkből számitottuk. Az (57) egyenletről megjegyezzük, hogy ez a /36/-ban közölt (11b) egyenletnek egy finomitott formája, amelynek igazolását egy publikálás alatt álló munka tartalmazza.

Minthogy vizsgálatunk egyik célja a Perrin-Ljovsin összefüggés viszkózus, kioltott oldatokra való érvényességének - polarizációs mérések utján történő - megállapitása volt, itt térünk rá ennek tárgyalására. A V.L.Ljovsin és F.Perrin által levezetett (15) egyenlet szerint vizes és kioltatlan oldatok esetén 1/p lineáris függvénye a T/η_v-nek. Ez az összefüggés viszkózus oldatok esetére is igaznak bizonyult, ha a kioltásnak valamilyen fajtája nem lépett fel. Kioltott oldatok esetén azonban a linearitás nem áll fenn, minthogy ekkor a csillapodás nem exponenciális törvény szerint megy végbe. A kioltott és a kioltat-

lan oldatokra fennáll ugyanis a (33) egyenlet, azaz

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + k^* c_L} ,$$

ahol k^* (amelyet most a k Boltzmann-állandótól való megkülönböztetés céljából jelölünk így):

$$k^* = 4\pi a N' D \tau_0 ;$$

itt a a hatásgömb sugara, N' a Loschmidt-szám ($6{,}02.10^{23}$) ezredrésze (a millimolban lévő molekulák száma), D a kölcsönös diffuzió állandója, τ_0 a világitás természetes élettartama (a minden kioltási mechanizmus nélküli élettartam). A D mennyiséget

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_v}\left(\frac{1}{\sigma_f} + \frac{1}{\sigma_k}\right) \qquad (58)$$

adja meg, ahol k a Boltzmann-féle állandó, σ_f a fluoreszkáló, σ_k a kioltó molekula sugara.

Ha most a /25/ 150. oldalán lévő

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{v\eta_v}\frac{J}{J_0}\tau_0 \qquad (59)$$

egyenletbe behelyettesitjük (33)-at, akkor számitásaink eredményéül a következőt kapjuk:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\tau_0 \frac{k}{v}\frac{T}{\eta_v} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2aN'k}{3}\frac{T}{\eta_v}\left(\frac{1}{\sigma_f} + \frac{1}{\sigma_k}\right)\tau_0 c_L} \cdot \qquad (60)$$

Ha összevonjuk a formulában szereplő konstansokat a következő alakba:

$$x = \tau_0 \frac{k}{v} \qquad \text{és} \qquad y = \frac{2}{3} a N' k \tau_0 \left(\frac{1}{\sigma_f} + \frac{1}{\sigma_k}\right),$$

akkor ezekkel a jelölésekkel(60) igy irható át:

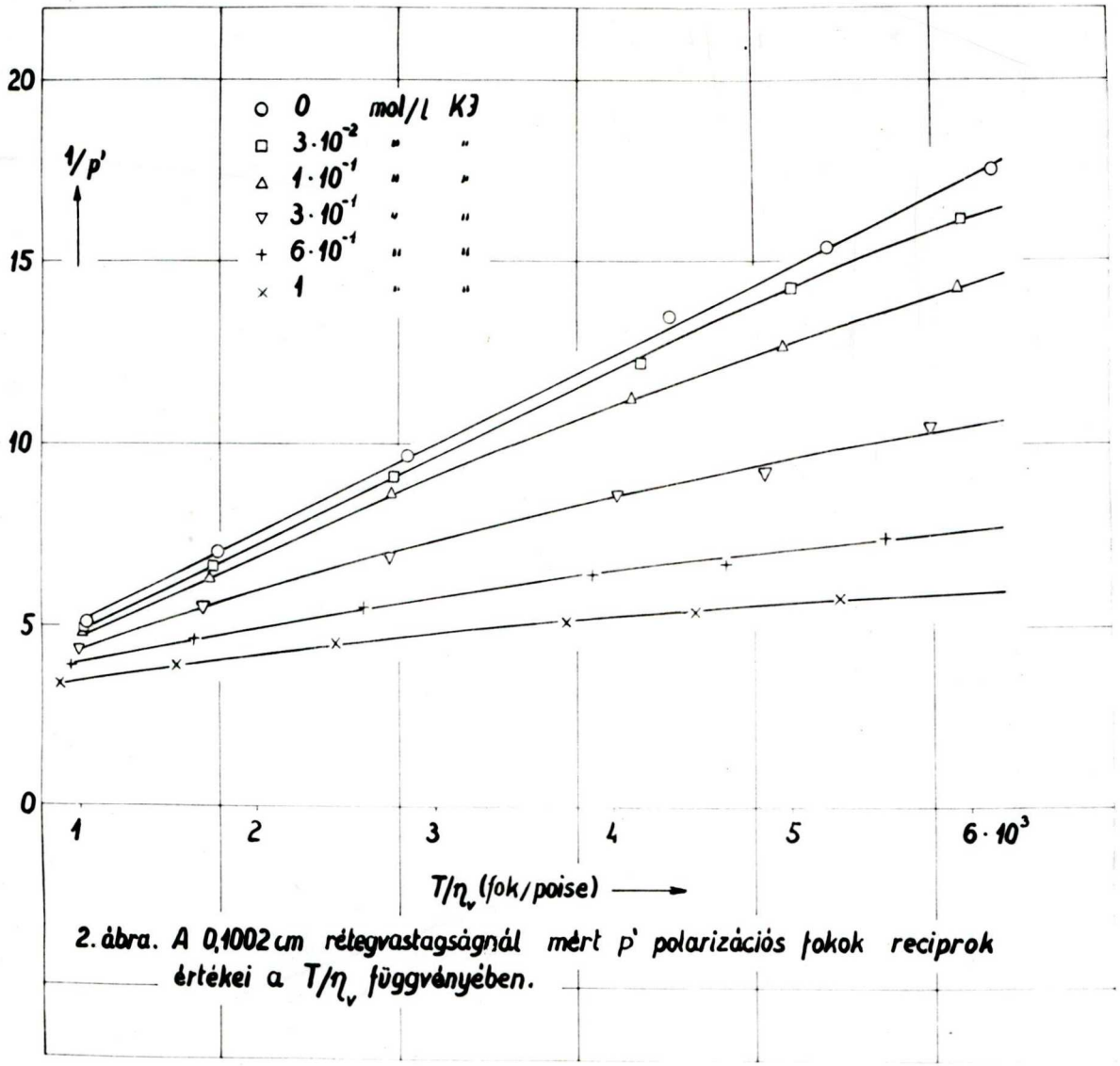
$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_o} + \left(\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}\right) \times \frac{T}{\eta_v} \frac{1}{1 + y\, T/\eta_v \cdot c_L} \cdot \qquad (61)$$

A (61) formuláról azonnal látható, hogy ez a $c_L=0$ esetben, azaz dinamikus kioltó anyag távollétében átmegy a klasszikus Perrin-Ljovsin formulába; $c_L \neq 0$ esetén, azaz dinamikus kioltó anyag jelenlétében azonban a Perrin-Ljovsin összefüggés látszólag érvényét veszti olyan értelemben, hogy 1/p nem lineáris függvénye T/η_v-nek. A (61) szerint 1/p-nek, mint T/η_v függvényének alulról konkáv görbét kell szolgáltatnia.

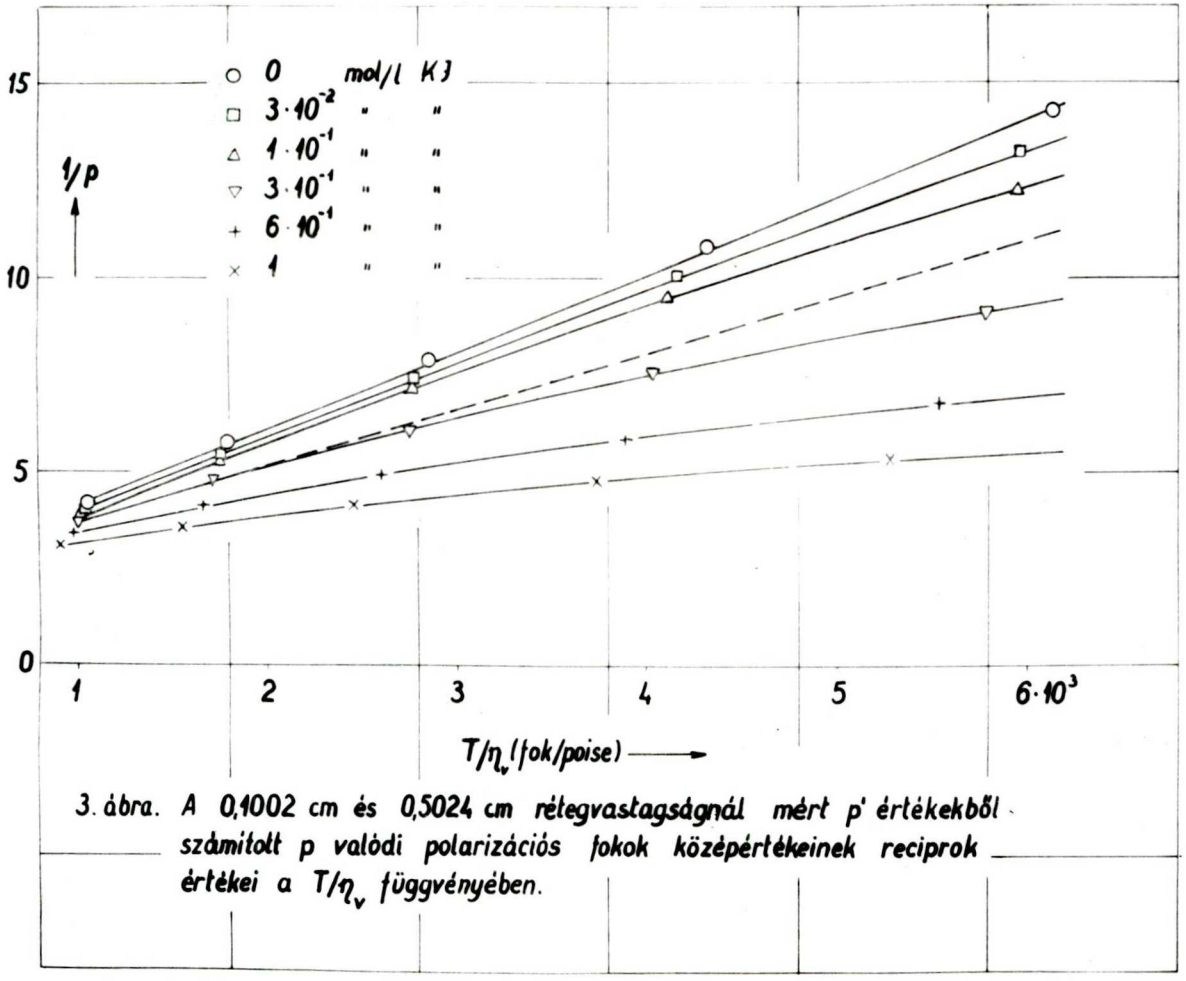
A 4. táblázatban (lásd 66/a oldal) feltüntettük a 0,1002 és 0,5024 cm rétegvastagsággal mért (p') és a fenti módon számitott (p) valódi polarizációs fokok reciprok értékeit.

Ugyanezen mennyiségeket a 2. és 3. ábrán (lásd 66/1 és 66/2 oldal) tüntettük fel a T/η_v függvényében. Az ábrázoláshoz felhasznált T/η_v, valamint a viszkoziméterrel mért η_v értékeket az 5. táblázatban (lásd 66/b oldal) adtuk meg (az η_v-t centipoiseben, a T/η_v-t pedig fok/poise egységben). Amint az ábrákból látható, c_L = 0-nál mindkét esetben lineáris az $1/p = f(T/\eta_v)$ függvény, mig $c_L \neq 0$-nál alulról konkáv görbéket kaptunk az elmélettel teljes megegyezésben.

Az ábrák áttekinthetőségét biztositandó, a grafikonon csak egy esetben (a 3. ábra felülről számitott 4. görbéjénél) jelöltük meg - szaggatott vonallal - az első két



2. ábra. A 0,1002 cm rétegvastagságnál mért p' polarizációs fokok reciprok értékei a T/η_v függvényében.



3. ábra. A 0,1002 cm és 0,5024 cm rétegvastagságnál mért p' értékekből számított p valódi polarizációs fokok középértékeinek reciprok értékei a T/η_v függvényében.

4. táblázat

A mért p' és a számított p valódi polarizációs fokok reciprok értékei

c_{KJ} $\left(\frac{mol}{l}\right)$	Réteg-vastagság (cm)	20°C		30°C		40°C		50°C		60°C	
		$\frac{1}{p'}$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1}{p'}$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1}{p'}$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1}{p'}$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1}{p'}$	$\frac{1}{p}$
0	0,1002	5,099	4,191	7,042	5,720	9,662	7,898	13,495	10,790	17,513	14,26
	0,5024	6,039		8,326		11,751		15,924		21,598	
3.10^{-2}	0,1002	4,953	4,046	6,601	5,425	9,099	7,412	12,240	10,01	16,155	13,26
	0,5024	5,774		7,899		10,799		14,706		19,194	
1.10^{-1}	0,1002	4,817	4,000	6,333	5,367	8,606	7,235	11,261	9,496	14,327	12,21
	0,5024	5,525		7,429		9,813		13,123		17,007	
3.10^{-1}	0,1002	4,361	3,725	5,525	4,784	6,901	6,020	8,636	7,547	10,438	9,13
	0,5024	4,914		6,207		7,692		9,551		11,415	
6.10^{-1}	0,1002	3,915	3,402	4,655	4,100	5,494	4,911	6,406	5,790	7,413	6,76
	0,5024	4,279		4,985		5,841		6,882		7,899	
1	0,1002	3,454	3,100	3,954	3,586	4,533	4,154	5,141	4,764	5,784	5,32
	0,5024	3,722		4,170		4,730		5,238		5,855	

5. táblázat

A különböző T hőmérsékleteken mért η_v (cpoise) és a számított $T/\eta_v \cdot 10^3$ (fok/poise) értékek.

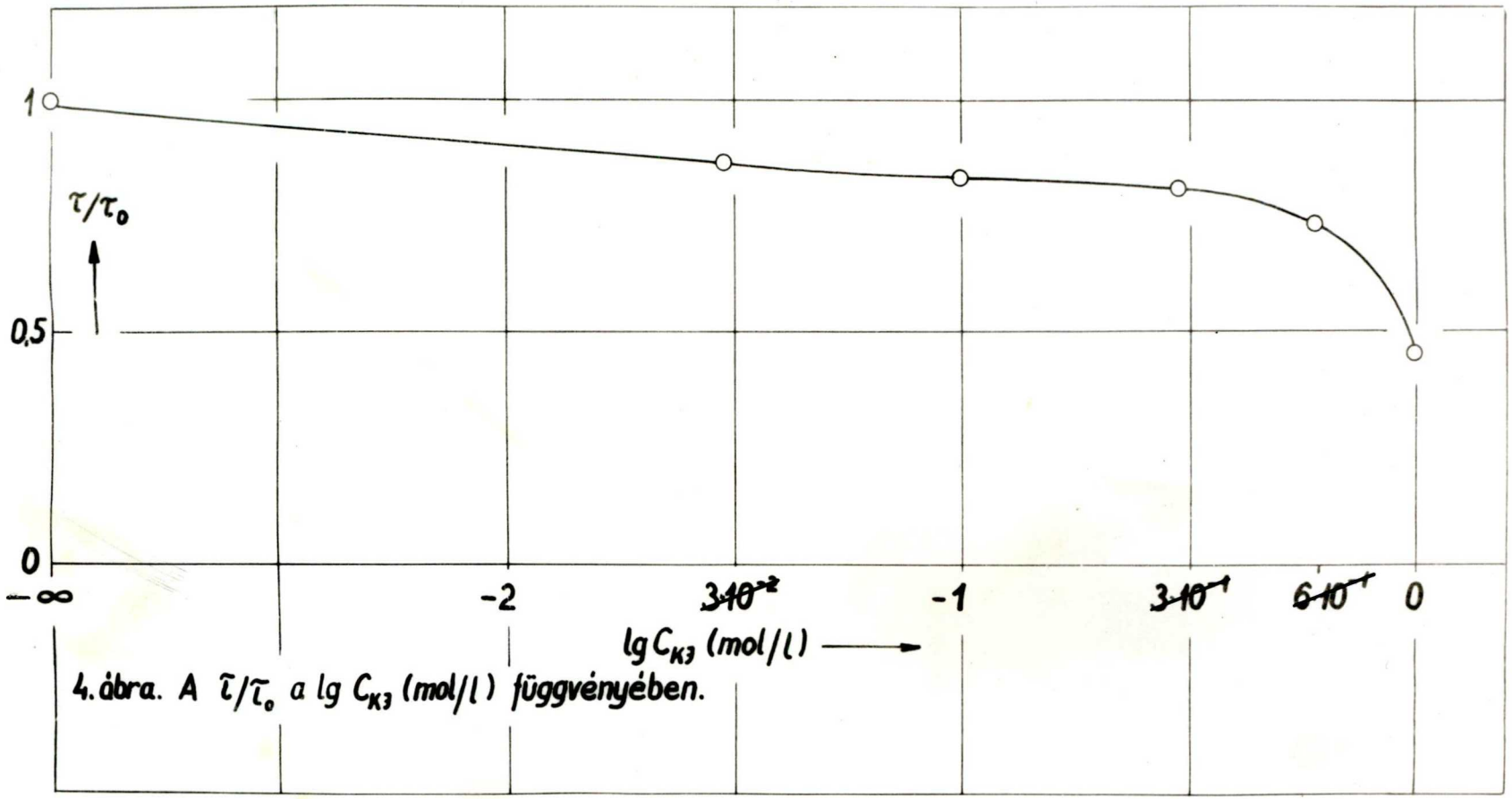
c_{KJ} $\left(\frac{mol}{\ell}\right)$ \ T (fok)	293		303		313		323		333	
	η_v (poise)	$T/\eta_v \cdot 10^3$ $\frac{fok}{poise}$	η_v (poise)	$T/\eta_v \cdot 10^3$ $\frac{fok}{poise}$	η_v (poise)	$T/\eta_v \cdot 10^3$ $\frac{fok}{poise}$	η_v (poise)	$T/\eta_v \cdot 10^3$ $\frac{fok}{poise}$	η_v (poise)	$T/\eta_v \cdot 10^3$ $\frac{fok}{poise}$
0	28,016	1,046	16,979	1,785	10,978	2,851	7,4683	4,324	5,4258	6,137
3.10^{-2}	28,542	1,027	17,302	1,751	11,299	2,770	7,7630	4,160	5,5882	5,958
1.10^{-1}	28,690	1,021	17,408	1,741	11,336	2,761	7,8577	4,110	5,6078	5,938
3.10^{-1}	29,226	1,003	17,690	1,713	11,393	2,747	8,0080	4,033	5,7487	5,792
6.10^{-1}	30,351	0,965	18,292	1,656	12,026	2,603	8,3101	3,886	6,0155	5,535
1	32,532	0,901	19,528	1,552	12,798	2,446	8,6370	3,739	6,3126	5,275

ponton áthuzott egyenest. Ennek segitségével jól látható, hogy a $c_L \neq 0$ esetben kapott $1/p = f(T/\eta_v)$ függvények alulról konkávok.

Hasonlóan látható az ábrákról, hogy a görbék hajlásszöge c_L növekedésével csökken, ami a τ csillapodási időnek a c_L növekedésével való csökkenését mutatja. Mint korábban emlitettük, ez lehetőséget ad (lineáris összefüggés esetén) egyrészt a p_o határpolarizáció, másrészt a τ csillapodásidő meghatározására, ha a többi mennyiséget valamilyen módon meghatároztuk. Minthogy esetünkben a függvény $c_L \neq 0$-nál, a lineáristól jelentős eltérést mutat, p_o és τ meghatározásával vizsgálataink során nem foglalkoztunk.

d./ A csillapodási idő fluoriméterrel mért értékeinek felhasználásával a 4. ábrán (lásd 67/1 oldal) feltüntettük a τ/τ_o-at a kioltó koncentráció logaritmusának függvényében. A grafikonból látható, hogy ez a függvény nem azonos lefutásu a relativ hatásfokkal, jóllehet vizes, kioltatlan oldatok esetén ez az azonosság fennáll. A grafikonból az is jól látható, hogy a KJ koncentrációjának növelése a csillapodási idő jelentős megváltozását (csökkenését) vonja maga után. Mennyiségi összefüggések megadására a kioltó koncentráció és a csillapodási idő változása között, a rendelkezésre álló kevés mérési adat miatt nem tudtunk vállalkozni.

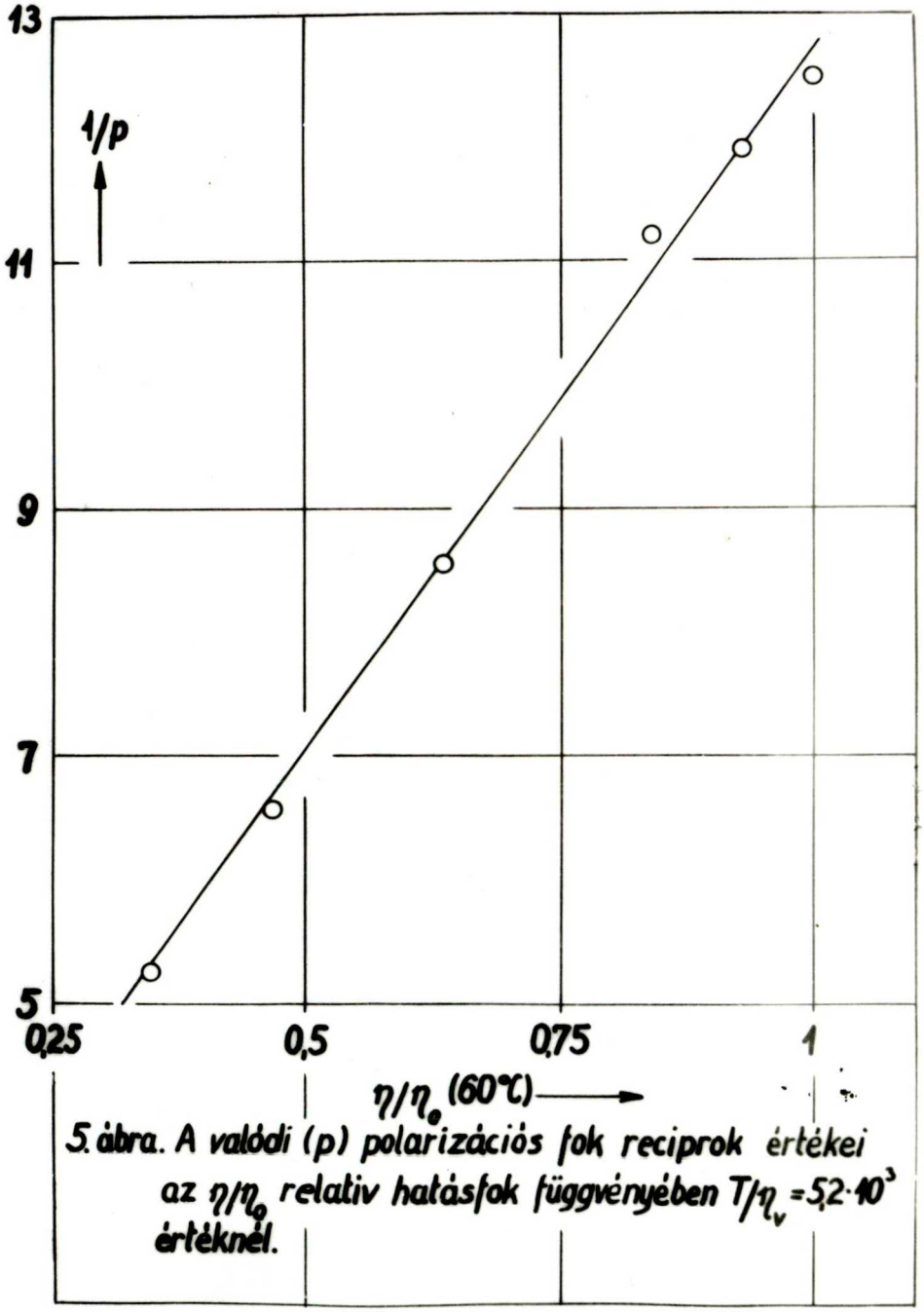
e./ A kioltás jellegének megállapitására a valódi



4. ábra. A τ/τ_0 a lg C_{K3} (mol/l) függvényében.

(p) polarizációs fokok reciprok értékeit a 3. ábráról a $T/\eta_v = 5{,}2.10^3$ (fok/poise) konstans értéknél leolvastuk és a kapott értékeket a 60°C-nál 436 mμ-os gerjesztéssel mért és szekundér fluoreszcenciára korrigált η/η_0 relativ hatásfokok függvényében ábrázoltuk. Amint az 5. ábrán (lásd 68/1 oldal) látható, a két mennyiség között lineáris összefüggés van, teljes megegyezésben az (59) egyenlettel. A linearitás fennállása megerősiti azt az irodalomból ismert tényt, hogy a KJ dinamikus kioltóanyag. Ez lényeges megállapitás abból a szempontból, hogy dinamikus kioltásról lévén szó, a kioltás mechanizmusának pontos leirásánál nem hanyagolható el a diffuzió hatása. Dinamikus kioltás esetén ugyanis a viszkozitásnak (és ezzel együtt a kioltó molekulák diffuziójának) bármilyen megváltozása maga után kell hogy vonja a hatásfoknak a viszkozitás változásával azonos irányu megváltozását.

f./ A fenti változás kimutatása céljából végeztük el az emlitett fluoreszcencia-intenzitás, illetve a relativ hatásfokok különböző hőmérsékleteken való mérését. A mérési módszereket korábban ismertettük, most a mérési eredményeket közöljük a 6., illetve 7. és 8. táblázatban (lásd 68/a, 68/b és 68/c oldal). A 6. táblázat a 0,1002 cm és 0,5024 cm rétegvastagságoknál mért I lumineszcencia-intenzitás-értékeket tartalmazza. A táblázat mindkét részéből jól látható, hogy az I intenzitás értéke jelentősen változik a KJ koncentráció és a hőmérséklet növelésével.



5. ábra. A valódi (p) polarizációs fok reciprok értékei az η/η_0 relativ hatásfok függvényében $T/\eta_v = 5{,}2 \cdot 10^3$ értéknél.

6. táblázat

A 0,5024 cm és 0,1002 cm rétegvastagságoknál mért I lumineszcencia-intenzitások 436 mμ-os gerjesztésnél

c_{KJ} $\left(\frac{mol}{l}\right)$	Rétegvastagság: 0,5024 cm				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
0	5,054	4,370	3,920	3,714	3,595
3.10^{-2}	4,710	4,140	3,724	3,611	3,441
1.10^{-1}	3,997	3,600	3,356	3,141	3,000
3.10^{-1}	2,983	2,728	2,559	2,349	2,289
6.10^{-1}	2,260	1,998	1,847	1,663	1,509
1	1,695	1,399	1,240	1,155	1,090
	Rétegvastagság: 0,1002 cm				
0	5,700	5,240	4,920	4,681	4,500
3.10^{-2}	5,370	4,900	4,527	4,344	4,160
1.10^{-1}	5,006	4,525	4,141	3,790	3,667
3.10^{-1}	4,097	3,404	3,080	2,830	2,645
6.10^{-1}	3,129	2,508	2,230	1,998	1,865
1	2,418	1,911	1,572	1,353	1,221

7. táblázat

A 436 mμ-os gerjesztéssel közvetlenül mért, szekundérlumineszcenciára korrigált és a számitott τ/τ_0 értékek. A számitásnál felhasznált $\underline{a}$ értékek: $a_{20}=1,064$; $a_{30}=1,545$; $a_{40}=2,119$; $a_{50}=2,752$ és $a_{60}=3,618$

c_{KJ} $\left(\frac{mol}{l}\right)$	20°C			30°C			40°C			50°C			60°C		
	mért	korrigált	számitott	mért	korrigált	számitott	mért	korrigált	számitott	mért	korrigált	számitott	mért	korrigált	számitott
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3.10^{-2}	0,999	0,998	0,985	0,958	0,988	0,977	0,973	0,980	0,968	0,958	0,969	0,960	0,908	0,932	0,948
1.10^{-1}	0,902	0,928	0,949	0,825	0,869	0,926	0,781	0,834	0,901	0,791	0,841	0,875	0,776	0,830	0,839
3.10^{-1}	0,765	0,821	0,856	0,678	0,747	0,800	0,618	0,695	0,740	0,586	0,665	0,681	0,553	0,634	0,610
6.10^{-1}	0,650	0,723	0,740	0,542	0,624	0,662	0,462	0,547	0,577	0,436	0,520	0,489	0,384	0,467	0,408
1	0,512	0,596	0,616	0,419	0,503	0,509	0,355	0,436	0,415	0,304	0,344	0,340	0,254	0,347	0,269

8. táblázat

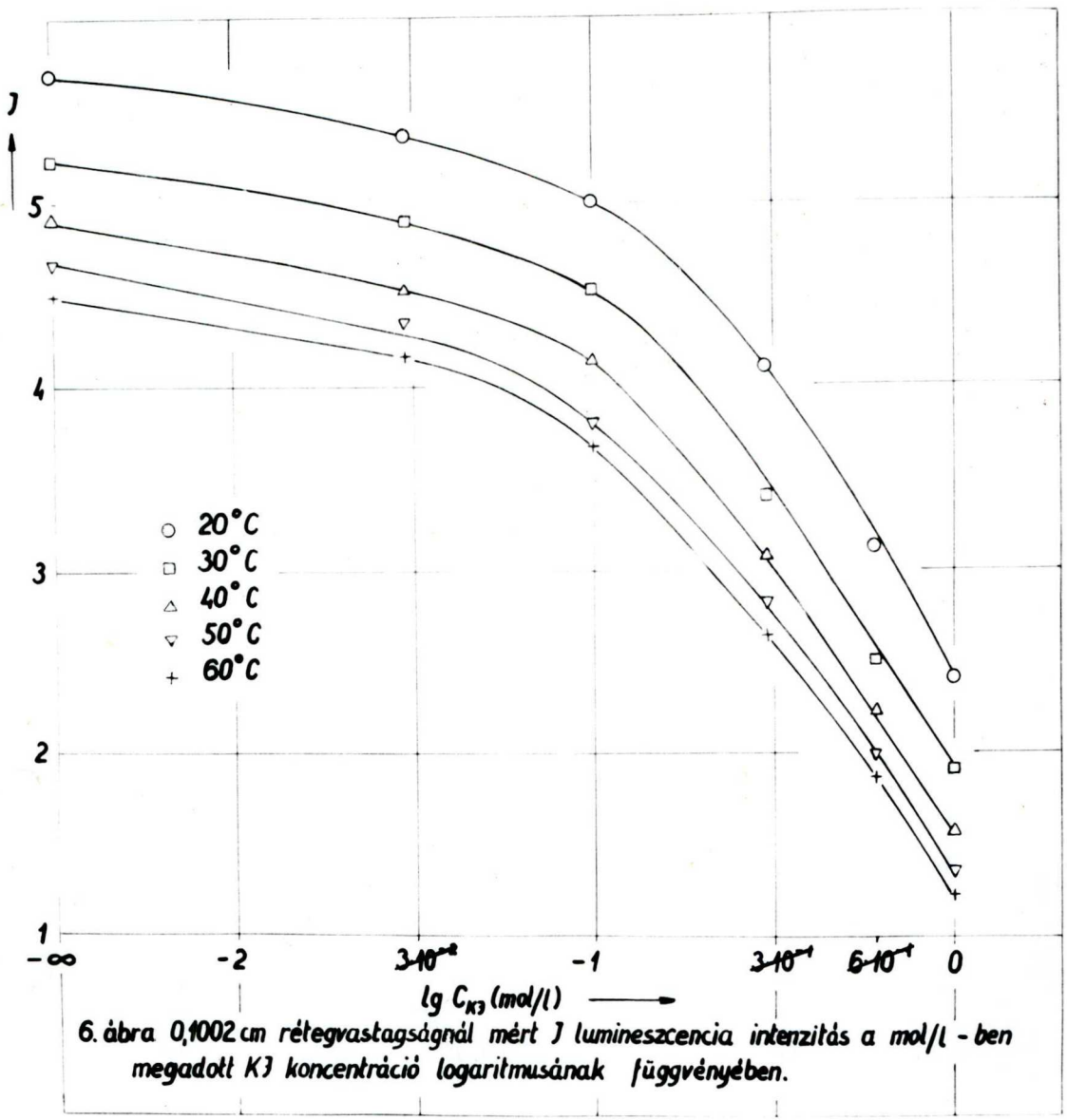
A 495 mμ-os gerjesztéssel közvetlenül mért, a szekundérlumineszcenciára korrigált és a számított γ/γ_o értékek. A számításnál felhasznált a értékek: $a_{20}=1,290$; $a_{30}=1,721$; $a_{40}=2,131$; $a_{50}=2,528$ és $a_{60}=3,041$

c_{KJ} $\left(\frac{mol}{l}\right)$	20°C			30°C			40°C			50°C			60°C		
	mért	korrigált	számított	mért	korrigált	számított	mért	korrigált	számított	mért	korrigált	számított	mért	korrigált	számított
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3.10^{-2}	0,993	0,994	0,981	0,968	0,975	0,974	0,963	0,971	0,969	0,958	0,968	0,963	0,929	0,946	0,956
1.10^{-1}	0,923	0,942	0,939	0,913	0,933	0,918	0,850	0,884	0,901	0,847	0,881	0,884	0,820	0,859	0,862
3.10^{-1}	0,770	0,818	0,830	0,685	0,745	0,780	0,656	0,720	0,739	0,592	0,660	0,710	0,558	0,629	0,656
6.10^{-1}	0,610	0,678	0,697	0,537	0,609	0,623	0,507	0,580	0,564	0,460	0,534	0,514	0,440	0,514	0,460
1	0,495	0,569	0,561	0,415	0,488	0,477	0,387	0,459	0,414	0,340	0,409	0,364	0,313	0,379	0,313

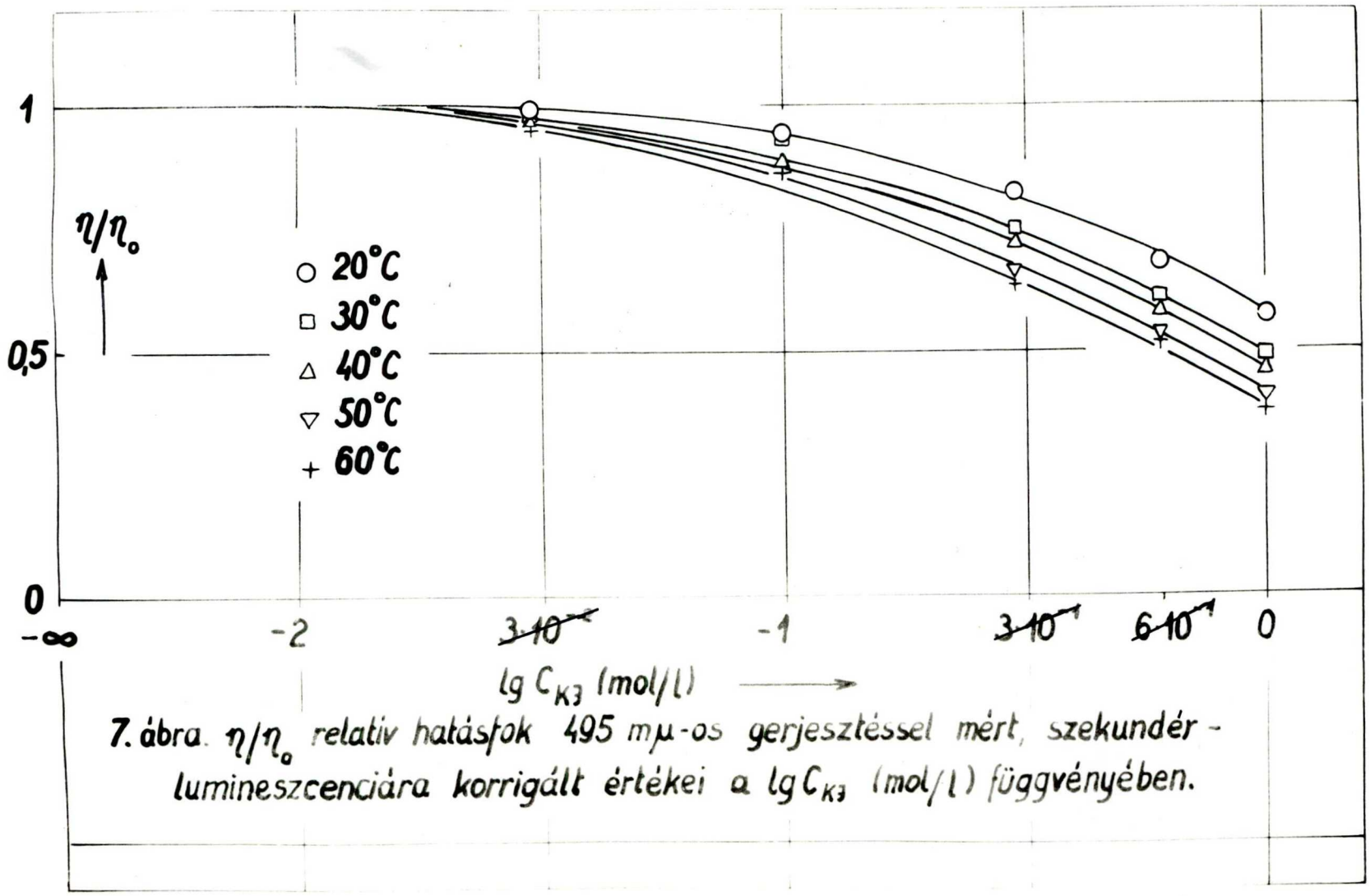
Szemléletesebben mutatja ezt a változást a 6. ábra (lásd 69/1 oldal), amelyen a 0,1002 cm rétegvastagsággal kapott I értékeket tüntettük fel a KJ koncentráció logaritmusainak függvényében. Az I értékeknek a KJ koncentrációnak növekedésével történő csökkenése a kioltóhatás növekedésével, a hőmérséklettel való csökkenés pedig a kioltó molekulák diffuziójával értelmezhető. A hőmérséklet okozta viszkozitáscsökkenés ugyanis a diffuzió sebességének megnövekedését, azaz a gerjesztett és a kioltó molekulák gyakoribb ütközését, s ezzel együtt a lumineszcencia-intenzitás csökkenését vonja maga után.

A 7. táblázatban a 436 mμ-os gerjesztéssel, a 8. táblázatban a 495 mμ-os (abszorpciós maximummál való) gerjesztéssel mért, szekundér-lumineszcenciára korrigált, illetve az (52) képlet szerint számított η/η_0 relativ hatásfok értékeket tüntettük fel a KJ koncentráció és a hőmérséklet függvényében. A táblázatokból is, de a 7. ábráról (lásd 69/2 oldal) még szemléletesebben látható, hogy a hőmérséklet növelése (viszkozitás-csökkenés, diffuziós állandó növekedése) jelentősen csökkenti az η/η_0 relativ hatásfokokat. Ezt a csökkenést ugyancsak a diffuzió hatásának kell tulajdonitanunk idegen kioltás esetén.

A 7. és 8. táblázat könnyebb áttekinthetősége céljából röviden ismertetjük az egyes oszlopokban feltüntetett adatok eredetét. A "mért" feliratu oszlopban az Optica Milano kompenzáló potenciométeréről leolvasott



6. ábra 0,1002 cm rétegvastagságnál mért J lumineszcencia intenzitás a mol/l - ben megadott KJ koncentráció logaritmusának függvényében.



7. ábra. η/η_0 relativ hatásfok 495 mμ-os gerjesztéssel mért, szekundér-lumineszcenciára korrigált értékei a $\lg C_{K3}$ (mol/l) függvényében.

lumineszcencia-intenzitásnak és az ugyanazon a hullámhosszon mért gerjesztőfény-intenzitásnak hányadosait tüntettük fel ugy, hogy a hányadosok értéke a kioltatlan oldatnál 1 legyen. /Az abszorpciós maximumnál (495 mμ) történt gerjesztés esetén (teljes elnyelés) ez az érték a relativ hatásfokokat, 436 mμ-os gerjesztésnél ± 2 %-os eltéréssel ugyanezt az értékeket adja. Az abszorpciós adatok figyelembevételével belátható, hogy 436 mμ-os gerjesztés esetén a ± 2 %-os pontosság megbizható szélsőhatár lehet, minthogy a mérés pontossága okvetlenül ezen belül van./ Az igy kapott értékeket az ismert módon szekundér-lumineszcenciára korrigáltuk ($\varkappa^{(1)}_{436m\mu} = 0{,}407$ és $\varkappa^{(1)}_{495m\mu} = 0{,}346$) és a kioltatlan oldatnál ismét 1-re szoroztuk. Ezek a "felszorzott" értékek szerepelnek a "korrigált" feliratu oszlopokban. A korrigált η/η_0 értékek felhasználásával a következő számitásokat végeztük. A Jablonski-féle (52) egyenletet átirtuk a következőképpen:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-ac}}{ac}, \qquad (62)$$

ahol c a kioltó koncentráció, a pedig egy empirikus állandó, amely a Vavilov-féle hatásgömb (v) térfogatának egy konstansszorosa. Ha ugyanis figyelembe vesszük, hogy a Jablonski-egyenletben $\nu = nv$, amelyben $n = 6{,}02.10^{20}c$ (a millimol térfogatban lévő kioltók száma), akkor egyrészt $\nu = 6{,}02.10^{20}cv$, másrészt $\nu = ac$, ezekből pedig $a = 6{,}02.10^{20}v$ következik.

Tehát a valamilyen módon történő megállapitása lehe-

tővé teszi a hatásgömb térfogatának, illetve a $v = 4\pi R^3/3$ összefüggés felhasználásával a hatásgömb R sugarának kiszámitását. Jelen dolgozatban a meghatározását a következő módon végeztük el. Minthogy /62/ egy $\frac{1-e^{-x}}{x}$ alaku függvény, az egyes c koncentráció értékekhez mindig található volt egy olyan a érték, amellyel e függvény értéke az adott kioltó-koncentrációhoz tartozó η/η_0 volt. Az adott hőmérsékleten számitott η/η_0-khoz tartozó a-kat kikerestük, középértéküket meghatároztuk és ezen $\bar{a}$-kkal számoltuk ki az egyes hőmérsékleteken feltüntetett η/η_0 értékeket.

Ezeket a számitásokat mindkét gerjesztő hullámhossznál, az összes hőmérsékletekre elvégeztük és eredményül az a, illetve y értékeknek egy, a hőmérséklettel növekvő sorozatát nyertük. Az a értékeknek ez a hőmérséklet-függése azt igazolja, hogy viszkózus kioltott oldatok esetén a Jablonski-féle (52) egyenlet csak formálisan irhatja le a relativ hatásfok változását, minthogy levezetésénél a kölcsönhatásban lévő molekulák kölcsönös diffuzióját elhanyagolták.

Megvizsgáltuk, hogy a "hatásgömb" térfogatának most emlitett hőmérséklet-függése valóban a diffuzióra vezethető-e vissza. Itt felhasználtuk azt a tényt, hogy a molekulák Brown-féle elmozdulása a diffuziós állandó négyzetgyökével arányos. Ha ugyanis a látszólagos térfogatnövekedés a diffuzió következménye, akkor lineáris össze-

függésnek kell fennállnia v, illetve a vele arányos a és a diffuziós konstans négyzetgyöke között. (58) szerint ugyanis

$$D=\frac{kT}{6\pi\eta_v}\left(\frac{1}{\sigma_f}+\frac{1}{\sigma_k}\right),$$

ahol az összes mennyiség előbbről ismert. A (34) egyenletnél elmondottak alapján tehát a, illetve a vele arányos v két részből tevődik össze (ott a a gerjesztett molekula hatósugara), egyrészt egy konstans a sugaru, a gerjesztett molekula köré rajzolható hatásgömbből, amely független a diffuziótól, másrészt egy, a diffuzió miatt fellépő, a hatásgömb köré irható gömbhéjból, amelynek (v) térfogatát (34) adja. Ezek szerint

$$a = A + B\sqrt{D}, \qquad (63a)$$

illetve (58) behelyettesitésével

$$a = A + \underbrace{B\sqrt{\frac{k}{6\pi}\left(\frac{1}{\sigma_f}+\frac{1}{\sigma_k}\right)}}_{m}\sqrt{\frac{T}{\eta_v}}. \qquad (63b)$$

Minthogy (63b) jobboldalán a második tag első tényezője csupa konstans mennyiséget tartalmaz, igy

$$a = m\sqrt{\frac{T}{\eta_v}}+A, \qquad (64)$$

tehát a valóban lineáris függvénye a $\sqrt{T/\eta_v}$-nek.

A 9. táblázatban (lásd 72/a oldal) feltüntettük a kapott a, illetve az ezekkel kiszámitott r (a hatásgömb sugara) és a $\sqrt{T/\eta_v}$ értékeket. (Megjegyezzük, hogy itt az azonos hőmérsékleten, különböző KJ koncentrációknál kapott $\sqrt{T/\eta_v}$ értékek középértékeivel számoltunk.) A táblázatban feltüntetett a értékeket a $\sqrt{T/\eta_v}$ (fok$^{1/2}$/poise$^{1/2}$)$\cdot 10^{3/2}$

9. táblázat

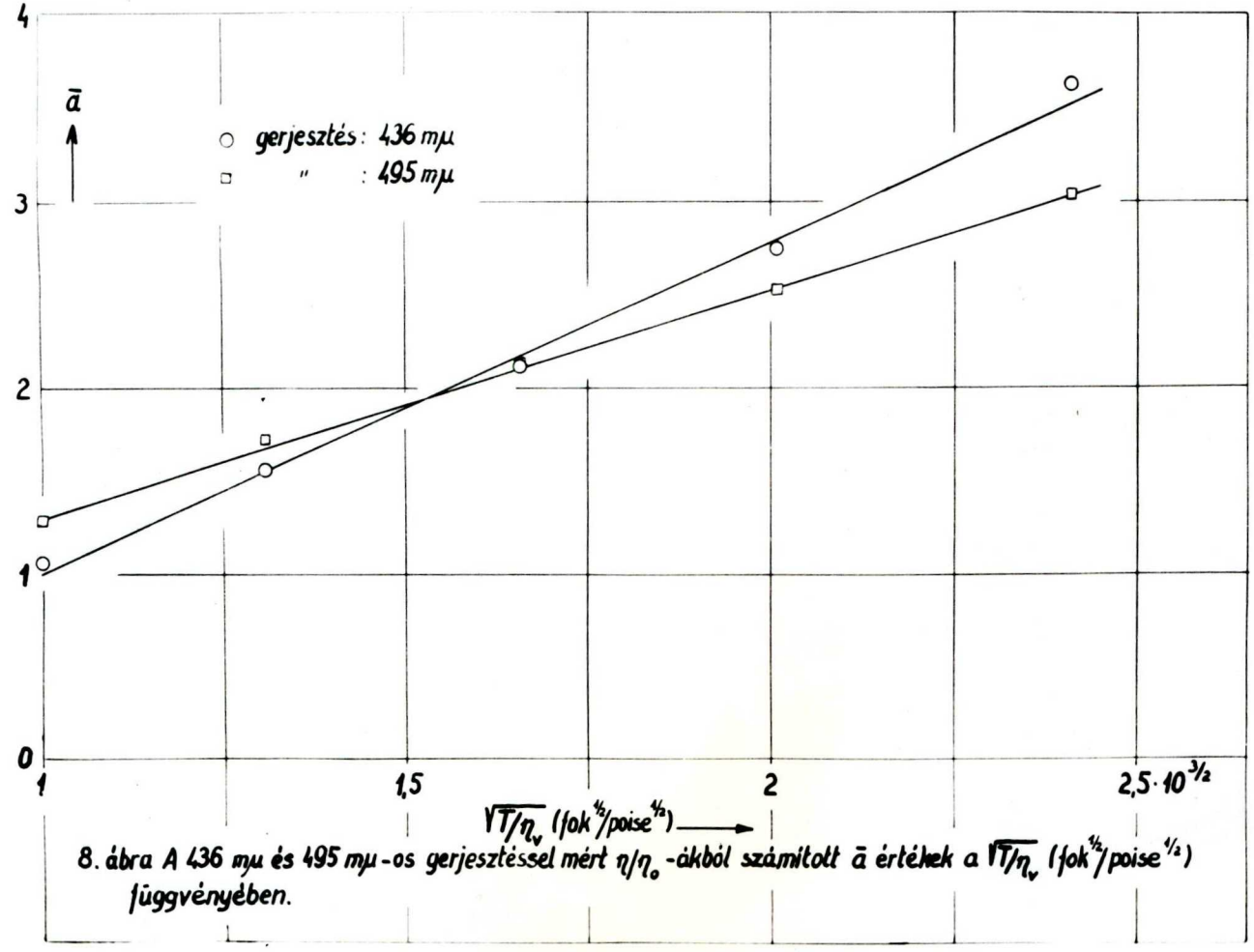
Az a empirikus konstans számított értékei és az ezekből meghatározott r (Å) hatásgömb-sugarak értékei

t (°C)	436 mμ		495 mμ		
	a	r (Å)	a	r (Å)	$\sqrt{T/\eta_V} \cdot 10^{-3/2}$ (fok$^{1/2}$/poise$^{1/2}$)
20	1,064	7,501	1,290	8,000	1,002
30	1,545	8,493	1,721	8,802	1,309
40	2,119	9,434	2,131	9,456	1,658
50	2,752	10,29	2,528	10,01	2,008
60	3,618	11,28	3,041	10,65	2,407

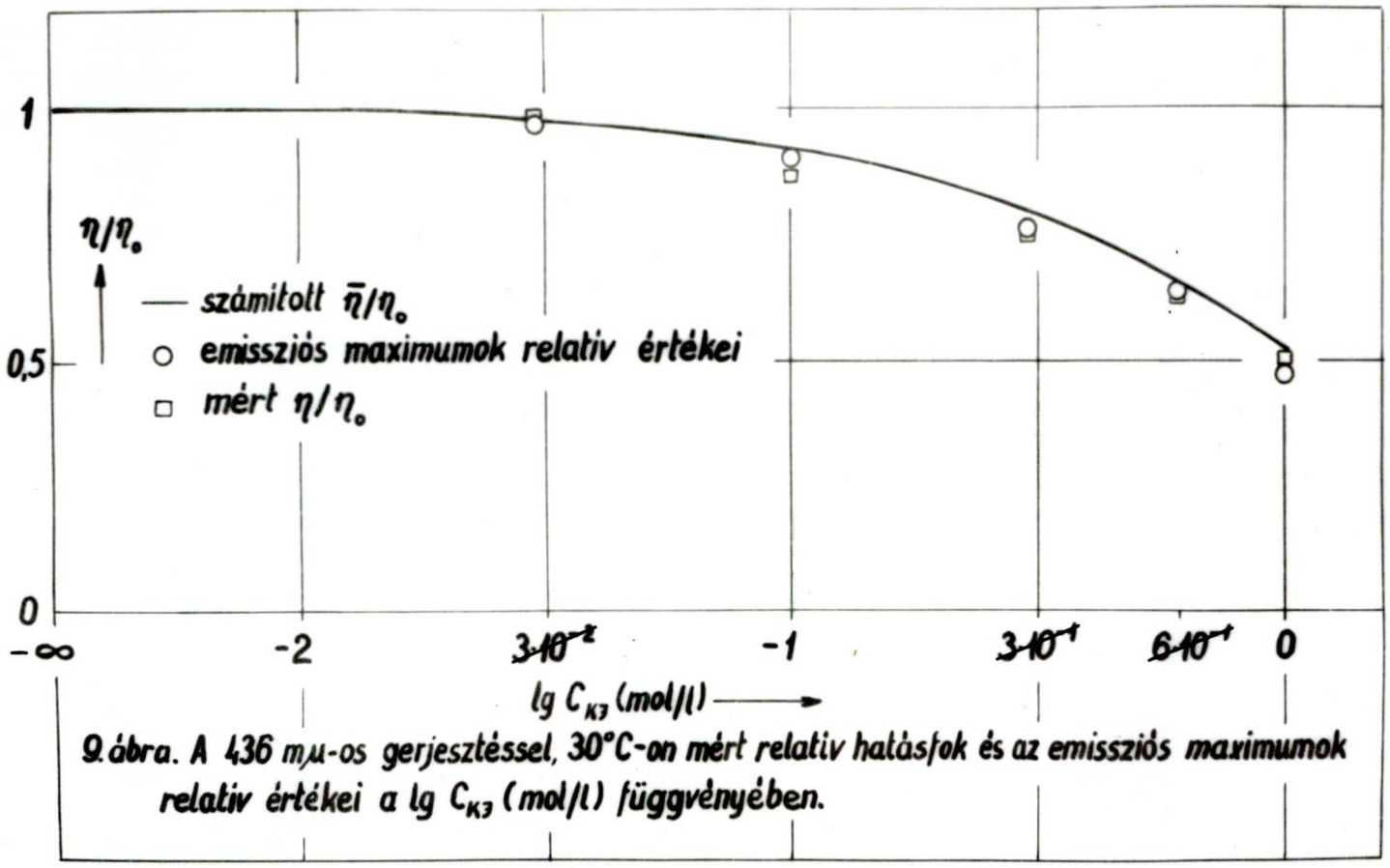
függvényében a 8. ábrán (lásd 73/1 oldal) ábrázoltuk. Amint az ábráról látható, az alkalmazott hőmérsékleti intervallumban a várt lineáris összefüggés jól teljesül mindkét gerjesztő hullámhossz esetén.

A fentiek alapján tehát azt mondhatjuk, hogy a hatásgömb v térfogatának ezen látszólagos növekedése a diffuzió eredménye, és ha viszkózus, kioltott oldatok hatásfokának a kioltó koncentrációtól, illetve a viszkozitástól való függésének leírására kívánjuk felhasználni a Jablonski-féle (52) egyenletet, akkor azt a fenti értelemben módositani kell.

g./ Most visszatérünk a b./ pont alatti azon kijelentésünkre, hogy a KJ koncentrációjának növekedése következtében előálló lumineszcencia-intenzitás csökkenése együtt fut a relativ hatásfok változásával. Ennek szemléletes igazolására a 9. ábrán (lásd 73/2 oldal) feltüntettük a 436 mμ-os gerjesztéssel, 30°C-on mért η/η_o relativ hatásfok értékeket (□), az emissziós maximumok relativ (a kioltatlan oldat maximumánál 1-re szorzott) értékeit (○) és a fentebb ismertetett módon meghatározott, ezen gerjesztés és hőmérséklet esetére vonatkozó $\bar{a}$ = 1,545 értékekkel kiszámitott relativ hatásfok görbét (—— kihuzott görbe). Amint az ábráról látható, mind a mért relativ hatásfok értékek, mind az emissziós maximumok relativ változása jól követi az elméletileg számitott görbét. Jobb egyezést az elméleti görbe és a kisérleti adatok között akkor várhatunk, ha (62)-ben figyelembe



8. ábra A 436 mμ és 495 mμ-os gerjesztéssel mért η/η_o-ákból számított ā értékek a $\sqrt{T/\eta_v}$ (fok$^{1/2}$/poise$^{1/2}$) függvényében.



9. ábra. A 436 mμ-os gerjesztéssel, 30°C-on mért relativ hatásfok és az emissziós maximumok relativ értékei a lg C_{K3} (mol/l) függvényében.

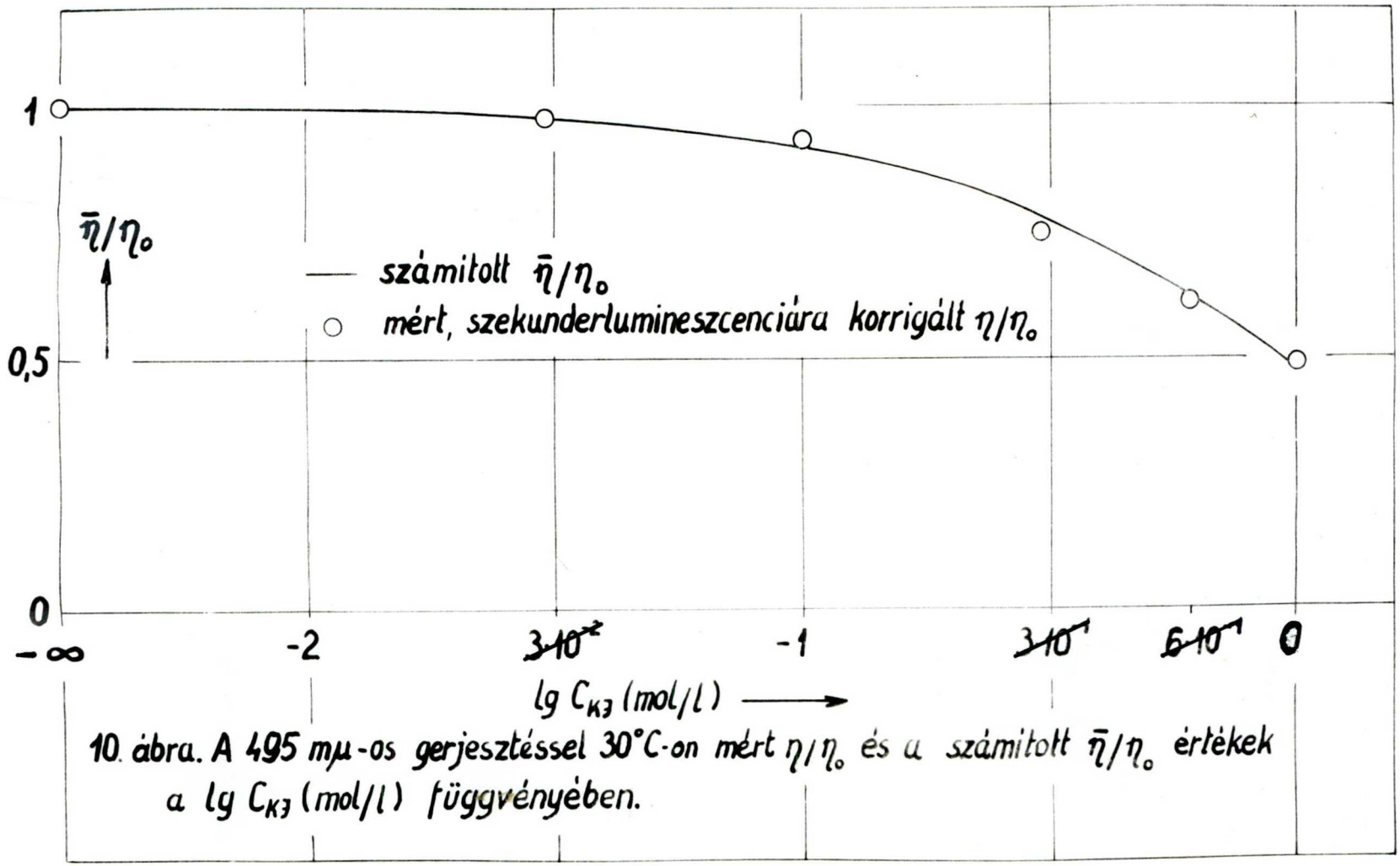
vesszük az a értékének hőmérsékleti és viszkozitás-függését, azaz ha a Jablonski-féle (52) egyenletet az előző pontban említettek szerint módosítjuk.

Az elméleti görbe és a kísérleti adatok között jobb egyezést találunk a 495 mμ-os, vagyis az abszorpciós maximumnál történő gerjesztés esetén. Itt ugyanis a teljes abszorpció létrejötte kizárja azt a ± 2 %-os hibát az η/η_0 értékekben, amely a 436 mμ-os gerjesztés esetén fellép. Ilyen, 495 mμ-os gerjesztéssel mért relativ hatásfok értéksorozatot mutatunk be a 10. ábrán (lásd 74/1 oldal). Az elméleti görbét (—— kihuzott görbe) itt az a = 1,721 értékkel számitottuk ki, amelyet szintén az ismertetett módon határoztunk meg.

h./ A kísérleti eredmények taglalása során végül a 11. ábrán az η_λ abszolut hatásfokra kapott értékeket mutatjuk be a KJ koncentráció logaritmusának függvényében. Amint a mérési módszereknél az f./ pont alatt említettük, az oldatok abszolut hatásfokát az intézetben kidolgozott módszer /30/ szerint határoztuk meg. A számításhoz az említett munka (13) egyenletét, az

$$\eta_{\lambda_0} = \frac{4n^2 r}{s} \frac{J'}{J} \qquad (65)$$

összefüggést alkalmaztuk, amelyben η_{λ_0} a mért abszolut hatásfok, n az oldat törésmutatója, r az MgO lap reflexióképessége ($r \approx 1$), s a reflexiós veszteségeket figyelembe vevő faktor ($s < 1$), I' az emissziós spektrum, I pedig a gerjesztősáv területe. Ez utóbbi két mennyiség pontos



10. ábra. A 495 mμ-os gerjesztéssel 30°C-on mért η/η_o és a számított $\bar{\eta}/\eta_o$ értékek a lg C_{K3} (mol/l) függvényében.

definiciójét /30/ (16) egyenletei adják.

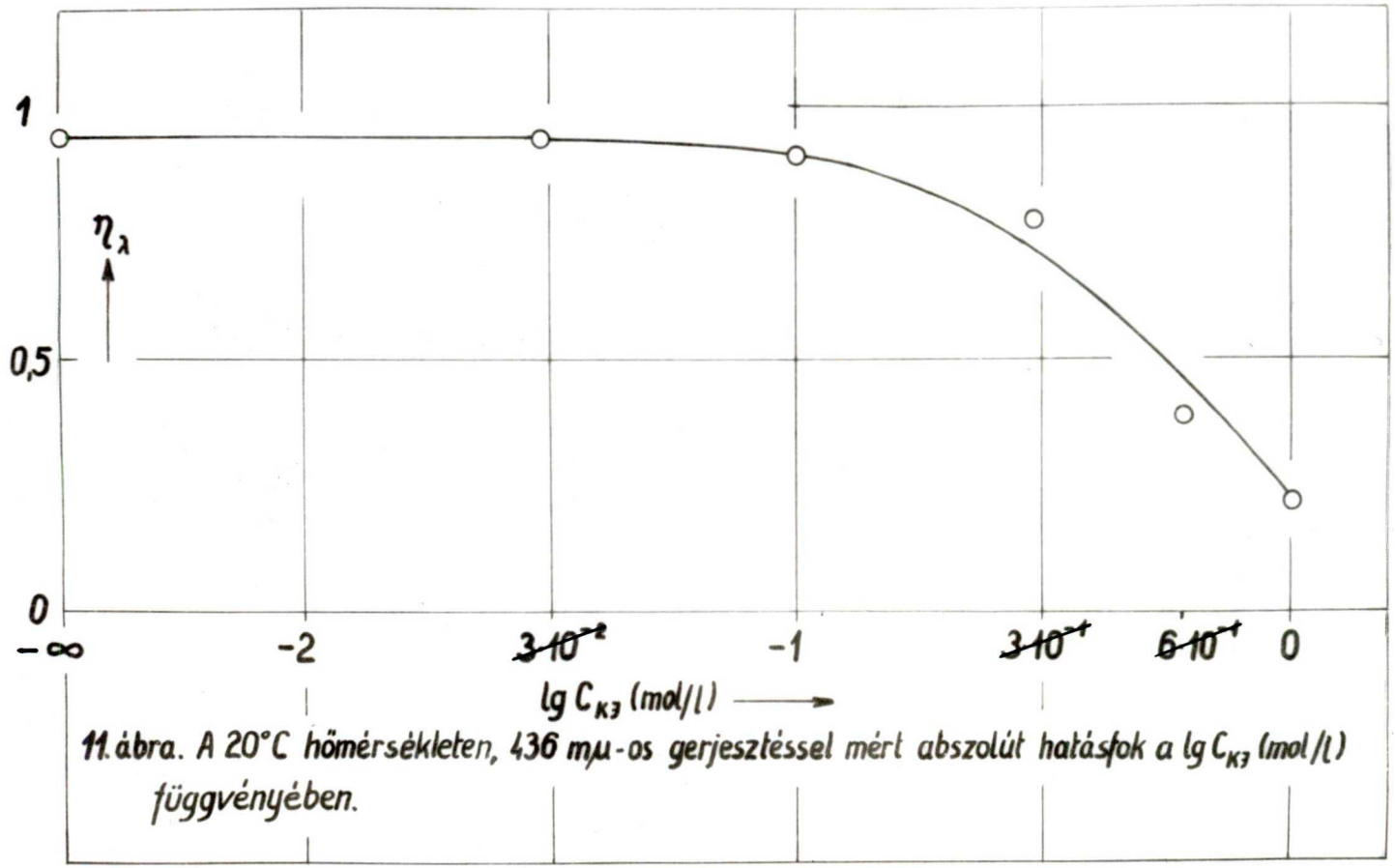
A számitás elvégzéséhez tehát az ismertetett módon megmértük az oldatok n törésmutatóját /az értékeket a 10. táblázatban (lásd 75/a oldal) adjuk/, a reabszorpcióra korrigált lumineszcencia-spektrumok I' területét, (amelyet polár-planiméterrel, illetve numerikus integrálással határoztunk meg) és a gerjesztő spektrum I területét. Számitásainknál r = 1-et vettünk, s értékét pedig /30/-ból 0,91-nek találtuk.

A fenti adatok alapján (65)-tel kapott $\eta_{\lambda o}$ abszolut hatásfok értékeket szekundérlumineszcenciára korrigáltuk, az

$$\eta_\lambda = \frac{\eta_{\lambda o}}{1 + \varkappa^{(1)} \eta_{\lambda o}} \qquad (66)$$

egyenlet felhasználásával. Az itt szereplő $\varkappa^{(1)}$ faktort a polarizációs fokok szekundérlumineszcenciára történő korrigálásánál idézett /37/ munka szerint számitottuk, illetve /38/-ból vettük át. $\varkappa^{(1)}$ értéke a jelen esetben 0,3590 volt.

A fenti korrekció elvégzése után kaptuk η_λ-ra a 11. ábrán (lásd 75/1 oldal) feltüntetett értékeket. Amint az ábráról látható, a KJ koncentráció növekedésével a η_λ hatásfok erőteljesen csökken az elméletnek megfelelően. Az általunk végzett mérések szerint 5.10^{-1} mol/l KJ koncentráció felel meg a felezési koncentrációnak, azaz annak a kioltó koncentrációnak, amelynél az oldat abszolut hatásfoka félértéket ér el.



11. ábra. A 20°C hőmérsékleten, 436 mμ-os gerjesztéssel mért abszolút hatásfok a lg C_{K3} (mol/l) függvényében.

10. táblázat

A vizsgált oldatok n törésmutatói

c_{KJ} (mol/l) \ T (fok)	293	303	313	323	333
0	1,4283	1,4262	1,4238	1,4220	1,4194
3.10^{-2}	1,4292	1,4274	1,4254	1,4238	1,4213
1.10^{-1}	1,4305	1,4287	1,4264	1,4241	1,4221
3.10^{-1}	1,4349	1,4330	1,4303	1,4282	1,4269
6.10^{-1}	1,4403	1,4385	1,4364	1,4341	1,4317
1	1,4480	1,4463	1,4444	1,4421	1,4403

7. Néhány általános megjegyzés a kisérleti eredményekhez

a./ A vizsgált oldatokban felhasznált fluoreszcein festék tisztitása megfelelő kémiai eljárással, többszöri átkristályositással, az intézet kémiai laboratóriumában történt. Hasonló gondot forditottunk a felhasznált glycerin tisztitására is, amelynél többszörös vakuum-desztillációt alkalmaztunk. Az oldatokat 1.10^{-2}mol/l-es törzsoldatból megfelelő higitással állitottuk elő, a KJ pedig kristályosan került bemérésre.

b./ Az elvégzett kisérletek során minden mennyiség mérését többször megismételtük, a kapott kisérleti adatok kb. 1 %-on belül megegyeztek. A táblázatokban és a grafikonokon a mérési eredmények középértékeit adtuk meg, illetve ábrázoltuk.

c./ A kisérleti eredményeket, - ahol arra mód volt - összehasonlitottuk az intézetben korábban kapott, ugyanilyen összetételü oldatoknál, hasonló körülmények között mért adatokkal is. Ilyen összehasonlitásra főként az abszorpciós és emissziós spektrumoknál, a polarizációs fokoknál, a viszkozitás és a törésmutatónál volt lehetőség. Példaként megemlitjük, hogy /26/-ban Gáti L. az 1.10^{-4}mol/l festék-, és 60 % glycerin-koncentrációju oldat abszorpciós maximumára $k_{\lambda max} = 18,99$-et mért, mig a mi eredményünk $k_{\lambda max} = 19,06$. Hasonlóan jó egyezés van a p polarizációs fokoknál is, amelyeknél Gáti L. az emlitett oldatra

$p \approx 16\text{-}17$ %-ot kapott 30°C-nál, mig a mi eredményünk $p \approx 17$ %.

8. Vizsgálataink eredményeiből levonható következtetések

Kisérleti eredményeinkből az alábbi következtetések vonhatók le.

a./ Viszkózus, KJ-dal kioltott lumineszkáló oldatok hatásfokának a kioltószer koncentrációjától való függése nem irható le kielégitően a Jablonski-féle (52) egyenlettel, ami azzal magyarázható, hogy Jablonski az elméletében a kölcsönhatásban lévő molekulák diffuzióját nem vette figyelembe.

Ezt a megállapitást alátámasztja az a tény, hogy az egyenletben szereplő v hatásgömb térfogata a hőmérséklet s ezzel együtt a viszkozitás változásával változik. Ha tehát a vizsgált oldatok hatásfokának koncentráció-függését a Jablonski-féle egyenlettel akarjuk nyomonkövetni, akkor azt módositani kell olyképpen, hogy a diffuzió hatása is figyelembe vétessék benne.

b./ A lumineszcencia-intenzitás, a relativ hatásfok és a polarizációs fok erős hőmérséklet-függése kétségtelenné teszik azt, hogy idegen kioltás esetén (pl. az alkalmazott KJ-nál), amikor a kölcsönhatásban lévő molekuláknak legalább egyike kicsiny (jód ion), a kölcsönös diffuzió hatása a kioltásra igen jelentős. Ezért csak olyan kioltási formulák esetén várhatunk a kisérleti adatokkal

való jó egyezést, amelyekben figyelembe van véve a kölcsönös diffuzió befolyása.

c./ Az idegen anyagokkal kioltott viszkózus oldatoknál látszólag érvényét veszti a Perrin-Ljovsin-féle összefüggés, oly értelemben, hogy ezeknél az oldatoknál az $1/p = f(T/\eta_v)$ függvény nem lineáris. Ez az eredmény Szvesnyikov elmélete alapján azt a feltevést igazolja, hogy dinamikus kioltóanyag jelenléte esetén a lumineszcencia csillapodása az exponenciálistól eltérő törvényt követ.

d./ Az a tény, hogy konstans T/η_v esetén $1/p$ lineáris függvénye az η/η_o relativ hatásfoknak, azt igazolja (lásd a (60) egyenletet), hogy KJ-dal történő kioltásnál a kioltás mechanizmusa dinamikus. Az a körülmény végül, hogy a KJ koncentrációjának növelése sem az abszorpciós, sem a lumineszcencia-spektrumok alakját nem változtatja meg - legfeljebb az abszorpciós maximumot tolja el a hosszu hullámok felé (viszkozitáshatás) - egyrészt azt igazolja, hogy a KJ nem abszorbeáló kioltó anyag, másrészt azt, hogy a KJ koncentrációjának növelésénél semmiféle kémiai kölcsönhatás nem lép fel az oldatban lévő molekulák között.

\+ + +

Ez a doktori értekezés a Szegedi Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézetében készült. Ezen a helyen mondok köszönetet Dr. Budó Ágoston professzor urnak, az intézet igazgatójának, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának a vizsgálatok során tamusitott állandó érdeklődéséért, valamint az értekezés kéziratának átnézésekor adott értékes tanácsaiért.

Köszönetem fejezem ki dr. Ketskeméty István docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának a mérések során adott rendszeres utmutatásaiért és az értekezés összeállitásakor nyujtott hathatós segitségéért.

Köszönet illeti dr. Gimesyné Lauritz Margit laboránst is a méréseknél való hasznos közreműködéséért, valamint a számitások gondos elvégzéséért.

I r o d a l o m

/1/ Vavilov, Sz.I.: Z. Phys. 22, 266 (1924).

/2/ Galanyin, M.D.: kandidátusi értekezés (FIAN 1956).

/3/ Vavilov, Sz.I.: Z. Phys. 53, 665 (1929).

/4/ Frank, I.M., Sz.I.Vavilov: Z. Phys. 69, 100 (1931).

/5/ Szvesnyikov, B.J.: Trudi GOI XII. b, 108 (1938).

/6/ Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen (Wandenhoeck és Ruprecht, Göttingen,1951).

/7/ Jabłonski, A.: Acta phys. Polon. XIII. 3, 175 (1954).

/8/ Leontovics, M.: Z. Phys. 50, 58 (1928).

/9/ Kudrjasov, P.I., B.J. Szvesnyikov: Dokl. Akad. Nauk SSSR 115, No.5, 894 (1957).

/10/ Ljovsin, V.L., Sz.I. Vavilov: Z. Phys. 48, 397 (1928).

/11/ Vavilov, Sz.I.: Z. Phys. 50, 52 (1928).

/12/ Vavilov, Sz.I.: Acta phys. Polon. 5, 417 (1936).

/13/ Perrin, F.: La fluorescence des solutions (These, Paris, 1927) 27. o.

/14/ Smoluhowski, M.: Acta Phys. Chem. USSR 3, 257 (1935).

/15/ Szvesnyikov, B.J.: Acta Phys. Chem. USSR 4, 453 (1936).

/16/ Kuznyecova, L.A., B.J. Szvesnyikov, V.I. Sirokov: Optika i Spektrosk. II. 5, 578 (1957).

/17/ Vavilov, Sz.I., M.D. Galanyin: Dokl. Akad. Nauk SSSR 67, 811 (1949).

/18/ Vavilov, Sz.I.: A fény mikrostrukturája (Akad. Kiadó, Budapest, 1955) 163. o.

/19/ Perrin, F.: C.R. hebd. Seances Acad. Sci. 178, 1978 (1924).

/20/ Baur, E.: Z. phys. Chem. B 16, 465 (1932).

/21/ Jabłonski, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. math. astron. phys. VI. 10, 663 (1958).

/22/ Jabłonski, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. math. astron. phys. III. 5, 513 (1957).

/23/ Smoluhowski, M.: Boltzmann-Festschrift 626 (1904).

/24/ Smoluhowski, M.: Bull. Intern. Acad. Polon. 1057 (1907).

/25/ Ljovsin, V.L.: Folyékony és szilárd oldatok fotolumineszcenciája (Akad. Kiadó, Budapest, 1958) 305. o.

/26/ Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys et Chem. Szeged 3, 16 (1957).

Gáti László: doktori értekezés (Szeged, 1958) 40. o.

/27/ Ketskeméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 18 (1958)

/28/ Dombi, J., J.Hevesi, R.Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged 5, 20 (1959).

/29/ Ketskeméty, I., J.Dombi, R.Horvai, J.Hevesi, L.Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 17 (1961).

/30/ Budó, Á., J.Dombi, L.Szöllősy: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).

/31/ Vavilov, Sz.I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, SER. fiz. 7, 3 (1943).

/32/ Feofilov, P.P., B.J. Szvesnyikov: Zh. eksper. teor. Fiz. 10, 1352 (1940); J. of Phys. USSR 3, 493 (1940).

/33/ Montroll, E.W.: J. chem. Phys. 14, 202 (1946).

/34/ Förster, Th.: Z. Naturforsch. 4a, 321 (1949).

/35/ Galanyin, M.D.: Zh. eksper. teor. Fiz. 28. 4, 485 (1955).

/36/ Budó, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat IX. 269 (1961).

/37/ Budó, Á., I.Ketskeméty, E.Salkovits, L.Gargya: Acta phys. Hungar. 8, 181 (1957).

/38/ Dombi, J., R.Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 9(1956).

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED