

Über die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz

Von A. BUDÓ und I. KETSKEMÉTY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged
(Z. Naturforschg. **12 a**, 673—674 [1957]; eingegangen am 4. Juli 1957)

Bei der Bestimmung des wahren Polarisationsgrades p des Fluoreszenzlichtes einer mit polarisiertem Licht erregten Lösung hat man bekanntlich zu beachten, daß die Polarisationsmessungen im allgemeinen infolge der durch das reabsorbierte Fluoreszenzlicht erzeugten Sekundärfluoreszenz kleinere Werte als p ergeben. WAWILOW hat eine empirische Methode empfohlen¹, aus dem gemessenen Polarisationsgrad p' auf den wahren zu schließen. Ferner hat GALANIN unter stark vereinfachten Voraussetzungen den Polarisationsgrad des sekundären Fluoreszenzlichtes berechnet². Zur weiteren Klärung dieser Fragen und der schon erhaltenen Ergebnisse³ haben wir theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt, über deren Resultate (insbesondere über die Schichtdickenabhängigkeit der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz) hier kurz berichtet werden soll.

Die als optisch inaktiv und bezüglich der Absorption als isotrop vorausgesetzte Lösung befindet sich in einer zylindrischen Küvette der Länge l , die in Richtung ihrer Achse durch ein paralleles, monochromatisches und linear polarisiertes Erregungslichtbündel der Wellenlänge λ bestrahlt wird. Von dem Fluoreszenzlicht gelange ein mit dem Erregungsbündel coaxiales Bündel zur Messung, dessen Strahlen mit der Küvettenachse höchstens einen kleinen Winkel ($< 3^\circ$) bilden und dessen Querschnitt entweder klein oder groß gegen den Querschnitt des Erregungsbündels ist (der größere Querschnitt sei πR^2). Für beide Fälle gilt zwischen p' und p dieselbe Beziehung, bei deren Herleitung außer der geometrischen Bedingung $m^2 \equiv (R/l)^2 \gg 1$ noch die folgenden Annahmen verwendet wurden: 1. Jedes Volumenelement der Lösung läßt sich hinsichtlich der Beschreibung seiner Strahlung durch drei inkohärente, aufeinander senkrecht stehende lineare Oszillatoren ersetzen⁴. 2. Als Sekundärfluoreszenz wird die von den primären Ersatzoszillatoren in ihrer Wellenzone erregte Fluoreszenz betrachtet. 3. Die Intensitäten und die Polarisationsgrade der in die Meßanordnung gelangenden tertiären, quaternären usw. Fluoreszenzstrahlungen nehmen wie die Glieder einer geometrischen Reihe ab. 4. Es sollen nur solche Wellenlängen λ' des Fluoreszenzlichtes zur Messung gelangen, für die der Absorptionskoeffizient $k(\lambda')$ der Lösung viel kleiner als derjenige für die Erregungswellenlänge λ ist. Diese bei den Polarisationsmessungen übliche Einschränkung $k(\lambda') \approx 0$ bedeutet eine große Vereinfachung und macht die Formeln davon unabhängig, ob die Beobachtung an der

Vorderfläche oder an der Rückfläche der Küvette erfolgt.

Unter den obigen Annahmen und einigen für $m^2 \gg 1$ zulässigen Vereinfachungen ergab sich zwischen p' und p die Beziehung

$$p' = p \frac{1 - P_1 \kappa - P_2 \mu}{1 - P_3 \kappa - P_4 \mu}, \quad (1)$$

dabei sind

$$P_1 = \frac{3}{4} \frac{4 - 5p + 3p^2}{3 - p}, \quad P_2 = \frac{3}{8} \frac{p(11 - 9p)}{3 - p},$$

$$P_3 = 2P_4 - \frac{3}{2} = \frac{3}{8} \frac{1 + p}{3 - p},$$

κ eine an anderer Stelle³ angegebene Funktion, die im Falle $p=0$ das Intensitätsverhältnis der sekundären und der primären Fluoreszenzstrahlung angeben würde,

$$\mu = \overline{\mu^*} = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') \mu^* d\lambda'' \quad (2)$$

mit

$$\mu^* = \frac{1}{3} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha}} \left[\frac{1 - e^{-(1,5\gamma + \alpha)}}{1,5\gamma + \alpha} + e^{-\alpha} \frac{1 - e^{-(1,5\gamma - \alpha)}}{1,5\gamma - \alpha} \right] \right\},$$

$f(\lambda'')$ bzw. $\eta(\lambda'')$ das normierte Quantenspektrum bzw. die absolute Quantenausbeute der Lösung, $\alpha = l k(\lambda)$, $\gamma = l k(\lambda'')$. Die im allgemeinen Fall recht komplizierte Formel (1) vereinfacht sich für hinreichend kleine α und γ (etwa für $\alpha < \frac{1}{2}$, $\gamma_{\max} < 1$) zu

$$p' = p \left\{ 1 - \frac{3}{16(3-p)} \left[(7 - 11p + 6p^2) \cdot \left(\overline{\gamma \text{ Ei}(-m\gamma)} - \overline{\gamma \text{ Ei}(-\gamma)} \right) + \frac{1}{4} (29 - 41p + 18p^2) \overline{\gamma} \right] \right\};$$

die Bedeutung des Querstriches ist durch (2) erklärt.

Zur Prüfung der Theorie wurden mit Hilfe einer schon früher beschriebenen photoelektrischen Polarisationsmeßeinrichtung⁵, bei der die eingangs angenommenen Versuchsbedingungen weitgehend eingehalten wurden, Messungen an alkalischen Lösungen von Fluorescein in Glycerin-Wasser-Mischungen durchgeführt. Die Punkte in Abb. 1 stellen die Polarisationsgrade p' dar, die bei den Fluoresceinkonzentrationen $c = 5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (Temperatur 30°C , Dichte 1,177 bzw. 1,223 g cm⁻³, Zähigkeit 0,1234 bzw. 0,1285 Poise) für 6 bzw. 7 verschiedene Schichtdicken l (zwischen 0,001 und 0,795 cm) gemessen wurden; die Erregungswellenlänge war 436 m μ .

Die auf Grund der Formel (1) vorgenommenen Berechnungen, bei denen die experimentell bestimmten

¹ S. I. WAWILOW, Dokl. Akad. Nauk UdSSR **16**, 263 [1937]; Gesammelte Werke (Verlag der Akademie, Moskau 1952), Bd. 2, S. 22.

² M. D. GALANIN, Trudy Fiz. Inst. im. Lebedewa **5**, 341 [1950].

³ A. BUDÓ u. I. KETSKEMÉTY, J. Chem. Phys. **25**, 595 [1956]; Acta Phys. Hung. **7**, 207 [1957].

⁴ Th. FÖRSTER, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 163.

⁵ I. KETSKEMÉTY u. L. SZALAY, Acta Phys. Hung. **5**, 305 [1955].



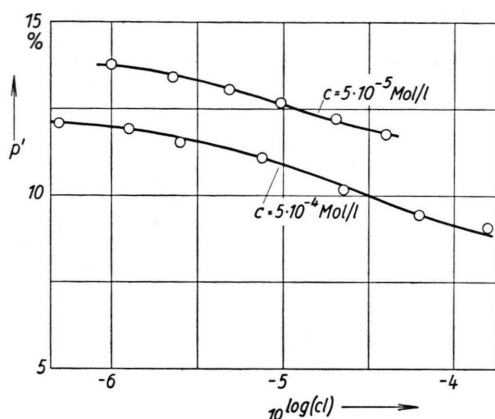


Abb. 1.

Absorptions- und Emissionsspektren sowie die im wesentlichen nach der schon früher angegebenen Methode⁶ erhaltenen Quantenausbeuten verwendet wurden, ergaben für die zwei Lösungen — praktisch unabhängig von der Schichtdicke — die wahren Polarisationsgrade $p = 14,19\%$ bzw. $12,40\%$. Die mit diesen Werten berechneten theoretischen Kurven der Abb. 1 stimmen, wie man sieht, recht gut mit den gemessenen Werten überein. Dies weist darauf hin, daß der wahre Polarisationsgrad auf Grund von (1) auch bei Verwendung größerer, also vom experimentellen Standpunkt aus günstigerer Schichtdicken genau bestimmt werden kann.

Eine ausführliche Darstellung wird in Acta Phys. Hung. veröffentlicht. Den Herren E. SALKOVITS und L. GARGYA sei für ihre wertvolle Hilfe bei den Messungen und Rechnungen herzlich gedankt.

⁶ A. BUDÓ, J. DOMBI u. L. SZÖLLÖSY, Acta Phys. Chem. Szeged 2, 18 [1956].

BESPRECHUNGEN

Grundlagen der modernen Quantenphysik. Teil I: Quantenmechanik. Von G. HEBER und G. WEBER. Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1956. VI, 146 S. mit 24 Abb.; Preis geb. DM 7.50.

Die Einführung von HEBER-WEBER in die moderne Quantenphysik ist in zwei Teile gegliedert. Im Teil I wird die Quantenmechanik behandelt. Die Verfasser gehen hier den didaktisch wohl besten, schon aus anderen Darstellungen bewährten Weg, mit dem Dualismus von Licht und Materie (dessen wichtigste experimentelle Grundlagen kurz beschrieben werden) zu beginnen und zunächst eine klassische Wellentheorie neben die klassische Teilchentheorie zu stellen. Die eigentliche Quantenmechanik wird dann im 3. Abschnitt aus einer Vereinigung von Teilchen- und Wellenbild, zunächst für die Partikelzahl 1, gewonnen. Auf die ältere BOHR-SOMMERFELDSche Quantentheorie wird hierbei kein Bezug genommen; diese wird nur kurz in einem einführenden Abschnitt gestreift.

Im Hauptteil des Buches wird dann die Operatordarstellung der Quantenmechanik eingeführt, die Matrizenrechnung erläutert und über die Vertauschungsregeln gewinnt schließlich die Quantenmechanik ihre allgemeine Formulierung, auch für Systeme mit mehreren Teilchen, alles aber vorläufig noch ohne Berücksichtigung des Spins. Dieser tritt erst im letzten Abschnitt des Buches auf, wo stufenweise erst die PAULISChe Spintheorie, dann die DIRAC-Gleichung und die DIRACSChe Löchertheorie vorgestellt werden.

Der ganze Aufbau ist überaus klar gehalten, die einzelnen Schritte — bei dem geringen Umfang des Buches können schwierigere Ableitungen natürlich nicht ausführlich gebracht werden — in ihrer Bedeutung verständlich gemacht, so daß das Buch für die Einführung der Studenten und auch anderer Interessenten in Sinn und Methoden der Quantenmechanik recht gut geeignet erscheint.

W. BRAUNBEK, Tübingen.

Grundlagen der modernen Quantenphysik. Teil II: Quantenfeldtheorie. Von G. HEBER und G. WEBER. Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1957. VI, 138 S. mit 20 Abb.; Preis geb. DM 7.50.

Auch die Bearbeitung der Quantenfeldtheorie im Teil II des Buches von HEBER-WEBER bietet durch ihren klaren Aufbau einen gut verständlichen Zugang zu dem neuesten und nicht gerade einfachen Zweig der Quantenphysik. Im Vordergrund der Darstellung steht die Quantenelektrodynamik, die ja am weitesten ausgebaut ist, doch wird auch die Quantenfeldtheorie der Mesonen kurz berührt.

Nach der Beschreibung der Quantisierung isolierter Wellenfelder wenden die Verfasser ihr Hauptaugenmerk auf die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Feld und Elektron-Positron-Feld. Die S-Matrix, die FEYNMAN-DYSONSchen Graphen, Wirkungsquerschnitte, spontane Emission und Paarerzeugung sind einige besonders wichtige Abschnitte dieses Teils. In den höheren Näherungen der Störungstheorie wird das Problem der Selbstenergie und die Vakuumpolarisation behandelt. Renormierung von Masse und Ladung und Regularisierungsverfahren zur Beseitigung der typischen Divergenzen sind weitere dargestellte Gegenstände. Auch die experimentellen Stützen der Quantenelektrodynamik (LAMB-Shift und anomales magnetisches Moment des Elektrons) werden erörtert.

Bedenken gegen die Zulässigkeit des Störungsverfahrens, die in letzter Zeit aufgetaucht sind, werden von den Verfassern nicht verschwiegen. Da aber zu vermuten ist, daß die Grundzüge der Theorie auch bei einer später vielleicht möglichen besseren Fundierung erhalten bleiben, ist doch die Störungstheorie, die eben die am weitesten durchgebildete Methode darstellt, als Schwerpunkt der Darstellung beibehalten worden.

Auf jeden Fall vermittelt das Buch auf knappem Raum einen guten Einblick in die modernen Entwicklungen und Verfahren auf diesem Gebiet.

W. BRAUNBEK, Tübingen.