

# ÜBER EINE NEUE PHOTOELEKTRISCHE MESSEINRICHTUNG ZUR UNTERSUCHUNG DER FLUORESZENZPOLARISATION

Von I. KETSKEMÉTY, L. GARGYA und E. SALKOVITS

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 6. September 1957)

Es wird eine neue, mit Anwendung zweier Sekundärelektronenvervielfacher konstruierte Meßeinrichtung beschrieben, mit deren Hilfe sich der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von Lösungen durch elektrische Kompensation — ohne die Verwendung von depolarisierenden Glasplatten — auch bei kleineren Schichtdicken mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt. Bezüglich des systematischen Fehlers wird eine Abschätzungsformel angegeben. Die mittels der neuen Meßeinrichtung für die von der Sekundärfluoreszenz herrührende Depolarisation gewonnenen Meßresultate zeigen mit der theoretischen Kurve eine recht gute Übereinstimmung.

## § 1. Einleitung

Die Polarisationsverhältnisse der Emission fluoreszierender Lösungen wurden früher, wie bekannt, unter Verwendung visueller Methoden untersucht. Auch nach der Entwicklung einer genaueren aber ziemlich komplizierten photoelektrischen Methode [1] wurden hauptsächlich das Polarisoskop von CORNU und das von SAVART angewandt; die meisten Angaben bezüglich der polarisierten Fluoreszenz erhielt man mit Hilfe der SAVARTSchen visuellen Meßeinrichtung [2]. Einen wesentlichen Fortschritt erzielten SPEKTOROW [3] und WILLE [4]. Sie haben unabhängig voneinander beinahe identische photoelektrische Meßmethoden zur Bestimmung des Polarisationsgrades entwickelt, die hinsichtlich der Meßgenauigkeit und der Empfindlichkeit für wesentlich besser als die früher verwendeten Methoden angesehen werden können. Eine gewisse Schwierigkeit kommt aber auch bei diesen Methoden vor. Man führt nämlich die Messung selbst auch in diesen Fällen — ebenso wie bei der SAVARTSchen Methode — mit Hilfe eines geeichten depolarisierenden Glasplattensatzes mit 1 bis 4 Glasplatten aus, je nach dem, ob kleinere oder größere Polarisationsgrade gemessen werden, und das Austauschen sowie die genaue Einstellung der Glasplattensätze machen die Aufnahme einer Depolarisationskurve ziemlich umständlich. (Außerdem kann man mit diesen Methoden ein Polarisationsdiagramm nur bei transversaler Beobachtung aufnehmen, was im Falle von fluoreszierenden dünnen Schichten sehr schwierig ist.) Vor nicht langer Zeit hat WEBER ein Meßverfahren mit zwei Sekundärelektronenvervielfachern angegeben [5], welches die Verwendung von Glasplattensätzen umgeht. Die Richtung der erregenden Strahlen und die der in die Sekundärelektronenvervielfacher gelangenden Fluoreszenzlichtstrahlen stehen aber bei der WEBERSchen Meßanordnung aufeinander senkrecht; die in

manchen Fällen erwünschte Parallelität der Erregungs- und Beobachtungsrichtungen kann bei Verwendung dieses Messverfahrens nicht verwirklicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur Messung des Polarisationsgrades beschrieben, die — ähnlich wie die WEBERSche — die Anwendung von depolarisierenden Glasplattensätzen überflüssig macht, die aber nicht nur eine transversale, sondern auch eine longitudinale Beobachtung und dadurch die verhältnismäßig einfache rechnerische Elimination der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz nach [6] ermöglicht.<sup>1</sup>

§ 2. Beschreibung der Apparatur

Das Schema unserer Meßanordnung ist in Fig. 1 ersichtlich. Q ist eine mit Wechselstrom gespeiste Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 500),  $L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  sind Linsen,  $D_1$  bis  $D_5$  sind Diaphragmen mit je einer Öffnung,  $D_6$  ist ein Diaphragma mit zwei Öffnungen,  $S_1$  und  $S_2$  sind gewöhnliche ebene Spiegel, mit  $Ph_1$  und  $Ph_2$  bezeichnen wir die beiden Sekundärelektronenvervielfacher 1P21, P ist ein Polaroidfilter, welches um die optische Achse a des Apparats drehbar und mittels der Kreisteilung Kr einstellbar ist,  $F_1$  ein Flüssigkeitslichtfilter,  $F_2$  ein Interferenzfilter,  $F_3$  ein „gekreuztes“ Breitbandfilter, W ist ein WOLLASTONSCHES Prisma; die zu untersuchende Lösung ist in der Küvette K enthalten. Q,  $L_1$ ,  $D_1$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  und  $L_2$  sind auf einen gemeinsamen Halter so montiert, daß die Öffnung von  $D_1$  durch  $L_2$  mittels monochromatischer Strahlen ( $\lambda = 436 m\mu$ ) auf die Grundfläche von K abgebildet wird. Die erregenden Strahlen haben — wegen  $D_2$  und  $D_3$  — einen Neigungswinkel zur optischen Achse a, der kleiner als 0,05 rad ist.

Durch geeignete Einstellung von  $D_4$  kann erreicht werden, daß die Beleuchtungsstärke auf der Grundkreisfläche  $R^2\pi$  der flachen zylindrischen Küvette K in jedem Punkte der Fläche dieselbe sei. Aus dem in K erzeugten Fluoreszenzlicht gelangt durch die Diaphragmen  $D_4$  und  $D_5$  ein a enthalten-

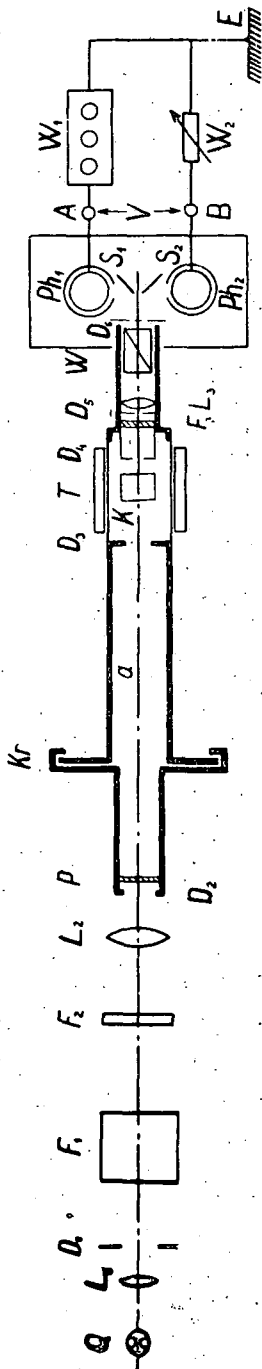


Fig. 1 Maßstabstreue (1:6,8) Abbildung des optischen Teiles der Polarisationsmeßeinrichtung

<sup>1</sup> Im Falle der hier zu besprechenden Meßanordnung sind Erregungs- und Beobachtungsrichtung parallel. Wie man aber leicht einsieht, läßt sich das Prinzip der Methode für einen beliebigen Winkel zwischen den beiden erwähnten Richtungen ausdehnen.

des Bündel von kleinem Öffnungswinkel ( $< 0,05$  rad) zur Beobachtung, indem die kreisförmige Öffnung von  $D_4$  durch  $L_3$  auf die Ebene von  $D_6$  — wegen  $W$  zweifach — so abgebildet wird, daß die eine Öffnung von  $D_6$  nur Strahlen mit horizontalem, die andere dagegen nur Strahlen mit vertikalem elektrischem Vektor durchläßt.  $S_1$  bzw.  $S_2$  reflektiert diese Strahlen in  $Ph_1$  bzw.  $Ph_2$ . Die durch die Photoströme erzeugte Potentialdifferenz  $V$  der Frequenz von 100 Hz zwischen den Klemmen A und B des Dekadenwiderstandes  $W_1$  und des Potentiometers  $W_2$  wird mittels eines Selektivverstärkers mit symmetrischem Eingang verstärkt. Zur Indikation dieses Signals dient ein Kathodenstrahloszillograph, dessen horizontaler Eingang durch die Netzwechselspannung gesteuert wird. Im Falle  $V \neq 0$  erscheint somit an dem Schirm des Oszillographen eine LISSAJOUSSCHE Kurve der Form  $\infty$ .

Zur Temperierung der zu untersuchenden Lösung dient die doppelwändige Röhre T, in der das Wasser eines HÖPPLERSCHEN Ultrathermostates zirkuliert.

### § 3. Meßverfahren, Genauigkeit und Empfindlichkeit

Bei der Bestimmung des Polarisationsgrades  $p$  der Fluoreszenz einer Lösung stellt man zuerst  $P$  so ein, daß der elektrische Vektor  $\mathcal{E}$  des erregenden Lichtes den Winkel  $45^\circ$  mit der vertikalen Richtung bilde (Stellung I), und dann läßt man  $V$  (und dadurch auch das Signal an dem Schirm des Oszillographen) durch Einstellung von  $W_2$  auf einen entsprechenden Wert  $w_2$  verschwinden, während  $W_1$  einen festen runden Wert  $w_{10}$  (z. B.  $10^4 \Omega$ ) besitzt. Hiedurch wird erreicht, daß gleiche Potentialdifferenzen der Frequenz 100 Hz zwischen A und E und zwischen B und E in dem Fall auftreten, wenn die horizontal und die vertikal polarisierte Komponente des auf  $W$  fallenden Lumineszenzlichtes gleiche Intensität haben. Wird nun  $\mathcal{E}$  durch Drehung von  $P$  in die vertikale Richtung (Stellung II) gebracht und das Signal durch Einstellung eines Widerstandes  $w_{11}$  an  $W_1$ , bei dem früher eingestellten festen Wert  $w_2$  von  $W_2$  verschwinden gelassen, so gilt (wegen der kontrollierten Proportionalität zwischen den Photoströmen und den Lichtintensitäten)

$$\frac{w_{11}}{w_{10}} = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = D, \quad (1)$$

wobei  $I_{\parallel}$  bzw.  $I_{\perp}$  die Intensitäten der einen zu  $\mathcal{E}$  parallelen bzw. darauf senkrechten elektrischen Vektor besitzenden Komponenten des zu beobachtenden (d. h. auf  $W$  fallenden) Bündels bedeuten und  $D$  der reziproke Wert des sogenannten Depolarisationsgrades ist. Wie man leicht einsieht, wird die Gültigkeit von (1) durch eine Intensitätsschwankung des erregenden Lichtes gar nicht beeinflusst. (Der runde Wert von  $w_{10}$  ermöglicht, daß man  $D$  aus  $W_1$  unmittelbar ablesen kann.)

Aus  $D$  erhält man  $p$  nach der Beziehung

$$p = \frac{D-1}{D+1}, \quad (2)$$

die für beliebige Werte von  $D$  ( $\geq 0$ ), also auch für negative  $p$  gültig ist. Wurde  $D$  mit einem Fehler  $\Delta D$  bestimmt, so gibt (2) den Wert von  $p$  mit einem relativen Fehler

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2\Delta D}{D^2 - 1} \quad (3)$$

an, d. h. größere Polarisationsgrade können auch bei dieser Apparatur — unter sonst gleichen Bedingungen — genauer als die kleineren bestimmt werden.

Was nun die systematischen Fehler betrifft, kann festgestellt werden, daß dieselben bei der photoelektrischen Bestimmung des Polarisationsgrades in erster Reihe nicht von der in einem gewissen Maße fehlerhaften Einstellung der optischen Elemente der Einrichtung, sondern von einer Lumineszenz des gekreuzten Filters und des Polaroids, oder einfach von der unvollkommenen Eliminierung des in die SEV gelangenden Erregungslichtes herrühren. Die Frage, ob die störende Wirkung des  $F_3$  durchdringenden Erregungslichtes und der Lumineszenz der optischen Elemente des Apparats bei einer gewissen kleinen Schichtdicke  $l$  der zu untersuchenden Lösung die Genauigkeit merklich beeinflusst, oder nicht, läßt sich experimentell folgendermaßen entscheiden. Nachdem der reziproke Depolarisationsgrad — den wir jetzt mit  $D'$  bezeichnen — nach der beschriebenen Methode gemessen wurde, stellt man  $W_1$  wieder auf den Wert  $w_{10}$  ein und mißt man mittels eines Röhrenvoltmeters das verstärkte Signal  $V_i$  ( $i=1, 2, \dots, 6$ ) an den Klemmen des Oszillographen nach Unterbrechung der Zuleitung zwischen  $Ph_2$  und B, bzw. zwischen  $Ph_1$  und A in den folgenden sechs Fällen:

1. K in dem Apparat, Unterbrechung zwischen  $Ph_1$  und A, Stellung I.
2. " " " " " " Stellung II.
3. K ausgenommen, Unterbrechung zwischen  $Ph_1$  und A, Stellung I.
4. " " " " " " Stellung II.
5. " " Unterbrechung zwischen  $Ph_2$  und B, Stellung I.
6. " " " " " " Stellung II.

Aus einfachen Überlegungen folgt, daß der wahre Wert  $D$  des reziproken Depolarisationsgrades mit  $D'$  und mit den in der oben beschriebenen Weise gewonnenen sechs Potentialdifferenzen  $V_i$  ( $i=1, 2, \dots, 6$ ) in der Relation

$$D = \frac{\left(1 + \frac{V_1}{V_2 - V_4}\right) D' - \frac{V_6}{V_2 - V_4}}{1 + \frac{V_3 - V_5}{V_1 - V_3}} \quad (4)$$

steht. Sind nun  $\frac{V_3}{V_1}, \frac{V_5}{V_1}, \frac{V_4}{V_2}$  und  $\frac{V_6}{V_2}$  alle kleiner als  $\delta \ll 1$  (bei unseren Messungen war im allgemeinen  $\delta < 0,001$ ), so gilt für  $D$  die Ungleichung

$$(1 - \delta) D' - \delta < D < (1 + 2\delta) D' \quad (5)$$

Auf Grund von (4) läßt sich  $D'$  prinzipiell in jedem beliebigen Falle korrigieren, die Größen  $V_i$  können aber meistens wegen der starken Schwankung der Strahlungsintensität der mit Wechselstrom gespeisten Höchstdrucklampen nur mit einem bedeutenden relativen Fehler (10–20%) bestimmt werden. Darum ist am zweckmäßigsten, eine solche Schichtdicke zu wählen, bei der  $D'$  laut (5) nur sehr wenig von  $D$  abweicht.

Zur Illustration der Empfindlichkeit des Apparats, die bei einer gegebenen oberen Grenze von  $\Delta p/p$  etwa durch die anwendbare kleinste Schichtdicke charakterisiert werden könnte, schien es am zweckmäßigsten, als Beispiel, die Meßresultate bezüglich der von der Sekundärfluoreszenz herrührenden Depolarisation bei einer Fluoresceinlösung darzustellen.

Fig. 2 zeigt die Werte von  $p_0/p$ , d. h. des Verhältnisses des gemessenen und des wahren Polarisationsgrades einer wäßrig-glycerinischen Fluoresceinlösung als Funktion des Logarithmus der angewendeten Schichtdicke. (Konzentration des Fluoresceins:  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l; Lösungsmittel: 56 Volumenprozent Glycerin mit Wasser; die Lösung enthielt 3% NaOH,  $t = 30^\circ \text{C}$ ). Der gekreuzte Filter ( $F_3$ ) wurde so gewählt, daß nur Fluoreszenzstrahlen von Wellenlängen größer als  $530 \text{ m}\mu$  beobachtet wurden; deshalb — wegen der geringen Reabsorption — konnten die Meßergebnisse mit der theoretisch nach Gl. (21) von [6] berechneten Depolarisationskurve verglichen werden. Wie die Abbildung zeigt, stimmen die Meßresultate mit den theoretischen

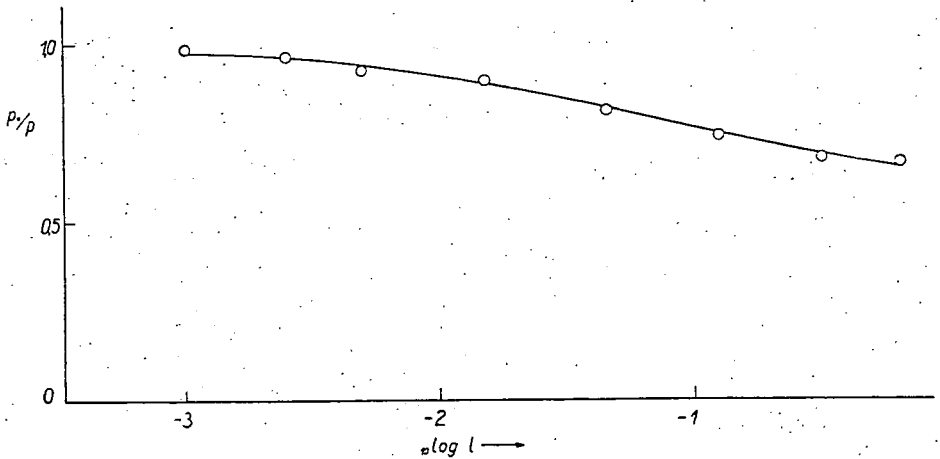


Fig. 2

Werten recht gut überein. Der durchschnittliche relative Fehler  $\frac{\Delta p}{p}$  betrug auch bei der kleinsten Schichtdicke  $l = 0,001 \text{ cm}$  nur  $< 1\%$ , was — mit Rücksicht darauf, daß die Lösung in diesem Falle nur weniger als 1% des erregenden Lichtes absorbierte — als eine befriedigende Empfindlichkeit anzusehen ist.

\* \* \*

Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor unseres Institutes, sprechen wir für seine wertvollen Ratschläge auch hier unseren besten Dank aus.

#### Literatur

- [1] Fröhlich, P.: Mat. és Term. tud. értesítő 47, 79 (1930).
- [2] Лёвшин, В. Л.: Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ (Москва, 1951) S. 61.
- [3] Спекторов, Л. А.: ДАН 65, 485 (1949).
- [4] Wille, H.: Optik 9, 84 (1952).
- [5] Weber, G.: J. Opt. Soc. Am. 46, 962 (1956).
- [6] Budó, A., I. Ketskeméty: Z. Naturforschg 12a, 673 (1957). — A. Budó, I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).