

BEMERKUNGEN ZUR FRAGE DER FLUORESZENZPOLARISATION

Von A. BUDÓ und I. KETSKEMÉTY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1958)

Es wird eine von WAWILOW veröffentlichte empirische Methode der Bestimmung des wahren (durch die Sekundärfluoreszenz nicht beeinflussten) Polarisationsgrades kritisch behandelt. Wegen einiger Schwächen dieser Methode wird die rechnerische Berücksichtigung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz empfohlen.

Der unmittelbar gemessene Polarisationsgrad p' der Fluoreszenz ist im allgemeinen kleiner als der wahre Polarisationsgrad p . Diese depolarisierende Wirkung der durch das primäre Fluoreszenzlicht erzeugten Sekundärfluoreszenz erklärt sich dadurch, daß p' mit der Intensität I_1 bzw. I_2 und dem Polarisationsgrad p_1 bzw. p_2 des zur Beobachtung gelangenden primären bzw. sekundären Fluoreszenzlichtes durch die Beziehung

$$p' = \frac{I_1 p_1 + I_2 p_2}{I_1 + I_2} \quad (1)$$

zusammenhängt und es ist stets $|p_2| \leq |p_1|$. (Der Einfluß der tertiären, quaternären, usw. Fluoreszenz wurde in (1) vernachlässigt.) Ist das Erregungslicht linear polarisiert und liegen Erregungs- und Beobachtungsrichtung parallel zueinander, so gilt $p_1 = p$, und daher nähert sich p' zu p , wenn man I_2/I_1 durch Verminderung der Schichtdicke der Lösung gegen Null konvergieren läßt. Unter Anwendung sehr dünner Schichtdicken kann aber der wahre Polarisationsgrad — infolge der geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes — nur mit einem erheblichen Fehler bestimmt werden, und deswegen wurde dieses Verfahren schon seit langer Zeit nicht verwendet.

Von WAWILOW wurde nämlich 1937 eine empirische Methode zur Bestimmung von p bei Kenntnis von p' empfohlen [1], und diese empirische Methode sollte nach seinen Überlegungen in jedem solchen Fall anwendbar sein, in dem die folgenden zwei Annahmen erfüllt sind. a) Die Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Lösungen hängen innerhalb je einer Versuchsreihe von der Konzentration oder einem anderen, innerhalb der Versuchsreihe veränderlichen Parameter nicht ab; b) die verwendete Schichtdicke ist groß genug, damit das Erregungslicht in der Lösung praktisch vollständig absorbiert wird.

Die erwähnte Methode wurde darauf gegründet, daß — nach WAWILOW — p' bei Gültigkeit der obigen Annahmen nur von dem in der (zur Erre-

gungsrichtung parallelen) Beobachtungsrichtung auftretenden Polarisationsgrad p_1 der primären Fluoreszenz abhängt, und zwar in umkehrbar eindeutiger Weise; p' sollte also von den obenerwähnten Parametern unabhängig sein¹:

$$p' = f(p_1). \quad (2)$$

Diese Funktion könnte experimentell — bei Kenntnis des wahren Polarisationsgrades p_0 einer einzigen geeignet gewählten Lösung — durch Veränderung des Polarisationsgrades P_0 des Erregungslichtes, unter Anwendung der Gleichung $p_1 = Pp$, in der Form

$$p'_0 = f(P_0 p_0) \quad (3)$$

bestimmt werden. Mit ihrer Hilfe wäre — nach WAWILOW — der wahre Polarisationsgrad p einer beliebigen Lösung der Versuchsreihe bei Kenntnis des unmittelbar gemessenen Polarisationsgrades p' der betreffenden Lösung einfach bestimmbar. Zu dieser Bestimmung wäre nichts anders nötig, als den zur Ordinate $p'_0 = p'$ der graphisch dargestellten Funktion (3) gehörenden Abszissenwert $P_0 p_0$ auszusuchen, und denselben als gleich dem Produkt aus dem Polarisationsgrad P des für die Erregung der betreffenden Lösung angewendeten Erregungslichtes und aus dem wahren Polarisationsgrad p der Lösung anzusehen:

$$P_0 p_0 = Pp; \quad (4)$$

hieraus ergäbe sich die Beziehung

$$p = p_0 \frac{P_0}{P}. \quad (5)$$

Die hier kurz geschilderte Methode scheint leider zur Berücksichtigung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz nicht geeignet zu sein. Die räumliche Verteilung der Strahlung der primär angeregten Zentren und somit auch die Anzahl der von dieser Strahlung sekundär angeregten Zentren hängt nämlich sowohl von P als auch von p ab, und deshalb kann p' als eine Funktion der einzigen Variablen $p_1 = Pp$ nicht angesehen werden. Die Tatsache, daß die Strahlung der primär angeregten Zentren durch p_1 allein nicht bestimmt wird, kann im Falle kleinerer Werte von p_1 besonders anschaulich illustriert werden. In Fig. 1 wurden die Amplituden der primären Oszillatoren für zwei Extremfälle dargestellt. Im Falle *a*) ist das (in Richtung der x -Achse sich fortpflanzende) Erregungslicht als linear polarisiert, und der wahre Polarisationsgrad p_a als sehr klein angenommen, welches letzteres mit sich bringt, daß die Amplituden der Emissionsoszillatoren einander beinahe gleich sind ($a_1 = a_2 \approx a_3$). Im Falle *b*) ist dagegen der Polarisationsgrad P_b des Erregungslichtes sehr klein, die Amplitude b_1 ist aber — wegen des relativ größeren Wertes des wahren Polarisationsgrades p_b — bedeutend kleiner als $b_2 \approx b_3$, d. h. gilt: $b_1 \ll b_2 \approx b_3$. Es ist offensichtlich, daß die räumliche Verteilung der Strahlung der primären Zentren und die Intensität der durch diese Strahlung angeregten Sekundärfluoreszenz in den beiden Fällen *a*) und *b*) nicht unbedingt dieselben sind, wenn auch $p_{1a} = p_a P_a = p_a$ infolge der geeignet gewählten Werte von p_a und P_b dem Wert von $p_{1b} = p_b P_b = 0,5 P_b$ gleich ist.

¹ In den WAWILOWschen Bezeichnungen stehen π bzw. p für p_1 bzw. p' .

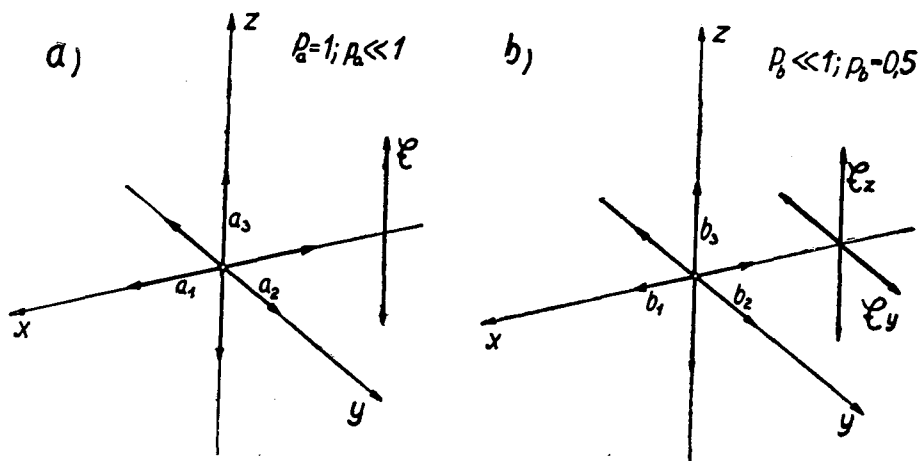


Fig. 1

Ein anderer Fehler des WAWILOWschen Verfahrens besteht darin, daß WAWILOW den Umstand außer acht ließ, daß die Intensität der sekundären Fluoreszenz — unter sonst gleichen Bedingungen — der zweiten Potenz der wahren Ausbeute η der Lösung proportional ist. Gl. (1) kann also unter Anwendung der Bezeichnungen $I_1 = I_1/\eta$ und $I_2 = I_2/\eta^2$ in der Form

$$p' = \frac{I_1 p_1 + I_2 \eta p_2}{I_1 + I_2 \eta} \quad (6)$$

geschrieben werden. Wie aus dieser Beziehung ersichtlich ist, nähert sich p' für $\eta \rightarrow 0$ wegen des beschränkten Wertes von I_2 zu p_1 , d. h. die von der Sekundärfluoreszenz herrührende Depolarisation kann im Falle einer starken Verminderung der Ausbeute praktisch vernachlässigt werden. WAWILOW hat dagegen seine empirische Methode bei der Untersuchung der Konzentrationsdepolarisation auch im Gebiete der Konzentrationslöschung angewandt. Er hat dementsprechend die bei der Korrektur benutzte Funktion $f(p_1)$ im Falle einer verdünnten (d. h. eine größere Ausbeute besitzenden) Lösung bestimmt, was zur Folge hatte, daß der gemessene Polarisationsgrad der Lösungen größerer Konzentration, welcher bei diesen Lösungen dem wahren Polarisationsgrad praktisch gleich ist, derselben Korrektur unterworfen wurde, wie die bei kleineren Konzentrationen gewonnenen Werte von p . Die Kurve des unmittelbar gemessenen und die des korrigierten Polarisationsgrades verlaufen deshalb in [2] in einem konstanten Abstand voneinander, statt sich zueinander zu nähern.

Die eingehende Untersuchung des Problems hat übrigens gezeigt [3], daß p' nicht nur von p und η , sondern im Falle der Veränderung der Wellenlänge λ des Erregungslichtes auch vom Absorptionskoeffizienten k_λ der Lösung stark abhängt, auch dann, wenn die Bedingungen a) und b) erfüllt sind. Die Ursache der Abhängigkeit von k_λ liegt darin, daß das erregende Licht bei kleinen Werten von k_λ tiefer in die Lösung eindringen kann, und das dort angeregte Fluoreszenzlicht vor seinem Austritt eine längere Strecke in

der Lösung durchdringen muß, weswegen diese Strahlen mit einer größeren Wahrscheinlichkeit sekundäre Zentren erregen; im Falle größerer Werte von k_λ dagegen entsteht praktisch eine Oberflächenfluoreszenz, was nur von einer Sekundärfluoreszenz geringerer Intensität begleitet wird. (Es scheint, daß die bisher veröffentlichten Polarisationspektren von dieser Wirkung merklich beeinflußt wurden.)

Wird die Lösung von einem linear polarisierten Erregungslicht angeregt, dann kann p' nach den oben Gesagten in der Form

$$p' = f(p, \eta, k_\lambda) \quad (7)$$

geschrieben werden. Ist dagegen das Erregungslicht nicht linear polarisiert, so kann es (s. Fig. 1 b) in die Summe zweier Teilen mit dem elektrischen Vektor \mathcal{E}_z bzw. \mathcal{E}_y und mit der Intensität i_1 bzw. i_2 zerlegt werden und dann kann man den entsprechenden Polarisationsgrad p'_P zur Analogie der Gl. (1), die sich auf den Polarisationsgrad des aus in verschiedenem Maße polarisierten Lichtstrahlen zusammengesetzten Lichtes bezieht, in der Form

$$p'_P = \frac{i_1 p' - i_2 p'}{i_1 + i_2} = p' \frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2} = p' P \quad (8)$$

ausgedrückt werden². Somit gilt im Gegensatz zu der Wawilowschen Gleichung (3) für den Polarisationsgrad p'_P , der unter Anwendung eines Erregungslichtes mit dem Polarisationsgrad P gemessen wird, die Beziehung

$$p'_P = P f(p, \eta, k). \quad (9)$$

Wie aus diesen Überlegungen erhellt, kann die zur Bestimmung des wahren Polarisationsgrades ausgearbeitete empirische Methode, die auch noch in den letzteren Zeiten angewendet wurde, aus prinzipiellen Gründen nicht als geeignet angesehen werden. Das relativ kompliziertere rechnerische Verfahren [3] dagegen, das sich bei mehreren Untersuchungen auch in seiner wesentlich einfacheren Form mit Erfolg anwenden läßt [4], bietet eine Möglichkeit, die Polarisationsmessungen exakter durchzuführen.

Literatur

- [1] Вавилов, С. И.: ДАН СССР. **16**, 263 (1937).
 [2] Вавилов, С. И., П. Т. Глухов. И. А. Хвостиков: ДАН СССР **16**, 267 (1937).
 [3] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. **8**, 181 (1957).
 [4] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged (Im Erscheinen).

² Der Polarisationsgrad des von \mathcal{E}_y erregten Fluoreszenzlichtes ist hier als negativ zu betrachten.