

## Polarisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Farbstofflösungen. IV<sup>1)</sup>.

(Versuch einer Theorie der Erscheinung.)

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1925.)

Der Einfachheit halber ist vorausgesetzt, daß der Strahler einen Dipol vorstellt. Die Formel (I), § 2, gibt den Grad der Polarisation als Funktion des Drehungswinkels der Achse des Dipols während der Lebensdauer des angeregten Zustandes (Verweilzeit) an. Mit Hilfe der Theorie der Brownschen Bewegung und der Formel (I) sind die Drehungswinkel der Moleküle des Farbstoffes, welche den experimentell beobachteten Polarisationsgraden entsprechen, berechnet. Ihre Kenntnis erlaubt die Ordnung der Größe  $\tau/a^3$  zu berechnen (Tabelle 3), wo  $\tau$  die Lebensdauer des angeregten Zustandes,  $a$  den Halbmesser der Farbstoffmoleküle bedeutet. Die Formel (II), § 3, gibt den Polarisationsgrad als Funktion des Neigungswinkels der Achse des Dipols mit seiner Rotationsachse. Mit Hilfe dieser Formel ist ein Versuch gemacht, die Erscheinung der polarisierten Phosphoreszenz zu erklären. Die allgemeine Formel (III), § 4, berücksichtigt den Einfluß auf die Polarisation sowohl der Rotation des Dipols um die Achse, wie auch der Drehung der Achse selbst während der Zeit  $\tau$ . Es sind qualitative Vorstellungen entwickelt, welche den Verlauf der Kurven, die den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Zähigkeit, der Temperatur und der Konzentration angeben, zu deuten erlauben (§§ 5 und 6).

§ 1. Einleitung. Die Hauptannahmen. Der Erscheinung der polarisierten Fluoreszenz der Farbstofflösungen wurde in den letzten Jahren eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten gewidmet. Wir führen hier nur die Hauptresultate dieser Untersuchungen an.

1. Bei Erregung der Fluoreszenz mit polarisiertem Lichte erscheint das Fluoreszenzlicht in derselben Ebene teilweise polarisiert<sup>2)</sup>. 2. Der Polarisationsgrad wächst mit der Zunahme der Zähigkeit des Lösungsmittels; in Glycerinlösungen erreicht er bei allen Farbstoffen ungefähr 35 Proz., in Wasser und Alkohollösungen dagegen ist die Polarisation bei der Mehrzahl von Farbstoffen nicht zu beobachten<sup>3)</sup>. 3. Bei Zunahme der Zähigkeit des Lösungsmittels strebt der Polarisationsgrad einem gewissen Grenzwerte zu. Die absolute Größe des letzteren hängt von den Versuchsbedingungen ab<sup>4)</sup>. 4. Die Temperaturerhöhung depolarisiert das Fluoreszenzlicht<sup>4)</sup>. 5. Eine beträchtliche Zunahme der Konzentration

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Sitzung d. Mosk. Phys. Inst. 21. Febr. 1925.

<sup>2)</sup> F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920.

<sup>3)</sup> S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.

<sup>4)</sup> Dieselben, l. c. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.

(beinahe von  $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> an) depolarisiert die Fluoreszenz der Glycerinlösungen<sup>1)</sup>. 6. In festen Schichten bei geeigneten Anregungsbedingungen erscheint das Phosphoreszenzlicht auch polarisiert<sup>2)</sup>.

Eine theoretische Deutung der Erscheinung fehlt fast gänzlich. R. W. Wood<sup>3)</sup> bemerkte, daß, wenn man sich die Strahler als unbewegliche Dipole vorstellt, man bei ihrer Anregung durch polarisiertes Licht 50 Proz. der Polarisation erhalten muß; für den Fall schnellrotierender Dipole, deren Achsen senkrecht zu den Rotationsachsen sind, wurde von S. J. Wawilow und Verfasser  $\sim 14,3$  Proz. ( $\frac{1}{7}$ ) der Polarisation berechnet<sup>4)</sup>.

Die Vorstellung der Moleküle als einfacher Dipole genügt in erster Annäherung für die Lösung einiger allgemeiner quantitativer Aufgaben. z. B. der Dispersion und der Absorption in Farbstofflösungen<sup>5)</sup>. Zur Vereinfachung ist diese Vorstellung auch in der vorliegenden Arbeit angenommen. Weiter sind folgende Annahmen über die Absorption und Emission gemacht. 1. Wenn das anregende Licht auf eine Gesamtheit von Dipolen, welche gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt sind, fällt, wird die Anzahl der angeregten Dipole, die eine gegebene Richtung haben, dem  $\cos^2 \alpha$  proportional, wo  $\alpha$  der Winkel zwischen der Achse des Dipols und dem anregenden elektrischen Vektor ist. 2. Zwischen dem Moment der Absorption und der Emission liegt ein gewisses Zeitintervall  $\tau$ <sup>6)</sup>.

Die großen relativen Dimensionen der Farbstoffmoleküle erlauben, sie in erster Annäherung in der Lösung als Brownsche Teilchen zu betrachten und dementsprechend einige Gesetze der Brownschen Bewegungen anzuwenden.

§ 2. Die Absorption und Emission erfolgen praktisch momentan, die Verweilzeit ist endlich.

A. Ableitung der Formel, die den Polarisationsgrad als Funktion des Drehungswinkels des Dipols angibt. Unter dem

<sup>1)</sup> E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924. F. Weigert und G. Käppler, ebenda **25**, 99, 1924. W. L. Lewschin, l. c.

<sup>2)</sup> A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **17**, 287, 1923.

<sup>3)</sup> R. W. Wood, Physical Optics 1911, S. 588.

<sup>4)</sup> S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

<sup>5)</sup> T. P. Krawetz, Die Absorption des Lichtes in Lösungen von gefärbten Stoffen. Dissertation. Moskau 1912. (Russisch.)

<sup>6)</sup> Die einzelnen angeregten Moleküle eines Farbstoffs können bei gleichen Bedingungen verschiedene Verweilzeit haben; die entsprechende Verteilungsfunktion ist aber unbekannt, deswegen nehmen wir (in §§ 2 bis 5) eine mittlere Größe  $\tau$  an.

Polarisationsgrade bei der Beobachtung in der Richtung der  $Y$ -Achse werden wir die Größe

$$P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x} \quad (1)$$

verstehen. Hier ist  $A_z = n \cdot \overline{H_z'^2}$ ,  $A_x = n \cdot \overline{H_x'^2}$ ,  $n$  die Anzahl der Strahler,  $\overline{H_z'^2}$  und  $\overline{H_x'^2}$  die Mittelwerte der Quadrate der Komponenten nach den Achsen  $Z$  und  $X$  der Amplitude  $H'$  des elektrischen Vektors der Emission der Strahler.

Bei den gemachten Annahmen erfolgt der Vorgang folgendermaßen: die ruhenden Dipole, welche gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt

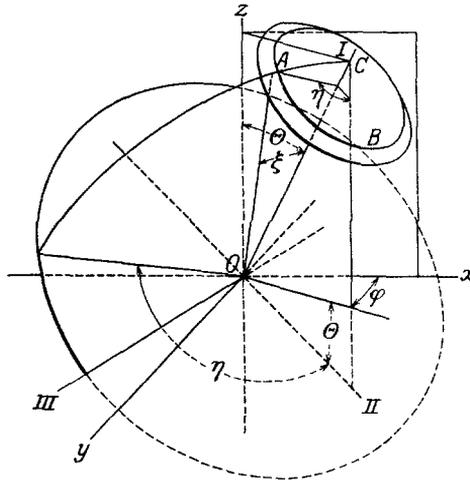


Fig. 1.

sind, absorbieren Licht: alsdann, während des stationären Zustandes, drehen sich die angeregten Dipole nach allen möglichen Richtungen um einen Winkel, welcher der Größe nach bei verschiedenen Dipolen in gewissen Grenzen um einen Mittelwert variieren kann. Endlich erfolgt die momentane Lichtemission.

Wir lösen zunächst die Aufgabe für den Fall, daß der Drehungswinkel der Dipole derselbe ist ( $\xi$ ). Die Richtungen der Drehung sind alle gleichwahrscheinlich. Denken wir uns den erregenden elektrischen Vektor  $H$  mit der Richtung der  $Z$ -Achse (Fig. 1) zusammenfallend, und betrachten eine Gruppe von Dipolen, welche zur Zeit der Emission die Richtung  $OI$  haben. Der Winkel  $ZOI$  sei mit  $\theta$  bezeichnet. Die Dichte der Enden der strahlenden Dipole auf dem Element der Kugel im Punkte I

wird gleich der mittleren Dichte der Enden der angeregten Dipole während der Anregung auf der Kugelzone  $ABC$  sein, denn von allen Elementen dieser Zone liegt der Punkt  $I$  symmetrisch in der Entfernung, die durch den Winkel  $\xi$  gegeben ist.

Wir berechnen die mittlere Dichte der Enden der angeregten Dipole auf der Kugelzone  $ABC$ . Denken wir uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem  $IIIII$ . Die Achse  $II$  liegt in der Ebene  $ZI$ , die Achse  $III$ , welche senkrecht zu  $I$ ,  $II$  und  $Z$  ist, wird in der  $XY$ -Ebene liegen.

Die Komponenten des Vektors  $H$  nach den Achsen  $I$ ,  $II$ ,  $III$  sind:

$$H_I = H \cos \theta; \quad H_{II} = -H \sin \theta; \quad H_{III} = 0.$$

Die Energie, welche von den Dipolen der Zone  $ABC$  absorbiert ist, und die Anzahl der Dipole dieser Gruppe, welche in den angeregten Zustand übergeht, kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\int_0^{2\pi} H^2 (\cos \xi \cos \theta - \sin \xi \sin \theta \cos \eta)^2 \sin \xi \, d\xi \, d\eta \\ = 2\pi H^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \sin \xi \, d\xi.$$

Dementsprechend wird die mittlere Dichte der auf der Kugelzone  $ABC$  angeregten Dipole:

$$H^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \quad (2)$$

sein.

Es sei  $H'$  die Amplitude des elektrischen Vektors der Emission des Strahlers. Dann werden ihre Komponenten für die Dipole, die die Richtung  $OI$  haben, nach den Achsen  $Z$  und  $X$

$$H'_z = H' \cos \theta; \quad H'_x = H' \sin \theta \cos \varphi.$$

Wir erhalten dann:

$$A_z = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} H'^2 \cos^2 \theta \cdot H^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \\ = \frac{2\pi}{3} H^2 H'^2 (\cos^2 \xi + \frac{1}{3} \sin^2 \xi); \quad (3)$$

$$A_x = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} H'^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \cdot H^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \\ = \frac{2\pi}{3} H^2 H'^2 (\frac{1}{3} \cos^2 \xi + \frac{2}{3} \sin^2 \xi). \quad (4)$$

Endlich ist der gesuchte Polarisationsgrad bei der Beobachtung in der Richtung der  $Y$ -Achse:

$$P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x} = \frac{2 - 3 \sin^2 \xi}{4 - \sin^2 \xi}. \quad (1)$$

Betrachten wir einige Spezialfälle der Formel (I).

1. Die Dipole sind unbeweglich.  $\angle \xi = 0$ ;  $P = 50$  Proz.
2. Der Dipol macht während der Verweilzeit  $\tau$  mindestens eine volle Umdrehung um eine Achse, die senkrecht zu der Achse des Dipols steht. Die Rotationsachse ist selbst unbeweglich.

Wir müssen für die Größen  $A_z$  und  $A_x$  die Mittelwerte nehmen und führen die Integration nach  $\xi$  über den Kreisumfang aus:

$$\overline{A_z} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{2\pi} (\cos^2 \xi + \frac{1}{3} \sin^2 \xi) d\xi = \frac{4}{15} \pi H^2 H'^2;$$

$$\overline{A_x} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{2\pi} (\frac{1}{3} \cos^2 \xi + \frac{2}{3} \sin^2 \xi) d\xi = \frac{3}{15} \pi H^2 H'^2;$$

$$P = \frac{1}{7} \cong 14,3 \text{ Proz.}$$

Es führt also die Formel (I) in den Fällen 1 und 2 zu Resultaten, welche mit den früher erhaltenen <sup>1)</sup> identisch sind (siehe § 1).

3. Während eines sehr langen Zeitintervalls haben sich die angeregten Dipole gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt.

Für  $A_z$  und  $A_x$  muß man die Mittelwerte nehmen, die man durch Integration nach dem Winkel  $\xi$  erhält, indem die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Werte des  $\xi$  proportional den Flächen der entsprechenden Zonen gesetzt wird.

$$\overline{A_z} = \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{\pi/2} (\cos^2 \xi + \frac{1}{3} \sin^2 \xi) \sin \xi d\xi = \frac{2\pi}{9} H^2 H'^2;$$

$$\overline{A_x} = \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{\pi/2} (\frac{1}{3} \cos^2 \xi + \frac{2}{3} \sin^2 \xi) \sin \xi d\xi = \frac{2\pi}{9} H^2 H'^2;$$

$$P = 0 \text{ Proz.}$$

In der Tabelle 1 sind die Zahlenwerte der Funktion (I) für einige Größen des Winkels  $\xi$  angeführt. Graphisch ist der Gang der Funktion in der Fig. 2 angegeben.

Tabelle 1.

$\xi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	54° 44'	60°	70°	80°	90°
P in Proz.	50,0	48,2	42,5	33,3	21,2	7,05	0,0	-7,7	-20,8	-30,0	-33,3

<sup>1)</sup> R. W. Wood, l. c. S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

Bei dem Winkel  $\xi = 54^\circ 44'$  wird die Polarisation negativ. Dies bedeutet, daß wenn alle Dipole sich um einen Winkel, der größer als  $54^\circ 44'$ , aber kleiner als  $125^\circ 16'$  ist, gedreht hätten, so würde das Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert in einer Ebene erscheinen, die senkrecht zur Polarisationsebene des erregenden Lichtes steht. In Wirklichkeit jedoch gibt es immer bei Anwesenheit der Winkel des erwähnten Intervalls ( $54^\circ 44' < \xi < 125^\circ 16'$ ) noch andere Winkel. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Umdrehungswinkel führt zu dem Schluß, daß die untere Grenze des Polarisationsgrades dennoch 0 Proz. sein wird (s. oben Fall 3 und weiter unten Abt. B).

B. Die Bestimmung der Mittelwerte der Umdrehungswinkel, welche den beobachteten Polarisationsgraden ent-

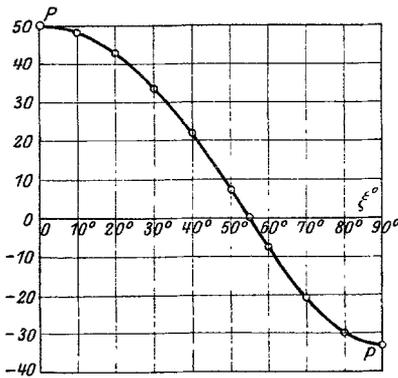


Fig. 2.

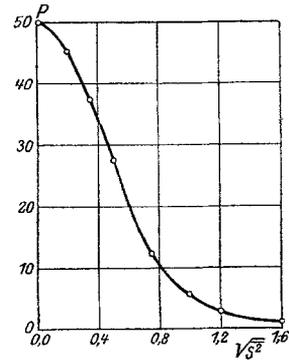


Fig. 3.

sprechen. Wir gehen nun dazu über, den Fall, wie er in Wirklichkeit vorkommt, zu betrachten, nämlich daß der Drehungswinkel der verschiedenen Dipole ein verschiedener ist, und die Verweilzeit des angeregten Zustandes nur die Größe des Mittelquadrats der Drehungswinkel der Dipole bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit irgend eines bestimmten Drehungswinkels  $\xi$  ist durch die Formel gegeben:

$$W = \sqrt{\frac{1}{2\pi\bar{s}^2}} \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2\bar{s}^2}} d\xi, \quad (5)$$

wo  $\bar{s}^2$  das Mittelquadrat der Drehungswinkel bedeutet.

Bei gegebenem  $\bar{s}^2$  können wir nach der Formel (5) die Verteilung der Dipole nach den verschiedenen Drehungswinkeln erhalten. Wenn wir nachher die Größen  $A_z$  und  $A_x$  [Formeln (3) und (4)] mit den ent-

sprechenden Wahrscheinlichkeiten multiplizieren (wobei das Gewicht der Wahrscheinlichkeit (5) für verschiedene Werte des  $\xi$  proportional den Flächen der entsprechenden Kugelzonen angenommen wird) und die Mittelwerte  $\overline{A_z}$  und  $\overline{A_x}$  mittels der Integration nach dem Winkel  $\xi$  erhalten, können wir den Polarisationsgrad, welcher dem gegebenen Mittelwinkel  $\sqrt{s^2}$  entspricht, berechnen. Diese Aufgabe wurde mittels graphischer Integration gelöst, und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

 Tabelle 2<sup>1)</sup>.

$\sqrt{s^2}$	0,0	0,2	0,35	0,5	0,75	1,0	1,2	1,6
$P$ in Proz. . . . .	50,0	45,2	37,3	27,3	12,2	5,6	2,2	0,9

Nach den Angaben der Tabelle 2 wurde die Kurve der Fig. 3 gezeichnet, welche den Polarisationsgrad als Funktion des Mitteldrehungswinkels angibt. Diese Kurve erlaubt die Drehungswinkel des Dipols für beliebige Polarisationsgrade zu erhalten. Die entsprechenden Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

C. Die Bestimmung der Größe  $\tau/a^3$  und der Verweilzeit  $\tau$ . Wenn man die Größe des Drehungswinkels der Moleküle während der Verweilzeit kennt, kann man eine Vorstellung über die Zeitdauer des angeregten Zustandes bekommen. Zur Lösung der Aufgabe muß man sich jedoch eine einigermaßen bestimmte Vorstellung über die Bewegungen der Farbstoffmoleküle bilden. Auf dem Umstand fußend, daß die Farbstoffteilchen ein beträchtlich höheres Molekulargewicht als die Teilchen des Lösungsmittels haben, schließen wir, daß in unserem Falle die Gesetze der Brownschen Bewegung angewendet werden können.

Die bekannte Formel der Brownschen Rotationsbewegung gibt folgende Relation zwischen dem Winkel und der Zeitdauer der Drehung:

$$\overline{Z^2} = \frac{RT\tau}{N4\pi a^3 \eta} \quad (6)$$

Es bedeutet hier  $\overline{Z^2}$  das Mittelquadrat des Drehungswinkels,  $\frac{R}{N} = 1,37 \cdot 10^{-16}$  erg/grad,  $T$  die absolute Temperatur.  $\tau$  in unserem Falle die

<sup>1)</sup>  $\sqrt{s^2}$  ist in Radionen angegeben. Die Werte von  $P$  für die Winkel 1,2 und 1,6 können mit einem gewissen kleinen Fehler behaftet sein, weil die graphische Integration in diesem Bereiche nicht genügend genaue Resultate liefert.

Tabelle 3.

Nr.	Farbstoff	Lösungsmittel	Zähigkeit	P in Proz. 1)	$\sqrt{s^2}$	$\sqrt{d^2}$	$\tau$ (d <sup>2</sup> )	$a^2$ )?	$\tau$ ?
1	Rhodamin B extra . . .	Wasser	0,011	2,5	1,2	0,694	1,7 · 10 <sup>12</sup>	6,85 · 10 <sup>-8</sup>	5,4 · 10 <sup>-10</sup> sec
2	Rhodamin B extra bei Anregung mit grünem Lichte . . .	Glycerin $\mp$ 3 Proz. H <sub>2</sub> O	~ 6,000	36,4	0,365	0,211	8,4 · 10 <sup>13</sup>	6,85 · 10 <sup>-8</sup>	2,7 · 10 <sup>-8</sup> "
3	Rhodamin B extra bei Anregung mit blauem Lichte . . .	Glycerin $\mp$ 3 Proz. H <sub>2</sub> O	~ 6,000	29,8	0,460	0,266	1,3 · 10 <sup>14</sup>	6,85 · 10 <sup>-8</sup>	4,3 · 10 <sup>-8</sup> "
4	Erythrosin Kahlb. . .	Wasser	0,011	7	0,915	0,528	9,6 · 10 <sup>11</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	1,4 · 10 <sup>-10</sup> "
5	" B. A. u. S. F.	"	0,011	32	0,430	0,249	2,2 · 10 <sup>11</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	3,2 · 10 <sup>-11</sup> "
6	"	Methylalkohol	0,006	6,5	0,945	0,546	5,4 · 10 <sup>11</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	0,8 · 10 <sup>-10</sup> "
7	"	Äthylalkohol	0,012	10,4	0,795	0,460	8,2 · 10 <sup>11</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	1,2 · 10 <sup>-10</sup> "
8	"	Propylalkohol	0,024	14,4	0,710	0,410	1,3 · 10 <sup>12</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	1,9 · 10 <sup>-10</sup> "
9	"	Isobutylalkohol	0,042	17,6	0,650	0,376	1,9 · 10 <sup>12</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	2,8 · 10 <sup>-10</sup> "
10	"	Glycerin $\mp$ 3 Proz. H <sub>2</sub> O	~ 6,000	35,0	0,390	0,225	9,5 · 10 <sup>13</sup>	5,28 · 10 <sup>-8</sup>	1,4 · 10 <sup>-8</sup> "
11	Fluorescein . . . . .	Wasser + NH <sub>4</sub> OH	0,011	< 0,5	> 1,730	> 1,000	> 3,5 · 10 <sup>12</sup>	3,72 · 10 <sup>-8</sup>	> 1,8 · 10 <sup>-10</sup> "
12	" . . . . .	Glycerin $\mp$ 3 Proz. H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> OH	~ 6,000	30,0	0,46	0,266	1,3 · 10 <sup>14</sup>	3,72 · 10 <sup>-8</sup>	6,7 · 10 <sup>-9</sup> "

1) Der Polarisationsgrad für Nr. 1, 5, 10, 11 und 12 ist aus der Arbeit von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.; für Nr. 2, 3, 6, 7, 8 und 9 aus der Arbeit von W. L. Lewschin, l. c., entnommen. Für Nr. 4 ist der Wert von E. Gaviola und P. Pringsheim, l. c., angeführt.

2) Die Halbmesser der Moleküle von Rhodamin B extra und Erythrosin sind nach den Angaben von Herzog und Polotzky (ZS. f. phys. Chem. **87**, 449, 1914) über die Diffusion der Farbstoffe in Wasserlösungen aus der Formel  $D = \frac{R \cdot T}{N^2 6 \pi \eta a}$  (\*) ( $a$  Halbmesser der Moleküle,  $\eta$  die Zähigkeit des Wassers,  $D$  der Diffusionskoeffizient) berechnet. Der Halbmesser von Fluorescein ist nach der Formel (\*) und  $D = \frac{6 \cdot 3}{\sqrt{M}}$ , wo  $M$  das Molekulargewicht bedeutet, berechnet. Die Größen der Halbmesser der Farbstoffmoleküle, die für Wasserlösungen ausgerechnet sind, sind auf nichtwässrige Lösungen übertragen.

Verweilzeit,  $a$  den Halbmesser der Moleküle,  $\eta$  die innere Reibung der Flüssigkeit.

Die Formel (6) bezieht sich auf die Rotation um nur eine Achse, weshalb  $\overline{\tau^2} = \frac{1}{3} s^2$  ist.

Mehr oder weniger zuverlässig kann aus der Formel (6) nur die Größe  $\tau/a^3$  berechnet werden; was die Größe  $\tau$  selbst anbelangt, so müssen wir uns wegen der Unkenntnis der Größe  $a$  mit einer groben Schätzung der Ordnung von  $\tau$  begnügen. Tabelle 3 gibt eine Zusammenfassung der Werte  $\tau/a^3$  und  $\tau$ , die nach Formel (6) ausgerechnet sind.

Wie es schon oben bemerkt wurde, können die erhaltenen Werte von  $\tau$  nur näherungsweise die Ordnung dieser Größe angeben. Es sind hier die folgenden Fehlerquellen zu berücksichtigen:

1. Die völlige Unsicherheit in der Bestimmung des Halbmessers  $a$ , welcher in die Formel (6) in der dritten Potenz eingeht.
2. Das Idealisieren der Grundlagen der Theorie (Dipolmodell).
3. Die Annahme der Richtigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Bewegung der Teilchen von molekularen Dimensionen.
4. Die Anwendung der Formel (6) für die Drehungswinkel beträchtlicher Größe von 12 bis 50°.

Abgesehen von allen diesen Fehlerquellen spricht doch die erhaltene Größenordnung der Zahlenwerte von  $\tau$  für die prinzipielle Richtigkeit der oben angeführten Vorstellung.

Die Betrachtung der Tabelle 3 erlaubt folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Weiter (§ 6) wird gezeigt, daß die größere Fähigkeit der Moleküle die absorbierte Energie in Wärme zu verwandeln, ein die Lebensdauer verkürzender Faktor ist. In der Tat haben in der Tabelle 3 fast in allen Fällen die hell fluoreszierenden Farbstoffe *ceteris paribus* eine längere Verweilzeit als die schwach fluoreszierenden Farbstoffe. So ist für Rhodamin B extra in Wasser  $\tau = 5,4 \cdot 10^{-10}$  sec. für Fluorescein  $\tau > 2 \cdot 10^{-10}$  sec. für Erythrosin liegt dann  $\tau$  in dem Bereiche von  $1,4 \cdot 10^{-10}$  bis  $0,32 \cdot 10^{-10}$  sec. Im Wasser fluoresziert Erythrosin schlechter als in Äthylalkohol; dementsprechend ist für Erythrosin B. A. und S. F.  $\tau$  im Wasser  $0,3 \cdot 10^{-10}$ , im Äthylalkohol  $1,2 \cdot 10^{-10}$  sec. Für diese beiden Lösungsmittel ist  $\eta$  beinahe gleich.

2. Die Zunahme der Zähigkeit verlängert die Verweilzeit  $\tau$ . So ist in den Glycerinlösungen  $\tau$  50- bis 200mal größer als in den Alkohol- oder Wasserlösungen. In der Homologenreihe der Alkohole beim Übergang von Methyl- zum Isobutylalkohol wächst  $\tau$  von  $0,8 \cdot 10^{-10}$  bis  $2,8 \cdot 10^{-10}$  sec.

Über den Zusammenhang zwischen  $\tau$  und der Zähigkeit  $\eta$  kann man die folgende Bemerkung machen. Der Versuch ergibt, daß der Polarisationsgrad beim Wachsen von  $\eta$  asymptotisch einer Grenze zustrebt. Deswegen wird der Drehungswinkel  $\mathcal{A}$ , von einer gewissen Größe von  $\eta$  an, von der Zähigkeit praktisch unabhängig sein. Das führt uns [s. Formel (6)] zur folgenden Annahme über den Zusammenhang zwischen  $\eta$  und  $\tau$ :

$$\tau = c + b\eta. \quad (7)$$

Wenn  $\eta$  noch groß ist, wächst  $\tau$  proportional mit  $\eta$ , die Polarisation ändert sich nicht. Bei einem bestimmten Werte von  $\eta$  wird der Einfluß des ersten Gliedes  $c$  merklich sein, die Polarisation sinkt mit der Abnahme von  $\eta$ . Der Ausdruck (7) ist selbstverständlich nur ein angenäherter, denn es ist sehr unsicher, ob die Formel (6) genügend richtig ist.

§ 3. Der Dipol rotiert um eine Achse, deren Richtung sich nicht ändert. (Der Fall eines festen Körpers.) Bei der Betrachtung des Prozesses in einem festen Körper können wir die Formel (6) der Brownschen Bewegung nicht mehr anwenden. Hier schwingen die Moleküle um die Gleichgewichtslagen, und die mit ihnen fest verbundenen Dipole beschreiben im Raume periodisch eine bestimmte Fläche. In erster Annäherung betrachten wir die Fläche als einen Kreiskegel und nehmen an, daß sich die Bewegung des Dipols als eine gleichförmige Rotation um die Achse des Kegels herausstellt.

Die Frage nach der Zeitdauer der Emission und der Absorption hat hier keine Bedeutung, weil die Berechnung des Polarisationsgrades dadurch nicht geändert wird, daß wir einmal einen einzigen Dipol haben, welcher während dieser Prozesse mit dem Durchwandern durch alle seine Lagen um die Achse fertig wird, oder das andere Mal, wenn die Absorption momentan geschieht, und wir eine Gruppe von Dipolen haben, welche den Absorptions- oder Emissionsakt in allen möglichen Lagen auf ihren Wegen trifft. Maßgebend ist nur das, daß sich während der ganzen Zeitdauer der Absorption, Verweilzeit und Emission jeder Dipol mindestens einmal um die Achse herumdreht. deshalb wird die Energie, welche in einer Lage vom Dipol absorbiert ist, in einer anderen ausgestrahlt.

Wir kehren wieder zur Fig. 1 zurück. Es sei jetzt die Achse  $OI$  die Rotationsachse der Dipole  $AO$ , mit welcher die Dipole den Winkel  $\xi$  bilden. Die Rechnung unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß während der Verweilzeit die Dipole nicht nach allen Seiten um den Winkel  $\xi$  auseinandergehen, sondern, fortwährend auf dem Kreise  $ABC$  verweilend, um die Achse  $OI$  rotieren; die Dichte der Endpunkte der

strahlenden Dipole wird demgemäß auf dem ganzen Kreise  $ABC$  gleichmäßig.

Diese Dichte, die jetzt auf Bogeneinheit (in Radian) bezogen ist, kann man analogerweise wie die Dichte (2), § 2, berechnen und bis auf einen konstanten Faktor durch den Ausdruck

$$H^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \quad (2')$$

wiedergeben.

Die Komponenten des elektrischen Vektors  $H'$  der Strahlung des Dipols nach den Achsen I, II, III sind:

$$H'_I = H' \cos \xi; \quad H'_{II} = H' \sin \xi \cos \eta; \quad H'_{III} = H' \sin \xi \sin \eta.$$

Wir projizieren jede von diesen Komponenten auf die Achsen  $Z$  und  $X$  und bezeichnen die Projektion  $H'_I$  auf die  $Z$ -Achse durch  $Z_I$ ,  $H'_I$  auf die  $X$ -Achse durch  $X_I$  usw. Alsdann:

$$\begin{aligned} Z_I &= H' \cos \xi \cos \theta & X_I &= H' \cos \xi \sin \theta \cos \varphi \\ Z_{II} &= -H' \sin \xi \sin \theta \cos \eta & X_{II} &= H' \sin \xi \cos \theta \cos \eta \cos \varphi \\ Z_{III} &= 0 & X_{III} &= -H' \sin \xi \sin \eta \sin \varphi. \end{aligned}$$

Um die Größen  $A_z$  und  $A_x$  zu finden, muß man die Ausdrücke  $(Z_I + Z_{II} + Z_{III})^2$  und  $(X_I + X_{II} + X_{III})^2$  bilden, dieselben mit der Anzahl der entsprechenden Dipole multiplizieren und die gefundenen Ausdrücke über den Winkel  $\eta$  für alle Lagen der Dipole auf dem Kreise  $ABC$  im Moment der Emission und über die Halbkugel  $(\theta, \varphi)$  für alle Lagen der Achse I integrieren. Wir finden:

$$\begin{aligned} A_z &= H'^2 H^2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos \xi \cos \theta - \sin \xi \sin \theta \cos \eta)^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta \\ &\quad + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\eta \\ &= \frac{4}{15} \pi^2 H'^2 H^2 (3 \cos^4 \xi + 2 \sin^2 \xi \cos^2 \xi + 2 \sin^4 \xi). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_x &= H'^2 H^2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos \xi \sin \theta \cos \varphi + \sin \xi \cos \theta \cos \varphi \cos \eta \\ &\quad - \sin \xi \sin \varphi \sin \eta)^2 (\cos^2 \xi \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \xi \sin^2 \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\eta \\ &= \frac{3}{15} \pi^2 H'^2 H^2 (2 \cos^4 \xi + 8 \sin^2 \xi \cos^2 \xi + 3 \sin^4 \xi). \end{aligned}$$

Woraus der Polarisationsgrad:

$$P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x} = \frac{4 - 4 \operatorname{tg}^2 \xi + \operatorname{tg}^4 \xi}{8 + 12 \operatorname{tg}^2 \xi + 7 \operatorname{tg}^4 \xi}. \quad (11)$$

Die schon betrachteten Fälle<sup>1)</sup> werden auch als Spezialfälle aus der Formel (II) erhalten.

1. Die Achse des Dipols fällt mit der Rotationsachse zusammen. Der Dipol ist unbeweglich.  $\angle \xi = 0$ ;  $P = 50$  Proz.

2. Die Rotationsachse und die Achse des Dipols stehen senkrecht aufeinander.  $\angle \xi = 90^\circ$ ;  $P = \frac{1}{7} \approx 14,3$  Proz.

Der Verlauf der Funktion (II) ist in der Fig. 4, welche nach den Angaben der Tabelle 4 gezeichnet ist, ausgeführt.

Tabelle 4.

$\angle \xi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	54° 44'	60°	70°	80°	90°
P in Proz.	50,0	46,8	35,9	21,7	8,4	0,9	0,0	0,9	5,2	11,9	14,3

Die erhaltenen Resultate erlauben eine einfache Interpretation der von A. Carrelli und P. Pringsheim<sup>2)</sup> entdeckten Phosphoreszenzpolari- sation in festen Schichten zu geben. Die absolute Größe der Polarisati- on wurde in den Versuchen der genannten Forscher gleich 23 Proz., und sie blieb ungeändert beim Übergang von der Beobachtung der Fluoreszenz zur Beobachtung der Phosphoreszenz, obwohl die Phosphoreszenz bis

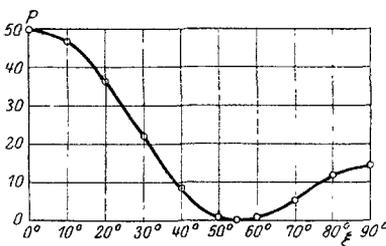


Fig. 4.

$3 \cdot 10^{-3}$  sec dauerte. Indem in festen Medien der den Polarisationsgrad be- stimmende Winkel  $\xi$  nur durch die Temperatur des Körpers, die mecha- nischen Eigenschaften der Farbstoff- moleküle und durch die Kräfte, welche sie aufeinander ausüben, bed- ingt ist und von der Zeitdauer  $\tau$  gar nicht abhängt, so ist die letztere

Tatsache ganz verständlich. Die absolute Größe des beobachteten Polarisationsgrades (23 Proz.) entspricht einem Winkel  $\xi = 28^\circ$ .

§ 4. Ableitung der allgemeinen Formel, welche den Pola- risationsgrad als Funktion der Schwingungswinkel und des Drehungswinkels des Dipols ausdrückt. Der zu betrachtende Fall ist als Verallgemeinerung der beiden vorhergehenden anzusehen. Die Absorption erfolgt, wenn der Dipol um eine Achse rotiert, mit welcher er den Winkel  $\xi$  bildet, alsdann dreht sich die Achse selbst um einen

<sup>1)</sup> R. W. Wood, l. c. S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

<sup>2)</sup> A. Carrelli und P. Pringsheim, l. c.



Koordinatenachsen I, II, III mit  $\mathfrak{H}_I$ ,  $\mathfrak{H}_{II}$  und  $\mathfrak{H}_{III}$  bezeichnen, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{H}_I &= H'_{I'} \cos \alpha - H'_{II'} \sin \alpha, \\ \mathfrak{H}_{II} &= H'_{I'} \sin \alpha \cos \omega + H'_{II'} \cos \alpha \cos \omega - H'_{III'} \sin \omega, \\ \mathfrak{H}_{III} &= H'_{I'} \sin \alpha \sin \omega + H'_{II'} \cos \alpha \sin \omega + H'_{III'} \cos \omega. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die Summen der Projektionen der Vektoren  $\mathfrak{H}_I$ ,  $\mathfrak{H}_{II}$  und  $\mathfrak{H}_{III}$  auf die Achsen  $Z$  und  $X$  bezeichnen wir mit  $H'_z$  und  $H'_x$ . Dann finden wir (Fig. 1):

$$H'_z = \mathfrak{H}_I \cos \theta - \mathfrak{H}_{II} \sin \theta,$$

$$H'_x = \mathfrak{H}_I \sin \theta \cos \varphi + \mathfrak{H}_{II} \cos \theta \cos \varphi - \mathfrak{H}_{III} \sin \varphi.$$

Deswegen

$$A_z = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\mathfrak{H}_I \cos \theta - \mathfrak{H}_{II} \sin \theta)^2 k n \sin \theta d\theta d\varphi d\eta_1 d\omega.$$

$$A_x = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\mathfrak{H}_I \sin \theta \cos \varphi + \mathfrak{H}_{II} \cos \theta \cos \varphi - \mathfrak{H}_{III} \sin \varphi)^2 k n \sin \theta d\theta d\varphi d\eta_1 d\omega.$$

Hier bedeutet  $k$  einen konstanten Faktor.

Nach dem Einsetzen der Größen  $\mathfrak{H}_I$ ,  $\mathfrak{H}_{II}$  und  $\mathfrak{H}_{III}$  aus den Gleichungen (9) und der in denselben enthaltenen Größen  $H'_{I'}$ ,  $H'_{II'}$  und  $H'_{III'}$  aus den Gleichungen (8), des Wertes von  $n$  aus (2'') und nach dem Ausführen aller Integrationen (nach  $\theta$  und  $\varphi$  für die Lage der Achse I, nach  $\eta_1$  für die Lage des Dipols auf dem Kreise  $A'B'C'$  im Moment der Emission und nach  $\omega$  für die Lage des Endpunktes der Achse I' auf dem Kreise  $LMN$ ) erhalten wir folgende Ausdrücke für  $A_z$  und  $A_x$ :

$$\begin{aligned} A_z &= \frac{4\pi^4 k}{15} H^3 H'^2 [4 \cos^2 \xi \cos^2 \xi' (3 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha) + 2 \cos^2 \xi \sin^2 \xi' \\ &\quad (3 \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha + 1) + 2 \sin^2 \xi \cos^2 \xi' (4 \sin^2 \alpha + 2 \cos^2 \alpha) \\ &\quad + \sin^2 \xi \sin^2 \xi' (4 \cos^2 \alpha + 2 \sin^2 \alpha + 4)]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_x &= \frac{4\pi^4 k}{15} H^3 H'^2 [4 \cos^2 \xi \cos^2 \xi' (\cos^2 \alpha + 2 \sin^2 \alpha) + 2 \cos^2 \xi \sin^2 \xi' \\ &\quad (\sin^2 \alpha + 2 \cos^2 \alpha + 2) + 2 \sin^2 \xi \cos^2 \xi' (3 \sin^2 \alpha + 4 \cos^2 \alpha) \\ &\quad + \sin^2 \xi \sin^2 \xi' (3 \cos^2 \alpha + 4 \sin^2 \alpha + 3)]. \end{aligned}$$

Woraus die Formel (III):

$$P = \left. \begin{aligned} & [4 \cos^2 \xi \cos^2 \xi' (2 \cos^2 \kappa - \sin^2 \kappa) + 2 \cos^2 \xi \sin^2 \xi' (2 \sin^2 \kappa - \cos^2 \kappa - 1) \\ & + 2 \sin^2 \xi \cos^2 \xi' (\sin^2 \kappa - 2 \cos^2 \kappa) + \sin^2 \xi \sin^2 \xi' (\cos^2 \kappa - 2 \sin^2 \kappa + 1)] : \\ & [4 \cos^2 \xi \cos^2 \xi' (4 \cos^2 \kappa + 3 \sin^2 \kappa) + 2 \cos^2 \xi \sin^2 \xi' (4 \sin^2 \kappa + 3 \cos^2 \kappa + 3) \\ & + 2 \sin^2 \xi \cos^2 \xi' (7 \sin^2 \kappa + 6 \cos^2 \kappa) + \sin^2 \xi \sin^2 \xi' (7 \cos^2 \kappa + 6 \sin^2 \kappa + 7)] \end{aligned} \right\} \text{(III)}$$

Die oben erhaltenen Formeln (I) und (II) sind Spezialfälle der Formel (III). Wenn wir  $\xi = \xi' = 0$  setzen, so bekommen wir die Formel (I). Bei  $\xi = \xi'$  und  $\kappa = 0$  erhalten wir die Formel (II).

Die Formel (III) kann benutzt werden: 1. Um den Polarisationsgrad in festen Schichten zu bestimmen, wenn die Verweilzeit so groß ist, daß der Winkel  $\kappa$  nicht mehr gleich Null wird. Für den betrachteten Fall (wenn die Temperatur der Schicht während der Zeit  $\tau$  sich nicht ändert) ist  $\xi = \xi'$ . 2. Die Formel (III) kann man auch anwenden, um den Vorgang in flüssigen Lösungen, wenn die Zeitdauer der Emission und Absorption mit der Verweilzeit vergleichbar ist, zu betrachten. Während der Absorption geht die Gruppe der Dipole, deren Anfangslage mit der Achse I zusammenfiel, symmetrisch nach allen Seiten auseinander. Auf Grund des am Anfang des § 3 Gesagten kann man bei der Berechnung der Zahl der Dipole dieser Gruppe, welche in den angeregten Zustand übergegangen sind, die Gruppe durch eine andere fiktive ersetzen, in welcher jedes Glied sich um die Achse I dreht und mit dieser Achse einen mit der Zeit wachsenden Winkel  $\xi$  bildet. Analogerweise kann man den Winkel  $\xi'$  bestimmen, nur muß man hier als Anfangslage die Lage der Dipole im Moment des Einsetzens der Lichtemission wählen. Der Zusammenhang zwischen den effektiven Werten der Winkel  $\xi$  und  $\xi'$  und dem Drehungswinkel des Dipols während der Absorptions- und Emissionszeitdauer wird jedoch ein ziemlich komplizierter sein.

§ 5. Einfluß der Zähigkeit und der Temperatur der Lösung auf die Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei verschiedenen Farbstoffen. Die Formel (6), § 2, erlaubt uns eine Vorstellung über die Geschwindigkeit der Änderung des Drehungswinkels und folglich auch des Polarisationsgrades bei der Änderung der Zähigkeit und der Temperatur des Lösungsmittels zu bilden. In der Tat erhalten wir aus (6):

$$\text{und} \left. \begin{aligned} \frac{d\overline{\mathcal{A}}^2}{d\xi} &= \frac{1}{a^3} \frac{d}{d\xi} \left( \frac{R}{N} \frac{T\tau}{4\pi\eta} \right) \\ \frac{d\overline{\mathcal{A}}^2}{dT} &= \frac{1}{a^3} \frac{d}{dT} \left( \frac{R}{N} \frac{T\tau}{4\pi\eta} \right) \end{aligned} \right\} \text{(10)}$$

Gesetzt, daß die Änderung der Größe  $\tau$  bei der Zähigkeits- und Temperaturänderung des Lösungsmittels zwar einen individuellen Charakter haben kann, daß sie sich aber nicht so stark bei verschiedenen Farbstoffen unterscheidet, um den Einfluß des ersten Faktors der rechten Seite der Gleichungen (10) zu maskieren, müssen wir eine raschere Änderung des Polarisationsgrades bei Farbstoffen mit kleinem Molekülhalbmesser erwarten. Mit Hilfe der früheren Angaben<sup>1)</sup> über die Änderung des Polarisationsgrades in Glycerinlösungen bei Temperaturerhöhung erhalten wir:

Tabelle 5.

Nr.	Farbstoff	Halbmesser	$P_{10^0}$ in Proz.	$P_{90^0}$ in Proz.	$P_{10^0} - P_{90^0}$
1	Erythrosin . .	5,3 · 10 <sup>-8</sup> cm	36	23	13
2	Eosin gelb . .	4,9	35	16	19
3	Magdalarot . .	4,0	34	13	21
4	Fluorescein . .	3,7	34	2	32

Auf eine ausführlichere Untersuchung dieser Frage verzichten wir vorläufig.

§ 6. Einfluß der Konzentration. Die Zunahme der Konzentration führt einen neuen, den Polarisationsgrad ändernden Faktor ein, die Zusammenstöße der Farbstoffmoleküle miteinander.

Infolge eines höheren Molekulargewichts des Farbstoffs wird der Drehungswinkel des Dipols als Resultante der Zusammenstöße der Moleküle miteinander viel größer als bei Zusammenstößen der Farbstoffmoleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels. Ein Zusammenstoß der Farbstoffmoleküle miteinander ist einigen nacheinander folgenden Zusammenstößen der Moleküle des Lösungsmittels, welche in einer und derselben Richtung geschehen, und vielen Zusammenstößen, welche in allen Richtungen erfolgen, äquivalent. Von diesem Standpunkt aus ist die Konzentrationszunahme an und für sich als ein depolarisierender Faktor zu betrachten.

Bei den Zusammenstößen finden aber auch sekundäre Prozesse statt. Ein Teil der Zusammenstöße ist von einer Umwandlung der bei der Anregung absorbierten Energie in Wärme begleitet. Die Drehungswinkel der ausgelöschten Moleküle fallen aus der Berechnung des Polarisationsgrades gänzlich heraus.

<sup>1)</sup> S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

Die Verweilzeit aller angeregten Moleküle eines und desselben Farbstoffs schwankt im allgemeinen um einen gewissen Mittelwert  $\tau$ . Das Fluoreszenzlicht, welches von langlebenden Molekülen emittiert wird, ist offenbar nach allem oben Gesagten weniger stark polarisiert als das Licht, welches von den Molekülen herkommt, die eine kurze Lebensdauer haben. Andererseits sind die Moleküle mit relativ größerem  $\tau$  einer größeren Wahrscheinlichkeit der Auslöschung ausgesetzt. Es ist demgemäß selbstverständlich, daß bei Vermehrung der Zusammenstöße von Molekülen des Farbstoffs miteinander vor allem die langlebenden Moleküle, die stark zur Depolarisation beitragen, ausgelöscht werden. Dementsprechend wird die Polarisation bei Erhöhung der Konzentration vermehrt. In solcher Weise ist das Löschen der Fluoreszenz durch die Zusammenstöße als ein polarisierender Faktor zu betrachten.

Die Zahl der ausgelöschten Moleküle kann man grob folgendermaßen ausdrücken:  $\alpha kl(\tau)$ . Hier bedeutet  $\alpha$  einen Bruch, der angibt, welcher Teil der Zusammenstöße vom Auslöschen begleitet ist,  $k$  die Zahl der Zusammenstöße auf der Weglängeneinheit,  $l(\tau)$  den Weg, welcher während der Verweilzeit von den Farbstoffmolekülen durchlaufen wird.

Die Zahl der „depolarisierten“ Moleküle (d. h. der Farbstoffmoleküle, welche mit anderen Farbstoffmolekülen Zusammenstöße erlitten haben, aber nicht ausgelöscht sind) wird  $(1 - \alpha)kl(\tau)$  sein. Die Gesamtheit der Moleküle dieser Gruppe gibt ein unpolarisiertes Fluoreszenzlicht.

Der Verlauf des Einflusses der Konzentration hängt vom Faktor  $\alpha$  ab. Wenn  $\alpha \ll 1$  ist, wird die Zahl der erloschenen Moleküle  $\alpha kl(\tau)$  nicht groß sein, und man kann den polarisierenden Einfluß der Zusammenstöße vernachlässigen; dagegen wird die Zahl der „depolarisierten“ Moleküle  $(1 - \alpha)kl(\tau)$  beträchtlich. Die Fluoreszenz wird depolarisiert. Wenn aber  $\alpha$  nicht weit von Eins entfernt ist, fehlen die „depolarisierten“ strahlenden Moleküle fast gänzlich, und mit der Vergrößerung der Konzentration kann sich sogar der Polarisationsgrad erhöhen.

Eine depolarisierende Wirkung der höheren Konzentrationen kann man fast bei allen hell fluoreszierenden Farbstoffen in Glycerinlösungen beobachten.

Als Beispiel, in welchem man die polarisierende Wirkung der Stöße erkennen kann, dient das Rhodamin B extra und das Rhodamin S extra. Es wurde von uns schon gezeigt<sup>1)</sup>, daß in konzentrierten Lösungen von

<sup>1)</sup> S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

diesen Rhodaminen in Glycerin der Polarisationsgrad im Gegensatz zu den anderen Farbstoffen sich bei der Temperaturerhöhung nicht vermindert. Die Erscheinung wurde als eine anomale betrachtet. Jedoch ruft eine Temperaturerhöhung bei Rhodamin B und S extra eine sehr merkliche Abnahme der Helligkeit der Fluoreszenz hervor. Dies weist auf die Zunahme des Faktors  $\alpha$  hin, was eben die Erscheinung erklärt. Die frühere Erklärung<sup>1)</sup>, die auf der Abnahme des Einflusses der sekundären Fluoreszenz beruhte, bleibt bestehen, erschöpft aber, wie es schon damals betont wurde, die Erscheinung nicht völlig. Eine gewisse Abnahme der Polarisation in Rhodamin, welche bei der Erwärmung von verdünnten Lösungen<sup>1)</sup> beobachtet wurde, hängt, von diesem Standpunkt aus betrachtet, davon ab, daß bei solchen Konzentrationen die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Farbstoffmolekülen geringer wird.

Dieselben Vorstellungen erlauben die empirische Regel zu erklären, welche von S. J. Wawilow und dem Verfasser bezüglich der Polarisation des Fluoreszenzlichtes in Wasserlösungen (bei Konzentrationen von der Größenordnung  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>) gefunden wurde. Gemäß dieser Regel zeigen bei den angeführten Versuchsbedingungen die hell fluoreszierenden Farbstoffe eine nahe bei Null liegende oder gar keine Polarisation. Im Gegenteil ist der Polarisationsgrad bei den schwach fluoreszierenden Farbstoffen beträchtlich<sup>2)</sup>. Von unserem Standpunkt aus wirken bei den letzteren

<sup>1)</sup> W. L. Lewschin, l. c.

<sup>2)</sup> S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c. S. 139. Die erwähnte Regel bezog sich auf Wasserlösungen und Konzentrationen von der Größenordnung  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>, und bei diesen Bedingungen, bei gleicher Konzentration der Farbstoffe und einem und demselben Lösungsmittel, gilt diese Regel ausnahmslos. Selbstverständlich ist daran nicht zu zweifeln, daß, wenn die Versuche mit einzelnen Farbstoffen unter unvergleichbaren Bedingungen (z. B. verschiedene Lösungsmittel mit ganz verschiedener Zähigkeit) ausgeführt werden, sich leicht widersprechende Tatsachen auffinden lassen werden. Eben in dieser unrichtigen allgemeinen Form ist unsere Regel von F. Weigert und G. Käppler (ZS. f. Phys. **25**, 103, 1924) aufgefaßt worden.

Nebenbei sei bemerkt, daß die genannten Forscher in derselben Arbeit „unsere“ Meinung, welche wir jedoch niemals ausgesprochen haben, erfolgreich bestreiten, nämlich: Bezüglich der Erscheinung der Fluoreszenzpolarisation wurde von uns die Zähigkeit der kolloiden Lösungen (S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c. S. 143) als „scheinbare“ und die Zähigkeit der nichtkolloiden Lösungen als „echte“ aus dem Grunde bezeichnet, daß sehr große Zähigkeit der ersteren nicht von einem hohen Polarisationsgrad begleitet wird, was aber bei den nichtkolloiden Lösungen immer vorkommt (unter den in jener Arbeit genannten Versuchsbedingungen). Unsere Beobachtungen wurden von A. Carrelli und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **18**, 320, 1923) und A. Carrelli (Lincci Rend. (5) **33**, 21, 1924, Nr. 1) bestätigt. F. Weigert und G. Käppler schreiben uns eine sonderbare Idee zu, auf Grund des Polarisationsgrades der Fluoreszenz

schon die Lösungsmoleküle selbst stark auslöschend, so daß bis zum Moment der Emission nur die Moleküle mit sehr kleinem  $\tau$  noch vorhanden bleiben können. Dadurch eben werden sowohl der hohe Polarisationsgrad bei schwach fluoreszierenden Farbstoffen, wie die kleinen Werte für  $\tau$  bei Erythrosin (Tabelle 3) erklärt.

Eine ausführliche Bearbeitung der hier entwickelten Anschauungen muß eine neue Methode zur Bestimmung sowohl der Größe  $\tau$ , als auch der Größe  $\kappa$ <sup>1)</sup> liefern. Die betreffenden Berechnungen sind im Gange. Schon jetzt kann man aber sagen, daß die Anwesenheit einer merklichen Depolarisation bei Konzentrationen von der Größenordnung  $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>, während das erste Auslöschten der Fluoreszenz erst bei Konzentrationen von der Ordnung  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> bemerkbar wird, darauf hinweist, daß bei der Mehrzahl der hell fluoreszierenden Farbstoffe  $\kappa$  nur einen kleinen Bruch bildet.

Endlich muß man bei sehr hohen Konzentrationen noch die Möglichkeit der Assoziation der Moleküle untereinander, welche ihre Beweglichkeit vermindert und den Polarisationsgrad erhöht, in Betracht ziehen.

Anmerkung bei der Korrektur. In der soeben erschienenen Arbeit (C. R., 23. Febr. 1925) gibt F. Perrin auch eine Theorie der polarisierten Fluoreszenz in Lösungen. Er betrachtet die Moleküle als Kreisoszillatoren (Oscillateur circulaire). Die Drehung ihrer Rotations-ebene ist durch die Gesetze der Brownschen Bewegung bestimmt. In formeller Hinsicht ist der Kreisoszillator dem rotierenden Dipol, der schon von S. J. Wawilow und Verfasser (s. § 1) betrachtet wurde, fast gleichwertig. Der maximale Polarisationsgrad, den man mit dem Kreisoszillator erhalten kann, ist 14,3 Proz., und deswegen ist dieses Modell für die Erklärung der experimentell bestimmten Polarisationsgrade (die in einigen Fällen nahe bei 40 Proz. liegen) untauglich.

---

eine allgemeine Einteilung der Lösungsmittel in solche, welche eine „echte“ und in solche, die eine „scheinbare“ Zähigkeit besitzen, machen zu wollen; dabei soll die Zugehörigkeit zu der einen oder zu der anderen Klasse nicht durch die Kolloidität oder Unkolloidität des Systems, sondern nur durch die absolute Größe des Polarisationsgrades bestimmt sein, unabhängig von den Bedingungen, bei welchen dieser Polarisationsgrad beobachtet wurde (F. Weigert und G. Käppler, l. c. S. 102, 103, 109). In unserer Arbeit wurde unsere Idee exakt formuliert. Die Untersuchung der Erscheinung der Polarisation in Kolloidlösungen bildet den Gegenstand einer speziellen Arbeit, welche demnächst publiziert werden soll.

<sup>1)</sup> S. J. Wawilow (ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925) hat schon einige Berechnungen der Zeit  $\tau$  aus den Beobachtungen über das Auslöschten der Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen durchgeführt.

Bei Vergleich seiner Theorie mit einigen Ergebnissen des Verfassers benutzt F. Perrin irrtümlicherweise für den Polarisationsgrad die Größe  $P = \frac{A_z - A_x}{A_z}$  anstatt des Ausdrucks (6), § 2,  $P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x}$ , dem die experimentellen Zahlen entsprechen. Deswegen ist die gute Übereinstimmung seiner Theorie mit meinen experimentellen Zahlen nur eine zufällige.

Die vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Professor P. P. Lasareff, bin ich für seine stets wohlwollende Gesinnung zum besten Danke verpflichtet. Ebenso spreche ich den Herren Prof. A. J. Batschinsky und Prof. S. J. Wawilow für ihre stete liebenswürdige Aufmerksamkeit und ihr Interesse während der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichen Dank aus.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik (früher Physikalisches Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts).

---