

Zur Variation von Lumineszenz-Lebensdauern durch eine dielektrische Grenzfläche

Die Näherung der Polarisations-Methode

K. H. Tews

Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 712–718 [1974]; eingegangen am 28. Januar 1974)

*On the Variation of Luminescence Lifetimes by a Dielectric Interface
The Polarization Method Approximation*

A theory of the luminescence lifetime of a radiation-damped classical electrical point dipole near a plane interface to a medium with different optical constants is given. The influence of the interface on the lifetime of the dipole is calculated in first approximation with the methods of molecular optics.

Theoretical and experimental results for a purely dielectric interface are compared.

1. Einleitung

Lumineszenz-Lebensdauern können verkürzt und verlängert werden, indem man einen „Spiegel“ (eine Grenzfläche zu einem Medium mit anderen optischen Konstanten) in die Nähe des lumineszierenden Moleküls bringt. Dieses Phänomen der „Variation von Lumineszenz-Lebensdauern durch Spiegel“ wurde – soweit mir bekannt ist, zuerst – in ¹ erwähnt (nach persönlichen Mitteilungen ¹² wurden in dem Vortrag zu ¹ experimentelle und theoretische Ergebnisse zu diesem Problem vorgetragen); in ^{2, 3} sind erstmals experimentelle Ergebnisse veröffentlicht. Zur theoretischen Beschreibung des Effektes sind in ^{2, 4–6} drei verschiedene Näherungs-Methoden, in ⁷ und ⁸ eine exakte Methode angegeben.

In ⁶ ist skizziert, wie die Variation der Lebensdauern nach den Verfahren der molekularen Optik berechnet werden kann, und es sind die Ergebnisse dieser Methode angeführt. Eine detaillierte Darstellung soll in der vorliegenden Arbeit erfolgen.

2. Modell

Zwei homogene, isotrope Halbräume H1 und H2 mit verschiedenen optischen Konstanten seien durch eine Ebene getrennt. Im Abstand d von der Grenzfläche befinde sich in H1 ein strahlungsgedämpfter, punktförmiger, klassischer elektrischer Dipol-Oszillator (vgl. Abbildung 1). Bei Veränderung des Abstandes d ändert sich die Lebensdauer τ des Dipols. Gesucht ist $\tau = \tau(d)$.

Die Abweichungen dieses einfachen Modells vom experimentellen Aufbau ^{2, 6, 7} und ihre Einflüsse auf die theoretischen Ergebnisse werden in ⁷ diskutiert.

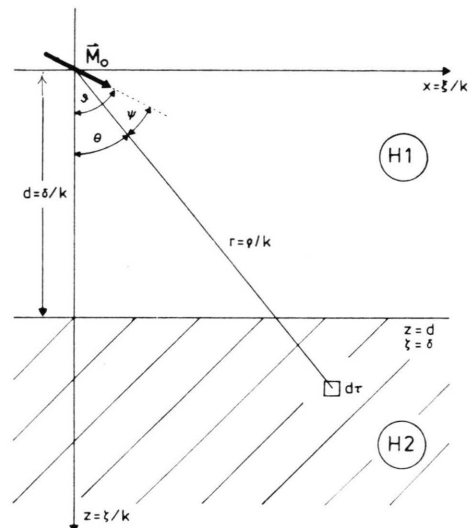


Abb. 1. Der elektrische Dipol \mathbf{M} über einem polarisierbaren Halbraum H2. — Der Dipol liegt im Ursprung des kartesischen Koordinatensystems (x, y, z) und des Polarkoordinatensystems (r, θ, ϕ) . Die y -Achse zeigt nach vorne, ϕ ist der Azimutwinkel in (r, θ, ϕ) .

3. Theoretische Vorbemerkungen

Das elektrische Feld eines elektrischen Dipols mit dem periodischen * Moment

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.1)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. H. Tews, Abteilung für Biomathematik des Klinikums der Universität, D-6000 Frankfurt (Main) 70, Theodor-Stern-Kai 7.

* \mathbf{M} ist wegen der Strahlungsdämpfung nicht streng periodisch, \mathbf{M}_0 nicht streng konstant, vielmehr klingt $\mathbf{M}_0 = \mu_0 \cdot \exp\{-\frac{1}{2}t/\tau\}$ exponentiell ab, vgl. (3.3), s. auch ⁸, (6.4). Wir beschränken uns hier auf $2\tau \gg 1/\omega$, wo (3.2) noch gilt, allerdings mit zeitlich veränderlichem \mathbf{M}_0 . In den experimentell untersuchten Fällen war $\tau \cong 0.7$ ms und $\omega \cong 3 \cdot 10^{15}$ /s, also $2\omega\tau \cong 4 \cdot 10^{12} \gg 1$ (vgl. ⁸, A1), und für die Herleitung von (3.2) kann \mathbf{M}_0 mit sehr großer Genauigkeit als konstant angesehen werden.

ist im Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon \varepsilon_0 = n^2 \varepsilon_0$ (n ist der Brechungsindex)

$$\mathbf{E} = \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{4 \pi \varepsilon \varepsilon_0 r^3} \{ \mathbf{M}_0 (k^2 r^2 + i k r - 1) + \mathbf{r}^0 (\mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{M}_0) (3 - 3 i k r - k^2 r^2) \}, \quad (3.2)$$

vgl. etwa ⁹, S. 482, Gl. (24). Dabei ist $k = 2 \pi / \lambda = \omega / c$ der Betrag des Wellenvektors und \mathbf{r} (mit $r = |\mathbf{r}|$, $\mathbf{r}^0 = \mathbf{r} / r$) der Vektor vom Dipol zum Aufpunkt.

Durch die Grenzfläche in Abb. 1 wird das Feld (3.2) des Dipols sowohl in H1 wie in H2 modifiziert. Das modifizierte Feld in H1 läßt sich schreiben ⁸ als Summe aus \mathbf{E} gemäß (3.2) und einem „reflektierten“ Feld \mathbf{E}' . Das reflektierte Feld am Dipolort sei \mathbf{E}_0' . In ⁸ wird ausführlich hergeleitet, wie \mathbf{E}_0' die Lebensdauer τ des Dipols beeinflusst:

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_d} = 1 + \frac{3}{2} q_\infty \frac{4 \pi \varepsilon \varepsilon_0}{k^3} \operatorname{Im} \frac{\mathbf{E}_0' \cdot \mathbf{M}}{M^2}. \quad (3.3)$$

Dabei ist die Lebensdauer τ des gedämpften Dipols definiert als die Zeit, in der seine Energie auf $1/e$ abklingt. τ hängt vom Abstand d des Dipols zur Grenzfläche ab; $\tau_d \equiv \tau(d)$ ist die Lebensdauer des Dipols in Abb. 1, $\tau_\infty \equiv \tau(d \rightarrow \infty)$ die des Dipols bei fehlender Grenzfläche.

Die „Quantenausbeute“ q des Dipols ist definiert als das Verhältnis der insgesamt durch Strahlung abgegebenen Energie zur Gesamtenergie des Dipols ⁸. Auch q hängt von d ab ⁸, $q_\infty \equiv q(d \rightarrow \infty)$ ist die Quantenausbeute des Dipols bei fehlender Grenzfläche. $\operatorname{Im}(z)$ bedeutet den Imaginärteil der komplexen Größe z .

Führt man noch zur Abkürzung die dimensionslose Größe F ein ⁸,

$$F \equiv \frac{4 \pi \varepsilon \varepsilon_0}{k^3} \cdot \frac{\mathbf{E}_0' \cdot \mathbf{M}_0}{\mathbf{M}_0 \cdot \mathbf{M}_0 e^{-i\omega t}}, \quad (3.4)$$

so geht (3.3) über in

$$\tau_\infty / \tau_d = 1 + \frac{3}{2} q_\infty \operatorname{Im}(F). \quad (3.5)$$

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung von F und damit von τ_∞ / τ_d mit einer sehr durchsichtigen Näherungs-Methode nach den Verfahren der molekularen Optik.

4. Überblick

Ist der Halbraum H2 von Abb. 1 polarisierbar, so wird in jedem Volumenelement $d\tau$ von H2 durch das Feld \mathbf{E} nach (3.2) der zeitlich veränderliche Dipol

$$d\mathbf{M}' = \alpha \cdot \mathbf{E} \cdot d\tau \quad (4.1)$$

induziert, wobei α die (im allgemeinen komplexe) spezifische Polarisierbarkeit in H2 ist. Jeder dieser induzierten Dipole erzeugt wieder ein elektrisches Feld $d\mathbf{E}'$ gemäß (3.2), insbesondere am Ort des ursprünglichen Dipols das Feld $d\mathbf{E}_0'$. Summiert man die Beiträge aller Volumenelemente von H2 (Integration von $d\mathbf{E}_0'$ über H2), so erhält man das reflektierte Feld \mathbf{E}_0' am Dipolort, und mit (3.3) ergibt sich sofort die Variation der Lebensdauer in der Näherung dieser „Polarisations-Methode“.

Man erkennt leicht, weshalb die Polarisations-Methode nur eine Näherung ist: Das Volumenelement $d\tau$ von H2 „sieht“ nicht nur das Feld \mathbf{E} des ursprünglichen Dipols, sondern auch die Felder der induzierten Dipole seiner Umgebung. Außerdem wird eine Linearität zwischen $d\mathbf{M}'$ und \mathbf{E} nur für kleine Felder gelten.

Man könnte nun versuchen, in einem Iterationsverfahren (dessen 1. bzw. 0. Näherung dann die Polarisations-Methode ist) das Erregerfeld in $d\tau$ sukzessiv zu verbessern. Ein solches Verfahren führt aber schon im ersten Schritt zu erheblichen Schwierigkeiten.

Man könnte auch versuchen, eine exakte Lösung zu finden. Das exakte elektrische Feld in H2 sei \mathbf{E}_2 . Summiert man alle Felder der von \mathbf{E}_2 in H2 induzierten Dipole und addiert das ursprüngliche Feld \mathbf{E} , so muß sich in H2 wieder \mathbf{E}_2 ergeben. Man erhält so für \mathbf{E}_2 eine Integralgleichung, auf die wir hier jedoch nicht weiter eingehen wollen, da nach ⁸ in der „Telegraphie-Methode“ eine einfachere exakte Methode zur Variation der Lebensdauer sowie zur Bestimmung von \mathbf{E}_2 dargestellt wird.

Die Polarisations-Methode hat gegenüber den beiden anderen Näherungs-Methoden von ⁴ und ⁵ den Vorteil, klar die Vernachlässigungen zu zeigen und Wege zu ihrer Verbesserung nahezulegen. Außerdem erkennt man sofort ihre Grenzen: Sie wird eine um so bessere Näherung sein, je weniger sich \mathbf{E}_2 von \mathbf{E} unterscheidet, je kleiner also der Betrag der Polarisierbarkeit α ist. In der Tat stellt sich die Polarisations-Methode als erste Näherung für kleine $|\alpha|$ heraus ¹⁰. Sie wird also für Metallspiegel keine gute Näherung sein.

5. Allgemeine Lösung

Mit der Abkürzung

$$Q \equiv k_1 r \quad (5.1)$$

ist das elektrische Feld (3.2) des Dipols (3.1) der Abb. 1

$$\mathbf{E} = \frac{k_1^3}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0\varrho^3} \cdot e^{i(\varrho - \omega t)} \cdot \{\mathbf{M}_0(\varrho^2 + i\varrho - 1) + \mathbf{r}^0(\mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{M}_0) \cdot (3 - 3i\varrho - \varrho^2)\}. \quad (5.2)$$

Der gemäß (4.1) in H2 induzierte Dipol $d\mathbf{M}'$ erzeugt das Feld

$$d\mathbf{E}' = \frac{k_1^3}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0\varrho'^3} \cdot e^{i\varrho'} \cdot \{d\mathbf{M}'(\varrho'^2 + i\varrho' - 1) + \mathbf{r}^{0'}(\mathbf{r}^{0'} \cdot d\mathbf{M}') \cdot (3 - 3i\varrho' - \varrho'^2)\}. \quad (5.3)$$

Dabei ist ϱ'/k_1 der Abstand, $\mathbf{r}^{0'}$ die Richtung von $d\tau$ zum Aufpunkt. Am Ort des ursprünglichen Dipols ist $\varrho' = \varrho$ und $\mathbf{r}^{0'} = -\mathbf{r}^0$. Mit (5.2) folgt

$$d\mathbf{E}_0' = \alpha d\tau \left(\frac{k_1^3}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0\varrho^3} \right)^2 \cdot e^{i(2\varrho - \omega t)} \cdot \{\mathbf{M}_0(\varrho^2 + i\varrho - 1)^2 + \mathbf{r}^0(\mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{M}_0) \cdot (3 - 6i\varrho - \varrho^2 - 2i\varrho^3 - \varrho^4)\}. \quad (5.4)$$

$d\mathbf{E}_0'$ ist der Beitrag von $d\tau$ zum reflektierten Feld. Das vollständige reflektierte Feld erhält man durch Addition aller Beiträge, also durch Integration über H2. Nach (3.4) wird

$$F = \int d\tau \cdot \alpha \cdot \frac{k_1^3}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0\varrho^6} \cdot e^{2i\varrho} \cdot \{(\varrho^2 + i\varrho - 1)^2 + \cos^2\psi \cdot (3 - 6i\varrho - \varrho^2 - 2i\varrho^3 - \varrho^4)\}. \quad (5.5)$$

Dabei ist ψ der Winkel zwischen \mathbf{r}^0 und \mathbf{M}_0

$$\cos\psi \equiv (\mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{M}_0) / M_0. \quad (5.6)$$

Aus (3.5) erhält man mit (5.5) die Variation der Lebensdauer nach der Polarisations-Methode. Das Integral von (5.5) wird in 6. analytisch berechnet.

6. Analytische Integration

Nach 2. sollen die Halbräume H1 und H2 homogen und isotrop sein. Dann kann die spezifische Polarisierbarkeit α vor das Integral in (5.5) gezogen werden und man erhält

$$F = \frac{\alpha}{4\epsilon_1\epsilon_0} \cdot h \quad (6.1)$$

mit

$$h = \frac{k_1^3}{\pi} \int d\tau \frac{1}{\varrho^6} e^{2i\varrho} \{(\varrho^2 + i\varrho - 1)^2 + \cos^2\psi(3 - 6i\varrho - \varrho^2 - 2i\varrho^3 - \varrho^4)\}, \quad (6.2)$$

wobei sich die Integration über H2 erstreckt. Man wählt zweckmäßigerweise eins der in Abb. 1 angeordneten Koordinatensysteme.

Zunächst nutzt man die Symmetrie von H2 um die z -Achse aus und integriert über den Azimutalwinkel Φ des Polarkoordinatensystems (r, Θ, Φ) , wobei sich der Term mit $\cos^2\psi$ vereinfacht. Dann ist noch über eine Vierelebene E4, etwa rechts unten in Abb. 1, zu integrieren. Wegen der Form des Integranden von (6.2) erscheinen (r, Θ) und (x, z) als Integrationsvariable sinnvoll. Bei der Integration über die Polarwinkel treten jedoch nicht-konvergente Integrale auf (z. B. haben die Volumenelemente mit konstantem r alle die gleiche Phase!), deren Konvergenz nicht ohne Künstlichkeit erzwungen werden kann. Wir führen daher im folgenden die Integration über die cartesischen Koordinaten (x, z) aus, wobei wir in den Funktionen $g(\zeta)$ (vgl. (6.7) ff.) noch interessante Zwischenergebnisse erhalten [vgl. (6.23)].

Nach Abb. 1 ist

$$\cos^2\psi = \sin^2\vartheta \sin^2\Theta \cos^2\Phi + \cos^2\vartheta \cos^2\Theta + 2\sin\vartheta \cos\vartheta \sin\Theta \cos\Theta \cos\Phi. \quad (6.3)$$

Damit wird

$$\frac{k_1^3}{\pi} \cdot \int_{H2} d\tau \{A(\varrho) + \cos^2\psi B(\varrho)\} = k_1^3 \cdot \int_d^\infty dz \int_0^\infty dx \cdot x \cdot \left\{ 2A(\varrho) + \left(\frac{x^2}{r^2} \sin^2\vartheta + 2 \frac{z^2}{r^2} \cos^2\vartheta \right) B(\varrho) \right\}. \quad (6.4)$$

Berücksichtigt man $x^2/r^2 = 1 - z^2/r^2$ sowie $x dr = r dr$ für $z = \text{const}$ und führt nach Abb. 1 die dimensionslosen Größen

$$\varrho = k_1 r, \quad \zeta = k_1 z, \quad \delta = k_1 d \quad (6.5)$$

ein, so geht (6.2) mit (6.4) über in

$$h = h(\delta) = \int_\delta^\infty d\zeta g(\zeta), \quad (6.6)$$

$$g(\zeta) \equiv g_0(\zeta) + g_s(\zeta) \cdot \sin^2\vartheta + g_c(\zeta) \cdot \cos^2\vartheta, \quad (6.7)$$

$$g_0(\zeta) \equiv 2 \int_\zeta^\infty \frac{d\varrho}{\varrho^5} e^{2i\varrho} (\varrho^2 + i\varrho - 1)^2, \quad (6.8)$$

$$g_s(\zeta) \equiv \int_\zeta^\infty \frac{d\varrho}{\varrho^5} e^{2i\varrho} \left(1 - \frac{\zeta^2}{\varrho^2} \right) \cdot (3 - 6i\varrho - \varrho^2 - 2i\varrho^3 - \varrho^4), \quad (6.9)$$

$$g_c(\zeta) \equiv 2 \int_\zeta^\infty \frac{d\varrho}{\varrho^5} e^{2i\varrho} \frac{\zeta^2}{\varrho^2} \cdot (3 - 6i\varrho - \varrho^2 - 2i\varrho^3 - \varrho^4). \quad (6.10)$$

Tab. 1. Zusammenstellung der wichtigsten Integrale I_n .

$I_1(\delta) =$	$i\pi/2 - \{ \text{Ci}(2\delta) + i \cdot \text{Si}(2\delta) \}$
$I_2(\delta) =$	$2i I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{1}{\delta} \right\}$
$I_3(\delta) =$	$-2 I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{i}{\delta} + \frac{1}{2\delta^2} \right\}$
$I_4(\delta) =$	$-\frac{4i}{3} I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{-2}{3\delta} + \frac{i}{3\delta^2} + \frac{1}{3\delta^3} \right\}$
$I_5(\delta) =$	$\frac{2}{3} I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{-i}{3\delta} - \frac{1}{6\delta^2} + \frac{i}{6\delta^3} + \frac{1}{4\delta^4} \right\}$
$I_6(\delta) =$	$\frac{4i}{15} I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{2}{15\delta} - \frac{i}{15\delta^2} - \frac{1}{15\delta^3} + \frac{i}{10\delta^4} + \frac{1}{5\delta^5} \right\}$
$I_7(\delta) =$	$-\frac{4}{45} I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{2i}{45\delta} + \frac{1}{45\delta^2} - \frac{i}{45\delta^3} - \frac{1}{30\delta^4} + \frac{i}{15\delta^5} + \frac{1}{6\delta^6} \right\}$

Mit Hilfe der Funktion I_n aus Tab. 1 erhält man nach kleiner Zwischenrechnung

$$g_0(\zeta) = 2 I_1(\zeta) + e^{2i\zeta} \left\{ \frac{1}{2\zeta^4} - \frac{i}{\zeta^3} - \frac{2}{\zeta^2} \right\} \quad (6.11)$$

$$g_s(\zeta) = -I_1(\zeta) + e^{2i\zeta} \left\{ \frac{1}{4\zeta^4} - \frac{i}{2\zeta^3} + \frac{3}{4\zeta^2} + \frac{i}{2\zeta} \right\} \quad (6.12)$$

$$g_c(\zeta) = e^{2i\zeta} \left\{ \frac{1}{\zeta^4} - \frac{2i}{\zeta^3} + \frac{1}{2\zeta^2} - \frac{i}{\zeta} \right\}. \quad (6.13)$$

Setzen wir noch

$$\begin{aligned} g_{\rightarrow}(\zeta) &\equiv g_0(\zeta) + g_s(\zeta) \\ &= I_1(\zeta) + e^{2i\zeta} \left\{ \frac{3}{4\zeta^4} - \frac{3i}{2\zeta^3} - \frac{5}{4\zeta^2} + \frac{i}{2\zeta} \right\}, \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} g_{\uparrow}(\zeta) &\equiv g_0(\zeta) + g_c(\zeta) \\ &= 2 I_1(\zeta) + e^{2i\zeta} \left\{ \frac{3}{2\zeta^4} - \frac{3i}{\zeta^3} - \frac{3}{2\zeta^2} - \frac{i}{\zeta} \right\}, \end{aligned} \quad (6.15)$$

so wird

$$g(\zeta) = g_{\rightarrow}(\zeta) \cdot \sin^2 \vartheta + g_{\uparrow}(\zeta) \cdot \cos^2 \vartheta. \quad (6.16)$$

Die Funktionen $h(\delta)$ können nach (6.6) aus (6.14) ff. mit Tab. 1 und (A.10) ebenfalls leicht berechnet werden:

$$\begin{aligned} h_{\rightarrow}(\delta) &\equiv \int_{\delta}^{\infty} d\zeta g_{\rightarrow}(\zeta) \\ &= -\delta I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{i}{2\delta^2} - \frac{1}{4\delta} + \frac{i}{2} \right\} \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$\begin{aligned} h_{\uparrow}(\delta) &\equiv \int_{\delta}^{\infty} d\zeta g_{\uparrow}(\zeta) \\ &= -2\delta I_1(\delta) + e^{2i\delta} \left\{ \frac{1}{2\delta^3} - \frac{i}{\delta^2} + \frac{1}{2\delta} + i \right\} \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$h(\delta) = h_{\rightarrow}(\delta) \cdot \sin^2 \vartheta + h_{\uparrow}(\delta) \cdot \cos^2 \vartheta. \quad (6.19)$$

Mit (6.1) und (3.5) erhält man für die Lebensdauer

$$\frac{\tau_{\infty}}{\tau_d} = 1 + \frac{3}{2} q_{\infty} I m \left(\frac{a}{4\epsilon_1 \epsilon_0} h_{\rightarrow}(\delta) \right) \quad (6.20)$$

$$\frac{\tau_{\infty}}{\tau_d^{\uparrow}} = 1 + \frac{3}{2} q_{\infty} I m \left(\frac{a}{4\epsilon_1 \epsilon_0} h_{\uparrow}(\delta) \right). \quad (6.21)$$

Für die Lebensdauer τ_d^{is} einer „isotropen Verteilung“ erhält man⁸

$$\frac{1}{\tau_d^{\text{is}}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\cos \vartheta \frac{1}{\tau_d(\vartheta)} = \frac{2}{3} \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{3} \frac{1}{\tau_d^{\uparrow}}. \quad (6.22)$$

Die Funktionen $g(\zeta)$ stellen offenbar den Beitrag einer dünnen Schicht von H₂ dar: Befindet sich im Abstand ζ vom Dipol in einem sonst homogenen Raum H₁ eine dünne Schicht der Dicke $d\zeta$ mit der spezifischen Polarisierbarkeit a , so verändert sich die Lebensdauer des Dipols gemäß

$$\frac{\tau_{\infty}}{\tau_z} = 1 + \frac{3}{2} q_{\infty} I m \left(\frac{a}{4\epsilon_1 \epsilon_0} g(\zeta) d\zeta \right). \quad (6.23)$$

7. Zur Polarisierbarkeit

Die spezifische Polarisierbarkeit a läßt sich an sich aus der Polarisations-Methode (scheinbar kon-

sistent) bestimmen, etwa indem man den ganzen Raum als einheitlich polarisierbar betrachtet und die Veränderung von τ analog zu 5. [die Integration in (5.5) erstreckt sich dann über den ganzen Raum] mit der Veränderung von $\tau = \tau_\infty$ durch direkte Berechnung bei Veränderung von ε vergleicht. Man erhält recht komplizierte Ausdrücke für α . Wir gehen auf diese angedeutete Möglichkeit nicht weiter ein, weil wegen des Näherungs-Charakters der Polarisations-Methode die Konsistenz nur vorgetäuscht wird. In der hier gegebenen Darstellung wird α durch die Polarisations-Methode nicht bestimmt, sondern bleibt ein Parameter.

Es liegt nahe, etwa nach ⁹, S. 348, Gl. (68)

$$\alpha \equiv 3 \varepsilon_1 \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2) \quad (7.1)$$

mit

$$\varepsilon \equiv n^2, \quad n \equiv n_2/n_1 \quad (7.2)$$

zu wählen. Für die Messungen ⁶ an der dielektrischen Grenzfläche bedeutet (7.1) die Polarisierbarkeit des Vakuums gegenüber Tripalmitin als Grundmedium.

Bei der Wahl von α in ⁶, Gl. (7),

$$\alpha \equiv 3 \varepsilon_0 \frac{n_2^2 - n_1^2}{2 n_2^2 + n_1^2} = -3 \varepsilon_0 \frac{1 - \varepsilon}{1 + 2 \varepsilon}, \quad (7.3)$$

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_d} = 1 + \frac{3 \alpha}{16 \varepsilon_1 \varepsilon_0} q_\infty \left\{ \frac{\sin 2 \delta}{2 \delta^3} - \frac{\cos 2 \delta}{\delta^2} - \frac{\sin 2 \delta}{2 \delta} + \cos 2 \delta + 2 \delta \left(\text{Si}(2 \delta) - \frac{\pi}{2} \right) \right\}, \quad (8.1)$$

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_d} = 1 + \frac{3 \alpha}{8 \varepsilon_1 \varepsilon_0} q_\infty \left\{ \frac{\sin 2 \delta}{2 \delta^3} - \frac{\cos 2 \delta}{\delta^2} + \frac{\sin 2 \delta}{2 \delta} + \cos 2 \delta + 2 \delta \left(\text{Si}(2 \delta) - \frac{\pi}{2} \right) \right\}, \quad (8.2)$$

$$\frac{\tau_\infty}{\tau_d^{is}} = 1 + \frac{\alpha}{4 \varepsilon_1 \varepsilon_0} q_\infty \left\{ \frac{\sin 2 \delta}{2 \delta^3} - \frac{\cos 2 \delta}{\delta^2} + \cos 2 \delta + 2 \delta \left(\text{Si}(2 \delta) - \frac{\pi}{2} \right) \right\}. \quad (8.3)$$

Setzt man $x \equiv 2 \delta$ und wählt α gemäß (7.3), so erhält man die Beziehungen (2) ff. von ⁶.

In Abb. 2 sind die theoretischen Ergebnisse $TR \equiv \tau_d/\tau_\infty$ der Polarisations-Methode als Funktion von $\Delta \equiv \delta = k_1 d = 2 \pi n_1 d/\lambda$ gemäß (8.1) ff. sowie die experimentellen Ergebnisse dargestellt. In den theoretischen Kurven wurde α wie in ⁶ aus (7.3) gewählt mit $n_1 = 1.52$ und $n_2 = 1$. Die Quantenausbeute wurde $q_\infty = 1$ gesetzt. Die Meßpunkte unterscheiden sich durch einige eigene Zusatz-Messungen von den in ⁶ dargestellten. Die experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit der theoretischen Kurve für isotrope Verteilung gemäß (8.3) überein.

wird im Fall der dielektrischen Messungen die Polarisierbarkeit von Tripalmitin als Grundmedium berechnet und unterhalb der Grenzfläche (vgl. Abb. 1) subtrahiert.

Die in ⁸ dargestellte exakte „Telegraphie-Methode“ liefert die Ergebnisse der hier betrachteten Polarisations-Methode als 1. Näherung bei der Entwicklung nach ξ für

$$|\xi| \ll 1 \quad \text{mit} \quad \xi \equiv n^2 - 1 = \varepsilon - 1 \quad (7.4)$$

und ergibt dabei gleichzeitig die Polarisierbarkeit

$$\alpha = \varepsilon_1 \varepsilon_0 \xi = \varepsilon_0 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \quad (7.5)$$

Für dielektrische Halbräume bewirkt eine Veränderung von α gemäß (6.20) ff. nur eine Veränderung der Amplitude von $(\tau_\infty/\tau_d - 1)$. Kritischer ist die Wahl von α für absorbierende „Spiegel“: Hier ist α komplex und nach (6.20) ff. werden Real- und Imaginärteil von $h(\delta)$ gemischt.

8. Vergleich mit dem Experiment

Für rein dielektrische Halbräume (α reell) lassen sich (6.20) ff. noch vereinfachen:

9. Zusammenfassung

Für das in 2. beschriebene Modell wird die Beeinflussung der Lebensdauer eines elektrischen Dipols durch eine ebene Grenzfläche zu einem Medium mit anderen optischen Konstanten mit den Methoden der molekularen Optik ausführlich hergeleitet und diskutiert, wobei sich die bereits in einer früheren Arbeit ⁶ genannten Ergebnisse ergeben. Die Näherung dieser „Polarisations-Methode“ ist unmittelbar einzusehen (Vernachlässigung der Wechselwirkung der induzierten Dipole), Möglichkeiten zur Verbesserung und sogar ein exakter Ansatz ergeben sich fast zwangsläufig (vgl. 4). Die theoretischen Ergebnisse für isotrope Verteilung stimmen gut mit den Meßergebnissen überein (vgl. Abbildung 2).

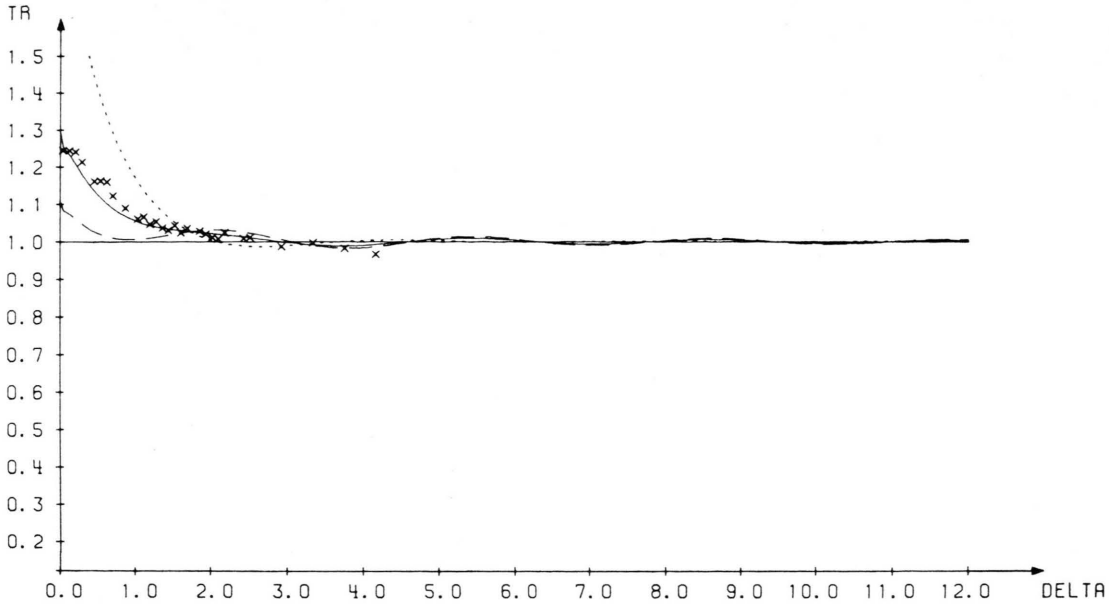


Abb. 2. Die Lumineszenz-Lebensdauer $TR := \tau_d / \tau_\infty$ als Funktion des Abstandes d zur dielektrischen Grenzfläche mit $DELTA := \delta := k_1 d = 2\pi n_1 d / \lambda$. — Theoretische Kurven mit α gemäß (7.3), $n_1 := 1.52$, $n_2 := 1$ und $q_\infty := 1$.

— — —: τ_d^- / τ_∞ : paralleler Dipol ($\vartheta := \pi/2$) gemäß (8.1);
: τ_d^+ / τ_∞ : senkrechter Dipol ($\vartheta := 0$) gemäß (8.2);
 ———: $\tau_d^{is} / \tau_\infty$: isotrope Verteilung gemäß (8.3);
 ×××: $\tau_d^{exp} / \tau_\infty$: experimentelle Ergebnisse mit $\tau_\infty := 0.72$ ms.

Abb. 2 wurde direkt vom Calcomb-Plotter der „Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH, Göttingen“, an der auch die numerischen Rechnungen durchgeführt wurden, gezeichnet.

Anhang

Integrale zur Polarisations-Methode

Die in 6. auftretenden Integrale

$$I_n \equiv I_n(\delta) \equiv \int_\delta^\infty d \varrho e^{2i\varrho} / \varrho^n \quad (A.1)$$

lassen sich auf I_1 zurückführen:

$$I_n(\delta) = \frac{(2i)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \left\{ I_1 + e^{2i\delta} \cdot \sum_{\nu=1}^{n-1} \frac{(\nu-1)!}{(2i\delta)^\nu} \right\}, \quad n \geq 2, \quad \text{ganz} \quad (A.2)$$

wie man leicht durch vollständige Induktion zeigt. Das Integral

$$I_1(\delta) = \int_\delta^\infty d \varrho e^{2i\varrho} / \varrho = i\pi/2 - \{ \text{Ci}(2\delta) + i \cdot \text{Si}(2\delta) \} \quad (A.3)$$

setzt sich aus den Funktionen

$$\text{Ci}(x) \equiv - \int_x^\infty dt \cos t/t \quad (A.4)$$

$$\text{Si}(x) \equiv \int_0^x dt \sin t/t \quad (A.5)$$

zusammen, vgl. etwa ¹¹, S. 17, S. 31. Ci heißt Integral-Cosinus, Si heißt Integral-Sinus. Für große x gelten die Näherungen

$$\text{Ci}(x) \cong \sin x/x \quad \text{für } x \gg 1 \quad (A.6)$$

$$\text{Si}(x) \cong \frac{1}{2}\pi - \cos x/x \quad \text{für } x \gg 1 \quad (A.7)$$

und damit

$$\delta \cdot I_1(\delta) \cong \frac{i}{2} e^{2i\delta} \quad \text{für } \delta \gg 1. \quad (A.8)$$

In 6. benötigen wir noch das Integral über I_1

$$\begin{aligned} \int_\delta^\Delta d\zeta I_1(\zeta) &= \int_\delta^\Delta d\zeta \int_\zeta^\infty d\varrho e^{2i\varrho} / \varrho = \left[\zeta \int_\zeta^\infty d\varrho e^{2i\varrho} / \varrho \right]_{\zeta=\delta}^\Delta \\ &+ \int_\delta^\Delta d\zeta \zeta e^{2i\zeta} / \zeta = \Delta \cdot I_1(\Delta) - \delta \cdot I_1(\delta) \\ &+ (1/2i) \cdot e^{2i\Delta} - (1/2i) \cdot e^{2i\delta}, \quad (A.9) \end{aligned}$$

wie man leicht durch partielle Integration findet. Mit (A.8) folgt für $\Delta \rightarrow \infty$

$$\int_\delta^\infty d\zeta I_1(\zeta) = -\delta I_1(\delta) - (1/2i) \cdot e^{2i\delta}. \quad (A.10)$$

Die in 6. wichtigen Integrale I_n sind gemäß (A.2)f. ausführlich in Tab. 1 zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. H. Kuhn danke ich für die Anregung zur vorliegenden Untersuchung.

- ¹ K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, F. P. Schäfer u. W. Sperling, Ber. Bunsengesellsch. phys. Chem. **70**, 1179 [1966].
- ² K. H. Drexhage, Habilitationsschrift, Marburg (Lahn) 1966, S. 101–111.
- ³ H. Kuhn, Naturwiss. **54**, 429 [1967].
- ⁴ K. H. Drexhage, J. Lumin. **1**, 693 [1970].
- ⁵ H. Kuhn, J. Chem. Phys. **53**, 101 [1970].
- ⁶ K. H. Tews, O. Inacker u. H. Kuhn, Nature Lond. **228**, 276 und 791 [1970].
- ⁷ K. H. Tews, Dissertation, Marburg (Lahn) 1972.
- ⁸ K. H. Tews, Ann. Phys. (7) **29**, 97 [1973].
- ⁹ W. Weizel, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. I, Springer-Verlag, Berlin 1955.
- ¹⁰ K. H. Tews, zu veröffentlichen (J. Lumin.).
- ¹¹ K. Uhde, Spezielle Funktionen der mathematischen Physik, BI-Hochschulschriften **76/a** [1964].
- ¹² H. Kuhn u. F. P. Schäfer, persönliche Mitteilung 1973.