

Über die Lumineszenz in hochpolymeren Substanzen. II

Von H. HINRICHS

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. 9a, 625—630 [1954]; eingegangen am 5. März 1954)

Bei der Kathodenstrahlanregung von Fluoreszenzstoffeinlagerungen in Polystyrol nimmt die Fluoreszenzintensität exponentiell mit der Zahl der aufgetroffenen Elektronen ab. Bei Hydrochinon-dicarbonsäure-diäthylester wurde eine negative Konzentrationsabhängigkeit der Zerstörungskonstanten von der Fluoreszenzstoffkonzentration gemessen und die Vermutung ausgesprochen, daß dieser Effekt durch Energieübertragung verursacht wird. Weiterhin wurde die Zerstörung der kristallinen mit der in Polystyrol gelösten Substanz verglichen.

Da sich der Verlauf der Zerstörung von Anthracen (die Intensitätsabnahme der Fluoreszenz) in Polystyrolfolien durch Elektronen wegen der Veränderungen des Fluoreszenzspektrums nur schwer verfolgen ließ¹, wurden andere organische Substanzen in Polystyrol eingebettet, bei denen sich das Spektrum während der Bestrahlung nicht ändert. Unter ihnen tritt besonders Hydrochinon-dicarbonsäure-diäthylester (zur Abkürzung weiterhin Fl. 1 genannt) durch brillante blauweiße Fluoreszenz hervor, die an Intensität alle anderen zum Teil weit übertrifft.

Fl. 1 besitzt im kristallinen Zustand ein Fluoreszenzspektrum bei UV-Anregung mit einem Maxi-

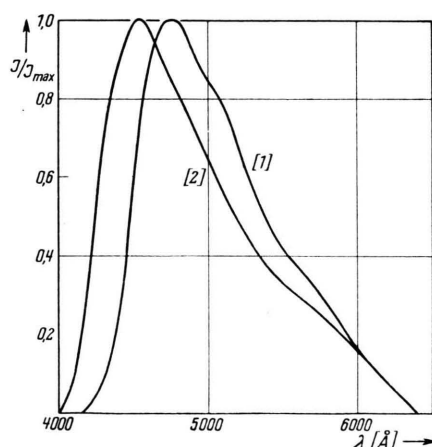


Abb. 1. Fluoreszenzspektrums von Hydrochinondicarbonsäure-diäthylester bei UV-Anregung. [1] kristallin, [2] in Polystyrol gelöst, Konzentration: 3 g/100 g.

mum bei 4800 Å und einem „Buckel“ bei etwa 5000 Å (Abb. 1 [1].) Bei der Einlagerung in Poly-

¹ H. Hinrichs, I. Teil dieser Arbeit, Z. Naturforschg. 9a, 617 [1954], voranstehend.

styrol (Folie I) verschiebt sich das Spektrum nach kürzeren Wellenlängen. Das Emissionsmaximum liegt bei 4575 Å, der „Buckel“ tritt nicht mehr auf (Abb. 1 [2]). Das Spektrum ist im Bereich von 0,1–3 g/100 g praktisch unabhängig von der Konzentration des Fluoreszenzstoffes. Die Fluoreszenzintensität nimmt im genannten Bereich mit wachsender Konzentration zu. Konzentrationslöschung scheint nicht aufzutreten. Durch den Polymerisationsvorgang wird das Fluoreszenzspektrum von Fl. 1 nicht beeinflusst, wie durch einen Vergleich von Folien angezeigt wurde, denen der Fluoreszenzstoff vor und nach der Polymerisation zugesetzt wurde. Elektronenbestrahlung mit $9,4 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm² bei 50 kV rief bis zu einer Bestrahlungszeit von 20 Min. keine Veränderung des Fluoreszenzspektrums hervor.

1. Die Fluoreszenzintensitätsabnahme der Folien bei der Kathodenstrahlanregung

Die Fluoreszenzintensität bei der Kathodenstrahlanregung von Polystyrolfolien I mit Fl. 1-Einlagerung nimmt mit wachsender Bestrahlungszeit ab (Abb. 2). Die Elektronenstromdichte am Präparat betrug $9,4 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm²; am Kathoden-

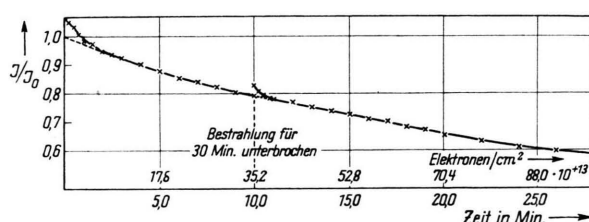


Abb. 2. Relative Fluoreszenzintensitätsabnahme einer Polystyrolfolie mit Einlagerung von Hydrochinondicarbonsäure-diäthylester. Bestrahlungsunterbrechung von 30 Min. nach 10 Min. Bestrahlungszeit zum Nachweis des inneren Aufladungseffektes. Konzentration: 2 g/100 g.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

strahlrohr lag eine Spannung von 50 kV. Die Folien waren mit einer Silberschicht von etwa $0,7 \cdot 10^{-3}$ mm bedampft (vgl. die Bestrahlung von Anthracenfolien)¹. Die Fluoreszenzintensität sinkt nicht auf Null ab, sondern nähert sich einem Grenzwert J' . Als Ordinate ist das Verhältnis J/J_0 aufgetragen; darin ist J_0 die „eigentliche“ Anfangsintensität. (Näheres siehe unten.)

Die Erniedrigung der Elektronenstromdichte auf den halben Betrag hatte keinen Einfluß auf den Kurvenverlauf, wenn die relative Fluoreszenzintensität J/J_0 in Abhängigkeit von der Zahl der auf das Präparat pro cm^2 treffenden Elektronen aufgetragen wird. Daraus darf man schließen, daß die Fluoreszenzintensitätsabnahme bei der Elektronenstromdichte von der Größenordnung 10^{-8} – 10^{-7}

nach Gl. (1) ab. Vermutlich ist dieser Effekt eine Folge von inneren Aufladungserscheinungen bis zu der Tiefe der Elektronenreichweite. Wegen des hohen inneren Widerstandes von Polystyrol von mehr als $3 \cdot 10^{12}$ Ohm (l. c.², S. 52) können die eingeschossenen Elektronen nicht schnell genug abgeführt werden, es entsteht eine Raumladung, die auf irgendeine Weise (physikalischer oder chemischer Art) die Zerstörung verlangsamt, bis ein Gleichgewicht eingetreten sein dürfte. Oberflächenaufladungen, die eine Ablenkung des Elektronenstromes vor dem Eindringen in die Folie bewirken würden, können wegen der Silberaufdampfung nicht auftreten. Daß die anfängliche Intensitätsabnahme auf Aufladungserscheinungen zurückgeführt werden darf, geht auch aus Abb. 2 hervor. Die Bestrahlung

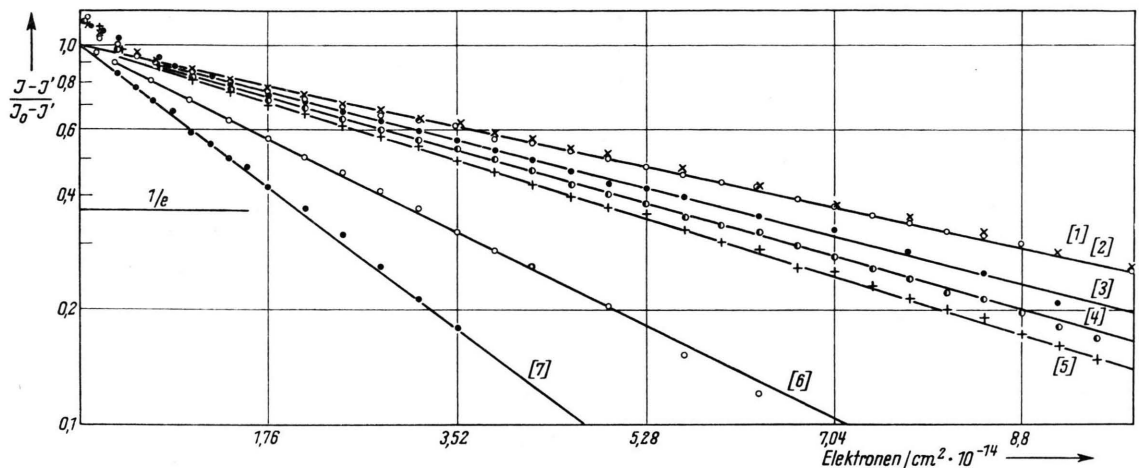


Abb. 3. Fluoreszenzintensitätsabnahme bei der Kathodenstrahlanregung von Polystyrolfolien mit Hydrochinondicarbonsäure-diäthylester. Konzentration in g/100g:

[1] ○ = 3,0 [2] × = 2,0 [3] ● = 1,0 [4] ⊙ = 0,8 [5] + = 0,5 [6] ○ = 0,2 [7] ● = 0,1

Amp/cm² von der „Dosisleistung“ unabhängig und nur eine Funktion der Zahl der auftreffenden Elektronen ist.

Der Intensitätsverlauf läßt sich durch eine exponentielle Gleichung wiedergeben:

$$J = (J_0 - J') \cdot e^{-\alpha N} + J'; \quad (1)$$

darin ist: J_0 „eigentliche“ Anfangsintensität mit $N=0$; J' Grenzwert, für N sehr groß; N Zahl der pro cm^2 Präparat aufgetroffenen Elektronen; α experimentelle „Zerstörungskonstante“.

Die in Gl. (1) vorkommende „eigentliche“ Anfangsintensität ist nicht mit der experimentellen identisch. Bis zu einer Elektronenzahl $N=7 \cdot 10^{13}$ pro cm^2 nimmt die Fluoreszenzintensität rascher als

wurde nach einer Bestrahlungszeit von 10 Min. für eine halbe Stunde unterbrochen, in welcher die Raumladung größtenteils abgeleitet gewesen sein dürfte; die Folie blieb dabei im Hochvakuum. Nach dem Wiedereinschalten der Elektronen-Beschleunigungsspannung lag die Fluoreszenzintensität über dem vor der Unterbrechung zuletzt gemessenen Wert; nach kurzer Zeit folgte die Intensitätsabnahme aber wieder dem ursprünglichen Verlauf. Diese „Zacke“ im Intensitätsverlauf spricht für die genannte Deutung der anfänglich rascheren Intensitätsabnahme.

² BASF: „Kunststoffe“, Taschenbuch d. Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen 1951.

Die „eigentliche“ Anfangsintensität J_0 wurde mit Hilfe der Gl. (1) durch Extrapolation bestimmt. Aus Gl. (1) ergibt sich:

$$S = \log \frac{J - J'}{J_0 - J'} = -\alpha N = -\frac{N}{N_e} \quad (2)$$

mit N_e = Zahl der Elektronen, die pro cm^2 auf das Präparat getroffen sein müssen, damit die Fluoreszenzintensität auf den e -ten Teil von $(J_0 - J')$ absinkt.

In Abb. 3 ist der Quotient $(J - J')/(J_0 - J')$ in Abhängigkeit von der Zahl der Elektronen/ cm^2 für Fl. 1 Konzentrationen von 0,1–3 g/100 g im semi-logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Meßwerte passen sich gut den Geraden nach Gl. (2) ein.

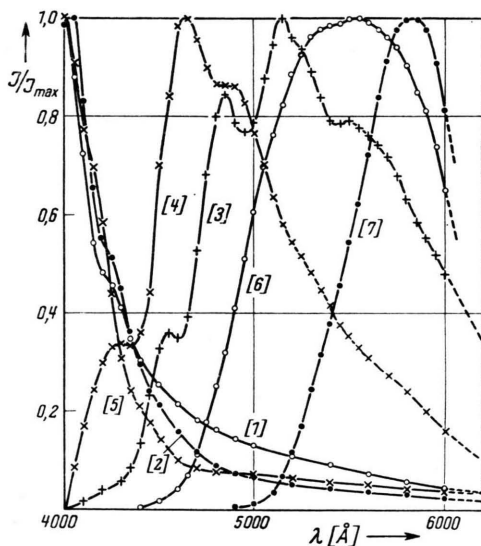


Abb. 4. Fluoreszenzspektren von organischen Fluoreszenzstoffen in Polystyrol bei UV-Anregung.

- [1] Diphenyläthylen [5] Pyren
[2] Diphenylbutadien [6] *m*-Nitromethylanilin
[3] Diphenyloktatetraen [7] 1,4-Dioxyanthrachinon
[4] Dixanthylen

Die Fluoreszenzintensitätsabnahme bei der Kathodenstrahlenanregung von Polystyrolfolien wurde noch bei Einlagerung einiger anderer organischer Fluoreszenzstoffe untersucht. In Abb. 4 sind die Fluoreszenzspektren bei UV-Anregung der betreffenden Polystyrolfolien wiedergegeben. Die Fluoreszenzintensitätsabnahme unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen konnte in allen Fällen durch Gl. (1) wiedergegeben werden. In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Zahl

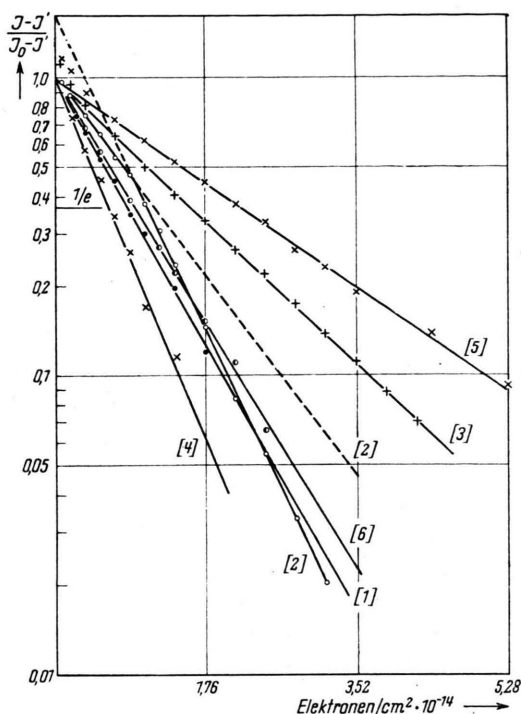


Abb. 5. Fluoreszenzintensitätsabnahme bei der Kathodenstrahlenanregung von Polystyrolfolien mit Fluoreszenzstoff-Einlagerung.

- [1] Diphenyläthylen [4] 1,4-Dioxyanthrachinon
[2] Diphenylbutadien [5] *m*-Nitromethylanilin
[3] Pyren [6] Dixanthylen

Fluoreszenzsubstanz	Konzentration g/100 g	Zerstörungskonstante $\alpha \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$	$N_e \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$	Grenzintensität J'/J in %
Diphenyläthylen	0,5	11,6	8,6	57
Diphenylbutadien	0,5	14,5 (9,1)*	6,9 (11,0)	31
Pyren	1,0	6,2	16,3	51
1,4-Dioxyanthrachinon	1,0	15,7	6,4	76
<i>m</i> -Nitromethylanilin	1,0	4,5	22,2	28
Dixanthylen	1,0	10,7	9,4	70
Hydrochinon-dicarbonsäurediäthylester	1,0	1,7	61	44

Tab. 1. Die Zerstörungskonstante verschiedener organischer Fluoreszenzstoffe bei der Einlagerung in Polystyrol unter Elektronenbeschuß.

* Bei der Diphenylbutadien-Einlagerung wurde festgestellt, daß bis zu einer Elektronenzahl von etwa 10^{14} Elektronen/ cm^2 die Fluoreszenzintensität mit $\alpha = 9,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ abnahm und dann rascher mit $\alpha = 14,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ absank. In Abb. 5 ist der Knickpunkt der Geraden deutlich zu erkennen. Es ist offensichtlich, daß dieser Effekt nicht von Aufladungserscheinungen abhängt, da diese den umgekehrten Effekt zur Folge haben würden. Es scheint vielmehr, daß bei der Zerstörung eine Substanz beteiligt ist und die Umsetzung verlangsamt, bis sie selbst aufgebraucht ist. Vielleicht handelt es sich um die Beteiligung des in der Folie gelösten Sauerstoffes. Es ist nämlich bekannt, daß bei der Reduktion von Farbstoffmolekülen bei der Röntgenbestrahlung farbstoffhaltiger Gele die Anwesenheit von Sauerstoff die Reduktion verlangsamt wie im Fall der Lösung von Phenol-2,6-dichlorphenol in Agar oder überhaupt unterbindet wie bei der Lösung von Methyleneblau in Agar^{3, 4}.

³ M. J. Day u. G. Stein, Nucleonics 8/2, 34 [1951].

⁴ E. J. Henley u. A. Miller, Nucleonics 9/6, 62 [1951].

der pro cm^2 auf das Präparat getroffenen Elektronen gemäß Gl. (2) dargestellt. Für die Zerstörungskonstanten bzw. N_e -Werte ergeben sich die in Tab. 1 zusammengestellten Werte. Wie bei Fl. 1 sinkt auch bei diesen Substanzen die Fluoreszenzintensität nicht auf Null, sondern nähert sich einem Grenzwert, der ebenfalls in Tab. 1 angegeben ist. Beim Diphenyloctatetraen nahm die Fluoreszenzintensität zu. Dieser Effekt dürfte auf Veränderungen im Fluoreszenzspektrum zurückzuführen sein.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsabnahme

Die Zerstörungskonstante α nimmt mit sinkender Fl. 1 Konzentration zu, der N_e -Wert nimmt dementsprechend ab, d. h., je geringer die Konzentration ist, um so weniger Elektronen sind erforderlich für eine Fluoreszenzintensitätsabnahme auf den e -ten Teil der Differenz von „eigentlicher“ Anfangsintensität und Grenzwert ($J_0 - J'$). Abb. 6 gibt die Abhängigkeit der Zerstörungskonstanten α von der Fl. 1 Konzentration wieder. Der Verlauf kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'/c_0 \quad (3)$$

mit: c_0 Anfangskonzentration des Fluoreszenzstoffes Fl. 1 in $\text{g}/100\text{g}$; $\alpha_0 = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$, experimentelle Konstante; $\alpha' = 3,4 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$, experimentelle Konstante.

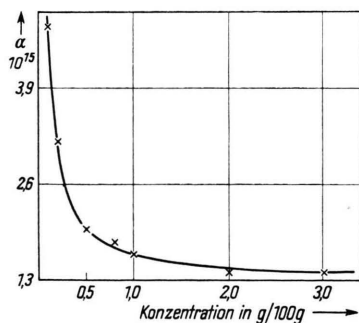


Abb. 6. Abhängigkeit der Zerstörungskonstanten α von der Konzentration des Hydrochinon-dicarbon-säure-diäthylesters in Polystyrolfolien. \times = Meßpunkte, ausgezogene Kurve nach Gl. (4) berechnet.

Die ausgezogene Kurve in Abb. 6 wurde mit diesen Werten berechnet, die experimentellen Werte für α weichen nur wenig von ihr ab.

Es wurde bereits oben erwähnt, daß die Fluoreszenzintensität bei der Kathodenstrahlenregung

nicht auf Null absinkt, sondern einem Grenzwert J' zustrebt. Da die Emission des Fluoreszenzstoffes bei den höheren Konzentrationen die Eigenfluoreszenz von Polystyrol um ein Vielfaches übertrifft, konnte die Grenzlumineszenz nicht allein von letzterer hervorgerufen sein. Es lag der Gedanke nahe, daß sie von Fluoreszenzstoff-Molekülen durch Reabsorption der Polystyrol-Eigenfluoreszenz und anschließender Emission in tieferen Schichten der Folie herrühre, bis zu denen die Elektronen wegen ihrer begrenzten Reichweite nicht dringen konnten. Zur Kontrolle dieser Möglichkeit wurde zwischen einer Polystyrolfolie ohne Einlagerung und einer Folie mit Fl. 1 Einlagerung ein UG 11-Filter gesetzt, das nur UV-Licht unter 4000 \AA durchließ, und die Folie ohne Einlagerung mit Elektronen bestrahlt. Die Polystyrolfolie mit Fl. 1 Einlagerung leuchtete auf. Wurde zwischen dieser Folie und dem Filter ein Blatt dünnen schwarzen Papiers gelegt, so blieb die Folie dunkel; dadurch konnte die Möglichkeit ausgeschaltet werden, daß die Lumineszenz in der zweiten Folie durch Röntgenstrahlen verursacht sein könnte. Es tritt also wie erwartet Reabsorption der Polystyrol-Eigenfluoreszenz durch den Fluoreszenzstoff auf unter anschließender Emission der Fluoreszenz des Fluoreszenzstoffes. Die zunehmende Grenzwertintensität bei kleiner Konzentration erklärt sich durch die dann stärkere Überlagerung der Polystyrol-Eigenfluoreszenz über die schwächer werdende Fl. 1 Fluoreszenz.

Zur Deutung der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsabnahme wurde eine Arbeitshypothese aufgestellt, die dahin geht, daß der konstante Term der Gl. (3) durch direkte Einwirkung der Elektronen auf den Fluoreszenzstoff bedingt ist, während der von der Konzentration abhängige Term durch Energieübertragung von Polystyrol auf den Fluoreszenzstoff hervorgerufen wird. Es ist jedoch verfrüht, ein abschließendes Urteil zu fällen.

3. Die Fluoreszenzintensitätsabnahme bei der kristallinen Substanz und ihr Vergleich mit der Abnahme bei der Einbettung in Polystyrolfolien

Hengst^{5,6} hat die Zerstörung von kristallinem Anthracen durch Kathodenstrahlen untersucht. Es lag daher der Gedanke nahe, die Zerstörung des organischen Leuchtstoffes in kristallinem Zustand

⁵ K. Hengst, Z. Naturforschg. **6a**, 540 [1951].

⁶ W. Hanleu, K. H. Rau, Z. Physik **133**, 297 [1952].

und bei der Einbettung in Polystyrol miteinander zu vergleichen. Der Fluoreszenzintensitätsverlauf von Anthracen in Polystyrol ist jedoch, wie bereits erwähnt wurde, unübersichtlich. Daher konnte ein Vergleich beim Anthracen nicht durchgeführt werden. Diese Möglichkeit ist jedoch bei Hydrochinondicarbonsäure-diäthylester (Fl. 1) gegeben. Es wurde zu diesem Zweck die Fluoreszenzintensitätsabnahme beim kristallinen Fl. 1 gemessen.

Die beim kristallinen Anthracen ermittelten Ergebnisse⁶ sind, soweit sie hier von Bedeutung sind, folgende:

a) Die Fluoreszenzintensität von kristallinem Anthracen nimmt mit wachsender Bestrahlungszeit bei der Kathodenstrahlanregung ab.

b) die Abnahme folgt der Gleichung

$$J = J_0 \frac{1}{1 + \beta N} \quad (4)$$

mit: J_0 Anfangsintensität; N Zahl der pro cm^2 auf das Präparat treffenden Elektronen, β Zerstörungskonstante.

c) Die Zerstörungskonstante β beträgt beim reinen Anthracen $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Das Fluoreszenzspektrum der kristallinen Substanz Fl. 1 wurde bereits in Abb. 1 mitgeteilt. Abb. 7 [1] gibt die beobachtete Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Zahl der pro cm^2 aufgetroffe-

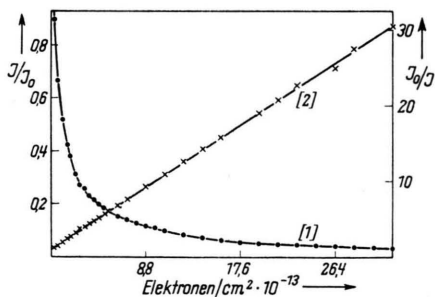


Abb. 7. Fluoreszenzintensitätsabnahme bei der Kathodenstrahlanregung von kristallinem Hydrochinondicarbonsäure-diäthylester.

[1] Darstellung: $J/J_0 = 1/(1 + \beta N)$, linke Ordinate,
[2] Darstellung: $J_0/J = 1 + \beta N$, rechte Ordinate.

nen Elektronen wieder. Trägt man als Ordinate den reziproken Wert von J/J_0 auf, so ergibt sich der in Abb. 7 [2] dargestellte Verlauf. Die experimentellen Werte liegen auf einer Geraden, die durch Gl. (4) wiedergegeben werden kann. Für die Zerstörungskonstante β erhält man:

$$\beta = 9,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

In Tab. 2 sind die N_2 -Werte ($N_2 = 1/\beta$, Zahl der Elektronen/ cm^2 für $J/J_0 = 1/2$) und die daraus errechneten N_e -Werte ($J/J_0 = 1/e$) für die kristalline und in Polystyrol gelöste Substanz zusammengestellt.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität der kristallinen Substanz erfolgt bei Fl. 1 etwa doppelt so schnell wie bei Anthracen:

$$\frac{N_2(\text{Anthracen, krist.})}{N_2(\text{Fl. 1, kristallin})} \approx 2.$$

Bei der Einlagerung in Polystyrol sind bis zum Absinken der Fluoreszenzintensität ($J - J'$) auf den e -ten Teil bei der Fl. 1-Konzentration von 0,1 g pro 100 g etwa 12-mal soviel Elektronen, bei einer Konzentration von 3 g/100 g etwa 40-mal soviel Elektronen erforderlich als bei der kristallinen Substanz. Ein exakter Vergleich der Fluoreszenzintensitätsabnahme zwischen der kristallinen und der in Polystyrol gelösten Substanz ist natürlich nicht möglich, da die Gesetze (1) und (4), denen die Intensitätsabnahmen gehorchen, verschieden sind.

Substanz	Anthracen (kristallin)	Fl. 1 (kristallin)	Fl. 1 (in Polystyrol gelöst)	
			0,1 g/100 g	3 g/100 g
Zerstörungskonstante α bzw. β in cm^2	$5 \cdot 10^{-14}$	$9,3 \cdot 10^{-14}$	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
N_2 = Zahl der Elektronen bis zur Zerstörung auf die Hälfte in cm^{-2}	$2 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	—	—
N_e = Zahl der Elektronen bis zur Zerstörung auf den e -ten Teil in cm^{-2}	$3,4 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$7,1 \cdot 10^{14}$

Tab. 2. Vergleich der Zerstörung von kristallinem und in Polystyrol gelöstem Fluoreszenzstoff.

4. Betrachtungen über die Empfindlichkeit der Lumineszenzintensitätsänderung in hochpolymeren Substanzen in Dosis-einheiten

Man kann die Strahlungsdosiseinheit r auch auf Kathodenstrahlen übertragen. $1 r$ ist die Strahlungsenergie, die einer absorbierten Energie von 83 erg/g im idealen Gewebe (Zusammensetzung der Luft, Dichte = 1) entspricht.

$$1 r = 83 \text{ erg/g.}$$

Beträgt die Zahl der in der Minute auf das Präparat pro cm^2 treffenden Elektronen N und ihre Eindringtiefe d cm bei einer Beschleunigungsspannung von V Volt, so ergibt sich für die von den Elektronen im Präparat erzeugte Leistungsdichte (Dosisleistung) η :

$$\eta = \frac{1,6 \cdot 10^{-12} N V}{94 d} r \cdot \text{min}^{-1}.$$

Mit $N = 3,52 \cdot 10^3$ Elektronen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ bei $9,4 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm²; $V = 50$ kV; $d = 4,3 \cdot 10^{-3}$ cm bei 50 kV; $\rho = 1,05$ g $\cdot \text{cm}^{-3}$ (Dichte für Polystyrol) ergibt sich dann:

$$\eta = 6,6 \cdot 10^6 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Da die Fluoreszenzintensitätsänderung in der Kunststoff-Folie bei obigen Bedingungen bei einer Bestrahlungszeit von etwa 10 Sek. meßbar wird, ergibt sich für die feststellbare Dosis eine untere Grenze von etwa 10^6 r.

Die Ionenausbeute bei der radiochemischen Umwandlung von Fe^{2+} in Fe^{3+} -Ionen in wäßrigen Lösungen (etwa 21 Ionen/100 eV, entsprechend etwa 5 eV/Ion) liegt in derselben Größenordnung wie die

Zerstörungsausbeute in der Hydrochinon-dicarbon-säure-diäthylester-Polystyrolfolie. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit der Fe^{3+} -Bildung liegt jedoch bei einigen 10^2 r. Daraus folgt, daß der Nachweis der Fe^{2+} -Oxydationsänderung wesentlich empfindlicher ist als die der Fluoreszenzänderung.

Für sein ständig förderndes Interesse und zahlreiche Ratschläge möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Hanle meinen besonderen Dank aussprechen. Ferner danke ich Herrn Privatdozent Dr. A. Schmillen für viele anregende Diskussionen, der deutschen Forschungsgemeinschaft, den Firmen E. Leitz, Wetzlar, R. Seifert, Hamburg, A. Pfeiffer, Wetzlar, Knapsack AG., Griesheim, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen und Farbenfabriken Bayer, Leverkusen für die Überlassung von Hilfsmitteln.

Gekoppelte Wellengleichungen für inhomogene anisotrope Medien

VON KURT SUCHY *

(Z. Naturforschg. 9a, 630—636 [1954]; eingegangen am 24. April 1954)

A special system of coordinates has been introduced for the calculation of electromagnetic wave propagation in an inhomogeneous, anisotropic medium. One of the coordinate axes is parallel to the wave normal, the two others (perpendicular to it) are defined by the relation between the \mathbf{E} and $\tilde{\mathbf{D}}$ vector. In the coupled wave equations it is shown that the coupling terms can be neglected under certain conditions.

1. Aufstellung des allgemeinen Wellengleichungssystems

Aus den Maxwell'schen Gleichungen

$$\nabla \times \gamma \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j}, \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

($\gamma = c\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$) wird mit dem Ansatz

$$\mathbf{D} \sim e^{-i\omega t} \sim \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

die Zeit t eliminiert und das Wellengleichungssystem

$$-\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{\omega^2}{c^2 \epsilon_0} \left(\mathbf{D} + \frac{i}{\omega} \mathbf{j} \right) = 0 \quad (3)$$

gewonnen. In den Materialgleichungen

$$\mathbf{D} = \epsilon \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (4)$$

sind ϵ und σ Dyaden wegen der angenommenen Anisotropie des Mediums. Mit den Bezeichnungen

$$\tilde{\mathbf{D}} = \mathbf{D} + \frac{i}{\omega} \mathbf{j}, \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon + \frac{i}{\omega} \sigma \quad (5)$$

werden die Materialgleichungen (4) zu

$$\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\epsilon} \cdot \mathbf{E} \quad (6)$$

zusammengefaßt. Das Wellengleichungssystem (3) schreibt sich mit $k_0 = \omega/c$ jetzt

$$\begin{aligned} & -\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{k_0^2}{\epsilon_0} \tilde{\mathbf{D}} \\ & \equiv -\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{k_0^2}{\epsilon_0} \tilde{\epsilon} \cdot \mathbf{E} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Man hat hier ein System von 3 linearen homogenen partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung für die drei \mathbf{E} -Koordinaten E_ν als abhängige Variable. In jeder der 3 Gleichungen kommen (im allgemeinen Fall) alle drei abhängigen Variablen E_ν vor. Dies kommt einerseits von der komplizierten Gestalt des Differentialausdrucks $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E})$, andererseits von dem dyadischen Charakter von $\tilde{\epsilon}$.

2. Vereinfachungsmöglichkeiten für das allgemeine Wellengleichungssystem

Der Differentialausdruck $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E})$ kann, wenn es die Fragestellung des einzelnen Problems zuläßt, in gewissen Fällen vereinfacht werden, so daß er für jede Zeile im Wellengleichungssystem (7) nur noch eine abhängige Variable enthält. Es seien hier zwei wichtige Fälle angegeben:

* Freiburg (Br.), Mozartstraße 60.