



## ÜBER DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER SPEKTRALEN WIRKUNG DER SEKUNDÄRFLUORESZENZ

Von J. DOMBI und R. HORVAI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 4. Juli 1956)

In Verbindung mit der diesbezüglichen Theorie wurde die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz im Fall wässrig-alkalischer Fluoreszeinlösungen verschiedener Konzentration mit Hilfe eines photoelektrischen Spektralphotometers untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die spektrale Verschiebung der nur in bezug auf die Wirkung der Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erklärt werden kann, während das auch mit der Sekundärfluoreszenz korrigierte Fluoreszenzspektrum in dem untersuchten ziemlich breiten Konzentrationsbereich ( $2 \cdot 10^{-5}$  Mol/l— $10^{-2}$  Mol/l) von der Konzentration unabhängig ist.

§ 1. In Zusammenhang mit der Untersuchung der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz wurde kürzlich eine phänomenologische Theorie ausgearbeitet [1]. Auf Grund dieser Theorie kann man im Falle einer leicht realisierbaren Erregungs- und Beobachtungsmethode berechnen, mit welcher Intensität das sekundäre Fluoreszenzlicht, das infolge der Reabsorption des durch das Erregungslicht hervorgerufenen primären Fluoreszenzlichtes entsteht, in dem mit einem Spektrophotometer gemessenen Emissionslicht einer fluoreszierenden Lösung auftritt. Die Richtigkeit der hierfür aufgestellten Beziehung wurde in einem speziellen Falle experimentell untersucht und es ergab sich, dass die Spektren derselben Lösung, die bei zwei verschiedenen Schichtdicken aufgenommen und nur mit Rücksicht auf die Wirkung der Reabsorption korrigiert wurden, voneinander abweichen, während sie bei Berücksichtigung der Wirkung der Sekundärfluoreszenz auf Grund der oben erwähnten Theorie eine gute Übereinstimmung zeigen. Der spektrale Einfluss der Sekundärfluoreszenz kann aber nicht nur von der Schichtdicke, sondern auch von der Konzentration stark abhängen, und in der vorliegenden Arbeit wurde die experimentelle Untersuchung dieser Abhängigkeit zum Ziel gesetzt.

Diese Untersuchung kann nicht nur wegen der theoretischen Beziehungen, sondern auch deshalb als erwünscht betrachtet werden, weil die Frage entsteht, ob die durch mehrere Autoren beschriebene Erfahrung [2], nach der das Fluoreszenzspektrum einiger Lösungen bei Erhöhung der Konzentration sich nach rot verschiebt, nicht durch die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz bedingt ist.

§ 2. Unseren experimentellen Untersuchungen liegen die folgenden Überlegungen zugrunde. Wird die fluoreszierende Lösung in eine genügend

flache zylindrische Küvette der Länge  $l$  eingefüllt und durch ein monochromatisches, sich in Richtung der Zylinderachse fortplanzendes Parallellichtbündel von der Wellenlänge  $\lambda$  und vom Kreisquerschnitt  $R^2\pi$  erregt, dann gilt nach [1] für die von dem Fluoreszenzlicht der Wellenlänge  $\lambda'$  herrührende spektrale Quantenstromdichte  $B_{\lambda'}$  (in der Mitte der bestrahlten Küvettenoberfläche und im Fall der mit der Erregungsrichtung entgegengesetzten Beobachtungsrichtung) die Beziehung

$$B_{\lambda'} = C\eta_{\lambda'}f(\lambda')\alpha \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \cdot \frac{1}{1 - z} \quad (1)$$

Hier sind  $f(\lambda')$  das wahre normierte Emissionsspektrum,  $\eta_{\lambda'}$  die absolute Quantenausbeute für die Erregungswellenlänge  $\lambda$ ,  $\alpha$  bzw.  $\beta$  der durch  $l$  multiplizierte Absorptionskoeffizient der Lösung für  $\lambda$  bzw.  $\lambda'$ ,  $C$  eine der Intensität des erregenden Lichtes proportionale Konstante, während  $z$  durch die Gleichungen

$$z = \int_0^{\infty} M(\lambda'')\eta_{\lambda''}f(\lambda'')d\lambda'',$$

$$M = \frac{\gamma}{2\alpha\beta[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} \{ (\alpha + \beta)(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})[\text{Ei}(-m\gamma) - \text{Ei}(-\gamma)] \quad (2)$$

$$+ [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(-\beta - \gamma) - \beta G(-\alpha - \gamma)]$$

$$+ [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(\beta - \gamma) - \beta G(\alpha - \gamma)]e^{-(\alpha+\beta)} \}$$

definiert ist; hierbei bedeuten  $\text{Ei}(x)$  das Exponentialintegral,  $G(x)$  die Funktion  $\text{Ei}(x) - \ln|x|$ ,  $\eta_{\lambda''}$ ,  $\gamma = \gamma(\lambda'')$  bzw.  $f(\lambda'')$  der Reihe nach die Quantenausbeute, den Absorptionskoeffizienten bzw. das Emissionsspektrum der Lösung als Funktion der Integrationsvariablen  $\lambda''$ .

In Anbetracht der folgenden führen wir die durch die Relation  $z = \eta_{\lambda'}z^{(1)}$  definierte Grösse  $z^{(1)}$  ein, wobei  $\eta = \eta_{\lambda'}$  die absolute Quantenausbeute bei der Erregungswellenlänge  $\lambda$  bedeutet.

Aus (1) folgt, dass im Falle von zwei verschiedenen Lösungen der Konzentration  $c_i$  bzw.  $c_k$  und bei der Schichtdicke  $l_i$  bzw.  $l_k$ , unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen, für das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten  $B_{\lambda',i}$  und  $B_{\lambda',k}$  gilt:

$$\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}} = \frac{f_i(\lambda')}{f_k(\lambda')} \cdot \frac{1 - e^{-(\alpha_i+\beta_i)}}{1 - e^{-(\alpha_k+\beta_k)}} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_k} \cdot \frac{1 - \eta_k z_k^{(1)}}{1 - \eta_i z_i^{(1)}}, \quad (3)$$

oder mit Einführung der Bezeichnung

$$\left(\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}}\right)^* = \left(\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}}\right) \frac{1 - e^{-(\alpha_k+\beta_k)}}{1 - e^{-(\alpha_i+\beta_i)}}$$

(wobei der Ausdruck  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^*$  das bezüglich der Reabsorption korrigierte Verhältnis der Quantenstromdichten bedeutet),

$$\left(\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}}\right)^* = \frac{f_i(\lambda')}{f_k(\lambda')} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_k} \cdot \frac{1 - \eta_k z_k^{(1)}}{1 - \eta_i z_i^{(1)}} \quad (4)$$

Wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass  $l_i c_i = l_k c_k$  ist

und  $c_i$  und  $c_k$  in dem Konzentrationsintervall liegen, in dem  $\eta_i = \eta_k$  und das BEERSche Gesetz gültig ist, dann gilt

$$\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}} = \frac{f_i(\lambda')}{f_k(\lambda')} \quad (5)$$

d. h., in diesem speziellen Fall ergibt das Verhältnis der unmittelbar gemessenen Quantenstromdichten das Verhältnis  $f_i(\lambda')/f_k(\lambda')$  der wahren Spektren (für jede beliebige Wellenlänge  $\lambda'$ ). Deshalb wurde bei den experimentellen Untersuchungen wie folgt, vorgegangen.

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, indem die  $B_{\lambda'}$ -Werte der Lösungen verschiedener Konzentration unter Realisierung der Bedingung  $l_i c_i = l_k c_k$  paarweise verglichen wurden. Da aber von rein experimentellem Standpunkt aus es am naheliegendsten ist, die Lösungen verschiedener Konzentration bei gleicher Schichtdicke zu vergleichen, wurden auch solche Messungen (bei denen also  $l_i = l_k$  war) durchgeführt. In diesem Fall aber ist die einfache Beziehung (5) nicht gültig, vielmehr können die Verhältnisse  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^*$  auch im Falle der Identität der wahren Spektren  $f_i(\lambda')$  und  $f_k(\lambda')$  eine Wellenlängenabhängigkeit aufweisen, deren Untersuchung gerade den einen Zweck der vorliegenden Arbeit bildet.

§ 3. Bei unseren Messungen wurden wässrig-alkalische Fluoreszeinlösungen ( $\text{pH} = 12,5$ ) bei  $24^\circ \text{C}$  und den folgenden Konzentrationen untersucht:  $c_1 = 2 \cdot 10^{-5}$  Mol/l,  $c_2 = 0,95 \cdot 10^{-4}$  Mol/l,  $c_3 = 4,51 \cdot 10^{-4}$  Mol/l,  $c_4 = 2,14 \cdot 10^{-3}$  Mol/l und  $c_5 = 1,02 \cdot 10^{-2}$  Mol/l.

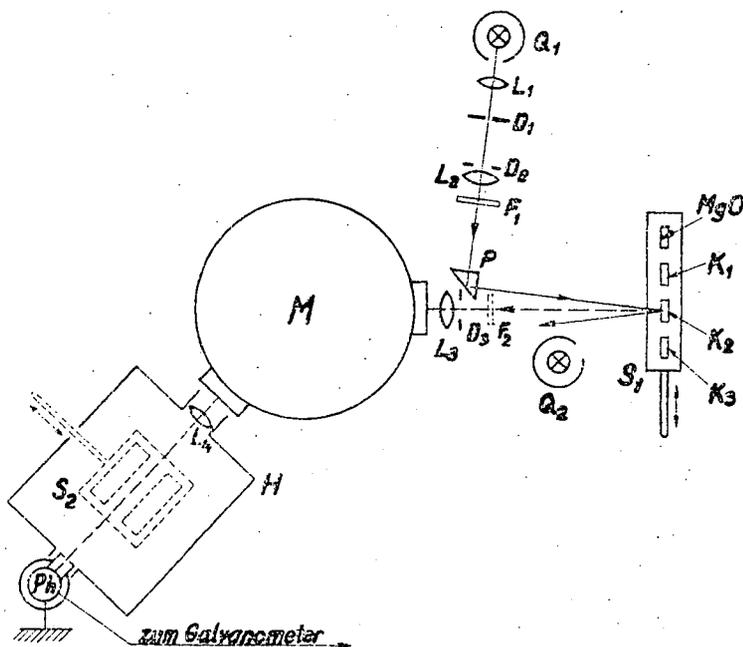


Fig. 1. Die angewendete Messanordnung. Bezüglich der Bezeichnungen siehe im Text

Die Messungen wurden mit dem in Fig. 1 dargestellten Apparat durchgeführt. Zur Erregung der Fluoreszenzspektren diente eine von einer Akkumulatorenbatterie gespeiste Quecksilberhochdrucklampe  $Q_1$  (Typ. HBO 500), von deren Licht mittelst der Linsen  $L_1, L_2$  und der Diaphragmen  $D_1, D_2$  ein praktisch paralleles Lichtbündel hergestellt wurde. Das Bündel wurde — nach Durchdringen des Interferenzfilters  $F_1$  — von dem Prisma  $P$  auf die Küvette  $K_1, K_2$  bzw.  $K_3$ , die auf einen verschiebbaren Halter  $S_1$  montiert waren, reflektiert. Das Fluoreszenzlicht, das aus der in die Achse des Kollimatorsystems eines Zeiss'schen Spiegelmonochromators  $M$  eingeschobenen Küvette austrat, geriet durch das Diaphragma  $D_3$  und die Linse  $L_3$  in den Monochromator. Der Durchmesser von  $D_3$  und seine Entfernung von der Küvette wurden so gewählt, dass das zu beobachtende Fluoreszenzlichtbündel als mit guter Annäherung parallel angesehen werden konnte.  $L_3$  bildete die Vorderfläche der in den Weg des erregenden Lichtes gestellten Küvette auf die Ebene des Monochromatorenschlitzes ab.

Die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtes wurde mittels eines Sekundärelektronen-Vervielfachers  $Ph$  (Typ. 1P 21) und eines Galvanometers der Empfindlichkeit von etwa  $10^{-9}$  A/Skt. mit der „Ausgangsmethode“ gemessen, nachdem die Linearität des Indikatorsystems experimentell nachgeprüft wurde. Auf  $S_1$  wurde ausser den Küvetten ein mit  $MgO$  bedeckter  $Al$ -Block angebracht, der durch eine Normallampe  $Q_2$  mit bekannter Energieverteilung beleuchtet werden konnte. In dieser Weise war es möglich — indem die  $MgO$ -Fläche in die Achse des Kollimatorsystems von  $M$  geschoben und der Weg des erregenden Lichtes unterbrochen wurde — bei jeder Wellenlänge  $\lambda'$  auch den durch das Licht der Normallampe verursachten Galvanometeraussschlag abzulesen. Die Normallampe wurde von einer Akkumulatorenbatterie grosser Kapazität, mit Verwendung entsprechender Spannungsstabilisierung, gespeist<sup>1)</sup>. Zwischen  $M$  und  $Ph$  wurde ein temperierbarer Metallkasten  $H$  untergebracht; der darin befindliche verschiebbare Küvettenhalter  $S_2$  ermöglichte, dass die Absorptionsspektren der untersuchten Lösungen mit derselben Einrichtung wie die Emissionsspektren aufgenommen werden. (Zur Absorptionsmessung wurde vor den Monochromator noch eine Lichtquelle und statt  $L_3$  eine andere Spaltlinse angebracht.)

Wie bekannt, ist bei der Untersuchung der wahren Emissionsspektren die Kenntnis des Absorptionsspektrums — da die Wirkung der Reabsorption berücksichtigt werden muss — unerlässlich. Andererseits schien es zweckmässig, vor und nach der Fluoreszenzmessung mittels Absorptionsmessung nachzuprüfen, ob die Bestrahlung der Lösung nicht eine Änderung der letzteren hervorgerufen hat. Bei den von uns untersuchten Lösungen wurde die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes festgestellt, das Absorptionsspektrum selbst stimmte innerhalb 2—3% mit dem in [1] angegebenen überein. Die oben erwähnten Kontroll-Absorptionsmessungen zeigten, dass unter den von uns angewendeten Versuchsbedingungen die Lösungen keiner merklichen Änderung ausgesetzt waren.

§ 4. a) Die Ergebnisse der Messungen, die unter der Bedingung  $I_i c_i = I_{i+1} c_{i+1}$  durchgeführt wurden, zeigt Fig. 2, in der die Verhältnisse  $(B_{\lambda', i+1}/B_{\lambda', i})^*$  dargestellt sind.

Zuerst bemerken wir, dass auf Grund der bei (3) Gesagten die Relation  $(B_{\lambda', i+1}/B_{\lambda', i}) = (B_{\lambda', i+1}/B_{\lambda', i})^*$  bei dieser Versuchsreihe — wegen der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes und der Gleichheit der Produkte der Konzentration und Schichtdicke — gültig ist. Wie aus der Figur ersichtlich, ist  $(B_{\lambda', 2}/B_{\lambda', 1})^*$  und mit beinahe so guter Annäherung auch  $(B_{\lambda', 3}/B_{\lambda', 2})^*$  konstant und gleich 1. Daraus kann gefolgert werden, dass die wahren Fluoreszenzspektren der Lösungen 1., 2. und 3. sowie ihre Ausbeuten mit sehr guter Annäherung übereinstimmen. Ferner sieht man, dass  $(B_{\lambda', 4}/B_{\lambda', 3})^*$  merklich, und  $(B_{\lambda', 5}/B_{\lambda', 4})^*$  bereits viel kleiner als 1 ist; diese Tatsache weist darauf hin, dass die Quantenausbeute im Falle der Konzentrationen  $c_4$  und  $c_5$  bereits wesentlich abnimmt.

b) Bei den mit identischen Schichtdicken durchgeführten Messungen wurden gleichzeitig drei Küvetten von gleicher Schichtdicke auf den Halter

<sup>1)</sup> An dieser Stelle möchten wir unseren herzlichsten Dank Herrn Kollegen L. VADÁSZ für die Zusammenstellung der Stabilisationseinrichtung aussprechen.

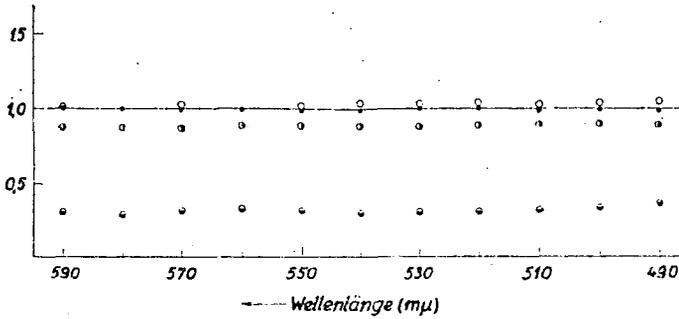


Fig. 2. Die unter der Bedingung  $l_i c_i = l_{i+1} c_{i+1}$  gewonnenen, bezüglich der Reabsorption korrigierten Verhältnisse  $(B_{\lambda_{i+1}}/B_{\lambda_i})^*$  der Fluoreszenzquantenstromdichten; durchwegs waren  $l_i = 0,10$  cm und  $l_{i+1} = 0,47$  cm.  $\circ$ :  $(B_{\lambda_2}/B_{\lambda_1})^*$  ( $c_1 = 2 \cdot 10^{-5}$  Mol/l und  $c_2 = 0,95 \cdot 10^{-4}$  Mol/l);  $\bullet$ :  $(B_{\lambda_3}/B_{\lambda_2})^*$  ( $c_3 = 4,51 \cdot 10^{-4}$  Mol/l);  $\circ$ :  $(B_{\lambda_4}/B_{\lambda_3})^*$  ( $c_4 = 2,14 \cdot 10^{-3}$  Mol/l);  $\circ$ :  $(B_{\lambda_5}/B_{\lambda_4})^*$  ( $c_5 = 1,02 \cdot 10^{-2}$  Mol/l)

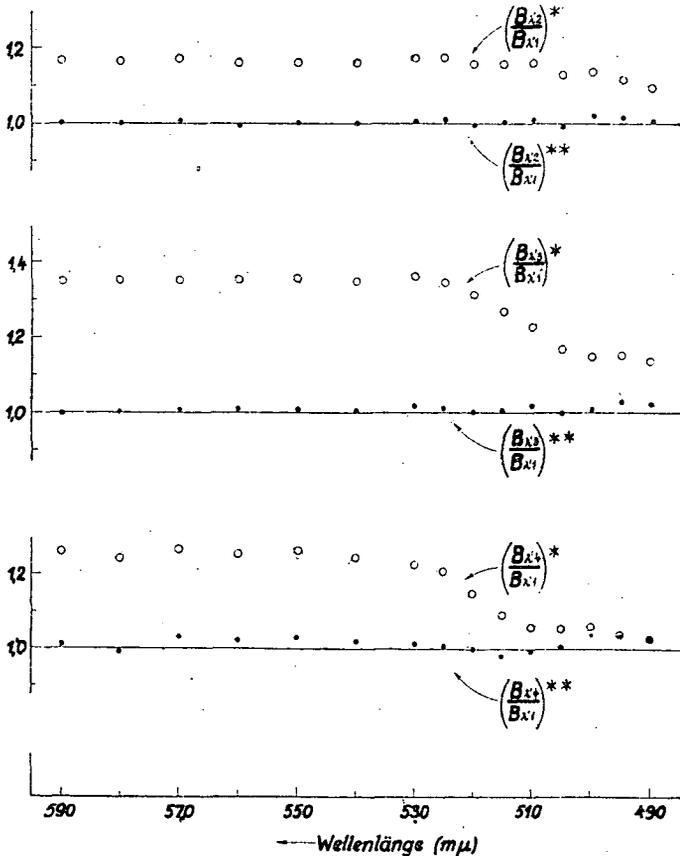


Fig. 3. Bei gleichen Schichtdicken gewonnene, nur mit Betrachtung der Reabsorption bzw. auch hinsichtlich der Sekundärfluoreszenz korrigierte Verhältnisse  $(B_{\lambda_i}/B_{\lambda_k})^*$  bzw.  $(B_{\lambda_i}/B_{\lambda_k})^{**}$  der Fluoreszenzquantenstromdichten

$S_1$  angebracht; in die Küvette  $K_1$  wurde die Lösung der Konzentration  $c_1$ , während in  $K_2$  und  $K_3$  die Lösungen der Konzentrationen  $c_2$ ,  $c_3$  bzw.  $c_4$ ,  $c_5$  eingefüllt. (Bei beiden Versuchsreihen wurden — zwecks Eliminierung der Reflexionssekundärfluoreszenz — vor den die Lösungen enthaltenden Küvetten mit Wasser gefüllte Küvetten geschaltet, wie dies in [1] angegeben wurde. Ausserdem wurden die Seiten- und die Rückfläche der die Lösungen enthaltenden Küvetten mit Tusche bedeckt.)

Die Messergebnisse (Fig. 3) zeigen, dass — im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuchsreihe a) — die Diagramme  $(B_{\lambda',k}/B_{\lambda',1})^*$  der Fig. 3 eine starke spektrale Wirkung aufweisen, d. h., dass bei Versuchen mit gleichen Schichtdicken die Konzentrationsabhängigkeit der spektralen Wirkung auffallender ist. Bei näherer Betrachtung der auf der Fig. 3 dargestellten Kurven  $(B_{\lambda',k}/B_{\lambda',1})^*$  sieht man, dass die spektrale Wirkung bei Steigerung der Konzentration anfangs zunimmt, im Falle der Konzentration  $c_4$  dagegen kann schon eine Abnahme dieser Wirkung beobachtet werden.

§ 5. Die erhaltenen Messergebnisse lassen sich auf Grund der in § 2. dargestellten Überlegungen erklären.

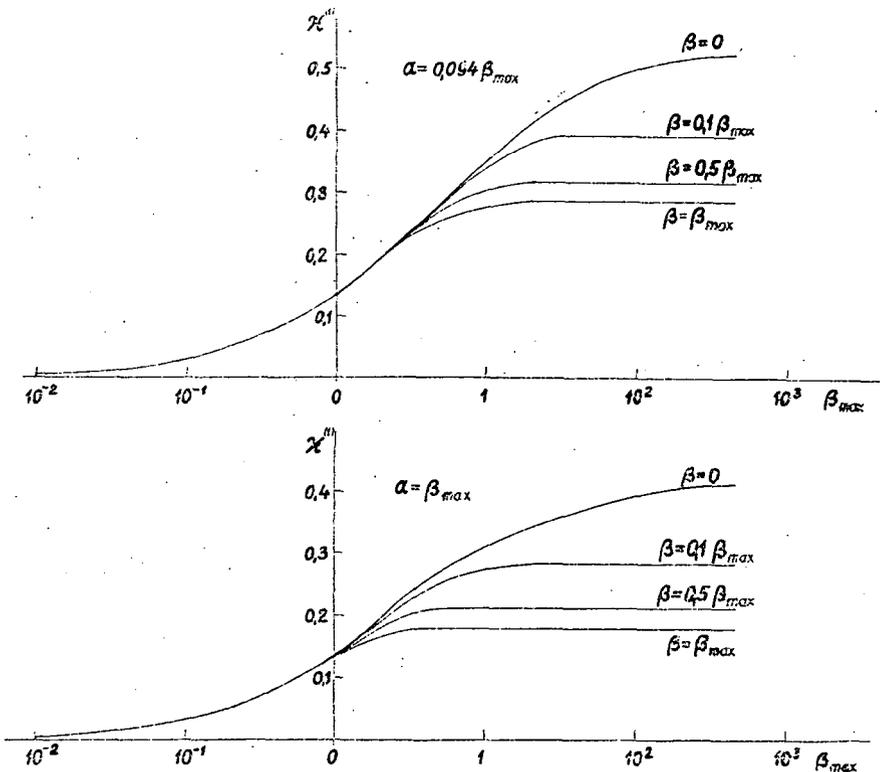


Fig. 4.  $\chi^{(1)}$  als Funktion des Maximums  $\beta_{max}$  des mit der Schichtdicke multiplizierten Absorptionskoeffizienten der benutzten Lösung. ( $\alpha = 0,094 \beta_{max}$  bezieht sich auf die Erregungswellenlänge 436  $m\mu$ ;  $\alpha = \beta_{max}$  entspricht der Erregung mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums)

Für diese Interpretation wurde die Grösse  $\kappa^{(1)}$  als Funktion von  $\beta_{\max}$  (d. h. des Maximums des mit  $l$  multiplizierten Absorptionskoeffizienten der untersuchten Fluoreszeinlösungen) bei  $m = \infty$  für  $\alpha = \beta_{\max}$  sowie für  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  berechnet (Fig. 4). Im Falle unserer Fluoreszeinlösungen entspricht  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  der Erregung mit der Wellenlänge  $436 \text{ m}\mu$ . Bei der Berechnung von  $\kappa^{(1)}$  auf Grund der Formel (2) wurden das gemessene Absorptionsspektrum, das in bezug auf die Reabsorption korrigierte Fluoreszenzspektrum der Lösung von der Konzentration  $c_i$ , und die die Abhängigkeit der Ausbeute von der Erregungswellenlänge zeigende WAWILOWSCHE Kurve [3] bzw. die in Fig. 5 dargestellte Kurve verwendet, nach der  $\eta(\lambda)$  bis zu dem Maximum des Fluoreszenzspektrums konstant ist, von da an bis zu  $565 \text{ m}\mu$  beinahe linear abfällt und um etwa  $565 \text{ m}\mu$  gleich Null wird.

Fig. 6 stellt  $\kappa^{(1)}$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda'$  im Falle der von uns verwendeten Konzentrationen für  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  und  $m = \infty$  dar. (Mit Verwendung einer Hilfskurve konnten die von dem Diagramm abgelesenen Werte für die entsprechenden Werte von  $m$  korrigiert werden.) Diese Darstellungsweise zeigt anschaulich, dass  $\kappa^{(1)}$  im grössten Teil des Wellenlängenbereiches des Fluoreszenzspektrums konstant ist, am blauen Ende des Spektrums aber — besonders bei den höheren Konzentrationen — stark abfällt.

Um zu entscheiden, ob die wahren Spektren von der Konzentration unabhängig sind, scheint es zweckmässig, die Grösse

$$\left( \frac{B_{\lambda', i}}{B_{\lambda', k}} \right)^{**} = \frac{\left( \frac{B_{\lambda', i}}{B_{\lambda', k}} \right)^* \eta_k \cdot \frac{1 - \eta_i \kappa_i^{(1)}}{\eta_i} \cdot \frac{1 - \eta_k \kappa_k^{(1)}}{\eta_k}}{1 - \eta_i \kappa_i^{(1)}} \quad (6)$$

einzuführen, die — wie aus (4) ersichtlich ist — nach der Theorie der Sekundärfluoreszenz, gerade das Verhältnis  $f_i(\lambda')/f_k(\lambda')$  der wahren Spektren liefert. Die im Besitz der experimentell erhaltenen Kurven  $(B_{\lambda', i}/B_{\lambda', k})^*$  und der Kurven  $\kappa^{(1)}$  durchgeführten Berechnungen ergaben das Ergebnis, dass mit dem Einsetzen der Quantenausbeuten  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 =$

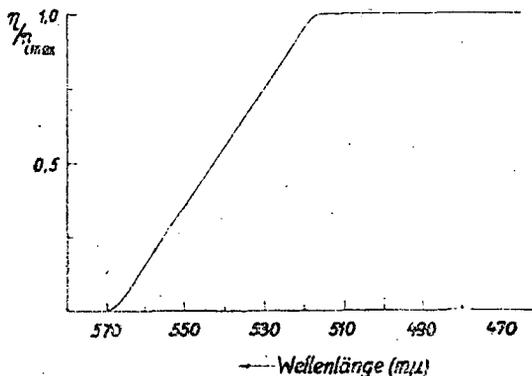


Fig. 5. Die bei der Berechnungen zugrunde genommene Kurve der spektralen Quantenausbeute

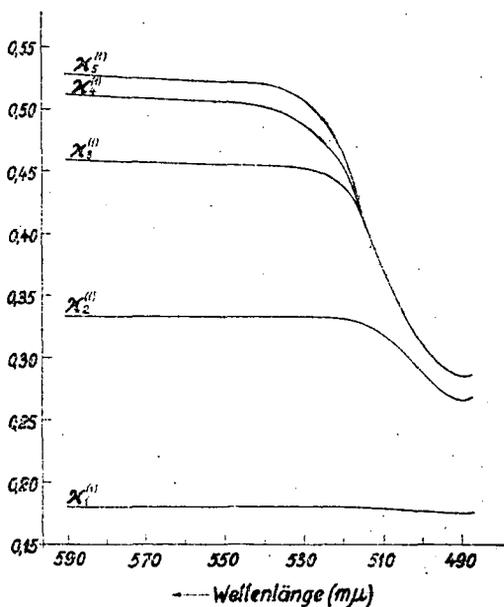


Fig. 6.  $\kappa^{(1)}$  als Funktion von  $\lambda'$  bei den Konzentrationen  $c_1 - c_5$ , für  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$

0,80,  $\eta_4 = 0,73$  und  $\eta_5 = 0,29$  in (6) das Verhältnis  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^{**}$  sich bei beiden Versuchsreihen als konstant und gleich 1 erwies.

Nach dem Vorangehenden kann also gesagt werden, dass die Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^{**}$ , d.h. die Abweichung der nur in bezug auf die Reabsorption korrigierten Spektren voneinander, mit der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz zu erklären ist; die wahren Fluoreszenzspektren der von uns untersuchten Fluoreszeinlösungen verschiedener Konzentration stimmen mit einer so guten Annäherung überein, mit welcher Annäherung die Verhältnisse  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^{**}$  gleich 1 sind.

Bezüglich der Fluoreszenzspektren selbst können wir folgendes aussagen. Bei den unter der Bedingung  $l_i c_i = l_k c_k$  durchgeführten Vergleichsmessungen tritt die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz nur in ganz kleinem Masse auf, wie dies auch in Fig. 2 ersichtlich ist. Wenn dagegen die Fluoreszenzspektren der Lösungen verschiedener Konzentration so verglichen werden, dass die Lösungen gleiche Schichtdicken besitzen und die unmittelbar gemessenen Spektren nur mit Anbetracht der Wirkung der Reabsorption korrigiert werden, dann tritt die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz viel ausgeprägter auf. Dies ist auch in der Fig. 3 ersichtlich, wir haben aber für zweckmässig erachtet, die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz auch so darzustellen, dass im Fall von zwei verschiedenen Konzentrationen auch die nur in bezug auf die Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren  $f_{0,i}(\lambda') = B_{\lambda',i}(\alpha_i + \beta_i)/\alpha_i(1 - e^{-(\alpha_i + \beta_i)})$  angegeben werden. Fig. 7 zeigt ausser  $f_{0,1}(\lambda')$  und  $f_{0,3}(\lambda')$  auch die in Anbetracht der Sekundärfluoreszenz korrigierten Spektren  $f_i(\lambda') = f_{0,i}(\lambda') \cdot (1 - \eta_i z_i^{(1)})$  derselben Lösungen. Es ist ersichtlich, dass während die Spektren  $f_{0,1}(\lambda')$  und  $f_{0,3}(\lambda')$  eine bedeutende Ab-

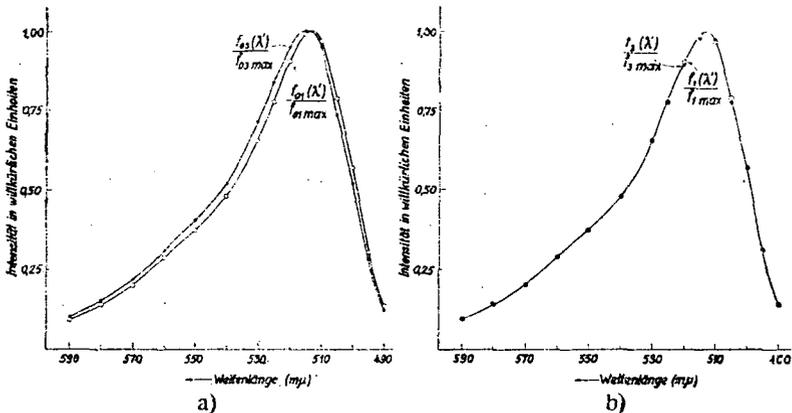


Fig. 7. Bei den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_3$  gewonnene, a) nur in bezug auf die Reabsorption korrigierte, b) auch mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz korrigierte Spektren

weichung zeigen, die bezüglich der Sekundärfluoreszenz korrigierten — also wahren — Spektren  $f_1(\lambda')$  und  $f_3(\lambda')$  sehr gut miteinander übereinstimmen. Bei den anderen Konzentrationen ist die Abweichung der Spektren  $f_{0,i}(\lambda')$  und  $f_i(\lambda')$  voneinander nicht so bedeutend, was auf Grund von (4) verständlich ist, wenn man überlegt, dass  $z^{(1)}$  bei niederen und  $\eta$  bei höheren Konzentrationen klein ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei zunehmender Konzentration die nur in bezug auf die Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren eine Verschiebung aufweisen können, die aber in einem sehr breiten Konzentrationsbereich — wenigstens bei den Fluoreszeinlösungen — nicht auf die Änderung der wahren Spektren, sondern auf die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz zurückzuführen ist.

\* \* \*

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. BUDÓ, dem Direktor unseres Institutes, und Herrn Kollegen I. KETSKEMÉTY unseren tiefen Dank für ihre zahlreichen Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchungen aussprechen.

#### Literatur

- [1] Budó, A., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys., **25**, 595 (1956); Acta Phys. Acad. Sci. Hung. (unter Druck).
- [2] Siehe z. B. Zanker, V.: Z. physik. Chem., **199**, 225 (1952); Лёвшин, Л. В.: ЖЭТФ, **28**, 201 (1955); Лёвшин, Л. В.: Ibid., **28**, 213 (1955).
- [3] Wawilow, S. I.: Z. Physik, **42**, 311 (1927).