

ÜBER DIE FREMDLÖSCHUNG IN LUMINESZIERENDEN FARBSTOFFLÖSUNGEN

Von L. SZÖLLÖSY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. Februar 1962)

Es wurde die Fremdlöschung bei Fluoreszein durch KJ unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz mit einer Methode untersucht, die prinzipiell und praktisch genauer als die bisherigen ist. Die im Fluoreszeinkonzentrationsgebiet $5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-3} Mol/l erhaltenen wahren Löschkurven wurden mit den kritisch gewerteten früheren äußeren Löschkurven verglichen. Durch Vergleich mit den wahren Löschkurven wurde die Gültigkeit der in Betracht kommenden, eine bzw. zwei empirische Konstanten enthaltenden Löschformeln untersucht. Es ergab sich, daß die erhaltene Löschkurve, im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen, von der Farbstoffkonzentration fast unabhängig ist und sich mit der JABŁOŃSKISCHEN Theorie am besten beschreiben läßt. Der Halbmesser der Wirkungssphäre ergab sich zu 19 Å.

§ 1. Die Verringerung der Lumineszenzausbeute von Farbstofflösungen infolge der Zugabe von Fremdstoffen wurde von zahlreichen Autoren experimentell untersucht, und auch die theoretische Deutung von mehreren Autoren versucht. Ein Teil der älteren Messungen [1]—[3] wurde mit der weniger genauen visuellen Methode (nach [4] mit 10 bis 20% Genauigkeit) durchgeführt, andere [5]—[7] dagegen mit objektiven Methoden; aber auch die kritische Prüfung der letzteren weist auf die Möglichkeit verschiedener Fehlerquellen hin (z. B. infolge Außerachtlassen des vom Brechungsindex herrührenden Einflusses, der Rolle der Reabsorption und der Sekundärlumineszenz, sowie in einzelnen Fällen der Polarisationsverhältnisse). Auf Grund des Gesagten ist festzustellen, daß fast alle bisherigen experimentellen Untersuchungen die „äußere Ausbeute“ der lumineszierenden Lösungen ergaben, und nicht die für das lumineszierende Molekül selbst charakteristische wahre oder „innere Ausbeute“. Die Untersuchung der äußeren Ausbeute kann in vielen Fällen (so z. B. in der praktischen Anwendung) von Wichtigkeit sein, läßt aber weitergehende physikalische Folgerungen nicht zu und kann sogar zu physikalisch unzulässigen Ergebnissen (z. B. in gewissen Fällen zu einer weit über 1 liegenden Quantenausbeute) führen.

Ein Teil der Löschtheorien [8]—[12] erklärt das Zustandekommen der Löschung durch Zusammenstöße zwischen dem lumineszierenden und dem Löschmolekül, während andere [13], [14] die Löschung als Bildung von nichtlumineszierenden Assoziaten deuten. JABŁOŃSKI [15] erklärt die Fremdlöschung durch Einführung eines Lumineszenzzentrums, das aus dem lumineszierenden Molekül und der umgebenden Wirkungssphäre besteht; demnach kann Löschung nur dann erfolgen, wenn inner-

halb der Wirkungssphäre ein Löschmolekül vorhanden ist. In einzelnen Fällen kann die Fremdlöschung auch durch Energieübergabe auf Grund einer quantenmechanischen Dipol-Dipol-Resonanz erklärt werden [16], [17].

Die auf die Löschkurve, d. h. auf die Abhängigkeit zwischen relativer Ausbeute und Löschmittelkonzentration bezüglichen verschiedenen Theorien enthalten eine, zwei, drei oder mehr Konstanten, die aus der experimentell erhaltenen Kurve zu

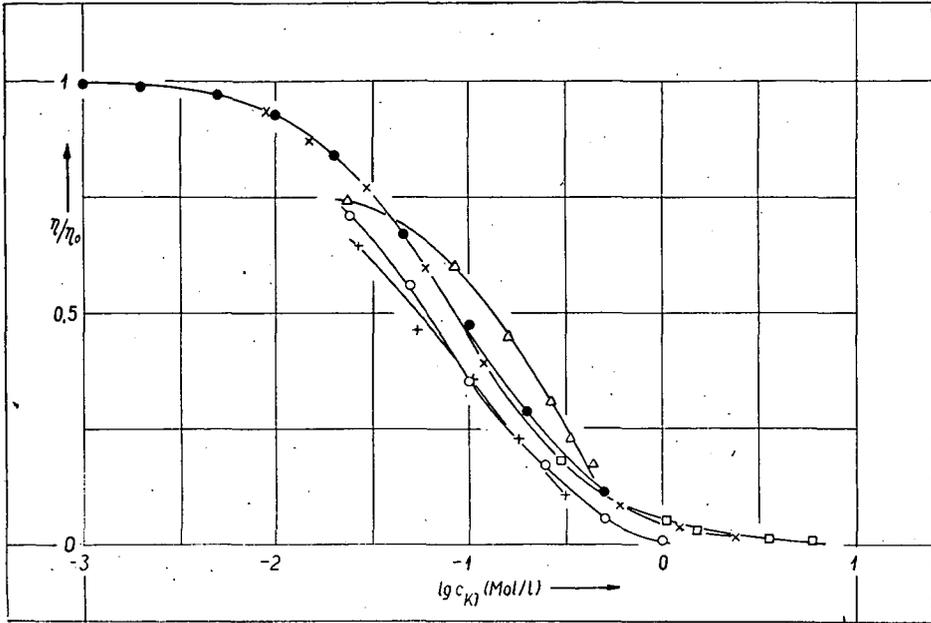


Fig. 1. Versuchsergebnisse von ○ JETTE, E., W. WEST [6]; + WAWILOW, S. J. [4]; × SVESHNIKOV, D. J. [19]; □ PERRIN, F. [18]; △ GŁOWACKI, J. [21]; SzŐLLŐSY, L.

bestimmen sind. Zur Entscheidung der Frage, welche Theorie in einem gegebenen Falle die Löschung am besten beschreibt, sind daher sorgfältige experimentelle Untersuchungen nötig.

Im folgenden wird die Löschung durch KJ in einer basischen wässrigen Lösung von Na-Fluoreszein untersucht. Da dieses System infolge seines spektralen Verhaltens sehr günstige Versuchseigenschaften aufweist, wurde es bereits von mehreren Verfassern [3], [6], [18]–[21] untersucht; es gibt also Gelegenheit zur Überprüfung von kritischen Bemerkungen, wie auch zu einer sowohl praktisch als auch prinzipiell genaueren Untersuchung der bisherigen, auf Systeme ähnlichen Typs bezüglichen Löschtheorien. Im folgenden werden nur Theorien untersucht, die eine oder zwei Konstanten benutzen.

§ 2. Die Versuchseinrichtung und die Auswertung der Meßergebnisse entsprach im wesentlichen dem in [22] Mitgeteilten, was uns ermöglichte, die spektrale Energie- bzw. Quantenverteilung sowohl des erregenden als auch des emittierten Lichtes, sowie die zur Bestimmung der inneren Quantenausbeute nötigen Faktoren zu berücksichtigen. Die untersuchten 6 verschiedenen wässrigen NaOH Lösungen von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l Fluoreszeinkonzentration und $12,5 p_H$ wurden auf die gewohnte

Weise, mit Benützung von sorgfältig gereinigten Materialien hergestellt. Die Fluoreszeinlösungen verschiedener Konzentration wurden mittels KJ gelöscht. Konzentration des verwendeten, durch Umkristallisierung gereinigten KJ wechselte von $5 \cdot 10^{-1}$ bis 10^{-3} Mol/l. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer Optica Milano Typ CF 4 aufgenommen. Der relative Fehler der absoluten Quantenausbeute beträgt weniger als 4%.

Die Meßergebnisse enthält Tabelle I. Die mit *a* bezeichneten Zeilen enthalten die auf Reabsorption, die Zeilen *b* die auch auf Sekundärlumineszenz korrigierten Werte der relativen Quantenausbeute.

§ 3. Die Versuchsergebnisse sind mit denjenigen anderer Verfasser in Fig. 1 verglichen. Von unseren eigenen Meßergebnissen sind die in Zeile 3*b* der Tab. I enthaltenen Werte dargestellt. Es ist aber zu bemerken, daß — wie auch aus der Tab. I ersichtlich — der Verlauf der Löschkurven bzw. der Wert der relativen Ausbeute im untersuchten Konzentrationsgebiet von der Fluoreszeinkonzentration fast unabhängig ist. Der Vergleich der Kurven zeigt jedenfalls, daß die bisherigen Meßergebnisse voneinander stark abweichen. Diese Abweichungen sind außer den bereits in § 1. erwähnten Mängeln der Versuchsmethoden dem Umstand zuzuschreiben, daß die Autoren die äußere Ausbeute angeben, welche von den Versuchsbedingungen, u. a. auch von der Fluoreszeinkonzentration abhängig ist. Besonders interessant erscheinen diesbezüglich die Untersuchungen von SVESHNIKOV [20], aus denen her-

Tabelle I.

Fluoreszein Konzentration Mol/l	KJ Konzentration Mol/l									
	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	
$5 \cdot 10^{-6}$	<i>a</i>	0,996	1,002	0,981	0,923	0,863	0,682	0,519	0,315	0,135
	<i>b</i>	0,996	1,002	0,981	0,925	0,866	0,687	0,526	0,321	0,131
$1 \cdot 10^{-5}$	<i>a</i>	0,998	0,982	0,965	0,919	0,839	0,669	0,487	0,311	0,118
	<i>b</i>	0,998	0,983	0,967	0,923	0,847	0,682	0,501	0,323	0,124
$5 \cdot 10^{-5}$	<i>a</i>	0,996	0,984	0,956	0,912	0,828	0,654	0,472	0,290	0,112
	<i>b</i>	0,997	0,986	0,962	0,923	0,847	0,685	0,507	0,322	0,127
$2,5 \cdot 10^{-4}$	<i>a</i>	0,971	0,958	0,924	0,874	0,801	0,596	0,407	0,237	0,087
	<i>b</i>	0,979	0,969	0,943	0,904	0,845	0,666	0,481	0,293	0,114
$5 \cdot 10^{-4}$	<i>a</i>	0,996	0,984	0,956	0,912	0,828	0,654	0,472	0,290	0,112
	<i>b</i>	0,982	0,967	0,931	0,905	0,825	0,662	0,479	0,297	0,110
$1 \cdot 10^{-3}$	<i>a</i>	0,989	0,978	0,953	0,893	0,773	0,575	0,375	0,208	0,077
	<i>b</i>	0,993	0,986	0,969	0,927	0,838	0,673	0,477	0,286	0,112

vorgeht, daß die (äußere) relative Ausbeute bei gegebener Löschkonzentration von der Fluoreszeinkonzentration abhängt. SVESHNIKOV erklärte diese Abhängigkeit der relativen Ausbeute von der Farbstoffkonzentration durch die Änderung der Abklingdauer der ungelöschten lumineszierenden Moleküle bei wachsender Konzentration (vgl. auch [23]). Bezüglich einer solchen Änderung würde aber in [24] qualitative nachgewiesen, daß sie von der Sekundärlumineszenz herrührt. In [25] und [27] wird auch ein quantitativer Zusammenhang zur Bestimmung der wahren Abklingdauer gegeben. Da die wahre relative Ausbeute im Falle des Fluoreszeins von der Farbstoffkonzentration fast unabhängig erscheint (Zeilen *b* der Tab. I), folgt daraus implizite, daß auch die Abklingdauer der ungelöschten Fluoreszeinlösungen — außerhalb des Bereiches des Konzentrationslöschung — praktisch von der Farbstoffkonzentration unabhängig ist.

Um die Gültigkeit der verschiedenen Löschtheorien entscheiden zu können, bzw. die in diesen Theorien auftretenden Konstanten wirklich als molekulare Konstanten zu bestimmen, ist die Kenntnis der wahren Löschkurve nötig.

§ 4. Da die Absorptions- und Emissionsspektren von der KJ-Konzentration in dem von uns untersuchten Konzentrationsgebiete unabhängig erscheinen, kommen hinsichtlich der Deutung nur diejenigen Löschtheorien in Betracht, bei welchen die Löschung lediglich durch physikalische Wechselwirkung zustandekommt. Auf Grund der Absorptionsspektren des lumineszierenden Stoffes und des Löschmittels ist im untersuchten Falle auch die Löschung auf Grund einer quantenmechanischen Resonanz infolge Dipol-Dipol-Wechselwirkung außer acht zu lassen. Demzufolge wurde nur die Richtigkeit der verschiedenen, eine bzw. zwei Konstanten enthaltenden Diffusionstheorien, sowie der JABŁOŃSKISCHEN Schalenmodelltheorie untersucht.

Eine Gruppe der Theorien der erwähnten Art führt auf eine Löschformel der folgenden Form:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + kc} \quad (1)$$

wobei η/η_0 die relative Ausbeute, c die Löschstoffkonzentration in Mol/l, k eine vom vorausgesetzten Löschmechanismus abhängige bzw. mit den physikalischen Konstanten der im System vorhandenen Moleküle zusammenhängende Löschkonstante bedeutet. Die auf Grund dieser Formel für die Fluoreszeinkonzentration 10^{-3} Mol/l berechneten Werte der relativen Ausbeute enthält Spalte 3 der Tab. II. Die beste Anpassung der theoretischen Werte an die in Spalte 2 der Tabelle enthaltenen Versuchswerte ergibt sich mit der Konstante $k=9,01$ l/Mol. Der Vergleich der theoretischen und der Versuchswerte zeigt aber, daß die prozentuellen Abweichungen (Spalte 4 der Tab. II) beträchtlich höher sind als die Meßfehler. Diese Abweichungen sind besonders bei größeren Konzentration erheblich; die nähere Untersuchung der Bedeutung der physikalischen Konstanten in den auf die Formel (1) führenden Theorien beweist aber, daß die Abweichungen nicht durch Außerachtlassen irgendeines Konzentrationseffektes entstehen.

Wird der Elementarvorgang der Löschung als bimolekulare chemische Reaktion aufgefaßt [13], so erscheint die Löschkonstante in der Form $k=n_L\tau_0$, wo τ_0 die Abklingdauer der ungelöschten Lösung und n_L die Konstante der Reaktions-

geschwindigkeit bedeutet. Aus dem aus unseren Messungen errechneten k -Wert ergibt sich, mit $\tau_0 = 4,5 \cdot 10^{-9}$ s [26], diese Konstante zu $n_L = 2 \cdot 10^9$ Mol $^{-1}$ s $^{-1}$. Dieser Wert ist um viele Größenordnungen höher als die bei den üblichen bimolekularen Reaktionen unmittelbar gemessenen Werte.

Daraus folgt, daß der kinetisch entscheidende Vorgang im Falle der Löschung durch bimolekulare Zusammenstöße die Diffusion wäre. Einige der auf die Diffusion gegründeten Löschtheorien führen auf der Formel (1) ähnliche Endformeln [10], in denen die Löschkonstante [26] durch $k = 4\pi a N' D \tau_0$, dargestellt wird, worin a der

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KJ Konzentration Mol/l	η/η_0 exp.	theor. aus. (1)	Abweichung in %	η/η_0 theor aus (2)	Abweichung in %	η/η_0 theor. aus (3)	Abweichung in %	η/η_0 theor. aus. (4)	Abweichung in %
10^{-3}	0,993	0,991	- 0,2	0,992	- 0,1	0,991	- 0,2	0,985	- 0,8
$2 \cdot 10^{-3}$	0,986	0,982	- 0,4	0,985	- 0,1	0,983	- 0,3	0,977	- 0,9
$5 \cdot 10^{-3}$	0,969	0,957	- 1,2	0,962	- 0,7	0,959	- 1,0	0,958	- 1,1
10^{-2}	0,927	0,917	- 1,1	0,927	0	0,921	- 0,7	0,919	- 0,9
$2 \cdot 10^{-2}$	0,838	0,847	+ 1,1	0,859	+ 2,5	0,853	+ 1,8	0,846	+ 1,0
$5 \cdot 10^{-2}$	0,673	0,689	+ 2,4	0,687	+ 2,1	0,694	+ 3,1	0,672	- 0,2
10^{-1}	0,477	0,526	+ 10,3	0,477	0	0,526	+ 10,2	0,479	+ 0,4
$2 \cdot 10^{-1}$	0,286	0,357	+ 24,8	0,237	- 17,1	0,346	+ 20,9	0,283	- 1,1
$5 \cdot 10^{-1}$	0,112	0,182	+ 62,5	0,033	- 70,5	0,158	+ 41,0	0,117	+ 4,5

Halbmesser der um das fluoreszierende Molekül als kugelförmig angenommenen Wirkungssphäre, $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$ und D die gegenseitige Diffusionskonstante bedeutet. Mit den Werten $k = 9,01$ l/Mol, $D = 1,34 \cdot 10^5$ cm 2 /s und $\tau_0 = 4,5 \cdot 10^{-9}$ s [26] ergibt sich a zu $1,98 \cdot 10^{-8}$ cm. Da der Radius des als kugelförmig vorausgesetzten Fluoreszeinmoleküls rund 5 Å beträgt, ist der erhaltene Wirkungssphärenhalbmesser $\bar{a} \approx 2$ Å physikalisch sinnlos. Dieser Widerspruch kann behoben werden, wenn wir in Betracht ziehen, daß nicht jeder Zusammenstoß des fluoreszierenden Moleküls mit einem Löschmolekül zur Löschung führt. Dann kann man nämlich die Löschwahrscheinlichkeit γ' einführen, und damit wird $k = 4\pi a N' D \tau_0 \gamma'$. Der aus dem STOKES—EINSTEINschen Zusammenhang [26] geschätzte Halbmesser der Wirkungssphäre ist $a \approx 6,6$ Å. Damit ergäbe sich $\gamma' = 0,33$, d. h. es würde durchschnittlich jeder dritte Zusammenstoß zur Löschung führen. Mit Einführung des Faktors γ' läßt sich zwar die Wirkungssphäre physikalisch annehmbar bestimmen, doch bleibt der Verlauf der theoretischen und der Versuchskurven nach wie vor stark abweichend. Nach [8] ist $k = \omega N$, wo ω das Volumen, welches das erregte Molekül in der Zeit τ_0 durchläuft, und N die Anzahl der in 1 g Löschstoff befindlichen Moleküle ist. Daraus ergibt sich experimentell $\omega = 2,5 \cdot 10^{-18}$ cm 3 . Nach [8] ist theoretisch $\omega = 8k^* T \tau_0 / \delta \pi \eta_v$, worin k^* die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur, η_v die Viskosität, $\delta \approx 2$ eine empirische Konstante bedeutet. Mit diesen Werten berechnet ist $\omega = 2,3 \cdot 10^{-24}$ cm 3 . Im untersuchten Falle wird also der äußere Mechanismus der Löschung durch die auf eine Löschformel der Form (1) führenden Theorien nicht in entsprechender Weise beschrieben.

Eine andere Gruppe von Löschttheorien, in denen auch die sogenannte Anfangslöschung in Betracht gezogen wird, führt zu einer Löschformel der Form

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-k'c}}{1+kc} \quad (2)$$

Die auf Grund dieser Formel berechneten relativen Ausbeutewerte für die Fluoreszenzkonzentration 10^{-3} Mol/l sind in Spalte 5 der Tabelle II enthalten. Die theoretischen Werte schmiegen sich den Versuchswerten mit den Konstanten $k' = 5,24$ l/Mol und $k = 2,41$ l/Mol am besten an. Der Vergleich der theoretischen und der Versuchswerte zeigt aber auch hier, daß die prozentuellen Abweichungen (Tabelle II Spalte 6) den Versuchsfehler bedeutend übersteigen. Die Konstante k soll nach der Theorie mit der Konstante k in (1) übereinstimmen, aber die Erfahrung ergibt keine solche Übereinstimmung. Würden wir den vorerwähnten Wert $k = 2,41$ l/Mol als richtig annehmen, so blieben die sich ergebenden physikalischen Konstanten doch unannehmbar (z. B. $a = 3,2$ Å, $\omega = 6,7 \cdot 10^{-19}$ cm³).

Die Löschformel (2) wurde von Weller [12] modifiziert, indem er die Änderung der Abklingdauer mit der Löschung in Betracht zog. So erhielt er folgende Formel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-k_1c\sqrt{\eta/\eta_0}}}{1+kc} \quad (3)$$

Die auf Grund dieser Formel mit den empirischen Konstanten $k_1 = 4,84$ l/Mol und $k = 4,1$ l/Mol berechneten relativen Ausbeuten sind in Spalte 7 der Tabelle II angegeben. Die prozentuelle Abweichung der theoretischen und der Versuchswerte (Tab. II Spalte 8) übersteigt zwar noch immer den Meßfehler, doch ist die Übereinstimmung etwas besser als bei den vorigen Formeln. Aus $k_1 = 4\pi a^2 N' D$ l/Mol ergibt sich $a = 4,97$ Å. Die Bedeutung von k ist dieselbe, wie früher, und daraus ergäbe sich der Wert $a = 5,41$ Å. In Kugeln von solchen Halbmesser fände das Fluoreszenzmolekül noch eben Platz; doch würde das Zustandekommen der Löschung die unmittelbare Berührung des Löschstoffes und des lumineszierenden Moleküls voraussetzen, was mit der ursprünglichen Annahme der Theorie im Gegensatz steht. Die physikalische Deutung der Konstanten kann auch sonst nicht vollständig sein, da die Abweichung der aus den zwei Konstanten errechneten Werte a den Meßfehler noch immer weit übersteigt.

Auf Grund des Gesagten läßt sich schließen, daß im untersuchten Falle die eine bzw. zwei Konstanten enthaltenden Diffusionstheorien weder mit Berücksichtigung der Anfangslöschung, noch mit derjenigen der Änderung der Abklingdauer eine wesentlich bessere Beschreibung der Erscheinung liefern.

Nach der JABLOŃSKISCHEN Schalenmodelltheorie [15] ist die relative Ausbeute

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-v}}{v} \quad (4)$$

worin $v = nv$ ($n = N'c$, d. h. die Anzahl der in 1 cm³ vorhandenen Löschmoleküle, v das Volumen derjenigen Wirkungssphäre bedeutet, innerhalb deren in Gegenwart eines einzelnen Löschteilchens die Wahrscheinlichkeit der Löschung von 0 verschieden und gleich derjenigen der Emission ist). Spalte 9 der Tab. II enthält die auf Grund der Formel (4) mit dem Wirkungssphärenvolumen $v = 2,84 \cdot 10^{-20}$ cm³

berechneten relativen theoretischen Ausbeutewerte. Die in Spalte 10 enthaltenen prozentuellen Abweichungen der theoretischen und der Versuchswerte zeigen, daß die Abweichung innerhalb der Meßfehlergrenze liegt. Der Halbmesser der Wirkungssphäre beträgt $a = 18,9 \text{ \AA}$. GŁOWACKI [21] fand bei demselben System $a = 17 \text{ \AA}$. Bezüglich der Abweichung der beiden Werte ist zu bemerken, daß GŁOWACKI den Wert a in einem engeren Konzentrationsgebiete des Löschmittels, auf Grund seiner bei nicht monochromatischen Erregungs- und Beobachtungsbedingungen erhaltenen Versuchsdaten errechnet und die Berücksichtigung des Einflusses der Sekundärlumineszenz nicht erwähnt hat.

Die aus Löschformel (4) berechnete Löschkonstante ist — außerhalb des Bereiches der Konzentrationslöschung — von der Konzentration des Fluoreszeins fast

Tabelle III.

Formel Fluoreszeinkonzentration Mol/l	$\frac{1}{1+kc}$	$\frac{e^{-k'c}}{1+kc}$	$\frac{e^{-k_1 c \sqrt{\eta/\eta_0}}}{1+kc}$	$\frac{1-e^{-vN'c}}{vN'c}$
10^{-3}	$k = 9,0$	$k' = 5,24$ $k = 2,41$	$k_1 = 3,86$ $k = 4,58$	$v = 2,84 \cdot 10^{-20}$
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$k = 11,4$	$k' = 0,338$ $k = 10,1$	$k_1 = 9,65$ $k = 0,83$	$v = 2,94 \cdot 10^{-20}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$k = 9,6$	$k' = 2,255$ $k = 5,926$	$k_1 = 4,84$ $k = 4,10$	$v = 2,71 \cdot 10^{-20}$

unabhängig (s. Tab. III Spalte 1). Dagegen ändern sich die aus den Formeln (1), (2) und (3) berechneten Löschkonstanten in demselben Konzentrationsgebiet erheblich, aber unsystematisch mit der Fluoreszeinkonzentration (s. Spalte 2—4 der Tab. III). Nach den letzteren Theorien sollte sich das Volumen der Wirkungssphäre mit jeder Fluoreszeinkonzentration ändern, und somit wäre bei jeder Konzentration eine andere Löschformel gültig, was physikalisch nicht annehmbar erscheint. Außer dem weiter oben Gesagten unterstützt auch dieser Umstand unser Resultat, daß die Löschkurve von den hier untersuchten Theorien durch die JABŁOŃSKISCHE am besten beschreiben wird.

* * *

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Institutes, und Herrn Kollegen L. SZALAY und I. KETSKEMÉTY ihren besten Dank für ihre wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchungen aussprechen.

Literatur

- [1] Wawilow, S. I.: Z. Phys. 53, 665 (1929).
- [2] Weber, K.: Z. phys. Chem. 15, 18 (1931).
- [3] Bouchard, J.: J. chim. physique, 33, 325 (1936).
- [4] Wawilow, S. I.: Z. Phys. 22, 266 (1924).
- [5] Kortüm, G.: Z. phys. Chem. B 40, 431 (1938).

- [6] *Jette, E., W. West.*: Proc. Roy. Soc. A **121**, 299 (1928).
[7] *Stoughton, R. W., G. K. Rollefson*: J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2634 (1939).
[8] *Wawilow, S. I.*: Z. Phys. **50**, 52 (1928).
[9] *Leontowitsch, M.*: Z. Phys. **50**, 58 (1928).
[10] *Frank, I. M., S. I. Wawilow*: Z. Phys. **69**, 100 (1931).
[11] *Кузнецова, Л. А., Б. Я. Сवेशников, В. И. Широков*: Оптика и спектроскопия **2**, 578 (1957).
[12] *Weller, A.*: Z. phys. Chem. B **13**, 335 (1957).
[13] *Bauer, E.*: Z. phys. Chem. B **16**, 465 (1932).
[14] *Katheder, F.*: Kolloid-Z. **92**, 299 (1940).
[15] *Jablonski, A.*: Bull. Acad. Polon. Sci. math. astron. phys. **6**, 663 (1958).
[16] *Förster, Th.*: Z. Electrochem. **53**, 93 (1949).
[17] *Wawilow S. I., M. D. Galanin*: C. R. Acad. Sci. USSR, **96**, 811 (1949).
[18] *Perrin, F.*: Ann. Phys. (Paris), **12**, 169 (1929).
[19] *Sveshnikov, D. J.*: Acta physicochim. USSR. **4**, 453 (1936).
[20] *Свешников, Б. Я.*: Усп. физ. наук, **46**, 331 (1952).
[21] *Głowacki, I.*: Acta Phys. Polon. **19**, 513 (1960).
[22] *Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 18 (1956).
[23] *Степнов, Б. И.*: Люминесценция сложных молекул (Изд. АН. БССР, 1955).
[24] *Schmillen, A.*: Z. angew. Phys. **6**, 260 (1954).
[25] *Таланин, М. Д.*: Труды ФИАН СССР **5**, 339, (1950).
[26] *Förster, Th.*: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951). S. 212.
[27] *Budó, A.*: Magyar Fiz. Folyóirat, **9**, 269, 1961.

О ТУШЕНИИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Л. Соллош

Было исследовано тушение флуоресцеина иодидом калия, принимая во внимание вторичную люминесценцию. Полученные (действительные) кривые тушения получились почти независимыми от концентрации красителя и лучше всего описать их теорией Яблоньского.