

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ
ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Б. Я. Свешников

Исследования кинетики люминесценции занимают самое видное место в научном наследии С. И. Вавилова. Несмотря на огромную широту своих научных интересов, выходящих далеко за рамки учения о люминесценции, С. И. Вавилов посвящает до одной трети своих оригинальных научных статей физическим исследованиям кинетики люминесценции: диффузионному тушению флуоресценции растворов посторонними веществами, тушению флуоресценции посторонними поглощающими люминесценцию веществами, концентрационному тушению и концентрационной деполяризации флуоресценции и кинетике фосфоресценции органических соединений.

Большой интерес Сергея Ивановича к изучению кинетики явлений объясняется особенностями его научного творчества. С. И. всегда стремился к установлению количественных закономерностей, к созданию теорий, дающих количественную интерпретацию изучаемых явлений. Исследование кинетики люминесценции, естественно, предоставляло большой простор его творчеству.

Начиная с 30-х годов, до конца своей жизни С. И. уделял большое внимание созданию кадров и аппаратуры для исследования кинетики люминесценции. Небольшая группа по изучению кинетики свечения кристаллофосфоров под руководством В. Л. Левшина, созданная С. И. в НИИФе МГУ в 1931 г., благодаря постоянному вниманию и поддержке со стороны С. И. увеличилась за двадцать лет в десятки раз и очень выросла в качественном отношении. Сергей Иванович создал в ФИАНе также группу по изучению кинетики флуоресценции органических соединений и лично руководил ею до 1951 г. Хорошо известно, что еще при жизни Сергея Ивановича исследование кинетики люминесценции органических веществ и кристаллофосфоров было одним из основных направлений деятельности его ленинградской лаборатории.

В развитии экспериментальных исследований по кинетике люминесценции большую роль играют приборы, обычно достаточно сложные. С. И. уделял большое внимание созданию таких приборов. Еще в 30-х годах по его указанию Л. А. Тумерманом был создан в ФИАНе первый советский флуорометр. Этот прибор сыграл важную роль в известных исследованиях М. Д. Галанина по кинетике процессов миграции энергии возбуждения. Еще большие возможности в изучении кинетики люминесценции открылись с появлением нового флуорометра, разработанного А. М. Бонч-Бруевичем, В. А. Молчановым и В. И. Широковым, тауметра (Н. А. Толстой и П. П. Феофилов) и ультратауметра (Н. А. Толстой, А. М. и Н. Н. Ткачук).

Настоящий доклад посвящен лишь одному из разделов кинетики люминесценции — теории диффузионного тушения люминесценции растворов, основы которой были созданы Сергеем Ивановичем в 20-х годах.

Первые указания на тушение флуоресценции растворов при добавлении посторонних веществ имеются в итальянских и испанских медицинских книгах XVI в. Причиной явления долгое время считалось разрушение молекул флуоресцирующего вещества при добавлении тушителя. Хотя эта гипотеза еще в 1852 г. оспаривалась Стоксом, который указывал, что в ряде случаев свечение потушенных растворов значительно усиливается при разбавлении их чистым растворителем, она пользовалась успехом и в XX в.

С. И. убедительно доказал существование физического тушения флуоресценции растворов. Главным аргументом в пользу этого утверждения было то обстоятельство, что созданная Сергеем Ивановичем теория диффузионного тушения флуоресценции растворов¹ позволила правильно определить порядок такой важной константы, как длительность возбужденного состояния молекулы. Я позволю себе написать формулу тушения, полученную С. И., не приводя ее вывода:

$$\frac{B_0}{B} = 1 + \frac{2\tau_0 ckT (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3\eta\sigma_1\sigma_2}, \quad (1)$$

где B_0 и B — выходы флуоресценции в непотушенном и, соответственно, в потушенных растворах, τ_0 — длительность возбужденного состояния молекулы в непотушенном растворе, η — вязкость, σ_1 и σ_2 — радиусы сталкивающихся молекул, T — температура, k — постоянная Больцмана и c — число молекул тушителя в 1 см^3 .

Большой заслугой Сергея Ивановича является то обстоятельство, что он указал критерий, с помощью которого можно отделить тушение, происходящее за время возбужденного состояния молекулы, от тушения, обязанного взаимодействию с невозбужденными молекулами. Этим критерием является пропорциональность изменения средней длительности возбужденного состояния (с.д.в.с.) изменению выхода и отсутствие этой пропорциональности во втором²:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{B}{B_0}. \quad (2)$$

При этом он показал, что (2) справедливо для любой непрерывной функции времени, описывающей тушение возбужденных молекул, лишь бы закон затухания непотушенного раствора был экспоненциальным и вероятность спонтанного излучения не изменялась бы при тушении.

Для проверки справедливости (2) в 20—30-х годах применялись поляризационные измерения. Согласно формуле Левшина—Перрена:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{B}{B_0} \frac{kT}{v\eta} \tau_0, \quad (3)$$

где p — наблюдаемая в потушенном растворе поляризация, p_0 — так называемая предельная поляризация, т. е. поляризация при $\eta \rightarrow \infty$ или $\frac{B}{B_0} \rightarrow 0$, и v — кинетический объем молекулы.

Формулы (1)—(3) позволили получить удовлетворительное объяснение явления, но не дали хорошего количественного совпадения с экспериментальными данными. Прежде всего, вопреки формуле (1), эксперимен-

тальная зависимость B_0/B от c и η была нелинейной; далее, длительность свечения, измеряемая с помощью флуорометра, изменялась при тушении медленнее, чем выход свечения, и, наконец, не вполне точно оправдывалась формула (3).

Выяснению причин этого расхождения теории с опытом были посвящены моя кандидатская диссертация³ и ряд работ, проводившихся в нашей лаборатории с 1956 г.

Уточнение формулы тушения, приведенной в упомянутой работе С. И. Вавилова, было достигнуто мною путем применения более точной формулы для подсчета числа первых соударений в растворе. Эта формула была получена Смолуховским из найденного им же решения диффузионного уравнения для случая шаровой симметрии и имеет следующий вид:

$$v = 4\pi DRc \left[1 + \frac{R}{V\pi Dt} \right] dt, \quad (4)$$

где v — число соударений за время от t до $t + dt$, D — коэффициент диффузии, R — радиус сферы, в которой происходит диффузия, и c — число молекул в 1 см^3 .

Обычно, следуя примеру самого Смолуховского, вторым членом в скобке пренебрегают по сравнению с первым. Мною⁵ было показано, что при подсчете диффузии за время $\leq 1 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ — время жизни возбужденных молекул, этого делать нельзя, так как для этих времен второй член скобки соизмерим с первым.

Решение Смолуховского было получено в предположении о существовании градиента концентрации на границе сферы R . Однако А. Н. Колмогоров и М. А. Леонтович⁶ показали, что можно получить ту же формулу для числа первых соударений, исходя из броуновского движения сталкивающихся молекул. Преимущество их вывода заключается в том, что становится более понятным физическое значение множителя в скобке в (4). В начале процесса движущаяся точка окружена сферами, которые ни разу не пересечены ею. Поскольку мы подсчитываем пересечение сферы точкой лишь один раз, не обращая внимания на повторные пересечения, число сфер, пересекаемых движущейся точкой в единицу времени, в начале броуновского движения больше.

Так как вероятность встречи возбужденной молекулы с молекулой тушителя зависит от времени, прошедшего от начала возбуждения, то закон затухания потушенных растворов должен быть неэкспоненциальным, даже если закон затухания непотушенных растворов, как это всегда предполагается, является экспоненциальным. В статье, опубликованной в «Acta Physica Polonica»⁷, Сергей Иванович указывал на важность проверки этого значения. К сожалению, проверка закона затухания флуоресценции потушенных растворов оказалась возможной лишь в 1956 г. с появлением фазового флуорометра А. М. Бонч-Бруевича, В. А. Молчанова и В. И. Широкова⁸. Эта проверка была сделана Широковым. Изменяя частоту модуляции возбуждающего света с 6 до 12 Мгц, он установил, что средняя длительность свечения потушенного йодистым калием раствора 3-аминофталимида в глицерине уменьшилась от $3,88 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ до $3,57 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$, что вполне совпадало с расчетными данными: $3,74 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ в первом случае и $3,44 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ во втором. Для непотушенного раствора длительность свечения не зависела от частоты модуляции.

Прямым следствием неэкспоненциального закона затухания флуоресценции потушенных растворов явилась нелинейная зависимость отношения выхода в потушенном растворе к выходу в непотушенном от концентрации тушителя и вязкости раствора.

Полученная мною ⁵ в 1935 г. формула тушения флуоресценции растворов отличалась от (1) множителем δ :

$$\frac{B_0}{B} = \left[1 + \frac{2p\tau_0 ckTR^2}{3\eta\sigma_1\sigma_2} \right] \delta, \quad (5)$$

где

$$\delta = \left[1 - 2\gamma e\gamma^2 \left(\frac{V\bar{\pi}}{2} - \int_0^\gamma e^{-z^2} dz \right) \right]^{-1}, \quad \gamma = 2pR^{\frac{3}{2}} c^{1/2} \left(\frac{4\pi DRc\tau_0}{4\pi pDRc\tau_0 + 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

и R —радиус сферы.

Формула (5) позволила вполне удовлетворительно объяснить наблюдаемую на опыте зависимость изменения выхода флуоресценции от концентрации тушителя.

Однако причина различия изменений выхода и длительности флуоресценции при тушении в те годы оставалась неясной. Она была выяснена в середине 50-х годов. Дело в том, что при выводе формулы (2) С. И. Вавилов пользовался средней длительностью возбужденного состояния молекулы, определяемой по формуле

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t dn}{\int_0^\infty dn}, \quad (6)$$

где dn — число возбужденных молекул, потерявших возбуждение в момент от t до $t+dt$. Но при измерениях с помощью флуорометра, равно как и при поляризационных измерениях, определяется средняя длительность существования только тех молекул, жизнь которых в возбужденном состоянии заканчивается излучением. Эта величина (τ'), названная нами средней длительностью свечения (с.д.с.), определяется следующим выражением:

$$\tau' = \frac{\int_0^\infty t dn_1}{\int_0^\infty dn_1}, \quad (7)$$

где dn_1 — число излучающих молекул в момент от t до $t+dt$.

При экспоненциальном законе затухания потушенного раствора dn и dn_1 пропорциональны друг другу. При неэкспоненциальном это не имеет места и с.д.с. будет заметно отличаться от с.д.в.с. Первая величина изменится при тушении медленнее, чем выход.

Л. А. Кузнецовой, В. И. Широковым и мною⁹ была выведена формула, связывающая изменения выхода свечения с изменениями с.д.с.:

$$\frac{\tau'}{\tau} = \frac{B}{B_0} \chi, \quad (8)$$

где $\chi = \left(1 + \gamma^2 - \frac{\delta-1}{2} \right) \delta$.

Поскольку при поляризационных измерениях также учитываются лишь молекулы, жизнь которых в возбужденном состоянии заканчивается излучением, необходимо было вывести новую формулу взамен (3). Это и было сделано П. И. Кудряшовым и мною¹⁰.

Из двух уравнений (5) и (8) можно определить значения обеих величин, характеризующих тушение флуоресценции растворов посторонними веществами: p — вероятность тушения при встрече двух молекул и R — радиус сферы действия.

В табл. I приведены значения p и R , вычисленные Л. А. Киянской для некоторых из исследованных ею случаев тушения.

Таблица I

	$\frac{B_0}{B}$	$\frac{\tau_0}{\tau}$	$\frac{T}{\eta \cdot 10^2}$	χ	δ^{-1}	γ	$R \cdot 10^8 \text{ см}$	p
Тушение флуоресцеина в водно-глицериновых растворах $C_{\text{кж}}=0,3 \text{ м/л}$	5,5	4,5	309	1,22	0,675	0,245	9,4	0,14
	4,1	3,5	238	1,17	0,755	0,185	7,02	0,20
	3,3	2,9	178	1,14	0,800	0,150	5,75	0,25
	1,8	1,6	84	1,12	0,824	0,130	8,6	0,12
Тушение родамина в метиловом, этиловом, бугиловом спиртах $C_{\text{анил}}=0,2 \text{ м/л}$	6,5	4,05	530	1,6	0,341	0,715	24	0,12
	5,9	3,63	278	1,64	0,320	0,745	22,5	0,16
	5,2	3,24	109	1,6	0,341	0,715	21,9	0,24

Сравнение последних двух столбцов таблицы показывает, что для флуоресцеина и родамина вычисленные таким способом значения R достаточно удовлетворительно согласуются со значениями кинетической сферы, вычисленными из данных Маринеско¹¹.

К случаям, приведенным в табл. I, можно было бы еще добавить и результаты исследования тушения кислородом ультрафиолетовой флуоресценции бензола, толуола и параксилола в гексане. По данным Г. А. Мокеевой и Г. В. Ивановой¹², сфера действия при встрече молекулы активатора с кислородом равна или немного больше кинетической, а вероятность тушения равна 1.

Самым важным доказательством диффузионной теории тушения флуоресценции растворов посторонними веществами должно быть экспериментальное оправдание предусматриваемой теорией зависимости тушения от вязкости. Формулы (5) и (8) предусматривают почти линейную зависимость изменений B_0/B и τ_0/τ от текучести и отсутствие тушения в твердых растворах. В ряде случаев такая зависимость действительно наблюдается (рис. 1), но гораздо чаще зависимость изменений B_0/B и τ_0/τ от $1/\eta$ представляется более сложной (рис. 2.)

Если искать объяснения этой сложной зависимости в чисто физических явлениях, то можно указать две возможные причины: во-первых, различие молярной и молекулярной вязкостей и, во-вторых, то обстоятельство, что мы принимаем при выводе формул тушения предположение о резко ограниченной сфере действия и не учитываем зависимости p от расстояния между молекулами и временем их взаимодействия. Самая общая теория тушения люминесценции в растворах должна бы учитывать и закон межмолекулярного взаимодействия и броуновское движение молекул.

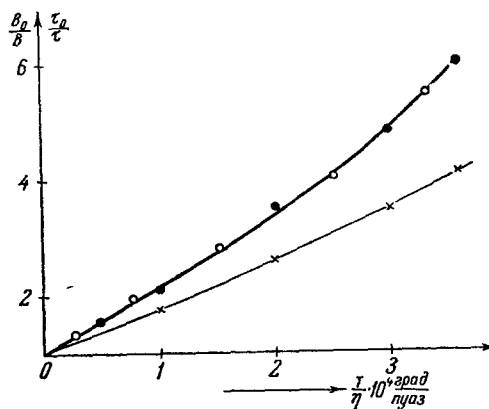


Рис. 1. Зависимость изменения выхода и длительности (кружки) флуоресценции водно-глицериновых растворов флуоресцеина, потушенных йодистым калием, от текучести (крестики).

○ — изменение вязкости достигалось путем изменения процентного содержания глицерина; ● — изменение вязкости достигалось путем изменения температуры.

В этой связи мы считаем очень важным исследование тушения флуоресценции посторонними непоглощающими веществами в твердых растворах. Подобные исследования проводились В. В. Зелинским, В. П. Колобковым и их сотрудниками¹³ с целью доказательства гипотезы, что тушение флуоресценции растворов галогенидами состоит в увеличении вероятности перехода флуоресцирующей молекулы в фосфоресцентное состояние. К сожалению, исследованные ими случаи, по-видимому, мало пригодны для изучения кинетики тушения. По данным Л. А. Киянской, при добавлении йодидов к раствору одного из наиболее сильно тушимых соединений 4-ацетиламино-*N*-метилфталимида появляется вторая очень интенсивная фосфоресценция, средняя длительность которой приблизительно в 100 раз меньше длительности обычной фосфоресценции раствора данного фталимида. Мы полагаем, что появление второй фосфоресценции свидетельствует о том, что часть

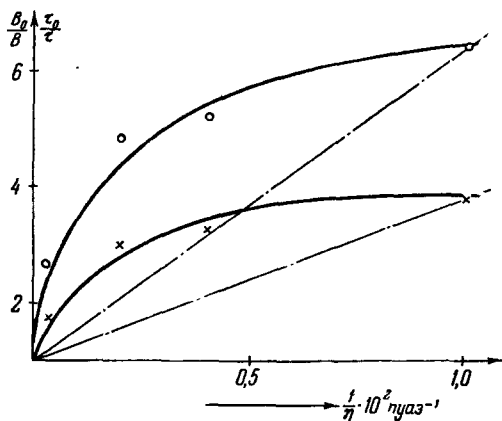


Рис. 2. Изменение выхода и длительности флуоресценции родамина в различных растворителях при тушении анилином.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

молекул активатора образует какое-то соединение с йодидами (комплекса). Поэтому требуется провести исследование тушения посторонними тушителями флуоресценции в твердых растворах на других объектах.

В. И. Широков¹⁵ рассчитал, по моей просьбе, какие расхождения между изменениями длительности и выхода можно ожидать для тушения в жестких средах и статистическом распределении молекул при различных законах взаимодействия между молекулами. Он рассчитал случай, когда взаимодействие происходит по закону $kr^{-n} dt$, где k — постоянный множитель, и оценил случай, когда взаимодействие происходит по закону $k_1 e^{-r/r_0} dt$. Данные для первого случая приведены в табл. II, а для $k_1 e^{-r/r_0} dt$ — на рис. 3.

Известно, что тушение флуоресценции растворов посторонними веществами применялось в лаборатории С. И. Вавилова как метод для изучения концентрационной деполяризации и концентрационного тушения флуоресценции. В частности, в работах Ф. М. Пекерман¹⁶ было показано, что в растворах, флуоресценция которых потушена посторонними веществами, концентрационное тушение развивается слабее, чем в непотушенных. Л. А. Ки-

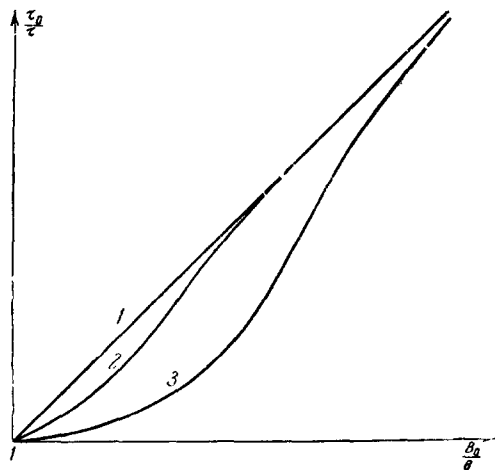


Рис. 3. График зависимости τ_0/τ от B_0/B для случая, когда вероятность передачи энергии между молекулами (тушения) равна $k_1 e^{-r/r_0}$. 1 — $k_1 \ll 1$; 2 — промежуточное значение k_1 ; 3 — $k_1 \gg 1$.

Таблица II

n	3-0	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\left[\frac{d\left(\frac{B}{B_0}\right)}{dc} : \frac{d\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)}{dc} \right]_{c \rightarrow 0}$	1,00	1,33	1,67	2,0	2,33	2,67	3,0	3,33	3,67	4,00
$\left[\frac{\tau}{\tau_0} : \frac{B}{B_0} \right]_{c \rightarrow \infty}$	1,00	1,42	2,04	3,0	4,5	6,56	10,0	15,4	22,7	35,0

янской, П. И. Кудряшовым и мною¹⁷ было показано, что это явление наблюдается лишь в маловязких растворителях (вода, спирт), которыми и пользовалась Пекерман в своих опытах. В вязких растворах наблюдается обратное явление: концентрационное тушение усиливается при добавлении постороннего тушителя (рис. 4), причем спектры флуоресценции и абсорбции от добавления тушителя не изменяются. Причина

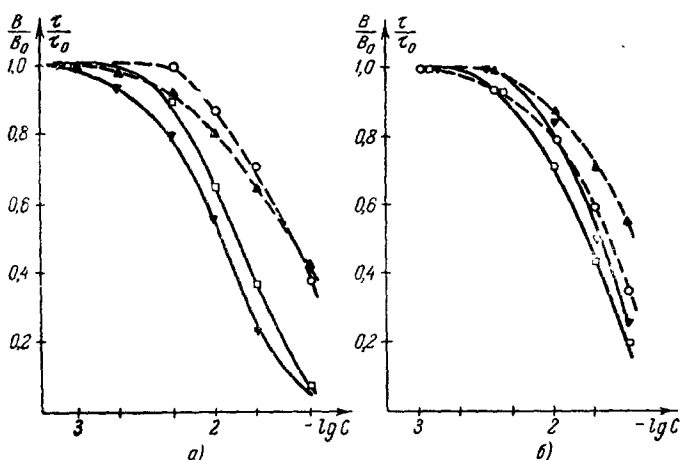


Рис. 4. Концентрационное тушение флуоресценции триафлавина в глицериновых (а) и спиртовых (б) растворах в присутствии анилина — \blacktriangle и в его отсутствие — \circ .

$\frac{B}{B_0}$ — сплошные кривые; $\frac{\tau}{\tau_0}$ — штриховые.

этого явления ясна: в маловязких средах диффузионное тушение посторонними веществами и миграционное тушение являются двумя конкурирующими процессами; в вязких — диффузионное тушение мало, но миграция энергии одновременно увеличивает вероятность тушения посторонними веществами, так как возможен переход энергии возбуждения к молекуле, вблизи которой находится молекула тушителя.

Следует также упомянуть об опытах по тушению флуоресценции жидких растворов посторонними веществами, которые были выполнены в 40-х годах П. П. Дикунном и мною¹⁸ и недавно Л. А. Кузнецовой¹⁹. В литературе нередко отмечалось, что флуоресценция гораздо более чувствительна к присутствию тушителей по сравнению с флуоресценцией. Это утверждение, разумеется, справедливо, но большое тушение флуоресценции достигается исключительно за счет большой длительности существования молекулы в флуоресцентном состоянии. Что касается p , вероятности тушения при встрече, то она значительно меньше для флуоресцент-

ного состояния. Так, например, при тушении люминесценции глицерино-спиртового раствора акридинового оранжевого анилином или гидрохиноном вероятность тушения фосфоресценции в 100—500 раз меньше, чем вероятность тушения флуоресценции.

В заключение я хочу отметить, что основная идея С. И. Вавилова о том, что число эффективных соударений между реагирующими молекулами в растворах надо подсчитывать методами диффузии, успешно выдержала более чем тридцатилетнее испытание временем и, начиная с 1936—1938 гг., завоевала себе признание в учении о кинетике химических реакций в растворах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, *Z. Phys.* **53**, 665 (1929).
2. С. И. Вавилов, *ДАН СССР* **3**, 271 (1936).
3. Б. Я. Свешников, *Труды ГОИ*, **12**, вып. 108 (1938).
4. M. Smoluchowski, *Z. phys. Chem.* **92**, 129 (1917).
5. Б. Я. Свешников, *Acta Physicochim. USSR* **3**, 257 (1935).
6. А. Н. Колмогоров и М. А. Леонтович, *Phys. Z. Sowjetunion* **4**, 1 (1933).
7. С. И. Вавилов, *Acta Phys. Polonica* **5**, 417 (1936).
8. А. М. Бояч-Бруевич, В. А. Молчанов и В. И. Широков, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **20**, 496 (1956).
9. Л. А. Кузнецова, Б. Я. Свешников и В. И. Широков, *Оптика и спектроскопия* **2**, 578 (1957).
10. П. И. Кудряшов и Б. Я. Свешников, *ДАН СССР* **115**, 894 (1957).
11. M. S. Maginnesco, *Adsorption sur les molecules dissoutes*, Paris, 1927.
12. Т. В. Иванова, Г. А. Мокеева и Б. Я. Свешников, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
13. В. В. Зелинский, В. П. Колобков, *ДАН СССР* **101**, 241 (1955).
14. Л. А. Киянская и Б. Я. Свешников, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
15. В. И. Широков и Б. Я. Свешников, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
16. Ф. М. Пекерман, *Диссертация* (ГОИ, 1940).
17. Л. А. Киянская, П. И. Кудряшов и Б. Я. Свешников, *ДАН СССР* (в печати).
18. П. П. Дикун и Б. Я. Свешников, *ДАН СССР* **60**, 791 (1948).
19. Л. А. Кузнецова и Б. Я. Свешников, *ДАН СССР* **121**, 1045 (1958).