

Ф. А. ДУШИНСКИЙ

**О КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ТУШЕНИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ
КРАСИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 XII 1936)

§ 1. Концентрационное тушение флуоресценции обладает, как известно, рядом весьма своеобразных закономерностей. Важнейшими из них являются следующие:

- 1) изменение выхода флуоресценции может быть представлено в широком интервале как экспоненциальная функция концентрации (1, 2);
- 2) существует некоторый порог концентрации, ниже которого тушение не наблюдается (2);
- 3) величина концентрационного тушения зависит от растворителя (2, 3, 4);
- 4) концентрационное тушение наблюдается также в твердых растворах;
- 5) при концентрационном тушении справедливо соотношение

$$\frac{L_0}{L} \approx \frac{\tau_0}{\tau} * (7);$$

6) повышение температуры в области малых концентраций красителя в большинстве случаев уменьшает тушение (6, 4);

7) тушение сопровождается изменением спектра абсорбции, появлением неактивной полосы абсорбции (4).

Теория концентрационного тушения, очевидно, должна учитывать все указанные закономерности. Конфигурационные (1, 5) теории, равно как и теория полимеризации** в состоянии, по крайней мере в принципе, объяснить все вышеуказанные положения за исключением 2) и 5).

Обеим этим теориям свойственно предположение, что достаточно близко расположенная пара молекул (ассоциированная группа в теории полимеризации) принимает участие лишь в абсорбции, но не в эмиссии.

* Пояснения к обозначениям см. уравнение (1).

** Б. Я. Свешников [ЖФХ, 5, 38 (1934)] показал, что при рассмотрении процессов многократной полимеризации можно было бы также объяснить порог концентрационного тушения.

Из этого предположения однако вытекает независимость длительности возбужденного состояния молекулы от тушения, что противоречит 5).

П. Прингсгейм указал, что конфигурационная теория могла бы объяснить зависимость длительности жизни молекулы, если отбросить понятие о резко ограниченной сфере действия и вместо нее ввести для каждого расстояния r возбужденной молекулы от невозбужденной некоторую вероятность $f(r)dt$ —вероятность дезактивации за время dt . Однако, если произвести вычисления, учитывая флуктуации концентрации, то получается поразительный результат: требуемая экспериментом экспоненциальная зависимость тушения получается лишь в том случае, если $f(r)$ выбрано так, что ниже определенного значения $rf(r)$ равно единице, а выше этого значения равно нулю. Но это очевидно не что иное, как введение радиуса сферы действия, и для такого специального вида функции $f(r)$ исчезает снова зависимость длительности возбужденного состояния от тушения. Если ограничиться лишь некоторым приближением к экспоненциальной функции, то можно было бы получить зависимость средней длительности возбужденного состояния от тушения, но эта зависимость была бы мала и недостаточна для объяснения наблюдающейся на опыте.

§ 2. Ф. Перрен (8) указал, что в случае присутствия в растворе ассоциированных комплексов перенос энергии возбуждения посредством квантово-механического резонанса (induction quantique) может вызывать значительное тушение флуоресценции. Механизм этого явления состоит в том, что при переносе энергии от возбужденной молекулы к ассоциированной последняя не излучает, но передает полученную энергию растворителю в форме кинетической [«тушение первого рода» согласно недавно введенной терминологии С. И. Вавилова (9)]. Предположение, что ассоциированная молекула принимает участие в обмене энергии, оправдывается, с одной стороны, малым сдвигом ее спектра абсорбции, а с другой,—что здесь не может быть рассмотрено более подробно,—нерезкостью резонанса вследствие присутствия растворителя. Цель настоящей статьи показать, что конфигурационные или полимеризационные теории, дополненные предположением Перрена, в состоянии, по крайней мере принципиально, объяснить все наблюдаемые закономерности, в особенности также 2) и 5).

Мы ограничимся случаем твердого раствора. Согласно Ф. Перрену (10) возбужденная молекула обладает некоторой постоянной вероятностью ρdt передать свою энергию возбуждения посредством резонанса за время dt другой молекуле того же вещества. Мы примем, хотя это является весьма грубым приближением к действительности, что вероятность передачи энергии от какой-нибудь возбужденной молекулы к ассоциированной паре имеет то же самое значение ρdt .

Пусть p —вероятность, что среди молекул краски существует ассоциированная пара (большими комплексообразованиями можно пренебречь). Тогда вероятность передачи энергии от возбужденной молекулы к ассоциированной паре, т. е. вероятность тушения за время dt , будет равной $p\rho dt$. Дальнейшие расчеты совершенно аналогичны приведенным С. И. Вавиловым и И. М. Франком в теории ударов (11). Следует лишь заменить употребляемую ими вероятность тушения посредством удара через $p\rho dt$, где p , как и в указанной статье, имеет значение $1 - e^{-\omega Nc}$, т. е. представляет вероятность того, что тушащая молекула находится на некотором определенном весьма малом расстоянии от возбужденной.

Если мы обозначим теперь через L , L_0 , τ и τ_0 соответственно выход и длительность жизни молекулы при наличии тушителя и в его отсутствие, мы очевидно получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \rho p; \quad (1)$$

$$\frac{L_0}{L} = \frac{1 + \tau_0 \rho p}{1 - p}; \quad (2)$$

$$\frac{L_0}{L} (1 - p) = \frac{\tau_0}{\tau}. \quad (3)$$

Вероятность нахождения ассоциированной пары во всей интересующей нас области концентраций всегда значительно меньше единицы, благодаря чему выполняется с достаточным приближением условие 5). Посредством независимых измерений выхода и длительности возбужденного состояния молекулы можно было бы весьма точно определить степень ассоциации как функции концентрации. При $p \ll 1$ мы имеем:

$$\frac{L_0}{L} \approx 1 + p(1 + \tau_0 \rho) \approx 1 + p \tau_0 \rho, \quad (4)$$

ибо, как легко понять, $\tau_0 \rho$ должно быть значительно больше единицы.

В зависимости от того, вычисляется ли вероятность ассоциации p из чисто статистической конфигурационной гипотезы или делается предположение о действительном существовании полимеризации, мы получаем различную зависимость от концентрации. В первом случае уменьшается $1 - p$ экспоненциально, во втором случае следует более сложный закон (равновесие при бимолекулярной реакции). Для малых концентраций однако оба предположения дают одно и то же, именно:

$$p = \omega k$$

(k —число молекул красителя в 1 см^3).

Согласно Перрену ρ изменяется как 6-я степень расстояния. Следовательно приблизительно (приблизительно, потому что не учитывается статистическое распределение молекул) мы имеем:

$$\rho = \lambda k.$$

Для выхода люминисценции получаем по (2) выражение, содержащее лишь один параметр:

$$\frac{L_0}{L} = 1 + PC^3; \quad (5)$$

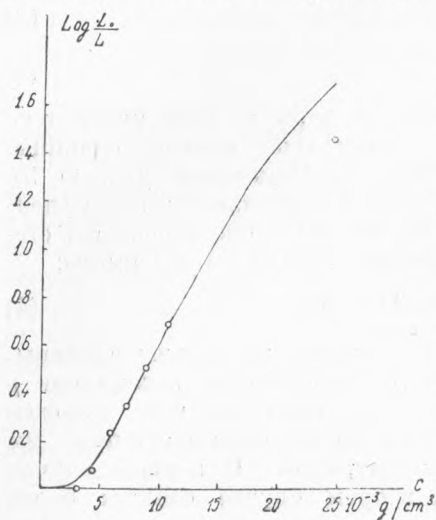
$$P = \omega \lambda \tau_0 \left(\frac{N}{M} \right)^3, \quad (6)$$

где C —концентрация в $g/\text{см}^3$, N —лошмидтово число $6 \cdot 10^{23} g^{-1}$, M —молекулярный вес красителя.

§ 3. Хотя функция $1 + PC^3$ отличается от экспоненциальной, она позволяет хорошо объяснить экспериментальные данные. Ее логарифм может быть представлен в широкой области концентраций как линейная функция C и дает в области малых концентраций нечто вроде порога, т. е. сперва очень медленное возрастание и затем при определенной концентрации переход к прямолинейной зависимости. Так как имеется всего лишь один параметр, то функция не в состоянии объяснить величину порога и крутизну кривой изменения выхода независимо.

Вследствие недостаточного экспериментального материала о точном значении порога концентрационного тушения кажется еще пока

преждевременным дискутировать необходимость введения второго параметра. [Невозможно, как могло бы казаться с первого взгляда, из кривых Вавилова ⁽¹²⁾ ($\log \frac{L_0}{L}$ как функция C) определить посредством экстраполяции значение порога, ибо выбор L_0 уже предполагает знание порога. Если бы L_0 было выбрано слишком малым, то получилось бы



очень большое кажущееся значение порога. Однако существование порога нельзя приписать только условиям измерения ⁽¹³⁾, как это явствует из нового экспериментального материала.]

Фигура дает $\log(1 + PC^3)$ как функцию C при $P = 3.05 \cdot 10^6$. Точки воспроизводят значения, полученные С. И. Вавиловым ⁽²⁾ при тушении флуоресценцина в изобутиловом алкоголе. Результаты измерений для других растворителей могут быть также хорошо объяснены только в том случае, если изменить величину порога.

Теоретическая кривая показывает также некоторое отклонение от линейной зависимости при больших концентрациях, что всегда наблюдается экспериментально. Не вполне точное

согласование с измеренными значениями выхода в области весьма малых и весьма больших концентраций не говорит в силу различных причин против развитой гипотезы.

Знание P , позволяет, если известно ω , определить величину $\frac{1}{\sqrt{\lambda\tau_0}}$, которая является мерой частоты переноса энергии посредством резонанса.

Она определяет концентрацию, при которой поляризация флуоресценции уменьшается вследствие обмена энергий приблизительно наполовину. Положим $\omega = 10^{-21}$ см³, что на языке конфигурационной теории соответствует ассоциативному действию приблизительно на расстоянии 1 Å, тогда $\frac{M}{N} \frac{1}{\sqrt{\lambda\tau_0}} = 8 \cdot 10^{-4}$ г/см³, т. е. получаем значение, известное в смысле порядка величины из опыта.

Лаборатория фотохимии.
Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
3 XII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА *

- ¹ F. Perrin, C. R., **178**, 4978 (1924). ² S. I. Wawilow, ZS. f. Phys., **31**, 750 (1925). ³ J. Bouchard, Journ. de Chimie Physique, **33**, 127 (1936). ⁴ W. L. Lewschin, Acta Physicochimica URSS, **1**, 635 (1936). ⁵ E. Merritt, Journ. Opt. Soc. Amer., **12**, 613 (1926). ⁶ W. L. Lewschin, ZS. f. Phys., **43**, 230 (1927). ⁷ W. Szymanowski, ZS. f. Phys., **95**, 460 (1935). ⁸ F. Perrin, C. R., **192**, 1727 (1931). ⁹ С. И. Вавилов, ДАН, III, **6**, 271 (1936). ¹⁰ F. Perrin, Ann. de Phys., **17**, 284 (1932). ¹¹ J. M. Frank u. S. I. Wawilow, ZS. f. Phys., **69**, 100 (1931). ¹² S. I. Wawilow, ZS. f. Phys., **31**, 756, Fig. 1 (1925). ¹³ J. Bouchard, Journ. de Chimie Phys., **33**, 284 (1936).

* Некоторые цитированные статьи указаны лишь в качестве примера. Вместо них можно было бы указать и другие.