

УДК 541(64+127):535.37:546.13

**КИНЕТИКА ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
БИСУЛЬФАТА ХИНИНА ИОНАМИ ХЛОРА В РАСТВОРАХ
И ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

***Мюллер В.* Калечиц И. И., Беккер Х. Г. О.,**
*Кузьмин М. Г., Зубов В. П.***

Исследована динамика поведения низкомолекулярных частиц в пленках и растворах ПВС методом тушения флуоресценции. В относительно разбавленных растворах ПВС присутствие полимера практически не скавывается на взаимной диффузии люминофора и тушителя. В пленках ПВС обнаруживаются как молекулы люминофора, недоступные для молекул тушителя, поведение которых определяется релаксационными характеристиками матрицы, так и молекулы люминофора, участвующие в быстром динамическом тушении несмотря на жесткость матрицы. Такое различие в поведении люминофора в пленках ПВС, по-видимому, обусловлено неравномерностью распределения молекул люминофора и тушителя в матрице полимера. Вводя пластификаторы, можно управлять распределением люминофора и тушителя в полимере.

Флуоресцентные методы исследования полимерных систем в последнее время получают довольно широкое распространение [1–4], однако большая часть работ посвящена изучению подвижности и конформационных превращений макромолекул в разбавленных растворах [2, 3].

Изучение динамики поведения системы люминофор — тушитель в полимерных пленках представляет интерес как для понимания фотохимических и фотобиологических реакций, протекающих в твердой матрице, так и для получения информации о самой полимерной матрице.

Характеристики флуоресценции (спектры, квантовые выходы, времена жизни возбужденных состояний) в значительной степени определяются окружением люминофора. Использование последнего в качестве зонда может дать сведения о молекулярной структуре матрицы, межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействиях и распределении низкомолекулярных частиц в матрице полимера по видам подвижности.

Цель данной работы — изучение динамики поведения низкомолекулярных частиц в полимерных пленках на основе ПВС с добавлением различных пластификаторов в сравнении с поведением частиц в растворе. Исследование проводили методом тушения флуоресценции [5], дающим информацию о диффузионных и релаксационных процессах в наносекундном диапазоне. В качестве люминофора использовали бисульфат хинина (БХ), в качестве тушителя — NaCl [6–8].

Кинетику затухания флуоресценции измеряли импульсным флуориметром с длительностью возбуждающего импульса 2 нсек. Длина волны возбуждения составляла для растворов 366 нм, для пленок 405 нм. Регистрацию осуществляли в максимуме флуоресценции при 470 нм. Измерения проводили в кварцевых кюветах в растворах и в пленках на стеклянной подложке. Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «Jobin — Yvon», спектры поглощения — на спектрофотометре «Unicam-SP 8000». Все опыты проводили при комнатной температуре.

* Высшая техническая школа им. К. Шорлеммера, Мерзебург, ГДР.

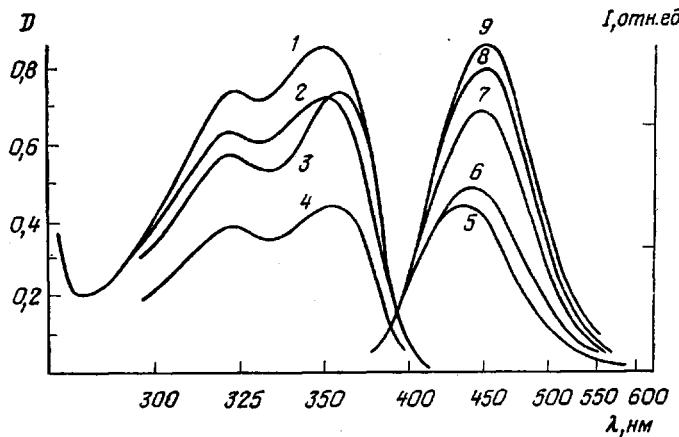


Рис. 1. Спектры поглощения (1–4) и флуоресценции БХ (5–9) в водных растворах (1, 2) и пленках (3–9)

1 — $[БХ] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — $[БХ] = 1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [ПВС] = 4%;
 [ПОЭ] = 4%; 3 — $[БХ] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4 — 50 вес.% глицерина;
 [БХ] = $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5—9 — [ПОЭ] = 0 (5); 16,7 (6); 28,6 (7); 41,2 (8);
 50 вес.% (9)

В экспериментах использовали БХ (ч.д.а.), NaCl (ч.д.а.), ПВС (55/02 VEB Chemische Werke Buna). Используемые материалы не подвергались дополнительной очистке, поскольку спектры поглощения и флуоресценции соответствовали принятым стандартам.

Исходные растворы для пленок готовили смешиванием 10%-ных водных растворов ПВС и водных растворов пластификаторов соответствующих концентраций с водными растворами БХ и NaCl. Концентрацию люминофора и тушителя в растворах поддерживали постоянной; она составляла для БХ $1,5 \cdot 10^{-2}$ и для NaCl $8,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Пленки сушили на воздухе на стеклянных пластинах при комнатной температуре до постоянного веса, при этом содержание воды в них не превышало 5%. Толщина пленок составляла 28–33 мкм. По рентгенографическим данным, после высыпания хлористый натрий не выкристаллизовался. Пленки сохраняли в экскаторе под вакуумом.

Растворы люминофора и тушителя в пластификаторах получали посредством смешивания соответствующих водных растворов и последующего упаривания на роторном испарителе при 60° и давлении 10 тор.

Влияние пластификаторов на спектры поглощения и флуоресценции. Прежде чем переходить непосредственно к изучению особенностей тушения флуоресценции в растворах и пленках ПВС, рассмотрим спектры поглощения и флуоресценции БХ в этих системах (рис. 1). Как видно из рисунка, при переходе от раствора полимера в воде к пленкам наблюдался небольшой сдвиг максимума спектра поглощения в длинноволновую область. Максимумы флуоресценции в полиоксиэтилене (ПОЭ) и глицерине совпадали (470 нм), несколько отличаясь от максимума в водном растворе (472 нм). В пленках положение максимума спектра флуоресценции сильно зависело от вида и количества пластификатора (рис. 2, а). Интересно отметить также некоторый рост интенсивности флуоресценции с ростом концентрации ПОЭ в пленках (рис. 1).

Проанализируем возможный механизм сдвига максимумов поглощения и флуоресценции. Небольшой длинноволновый сдвиг максимума спектра поглощения при переходе от растворов к пленкам, по-видимому, связан с различной степенью сольватации катиона хинина в этих системах [6]. Более существенные изменения, наблюдаемые в спектрах флуоресценции, можно объяснить, рассмотрев схему, представленную на рис. 3, где A — основной равновесный уровень; A' , B_1 , B_2 — возбужденные неравновесные уровни (неполная переориентация $\tau_p \approx \tau_0$ и отсутствие переориентации $\tau_p \gg \tau_0$); B_s — возбужденный равновесный уровень, полная переориентация

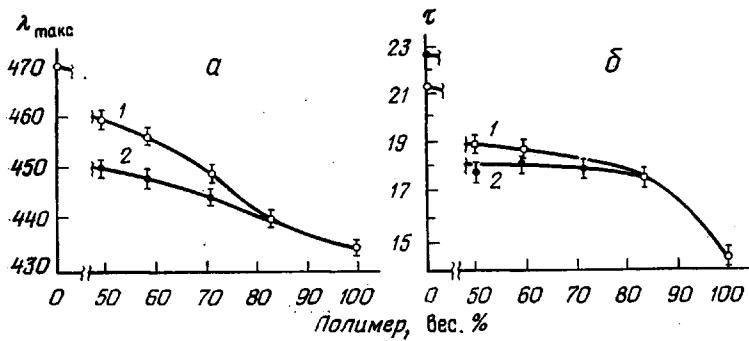


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации пластификатора в пленках на положение максимума флуоресценции (а) и на время затухания долгоживущей компоненты флуоресценции (б): 1 — глицерин, 2 — ПОЭ

Рис. 3. Схема электронных уровней молекулы люминофора при различных соотношениях между τ_0 и временем релаксации молекул окружающей среды

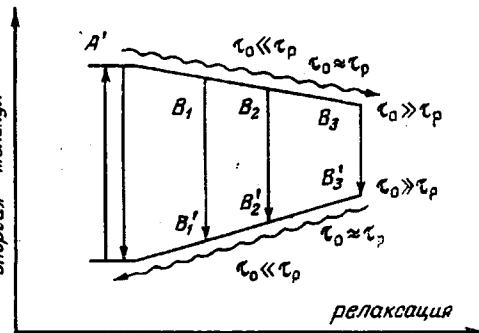


Рис. 3

ция; B_1' , B_2' , B_3' — основные неравновесные уровни; τ_0 — время жизни возбужденного состояния; τ_p — время ориентационной релаксации молекул окружающей среды.

После перехода молекулы люминофора в возбужденное состояние происходит релаксация системы «люминофор+окружение», приводящая к изменению положения как возбужденного, так и основного уровней. При этом положение максимума спектра флуоресценции в значительной степени будет определяться соотношением между временем жизни возбужденного состояния τ_0 и временем ориентационной релаксации молекул окружающей среды τ_p [9, 10]. Если скорость релаксации достаточно велика ($\tau_0 \gg \tau_p$), то испускание осуществляется с равновесного возбужденного состояния (B_3'). С уменьшением скорости релаксации ($\tau_0 \ll \tau_p$; $\tau_0 \approx \tau_p$) за время жизни возбужденного состояния система не успевает перейти в равновесное состояние, поэтому испускание флуоресценции будет происходить с неравновесных возбужденных уровняй (B_1 , B_2), что и приводит к смещению положения максимума спектра флуоресценции.

Полученные данные позволяют отнести полимерные пленки к системам, характеризуемым условием $\tau_0 \sim \tau_p$. На это указывает зависимость положения максимума спектра флуоресценции от концентрации пластификаторов. Присутствие пластификаторов, по-видимому, уменьшает локальную вязкость в пленках, увеличивая скорость релаксации системы, что в свою очередь вызывает увеличение сдвига максимума флуоресценции в длинноволновую область (рис. 2 и 3). Увеличение сдвига в пленках, пластифицированных глицерином, по сравнению с пленками, содержащими ПОЭ, связано, вероятно, с большей подвижностью молекул глицерина.

Таким образом, наблюдаемые в пластифицированных пленках спектральные сдвиги свидетельствуют об увеличении скорости релаксационных процессов в присутствии пластификаторов в наносекундном временном диапазоне.

Тушение флуоресценции БХ в растворах и пленках ПВС. Более полную информацию о диффузионных и релаксационных процессах в пластифицированном ПВС можно получить, рассмотрев тушение флуоресценции в растворах и пленках ПВС.

Тушение флуоресценции в водных растворах полимеров изучали по зависимости отношения интенсивностей флуоресценции и времен жизни возбужденного состояния в отсутствие и в присутствии тушителя. Константы скорости тушения k_q и константы скорости для реакции, лимитируемой диффузией k_D , рассчитывали по формулам

$$\tau_0/\tau = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

$$k_D = 8RT/3000\eta$$

Таблица 1

Тушение флуоресценции БХ

Система	η , спуазы	$k_D \cdot 10^7$, л./моль· сек	$k_q \tau_0$	$k_q \cdot 10^6$, л./моль· сек
Вода	0,9	780	305	106
4%-ный раствор ПВС	7,4	95	186	127
4%-ный раствор ПВС + + 4%-ный раствор гли- церина	8,0	88	144	73
Глицерин	950	0,74	2,3	108

Здесь τ_0 , τ — времена затухания флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя; Q — концентрация тушителя; T — абсолютная температура; η — вязкость.

Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1 и на рис. 4. Видно, что в растворах основную роль играет динамическое тушение.

Таблица 2

Доля молекул, находящихся в полимерной матрице в разных ситуациях

Система	τ/τ_0	$a = [a]/[a] + [6]$	[a] *	[6] **	$[6]/[a]$
ПВС-пленка	0,77	0,67	0,6	0,3	0,50
$[\text{ПВС}]:[\text{глицерин}] = 1:1$ (вес. %)	0,93	0,85	—	—	0,17
$[\text{ПВС}]:[\text{ПОЭ}] = 1:1$ (вес. %)	0,86	0,77	—	—	0,30

* Доля непотушенных молекул.

** Доля динамического тушения.

Вклад статического тушения не превышает 5 %. Константа скорости тушения в водных растворах k_q близка к диффузионной k_D . В глицерине, вязкость которого на два порядка выше, чем у воды, также наблюдается динамическое тушение, причем k_q несколько выше k_D (табл. 1). В водном растворе ПВС и в том же растворе с добавками глицерина величина k_q заметно не меняется, хотя вязкость этих растворов на порядок выше вязкости воды. Это указывает на незначительное отличие диффузии низкомолекулярных частиц в растворах ПВС рассмотренных концентраций от аналогичного процесса в соответствующем водном растворе. В относительно разбавленном растворе ПВС макривязкость не оказывает существенного влияния на диффузию низкомолекулярных частиц.

Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя как в ПВС-пленках, так и в пленках с пластификаторами описывалась

уравнением Перрена [7]

$$I/I_0 = e^{-K(Q)}$$

Здесь I_0 , I — интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя при стационарном возбуждении; Q — концентрация тушителя; K — эффективный объем тушения.

Рассчитанные по формуле Перрена константы оказались равными $1,7 \pm 0,2$ моль/л для ПВС-пленок, $1,8 \pm 0,2$ моль/л для пленок с пластифи-

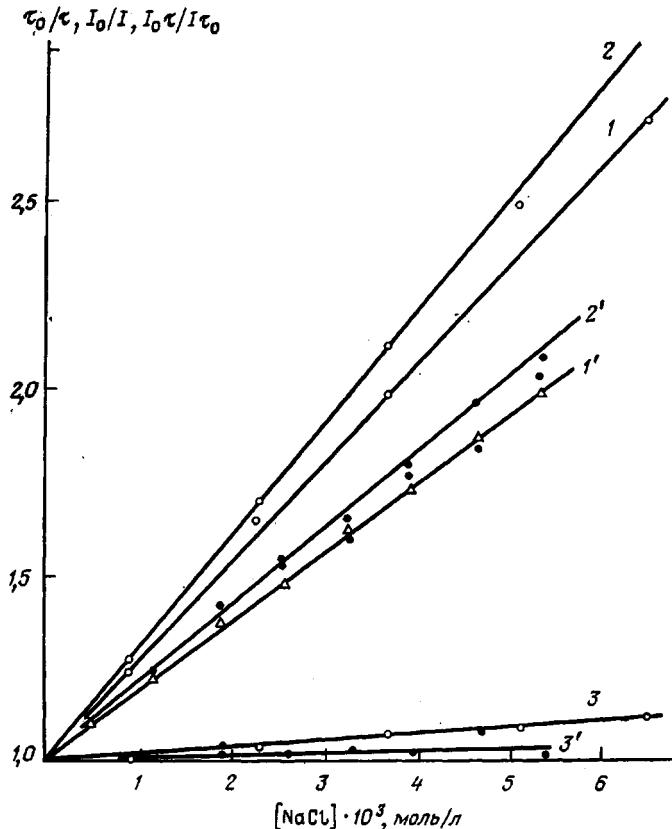


Рис. 4. Тушение флуоресценции NaCl в водных растворах

$1, 1'$ — τ_0/τ ; $2, 2'$ — I_0/I ; $3, 3'$ — $I_0\tau/I\tau_0$; $1-3$ — $[BH] = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
 $2', 3'$ — $[BH] = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [ПВС] = 4%; $1'$ — $[BH] = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л,
[ПВС] = 4%, [глицерин] = 0,4%

каторами (8 вес. % глицерина), т. е. в пленках с пластификаторами выход флуоресценции с увеличением концентрации тушителя падал несколько быстрее.

Существенно, что в отличие от чистых пластификаторов и разбавленных растворов ПВС затухание флуоресценции люминофоров в ПВС-пленках носило неэкспоненциальный характер (рис. 5). Добавление пластификаторов снижало отклонение от экспоненциального закона, полностью устраняя его при 50 вес. % пластификатора.

Кинетика затухания флуоресценции удовлетворительно аппроксимировалась суммой двух экспонент. Относительный вклад каждой из них определяли по величине предельного значения разности логарифмов интенсивностей в отсутствие и в присутствии тушителя (рис. 5, б)

$$I_0(t) = a_0 e^{-t/\tau_0} = a_0 e^{-tk}$$

$$I(t) = a e^{-t/\tau} = a e^{-tk'},$$

где $k_0 = 1/\tau_0$, $k' = 1/\tau$.

Время затухания долгоживущей компоненты не зависело от присутствия тушителя. Это указывает на то, что за процесс тушения ответственны молекулы люминофора, недоступные для тушителя. В то же время затухание зависело от концентрации пластификаторов (рис. 2, б). При небольших концентрациях пластификаторов (до 20%) время затухания флуоресценции возрастает, причем для глицерина и ПОЭ зависимости совпадают. Далее с увеличением концентрации пластификаторов в интервале 20—50% τ медленно растет, как бы стремясь к некоторому пределу. Интересно отметить симбатность изменения положения максимума флуоресценции и времени затухания долгоживущей компоненты. Это свидетельствует о том, что изменение τ, как и сдвиг максимума спектра флуоресценции, тоже связано с релаксационными явлениями, обусловленными переориентацией молекул окружения люминофора. По-видимому, причиной изменения времени затухания долгоживущей компоненты при увеличении концентрации пластификаторов является ускорение релаксационных процессов в пленках ПВС.

Времена затухания короткоживущей компоненты определяли из рис. 5, в. Скорость затухания ее флуоресценции возрастает в присутствии тушителя. Изменение времени затухания короткоживущей компоненты в присутствии тушителя указывает на наличие динамического тушения флуоресценции в пленках. В ПВС-пленках $k' = 1,4 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$, в пленках с ПОЭ и глицерином $k' = 1 \cdot 10^8$ и $3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ соответственно. При этом добавление глицерина в пленку существенно увеличивает константу скорости затухания, а ПОЭ несколько уменьшает ее.

Оценим долю доступных и недоступных для тушителя частиц люминофора. Потушенную статически долю молекул рассчитываем, исходя из соотношения интенсивностей флуоресценции в пленках. Для непластифицированных ПВС-пленок она составляла 10% (при $I/I_0 = 0,83$). Можно предполагать, что для пластифицированных пленок она также не превышала этой величины. Доля недоступных для тушения молекул определялась по данным рис. 5, б, поскольку α — отношение доли непотушенных молекул к молекулам, способным флуоресцировать. Отсюда же определяли соотношение доли динамически потушенных молекул и молекул, недоступных для тушения (табл. 2).

Анализ данных показал, что количество недоступных для тушения молекул увеличивается при введении пластификатора в пленку, а статическое тушение не играет существенной роли, как и в растворах, где оно не превышает 5%.

Неожиданно большой вклад динамических процессов в пленках ПВС указывает на то, что, несмотря на жесткость матрицы, в ней наблюдается значительная ответственная за динамическое тушение подвижность низкомолекулярных частиц. Замечательно, что введение значительных количеств пластификатора не увеличивает, а существенно уменьшает долю динамического тушения в пленках, замедляя при этом скорость тушения (табл. 2). При этом, как уже отмечалось, в разбавленных растворах и чистых пластификаторах наблюдалось только динамическое тушение. Присутствие малых количеств полимера не изменяло характера этого процесса.

По-видимому, динамическое тушение в непластифицированных пленках ПВС может быть связано с концентрированием тушителя и люминофора в микрообластях полимера, пластифицированных остаточной водой, содержание которой в пленках составляло ~5%. Введение пластификаторов вызывает более равномерное распределение люминофора и тушителя в матрице, что и приводит к наблюдаемым эффектам.

Таким образом, изучение флуоресценции в растворах и пленках ПВС показало, что в относительно разбавленных растворах ПВС присутствие полимера практически не сказывается на взаимной диффузии люминофора и тушителя. В пленках ПВС обнаруживаются как молекулы люми-

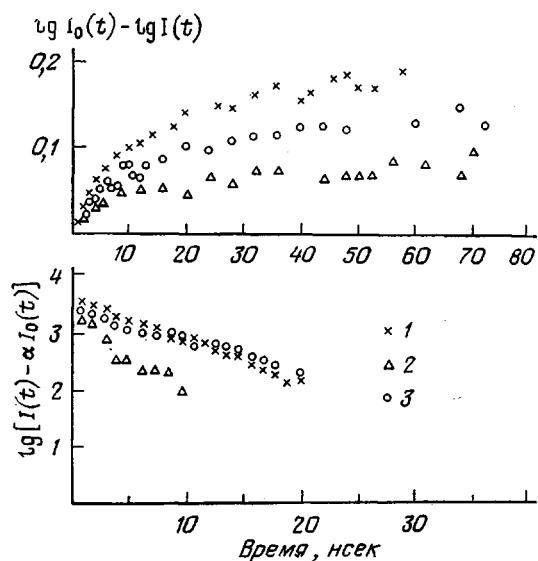
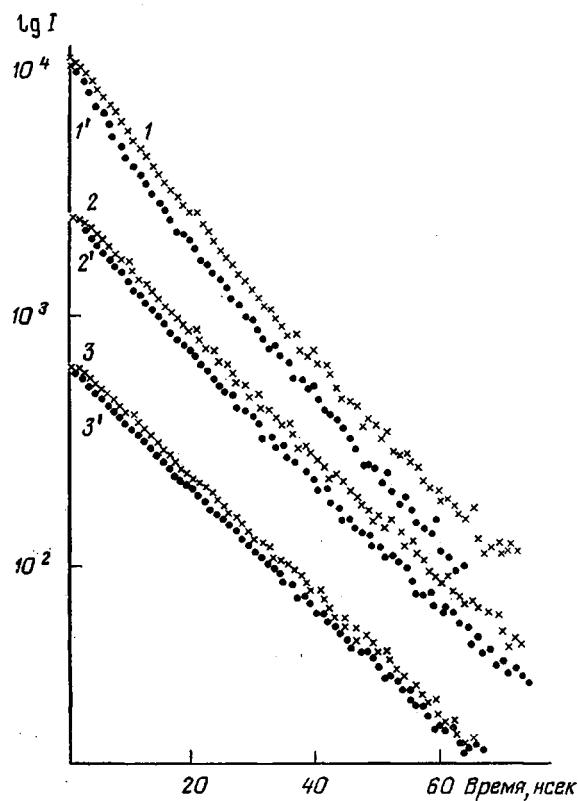


Рис. 5. Кинетика затухания флуоресценции БХ в присутствии NaCl в ПВС-пленках с пластификаторами в координатах $\lg I$ — время (а), $\lg I_0(t) - \lg I(t)$ — время (б) и $\lg [I(t) - \alpha I_0(t)]$ — время (в):
 $[БХ] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NaCl] = 8,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1, 1' — ПВС;
2, 2' — ПВС : ПОЭ = 1 : 1; 3, 3' — ПВС : глицерин = 1 : 1 вес.%; 1—3 — без тушителя; 1'—3' — с тушителем

нофора, недоступные для молекул тушителя, поведение которых определяется релаксационными характеристиками матрицы, так и молекулы люминофора, участвующие в быстром динамическом тушении, несмотря на жесткость матрицы. Такое различие в поведении люминофора в пленках ПВС, по-видимому, обусловлено неравномерностью распределения молекул люминофора и тушителя в матрице полимера. Распределением люминофора и тушителя в полимере можно управлять, вводя в последний пластификатор.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Остер, Яс. Нисидзима, Новейшие методы исследования полимеров, 1966.
2. Е. В. Ануфриева, Ю. А. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
3. Ю. Э. Кирш, Н. Р. Павлова, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 218, 863, 1974.
4. F. Jones, S. Siegel, J. Chem. Phys., 50, 50, 1134, 1969.
5. М. Г. Кузьмин, Н. А. Садовский, Химия высоких энергий, 9, 291, 1975.
6. С. Паркер, Фотолюминесценция растворов, 1972.
7. А. И. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967.
8. K. Itoh, T. Azumi, J. Chem. Phys., 62, 3431, 1975.
9. Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, 10, 717, 1961.
10. А. Н. Рубинов, В. И. Томин, Оптика и спектроскопия, 29, 1082, 1970.

KINETICS OF FLUORESCENCE QUENCHING; OF QUININE BISULFATE BY CHLORINE IONS IN POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS AND FILMS

Muller V., Kalletchitz I. I., Bekker H. G. O.,
Kuzmin M. G., Zubov V. P.

S u m m a r y

The dynamics of low-molecular particles behavior in films and solutions of polyvinylalcohol (PVA) has been investigated by the method of fluorescence quenching. In the plasticized films the rate of relaxation processes increases. In spite of matrix rigidity a considerable translation mobility of low-molecular species has been found in the PVA films. The identity of diffusion processes in the PVA solutions and in water is noted.
