

УДК 541.64:535.37

**ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АКРИДИНИЕВОГО КАТИОНА  
БРОМИД-ИОНАМИ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО  
СПИРТА**

*Москвина М. А., Соловейчик О. М., Кузьмин М. Г.*

Исследована динамика поведения низкомолекулярных частиц в пленках ПВС методом наносекундной флуориметрии. Показано, что в полимерной матрице ПВС при комнатной температуре происходит процесс диффузионного тушения флуоресценции акридиниевого катиона галогенид-ионами, свидетельствующий о наличии в полимере локальных областей с высокой подвижностью низкомолекулярных веществ. Существование таких областей связано с наличием в полимерной матрице остаточной воды. При больших концентрациях тушителя увеличивается неравномерность распределения акридиниевого катиона в полимерной матрице, вследствие чего становится возможным перенос энергии по механизму Ферстера, который вносит дополнительный вклад в динамическое тушение флуоресценции акридиниевого катиона галогенид-ионами в пленках ПВС.

Исследование динамики поведения низкомолекулярных частиц в полимерных пленках представляет интерес как для понимания фотопреакций, протекающих в твердой полимерной матрице, так и для получения информации о самой полимерной матрице. Изучение системы люминофор — тушитель в полимерных системах флуоресцентным методом позволяет судить о диффузионной подвижности звеньев макромолекул в растворах, о внутри- и межмолекулярной диффузии их функциональных групп [1, 2], а также о диффузионной подвижности низкомолекулярных веществ в полимерных пленках [3].

В твердой фазе, где процессы диффузии крайне затруднены, наблюдается, как правило, только статическое тушение флуоресценции. При этом происходит лишь уменьшение интенсивности флуоресценции люминофора. Время жизни его должно оставаться постоянным. Изменение времени жизни флуоресценции люминофора в присутствии тушителя обычно свидетельствует о наличии динамического тушения флуоресценции, а следовательно, о возможном наличии диффузионной подвижности веществ в системе.

В работе [3] было показано, что в пленках ПВС затухание флуоресценции бисульфата хинина в присутствии хлористого натрия ускоряется и становится неэкспоненциальным. Этот результат был интерпретирован как свидетельство наличия диффузионной подвижности низкомолекулярных частиц в таких пленках. В данной работе проведено детальное изучение кинетики и механизма тушения люминесценции в полимерной матрице ПВС с тем, чтобы доказать справедливость использования метода тушения для изучения диффузионной подвижности. В качестве люминофора использовали акридиний-катион, обладающий большим временем затухания флуоресценций, в качестве тушителя — ионы  $\text{Br}^-$ . Исследования проводили в пленках водорастворимого ПВС.

Полимерные пленки ПВС получали путем испарения 4%-ного водного раствора полимера, содержащего акридиний-катион (АК) и тушитель, на стеклянной подложке. Концентрация АК в растворе составляла  $10^{-4}$  моль/л, концентрация тушителя менялась от  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $4 \cdot 10^{-1}$  моль/л. pH раствора доводили до 2 добавлением 9 моль/л водного раствора хлорной кислоты. Пленки высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Толщина полученных пленок составляла 30 мкм. Оптическая плотность АК в них не превышала 0,3.

Используемые вещества очищали следующим образом: хлорат акридина перекристаллизовывали из этанола, бромистый калий — из воды, бромистый натрий использовали марки х.ч., ПВС 55/02 VEB Chemische Werke Buna.

Кинетику флуоресценции исследовали методом наносекундной флуорометрии. Флуоресценцию АК возбуждали светом 365 нм, регистрацию осуществляли на волне 480 нм, длительность возбуждающей вспышки составляла 2 нс. Измерения при 77 К проводили в кварцевых ампулах (диаметр ~3 мм). Флуоресценцию измеряли на спектрофлуориметре фирмы «Jobin and Iyon». Спектры поглощения записывали на автоматическом спектрофотометре SP8000 фирмы «Rye Unicam».

В пленках ПВС флуоресценция АК затухает экспоненциально со временем жизни ~28 нс. В присутствии тушителя (ионов  $\text{Br}^-$ ) кинетика затухания его флуоресценции становится неэкспоненциальной (рис. 1). Таким образом, в пленках ПВС наблюдали эффект динамического тушения флуоресценции. Наличие динамического эффекта тушения флуоресценции в твердой полимерной матрице может быть вызвано следующими причинами: 1) образованием комплексов, флуоресцирующих с различными временами жизни; 2) переносом энергии по люминофору [4]; 3) высокой диффузионной подвижностью низкомолекулярных веществ [3].

Рассмотрим каждую из этих причин в отдельности.

Возможность образования флуоресцирующих комплексов между АК и тушителем маловероятна: во-первых, в спектре флуоресценции пленок ПВС, содержащих АК и  $\text{Br}^-$ , новой полосы флуоресценции не обнаружено; во-вторых, кинетика затухания флуоресценции АК в присутствии тушителя не зависит от области регистрации флуоресценции. Следовательно, динамический эффект тушения флуоресценции АК с образованием флуоресцирующих комплексов не связан.

Обсудим теперь возможность переноса энергии по акцептору АК (механизм Ферстера). Величина критического расстояния  $R_0$ , при котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанной дезактивации для замороженного спиртового раствора АК, оцененная по формуле Ферстера

$$R_0 \approx \frac{9000 \ln 10 \kappa^2 \phi_f}{128\pi^6 n^4 N} \int f_D(v) \epsilon_A(v) \frac{dv}{v^4}, \quad (1)$$

где  $\kappa^2$  — ориентационный фактор (~2/3);  $\phi_f$  — квантовый выход флуоресценции;  $f_D(v)$  — спектральное распределение квантовой интенсивности флуоресценции донора (нормированное к 1);  $\epsilon_A(v)$  — мольный коэффициент погашения акцептора как функция частоты;  $v$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ ;  $n$  — показатель преломления растворителя;  $N$  — число Авогадро, оказалась равной 1,2 нм. Среднее расстояние между донором и акцептором, найденное из равномерного распределения молекул АК в твердой матрице при  $c_{\text{АК}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, получилось равным ~8,7 нм. Следовательно, если предположить равномерное распределение АК в пленке, то перенос энергии по Ферстеру в полимерной матрице не должен идти. Однако возможно неравномерное распределение АК в пленке, тогда его концентрация в некоторых областях полимера может оказаться достаточной для осуществления переноса энергии. Если механизм тушения связан с переносом энергии, то при замораживании пленки ПВС эффект динамического тушения флуоресценции АК бромид-ионом должен сохраняться. Если же динамический эффект тушения флуоресценции обусловлен высокой диффузионной подвижностью, то при температуре жидкого азота (77 К), когда процессы диффузии отсутствуют, этот эффект должен исчезать.

Была исследована кинетика затухания флуоресценции АК в присутствии  $\text{Br}^-$  при 77 К. Оказалось, что при небольших концентрациях тушителя (в случае  $\text{NaBr} \leq 0,2$  моль/л, в случае  $\text{KBr} \leq 0,05$  моль/л) эффект динамического тушения при замораживании исчезает. При больших концентрациях он уменьшается, но полностью не пропадает (рис. 1). В связи с этим следует заметить, что при увеличении концентрации тушителя пленка ПВС становится макроскопически неоднородной. Это приводит к возрастанию неравномерности распределения АК в полимерной матрице, вследствие чего становится возможным ферстеровский механизм переноса энергии.

Таким образом, можно сделать вывод, что динамический эффект тушения флуоресценции АК галогенид-ионами в пленках ПВС действительно обусловлен высокой диффузионной подвижностью низкомолекулярных

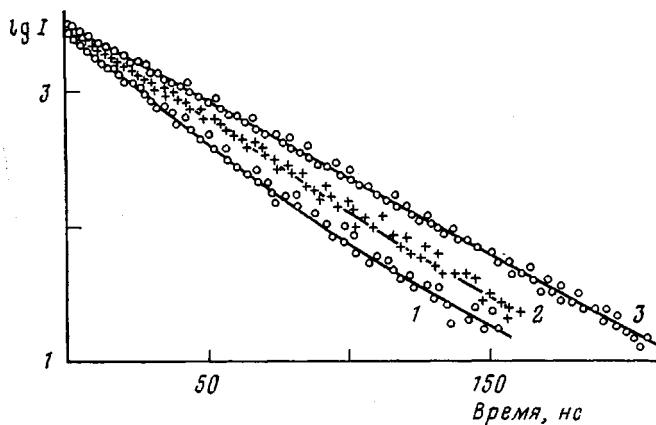


Рис. 1. Кинетика затухания флуоресценции АК в присутствии бромид-ионов ( $c=1$  моль/л) при 25° (1) и при 77 К (2) в пленке ПВС; 3 — кинетика затухания флуоресценции АК в отсутствие тушителя

веществ. В случае гетерогенности пленки (при больших концентрациях тушителя) этот эффект усиливается за счет вклада переноса энергии по Ферстери.

Рассмотрим подробно кинетику тушения флуоресценции АК ионами в матрице ПВС. Известно, что тушение флуоресценции в растворах описывается уравнением Штерна — Фольмера [5]

$$\phi_0/\phi = (1+\kappa [Q]) (1+K[Q]), \quad (2)$$

где  $\phi_0$ ,  $\phi$  — квантовые выходы флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя;  $K$  — константа комплексообразования в основном состоянии;  $[Q]$  — концентрация тушителя;  $\kappa = k_q \tau_0$ ;  $\tau_0$  — время жизни возбужденной молекулы люминофора в отсутствие тушителя;  $k_q$  — константа скорости динамического или диффузионного тушения флуоресценции. Как видно из уравнения (2), тушение флуоресценции может происходить как в комплексе (статическое тушение), так и при диффузии (динамическое тушение). Динамическая константа тушения флуоресценции определяется из зависимости

$$\tau_0/\tau = 1 + \kappa [Q], \quad (3)$$

где  $\tau_0$  и  $\tau$  — времена жизни люминофора в отсутствие и в присутствии тушителя.

Из рис. 2 видно, что в пленках ПВС флуоресценция АК затухает экспоненциально со временем жизни 28,4 нс. В присутствии тушителя ( $\text{Br}^-$ ) кинетика затухания флуоресценции становится неэкспоненциальной, при этом времена жизни долгоживущей компоненты совпадают со временем жиз-

ни АК в отсутствие тушителя. На основании этих данных видно, что в полимере молекулы АК находятся в различном локальном окружении. Рассмотрим модель, при которой молекулы люминофора делятся на два вида: недоступные и доступные для тушителя. Тогда кинетика затухания флуоресценции должна описываться суммой двух экспонент, причем время затухания одной из экспонент должно отвечать собственному времени жизни АК  $\tau_0$ , а время жизни другой должно зависеть от концентрации тушителя в соответствии с уравнением (3). В этом случае относительный вклад каждой из них определяется по величине предельного значения разности логарифмов нормированных интенсивностей флуоресценции в от-

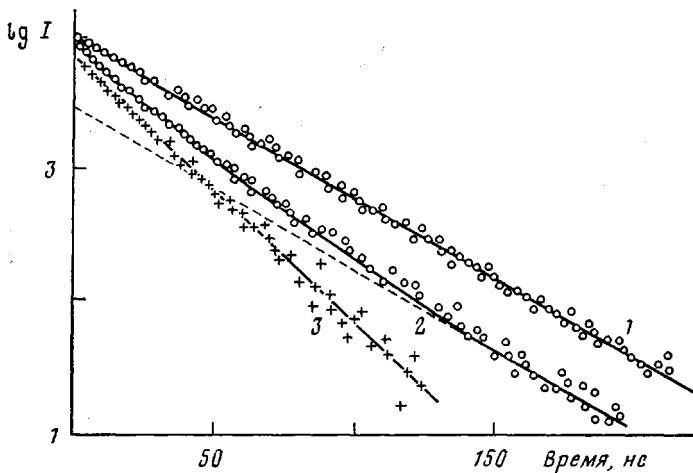


Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции АК в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) тушителя ( $c_{\text{тавр}}=0,5 \text{ моль/л}$ ) в пленке ПВС при комнатной температуре; 3 — кинетика затухания короткоживущей экспоненты

сутствие и в присутствии тушителя

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

$$I = a e^{-t/\tau_0} + b e^{-t/\tau}$$

При  $t \rightarrow \infty$  вклад второй экспоненты стремится к нулю и тогда имеем

$$\lg I_0 - \lg I = \lg a_0 - \lg a = \lg (a_0/a)$$

Величина  $\alpha = a/a_0$  характеризует долю молекул АК в пленках ПВС, недоступных для молекул тушителя. Зная  $\alpha$ , можно определить время жизни второй экспоненты при различных концентрациях тушителя. Действительно, если

$$I = \alpha I_0 + b e^{-t/\tau},$$

то

$$I - \alpha I_0 = b e^{-t/\tau},$$

откуда

$$\lg (I - \alpha I_0) = \lg b - t/\tau.$$

Для макроскопически однородных пленок кинетика флуоресценции АК в присутствии тушителя хорошо описывается суммой двух экспонент (рис. 2). Оказалось, что время затухания короткой экспоненты действительно зависит от концентрации бромид-ионов в пленках (рис. 3). Это лишний раз свидетельствует в пользу того, что динамическое тушение флуоресценции АК не связано с образованием ассоциатов. Из начального участка этой зависимости была определена величина  $\chi$ , которая оказалась равной  $4 \text{ моль/л}^{-1}$ . Отсюда эффективная константа динамического туше-

ния флуоресценции АК  $k_q$  равна  $1,7 \cdot 10^8$  (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (в предположении равномерного распределения тушителя по полимеру). Если же тушитель распределен только в областях, содержащих воду, а доля их, как будет показано ниже, меняется с изменением концентрации тушителя,  $k_q$  получается равной  $5,5 \cdot 10^7$  (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, в пленках ПВС константа динамического тушения флуоресценции достаточно велика, т. е. в твердой полимерной матрице возможна высокая диффузионная подвижность низкомолекулярных веществ. Причиной этого может быть наличие остаточной воды, которая создает в пленке микрообласти с высокой диффузионной подвижностью.

Для выяснения природы микрообластей полимера, обладающих высокой диффузионной подвижностью, была изучена кинетика затухания флуо-

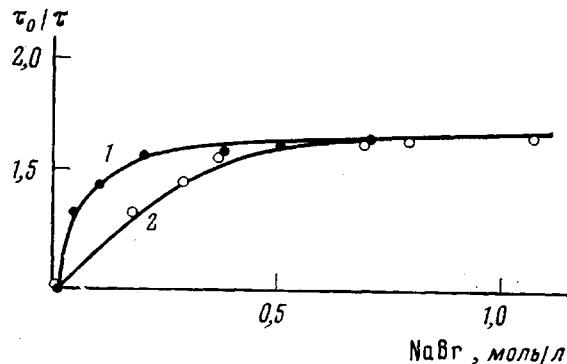


Рис. 3. Зависимость отношения  $\tau_0/\tau$  от концентрации тушителя в пленке ПВС при комнатной температуре в предположении равномерного распределения  $\text{NaBr}$  в полимерной матрице (1) и при условии распределения  $\text{NaBr}$  только в микрообластях, содержащих воду (2)

ресценции АК в присутствии  $\text{Br}^-$  в воде и 4%, 20%-ных водных растворах ПВС. Оказалось, что при переходе от водного раствора к 20%-ному раствору ПВС макроскопическая вязкость увеличивается на несколько порядков, тогда как константа тушения флуоресценции уменьшается лишь вдвое. При переходе от 20%-ного раствора ПВС к пленке, где содержание ПВС ~95%, константа тушения уменьшается более чем на порядок.

Причина того, что в растворе ПВС константа тушения флуоресценции практически не зависит от вязкости, заключается, по-видимому, в том, что процесс тушения флуоресценции АК  $\text{Br}^-$ -ионами протекает в микрообластях полимера, содержащих воду. При этом подвижность внутри таких областей остается почти такой же, как в чистой воде, хотя макровязкость раствора возрастает на несколько порядков. При переходе к пленкам ПВС константа тушения флуоресценции АК уменьшается на порядок по сравнению с 20%-ным раствором ПВС. Мы предполагаем, что это может быть связано с увеличением вязкости в микрообластях полимера, содержащих воду, вследствие увеличения в них концентрации олигомеров. Наличие в пленках ПВС микрогетерогенной структуры приводит к тому, что АК распределен между микрообластями полимера с высокой диффузионной подвижностью и областями, где таковая отсутствует. Коэффициент распределения характеризуется введенной ранее величиной  $\alpha$ .

На рис. 4 приведена зависимость  $\alpha$  от концентрации тушителя. Как видно из рисунка, это распределение не является постоянным, а зависит от концентрации тушителя. Следовательно, введение тушителя приводит к изменению распределения люминофора между микрообластями полимера. Причины этого явления могут быть обусловлены как увеличением содержания воды, так и высыпыванием люминофора из неводной фазы в вод-

ную с ростом концентрации тушителя. Выход на предел зависимости  $\tau_0/\tau$  от концентрации тушителя, вероятно, связан с растворимостью тушителя в микрообластях полимера, содержащих воду.

Таким образом, показано, что в полимерной матрице ПВС при комнатной температуре наблюдается процесс диффузионного тушения флуоресценции АК галогенид-ионами, свидетельствующий о наличии в полимере локальных областей с высокой подвижностью низкомолекулярных веществ. Существование таких областей связано, по-видимому, с наличием в полимерной матрице остаточной воды.

При больших концентрациях тушителя вследствие увеличения неравномерности распределения АК в полимерной матрице становится возмож-

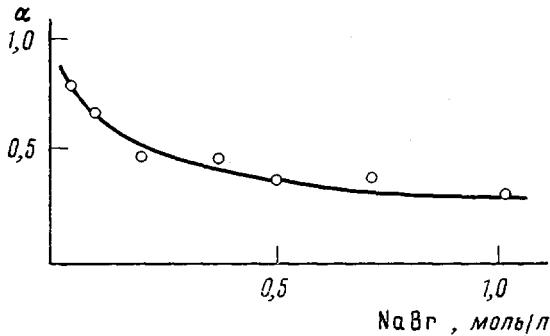


Рис. 4. Зависимость доли непотушенных молекул АК от концентрации тушителя в пленке ПВС при комнатной температуре

ным перенос энергии по механизму Ферстера, который вносит дополнительный вклад в эффект динамического тушения флуоресценции АК галогенид-ионами в полимерной матрице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирш Ю. Э., Павлова Н. Р., Кабанов В. А. Исследование диффузионных процессов в спиртово-водных растворах макромолекул поли-4-винилпиридинов методом флуоресцентного тушения.— Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 4, с. 863.
2. Бурштейн Э. А., Бушуева Т. Л., Пермяков Е. А. Изучение равновесной структурной подвижности макромолекул по характеристикам люминесценции белковых хромофоров.— Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, вып. 4, с. 653.
3. Мюллер В., Калачиц И. И., Беккер Х. Г. О., Кузьмин М. Г., Зубов В. П. Кинетика тушения флуоресценции бисульфата хинина ионами хлора в растворах и пленках поливинилового спирта.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1593.
4. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968, с. 272.
5. Паркер С. Фотoluminesценция растворов. М.: Мир, 1972, с. 75.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
11.VI.1980

#### FLUORESCENCE QUENCHING OF ACRYDINIUM CATION BY BROMIDE-IONS IN POLYVINYL ALCOHOL FILMS

*Moskvina M. A., Solov'et'chik O. M., Kuz'min M. G.*

#### Summary

The dynamic behaviour of low-molecular particles in PVA films has been studied by nanosecond fluorometry method. At the room temperature in polymer matrix of PVA the process of diffusional fluorescence quenching of acridinium cation by halide-ions was observed proving the existence of local domains in a polymer with high mobility of lowmolecular substances. The existence of such domains is related with the presence of residual water in polymer matrix. At high concentrations of quenching agent the non-uniformity of acridinium cation distribution in a polymer matrix is increased, and as a result the energy transfer according Ferster mechanism becomes possible giving the additional contribution into dynamic fluorescence quenching of acridinium cation by halide-ions in PVA films.