

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ
ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ КАК МЕТОД
ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ****Б. Я. Свешников**

Вопрос о влиянии диффузии на число эффективных соударений между молекулами двух растворённых веществ был поставлен и изучен С. И. Вавиловым в 1929 г.¹ в связи с рассмотрением кинетики тушения флуоресценции посторонними веществами. Основные положения его теории в последующие годы получили полное оправдание и в 1936 г.² были перенесены автором на кинетику термических бимолекулярных реакций.

Аналогичные соображения были высказаны Фаулером и Слетером³ на конференции 1938 г., посвящённой кинетике реакций в растворах. Эти авторы отметили в своём докладе, что теория активных комплексов не в состоянии объяснить наблюдаемой в ряде случаев зависимости скорости бимолекулярных реакций от вязкости и предложили подсчитывать число эффективных соударений в растворах с помощью методов теории диффузии.

Наконец, в 1942 г. была опубликована работа Дебая⁴, в которой он также повторил выводы советских авторов^{*)}.

С тех пор в различных журналах систематически появляются статьи, посвящённые теоретическому и экспериментальному исследованию влияния диффузии на скорость бимолекулярных реакций в растворах. Эти работы полностью подтверждают большую роль вязкости растворителя в кинетике тушения флуоресценции и в некоторых других фотохимических реакциях. Однако в отношении термических бимолекулярных реакций экспериментальный материал, подтверждающий зависимость скорости реакции от вязкости, весьма ограничен. Причиной этого является то обстоятельство, что зависимость скорости реакции от вязкости может существовать только при достаточной длительности активных состояний и нередко маскируется другими факторами.

^{*)} Это обстоятельство было отмечено Умбергером и Ла-Мером⁵.

В силу этого представляется весьма целесообразным дать краткий обзор основных положений теории тушения флуоресценции посторонними веществами и рассмотреть ещё раз возможность переноса этой теории на кинетику термических бимолекулярных реакций.

* * *

Уже в самых ранних работах по исследованию флуоресценции растворов красителей было отмечено, что добавление некоторых бесцветных примесей, не поглощающих ни возбуждающего света, ни света флуоресценции, может сильно ослаблять интенсивность свечения.

Анализ причин, производящих тушение, показывает, что все случаи тушения можно разделить на два больших класса. К первому относятся те случаи, когда тушение обусловлено процессами, происходящими только с возбуждёнными молекулами («тушение второго рода» по терминологии С. И. Вавилова^{*)}), ко второму — те случаи, когда тушение вызывается процессами, происходящими с молекулами независимо от их возбуждения («тушение первого рода» по терминологии С. И. Вавилова).

Первый класс в свою очередь можно разбить на две группы по признаку обратимости. К первой группе относятся все те случаи, когда молекулы возвращаются в нормальное состояние в течение очень малого промежутка времени после акта тушения и поэтому концентрация возбуждаемых молекул не изменяется в процессе тушения, тогда как ко второй группе будут принадлежать необратимые фотохимические реакции.

Ряд экспериментальных признаков позволяет нам легко отделить обратимое тушение второго рода от остальных видов тушения. Эти признаки следующие: 1) в случае обратимого тушения второго рода при введении в раствор люминесцирующего красителя высоких концентраций бесцветного тушителя (в тысячи раз превышающих концентрацию люминесцирующего вещества) не происходит сколь-нибудь значительной деформации спектров абсорбции и флуоресценции данного красителя; 2) тушащее действие не зависит от концентрации люминесцирующего вещества в широкой области концентраций; 3) выход флуоресценции^{*)} увеличивается при разведении потушенного раствора чистым растворителем; 4) не наблюдается никакой зависимости процесса тушения от времени или интенсивности возбуждающего света. Однако главным аргументом в пользу тушения второго рода является уменьшение средней длительности возбуждённого состояния молекулы в результате тушения. Это явление, как будет показано ниже, может быть обнаружено как путём прямых измерений длительности возбуждённого состояния, так и косвенным образом.

^{*)} То-есть отношение излучённой энергии к поглощённой.

Для теории тушения флуоресценции растворов, равно как и для кинетики химических реакций, одним из основных вопросов является вопрос о том, как подсчитывать число эффективных соударений в жидких средах? Этот вопрос встал со всей остротой перед С. И. Вавиловым, когда он приступал к созданию теории тушения флуоресценции растворов посторонними веществами⁹. Поскольку к этому времени (1928—1929 гг.) химиками был накоплен значительный материал по кинетике бимолекулярных растворов, то казалось естественным обратиться к химической литературе. Однако там не существовало ясного ответа на указанный вопрос даже в середине тридцатых годов.

Большинство авторов¹⁰ считало, что вязкость среды не оказывает существенного влияния на число эффективных соударений между реагирующими молекулами и пользовалось при рассмотрении бимолекулярных реакций в растворах тем же выражением для числа соударений, которое принято для газовых реакций:

$$Z = (\tau_1 + \tau_2)^2 n_1 n_2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}, \quad (1)$$

где Z — число соударений, R — газовая постоянная, T — температура, τ_1 и τ_2 — радиусы сталкивающихся молекул, M_1 и M_2 — их молекулярные веса и n_1 и n_2 — количества молекул каждого сорта.

Другие авторы полагали, что число соударений между молекулами обеих компонент реакции пропорционально вязкости среды. Я. К. Сыркин¹¹, например, предлагал следующую формулу:

$$Z = \frac{c^2 n_1 n_2}{3ND}, \quad (2)$$

где c — средняя скорость, N — сумма всех молекул растворителя и растворённого вещества, D — коэффициент диффузии, остальные обозначения те же, что и в формуле (1).

Нами было показано ещё в 1936 г.², что последняя формула неверна, так как при её выводе была допущена непозволительная экстраполяция формулы броуновского движения ко времени свободного пробега молекулы^{*}). Что касается формулы (1), то она совершенно не учитывает своеобразия в распределении соударений в растворах между реагирующими молекулами. В газе две молекулы, испытавшие соударение, либо вступают в реакцию, либо немедленно расходятся. В жидкости, особенно в вязкой, две встретившиеся молекулы могут испытать целый ряд повторных соударений, прежде чем они разойдутся. Поэтому если вероятность реакции очень велика, то, очевидно, надо учитывать лишь

^{*}) Аналогичная ошибка имеется и в монографии Мельвин-Хьюза¹⁰. Он пытался с помощью подобной экстраполяции формулы броуновского движения показать, что число соударений между молекулой растворённого вещества и молекулами растворителя пропорционально вязкости раствора.

первые соударения. Если вероятность реакции очень мала, то надо учитывать и повторные. Определение вероятности первой встречи сводится, очевидно, к решению диффузионной задачи.

Это своеобразие в распределении соударений между молекулами растворённого вещества и было учтено С. И. Вавиловым в его теории тушения флуоресценции посторонними веществами. В первом варианте теории¹ С. И. Вавилов предполагал, что вероятность тушения при соударении равна единице. В соответствии с этим он ограничился лишь подсчётом первых соударений по следующей формуле:

$$Z_1 = 4\pi D r n_1 n_2 dt, \quad (3)$$

где Z_1 — число первых соударений (встреч) за время от t до $t + dt$, r — радиус сферы действия молекулы, а остальные обозначения те же, что и раньше.

Предполагая, что дезактивация молекул посредством излучения и посредством тушения есть два конкурирующих процесса, С. И. Вавилов получил следующую формулу для изменения выхода флуоресценции растворов при тушении посторонними веществами:

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{2kTc(\tau_1 + \tau_2)\tau_0}{3\eta\tau_1\tau_2}, \quad (4)$$

где L_0 и L — соответственно выход люминесценции в отсутствие тушителя и при его наличии*), τ_0 — средняя длительность возбуждённого состояния при отсутствии тушителя, c — концентрация тушителя, η — вязкость и k — постоянная Больцмана.

Формула (4) предусматривала линейную зависимость тушения, т. е. $\frac{L_0}{L} - 1$ от концентрации, текучести и длительности возбуждённого состояния молекулы. Доказательство последней зависимости и составляло цель указанной работы С. И. Вавилова. Ему удалось, пользуясь данными по тушению, определить порядок длительности возбуждённого состояния молекулы и тем самым оправдать основную идею своей теории.

Зависимость тушения от длительности возбуждённого состояния в последующие годы была подтверждена большим экспериментальным материалом. Мы ограничимся тремя примерами:

*) Поскольку в основных опытах по тушению посторонними веществами ни спектр флуоресценции, ни спектр поглощения возбуждающего света не изменяются при введении тушителя, то отношение выходов можно заменить отношением интенсивностей флуоресценции. Однако это верно лишь в первом приближении. Дело в том, что при тушении происходит изменение степени поляризации люминесценции^{13, 14} и, вследствие этого изменение суммы света, даваемой двумя компонентами электрического вектора, перпендикулярными к линии наблюдения, не пропорционально изменению выхода. Автором был указан способ наблюдения, при котором наблюдаемое изменение интенсивности пропорционально выходу.

1. Зависимость тушения от длительности возбуждённого состояния молекулы выступает достаточно отчётливо даже для люминесцирующих веществ весьма различного химического состояния. Примером может служить табл. I, взятая из диссертации автора¹⁵.

Таблица I

Зависимость тушащего действия $\left(\frac{L_0}{L} - 1\right)$ подистого калия от длительности возбуждённого состояния молекул флуоресцирующего вещества

$c_{\text{КJ}} \cdot 10^3 \text{ г./см}^3$	0,05	0,1	2,5	5	τ в сек.
Азотнокислый уранил	2,94	5,66			$1 \cdot 10^{-6}$
Флуоресценн	—	0,060	0,15	0,33	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Эозин В	—	—	0,047	0,055	$1,9 \cdot 10^{-9}$

2. Для одного и того же вещества фосфоресценция тушится посторонними веществами во много раз сильнее, чем флуоресценция. Например для родулина оранжевого, у которого длительность фосфоресценции в глицерине приблизительно в $5 \cdot 10^5$ раз превосходит длительность флуоресценции того же красителя в том же растворителе, длительность фосфоресценции сокращается при добавлении в раствор $4 \cdot 10^{-5} \text{ г./см}^3$ гидрохинона в четыре раза¹⁶, в то время как интенсивность (и длительность) флуоресценции родулина сокращается при добавлении в раствор той же вязкости $12 \cdot 10^{-3} \text{ г./см}^3$ гидрохинона лишь на 15%.

3. При сокращении длительности возбуждённого состояния флуоресцирующего вещества (например, посредством концентрационного тушения) тушение посторонними тушителями заметно уменьшается¹⁵. На рис. 1 приведены данные, полученные автором.

В последующих работах С. И. Вавилова и его учеников подробно изучалась зависимость тушения посторонними веществами от концентрации тушителя и вязкости растворителя. Экспериментальные данные показали, что $\frac{L_0}{L} - 1$ возрастает с увеличением

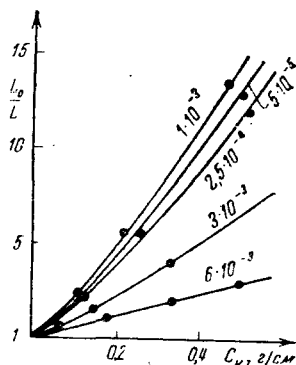


Рис. 1. Тушение водного раствора флуоресценна подистым калием при различных концентрациях красителя.

концентрации более быстро и убывает с увеличением вязкости более медленно, чем следовало бы ожидать по формуле (4). Чтобы объяснить эти факты, С. И. Вавилов и И. М. Франк¹² ввели представление о сфере действия, превышающей кинетическую, причём в первом приближении тушение в сфере действия рассматривалось как не зависящее от времени. Формула (4) получила при этом следующий вид:

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega c} \left(1 + \frac{2kTc(\sigma_1 + \sigma_2)r\tau_0}{3\eta\sigma_1\sigma_2} \right), \quad (5)$$

где ω и r — соответственно объём и радиус сферы действия. Остальные обозначения те же, что и в формуле (4).

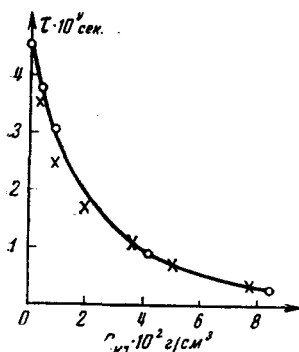


Рис. 2. Изменение длительности возбуждённого состояния τ (○) и выхода флуоресценции (×) при тушении водного раствора флуоресцеина иодистым калием.

Формула (5) позволяла объяснить нелинейную зависимость тушения от концентрации и вязкости, однако последующие эксперименты¹⁴ показали, что она противоречит строгому параллелизму между изменением длительности возбуждённого состояния и изменением выхода. Это соотношение, теоретически обоснованное С. И. Вавиловым⁸, соблюдается для многих случаев тушения весьма точно*). В качестве примера можно привести результаты сопоставления флуорометрических измерений¹⁷ длительности возбуждённого состояния τ при тушении флуоресценции флуоресцеина иодистым калием с данными относительного изменения выхода при том же тушении, полученными нами¹⁴ (рис. 2)**).

К сожалению, флуорометрические измерения τ в растворах, потушенных посторонними веществами, весьма ограничены, поэтому для проверки параллелизма изменения длительности возбуждённого состояния и изменения выхода часто применяется косвенный метод определения τ из поляризационных измерений.

Теория¹⁹ поляризации флуоресценции растворов приводит к следующей зависимости между поляризацией и длительностью возбуждённого состояния:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \tau \frac{kT}{v\eta}, \quad (6)$$

*) Это объясняется тем, что для тушения, которое вызывается процессами, развивающимися во времени и притом с возбуждёнными молекулами, более долгоживущие молекулы имеют больше шансов быть потушенными.

**) Этот результат был позже подтверждён опытами М. Д. Галанина¹⁸.

где p — степень поляризации, наблюдаемая для исследуемого раствора, p_0 — так называемая предельная поляризация, т. е. поляризация, наблюдаемая при $\eta \rightarrow \infty$, v — молекулярный объем; остальные обозначения те же, что и в (4).

Если, как мы указывали выше, существует параллелизм между изменением τ и изменением выхода (L), то очевидно, что между изменением $\frac{1}{p}$ и $\frac{L}{L_0}$ также должна существовать линейная зависимость. Справедливость этого положения была проверена автором для нескольких случаев¹⁴ (рис. 3) и доказана весьма обстоятельно А. Н. Севченко¹⁸ на большом экспериментальном материале.

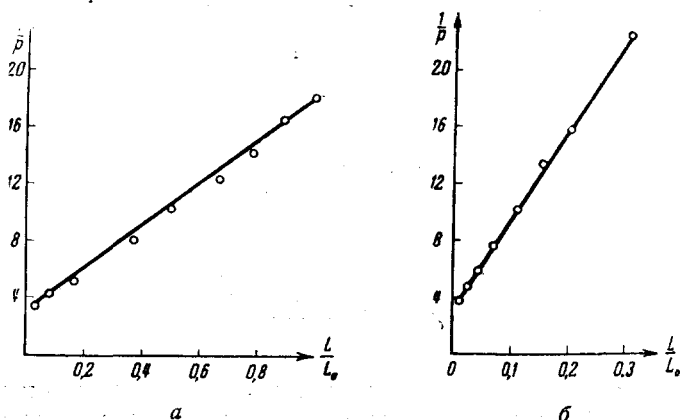


Рис. 3. Изменение степени поляризации флуоресценции при тушении иодистым калием: а — в водно-глицериновом растворе и б — в воде.

Детальный анализ кинетики диффузионных процессов, разыгрывающихся около возбужденной молекулы, позволили С. И. Вавилову²⁰ и автору²¹ установить другую причину нелинейной зависимости тушения от концентрации тушителя. Дело в том, что диффузию за время длительности возбужденного состояния молекулы порядка $2 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-9}$ сек. нельзя рассматривать как вполне установившийся процесс, в результате чего в формуле возникает добавочный член и вместо (3) следует написать

$$Z_1 = 4\pi D n_1 n_2 \left(1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D t}} \right) dt, \quad (7)$$

где все обозначения те же, что и в формуле (3)*.

*) В работе Смолуховского формула (7) выведена с помощью предположения о существовании градиента концентрации около возбужденной молекулы. Это предположение необязательно. А. Н. Колмогоров и М. А. Леонтович²² показали, что ту же формулу можно получить, исходя из броуновского движения сталкивающихся молекул.

Физическое значение множителя в скобках вполне очевидно. Мы подсчитываем сферы, пересечённые движущейся молекулой один раз, и не обращаем внимания на повторные пересечения. В начале процесса все сферы, окружающие молекулу, ещё не пересечены ею ни разу, и поэтому число первых встреч в единицу времени в первый момент больше, чем впоследствии, когда установится стационарное состояние*).

Формула (7) имеет добавочный член по сравнению с формулой (3)**). При учёте этого обстоятельства формула тушения (4) принимает следующий вид:

$$\frac{L_0}{L} = \left(1 + \frac{2 p \tau_0 c k T r (\sigma_1 + \sigma_2)}{3 \eta \sigma_1 \sigma_2} \right) \delta, \quad (8)$$

где

$$\delta = \frac{1}{1 - 2 e^{\gamma^2} \gamma \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^{\gamma} e^{-x^2} dx \right)}$$

и

$$\gamma = 2 p r^{\frac{3}{2}} c^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\tau_0}{p \tau_0 + T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Кроме того, в (8) введена вероятность тушения при встрече p , которая в общем случае меньше единицы. Например, для общеизвестного случая тушения водного раствора флуоресцеина иоди- стым кали $p = 0,25$.

Нами было показано, что формула (8) в ряде случаев хорошо согласуется с экспериментальными данными, дающими зависимость тушения от концентрации (табл. II), но не в состоянии объяснить наблюдаемой зависимости тушения от вязкости.

Зависимость тушения от вязкости растворителя, получаемая на опыте, как показали впервые С. И. Вавилов и И. М. Франк¹², представляется довольно сложной кривой (рис. 4). В их опытах изменение вязкости достигалось заменой одного растворителя дру-

*) Любопытно отметить, что нестационарность диффузионных процессов имеет своим следствием то, что закон затухания флуоресценции потухшего раствора в начальной стадии затухания должен значительно отклоняться от экспоненты. Подтвердить это обстоятельство можно лишь прямыми флуорометрическими опытами.

**) В последнее время Умбергер и Ла-Мер⁵, а также Монтролл⁶ предприняли попытку вывести формулу тушения для заряженных частиц с учётом нестационарности броуновского движения. Полученное ими приближённое решение приводит для незаряженных частиц к формуле (8).

Таблица II

Тушение флуоресценции иодистым калием

$c \cdot 10^3 \text{ г/см}^3$	0	1,5	2,5	5	10	20	50	100	300
$\frac{L_0}{L_{\text{набл.}}}$	1	1,07	1,15	1,33	1,67	2,55	5,6	11,7	26
$1 + \frac{p \tau_0}{T}$	1	1,075	1,15	1,30	1,6	2,2	4,0	7,0	13
δ	1	—	—	1,045	1,10	1,2	1,4	1,65	2,1
$\frac{L_0}{L_{\text{вычисл.}}}$	1	1,075	1,15	1,36	1,76	2,64	5,6	11,55	27,3

гим *) и составлением бинарных смесей. Автором ²³ было показано, что та же зависимость имеет место и для случая, когда изменение

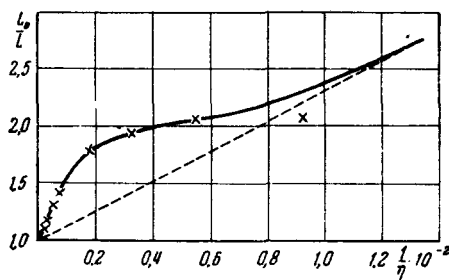


Рис. 4. Тушение родамина В в различных растворителях иодистым калием (по данным С. И. Вавилова и И. М. Франка).

вязкости достигается изменением температуры (рис. 5) и что вид кривой не зависит от того, являются ли реагирующие частицы ионами или они не заряжены. На рис. 6 воспроизведена кривая зависимости от вязкости тушения родулина оранжевого анилином в различных растворителях **).

*) Следует, однако, отметить, что, как показали опыты автора ²³, ассортимент растворителей, которые можно рассматривать как среду, обладающую лишь вязкостью, весьма невелик. В основном это предельные спирты, спирто-глицериновые, водно-глицериновые и сахарные растворы. Весьма важным условием, чтобы получить зависимость от вязкости растворителя в чистом виде, является неизменность длительности возбуждённого состояния при переходе от одного растворителя к другому или при повышении температуры, а это не всегда имеет место.

**) Указанная зависимость тушения флуоресценции посторонними веществами от вязкости растворителя была впоследствии подтверждена рядом авторов ^{4, 25}.

Все эти факты говорят с достаточной достоверностью, что наблюдаемые отклонения от линейной зависимости между тушением и вязкостью обусловлены не какими-нибудь случайными причинами, но действительно число эффективных соударений между молекулами тушителя и возбужденными молекулами является нелинейной функцией вязкости.

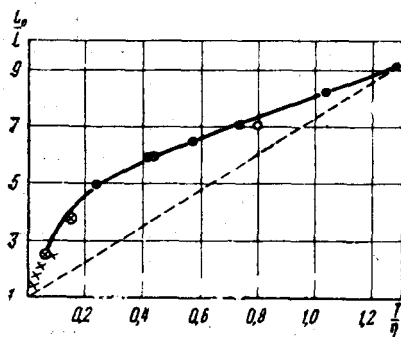


Рис. 5. Тушение флуоресценции флуоресцеина анилином в различных растворителях и при разных температурах. • — изобутиловый спирт, ○ — этиловый спирт, ⊙ — смесь глицерина с этиловым спиртом, ⊕ — смесь глицерина с изобутиловым спиртом.

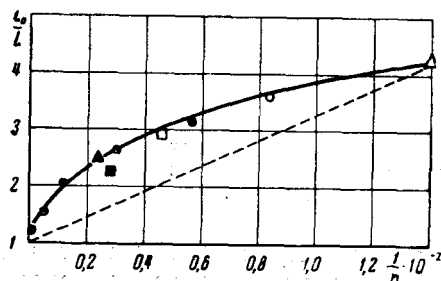


Рис. 6. Тушение родулина оранжевого анилином. Δ — метиловый спирт, $\circ$ — этиловый спирт, $\square$ — изопропиловый спирт, $\blacktriangle$ — изоамиловый спирт, $\blacksquare$ — изобутиловый спирт, $\bullet$ — глицерин, $\odot$ — смесь глицерина с этиловым спиртом.

С. И. Вавилов указал две возможности для объяснения этого явления: несовпадение молярной и молекулярной вязкости для частиц молекулярных размеров²⁴ и возможность возрастания сферы действия (вероятности тушения)*) при увеличении вязкости.

«Экстраполяция понятия макроскопической вязкости на движение молекулы, — указывает С. И. Вавилов, — имеет условный и неопределенный смысл. Ее оправдание в практическом успехе: в возможности правильно определить порядок тех или иных величин, а физические основания в статистическом усреднении огромного числа индивидуальных отклонений».

Однако предположение о несовпадении молярной и молекулярной вязкости (по крайней мере для вязкостей,

*) Представление о сфере действия, расширяющейся с увеличением вязкости, и увеличение вероятности внутри сферы действия до известной степени равноправны. Вероятность взаимодействия двух молекул является непрерывной функцией их расстояния и времени взаимодействия. Поэтому при переходе к более вязким растворам действие молекул тушителя, расположенных сравнительно далеко от возбужденной молекулы, становится всё более эффективным.

не превышающих 1—2 пуаз) опровергается опытами многих авторов, изучавших изменение поляризации флуоресценции при изменении вязкости растворителя. Дело в том, что формула поляризации (6) выведена при допущении полной применимости к молекуле эйнштейновской формулы ротационного броуновского движения, и поэтому хорошее совпадение констант, определяемых из формулы (6), например длительности возбуждённого состояния, со значениями, получаемыми для этих величин прямыми методами, например флуорометрическими, является оправданием всех предположений, сделанных при её выводе.

С целью более тщательного исследования вопроса мы воспроизводим в табл. III данные А. Н. Севченко¹³, изучавшего зависимость

Таблица III

Изменение поляризации флуоресценции при изменении вязкости растворителя (по данным А. Н. Севченко)

а) Водно-глицериновый раствор			б) Спирто-глицериновый раствор		
η в пуазах	p в %	$\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right) \eta$	η в пуазах	p в %	$\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right) \eta$
0,038	5,7	0,56	0,0116	7,5	0,43
0,047	7,0	0,545	0,046	8,3	0,43
0,060	8,0	0,588	0,054	9,2	0,45
0,068	9,1	0,56	0,065	10,5	0,44
0,085	10,9	0,53	0,08	12,2	0,43
0,098	11,5	0,588	0,10	13,9	0,46
0,117	13,5	0,55	0,12	16,9	0,47
0,159	15,7	0,576	0,167	19,6	0,39
0,22	18,9	0,57	0,265	22,5	0,46
0,47	23,7	0,70	0,42	28,0	0,41
0,71	25,8	0,83	1,03	32	0,32
1,30	31,6	0,52	2,07	35,9	0,38
2,2	35,4	0,28 (?)	~	33	
∞	37				

степени поляризации от вязкости для водно- и спирто-глицериновых растворов. В последнем столбце этой таблицы приведены вычисленные нами произведения $\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right) \eta$. Из (6) ясно, что эти произведения должны равняться постоянной величине, если в исследованном интервале вязкостей не существует никаких отклонений от эйнштейновской формулы ротационного движения. Табл. III показывает, что это действительно имеет место.

Строгое выполнение формулы ротационного движения даёт нам основания предполагать, что в рассматриваемом интервале вязкостей вполне применима и формула броуновского смещения. Следовательно, объяснения наблюдаемых отклонений мы должны

искать во второй гипотезе: в увеличении вероятности тушения (сферы действия) при увеличении вязкости.

Первая попытка учесть влияние вязкости на изменение вероятности тушения на основании чисто механических представлений была предпринята автором в 1936 г.² Основная идея гипотезы автора заключалась в том, что увеличение вероятности тушения в вязких растворителях связано с изменением отношения между первичными и повторными соударениями реагирующих молекул при переходе от маловязких к вязким растворам. В самом деле, с увеличением вязкости уменьшается число молекул тушителя, которые встретит возбужденная молекула за время её существования, но зато увеличивается число повторных соударений с каждой встретившейся молекулой тушителя*). Если вероятность реакции при одном соударении была бы равна единице, то повторные соударения не играли бы никакой роли и скорость реакции (тушения) была бы линейной функцией вязкости. Если же вероятность реакции w при одном соударении значительно меньше единицы, повторные удары будут иметь большое значение и эффективность встречи двух реагирующих молекул была бы равна

$$p = 1 - (1 - w)^{\gamma_1}, \quad (9)$$

где γ —общее число соударений, не зависящее от вязкости, и γ_1 —число первых столкновений, обратно пропорциональное вязкости.

Если подставить выражение для p в формулу (8), то в зависимости от значений w имеем: 1) линейную зависимость $\frac{L_0}{L} - 1$ от γ_1 (при $w = 1$), 2) нелинейную зависимость, наблюдаемую обычно при тушении при $w < 1$, и 3) независимость от вязкости при $w \ll 1$.

К тем же результатам можно придти, если чисто механические представления о повторных соударениях заменить представлением о сфере действия, превышающей кинетическую, и ввести зависимость вероятности реакции от времени взаимодействия двух молекул.

В самом деле, с возрастанием вязкости быстро убывает число молекул, приходящих в сферу действия извне, но зато будет возрастать эффективность этих молекул в смысле тушения.

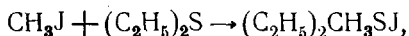
Заканчивая краткий обзор экспериментальных и теоретических работ по тушению посторонними веществами, мы считаем необходимым отметить, что вышеизложенная теория тушения в состоянии

*) Вопрос об изменении отношения между первичными и повторными соударениями при изменении вязкости растворителя и о влиянии этого фактора на кинетику реакций дискутировался Фаулером и Слетером³ на фарадеевской конференции в 1938 г. Их рассуждения во многом аналогичны нашим. Наша работа 1936 г.², повидимому, им была неизвестна, хотя они ссылаются на работу Рабиновича²⁶, в которой, в свою очередь, имеется ссылка на нашу работу.

объяснить не только те случаи, когда тушение линейно или нелинейно убывает с увеличением вязкости, но и те случаи, когда тушение не зависит от вязкости раствора или, наоборот, увеличивается с увеличением вязкости.

Действительно, в формулу (8) помимо вязкости входят ещё два параметра: τ_0 и ρ . Если относительно ρ мы можем получить сведения лишь из самого процесса тушения, то длительность возбуждённого состояния τ_0 может быть определена и другими методами. Имеющиеся в литературе данные по вопросу о влиянии растворителя на длительность возбуждённого состояния отчетливо показывают, что для отдельных веществ длительность флуоресценции очень мало изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Однако существуют и такие случаи, когда τ_0 имеет различное значение для различных растворителей. Иногда, например, τ_0 систематически возрастает с увеличением вязкости растворителя. Поэтому случаи, когда всё влияние растворителя на процессы тушения сводится лишь к перераспределению соударений между реагирующими молекулами, достаточно редки. Тем не менее эти редкие случаи очень важны. Они оправдывают всю теорию, которая даёт им простое объяснение и позволяет, как показал С. И. Вавилов¹, получить значения длительности возбуждённого состояния, совпадающие по порядку величины со значениями, определёнными другими методами, например флуорометрическими.

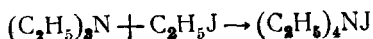
Обратимся теперь к кинетике термических бимолекулярных реакций. Наиболее ярким примером зависимости скорости термических реакций от вязкости может служить следующая реакция:



исследованная Я. К. Сыркиным и И. Т. Гладышевым²⁷. Эта реакция особенно замечательна тем, что для неё наблюдается очень хорошая линейная зависимость между скоростью реакции и текучестью (рис. 7) — случай, очень редкий и соответствующий по формуле (9) тому, что вероятность реакции при одном соударении w равна единице.

Следует отметить, что учёт того обстоятельства, что при повышении температуры благодаря изменению вязкости растворителя изменяется и число эффективных соударений, позволяет показать, что в данной реакции энергия активации одна и та же для всех растворителей (11—13 ккал). Между тем как пренебрегая этим обстоятельством, указанные авторы получили в ацетоне, где изменение вязкости с температурой невелико, 13,3 ккал, а в изопропиловом спирте 21,7 ккал.

Для другой реакции такого же типа²⁸:



для тех же растворителей, исключая изопропиловый спирт, вместо

которого в этом случае имеется изобутиловый, получается зависимость от вязкости, вполне аналогичная той, которая наблюдается при тушении флуоресценции (рис. 8).

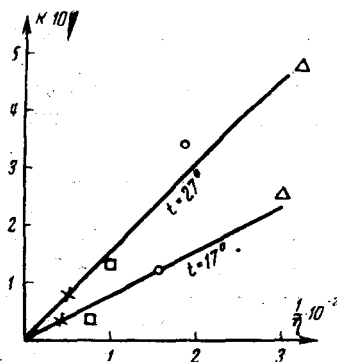


Рис. 7. Изменение скорости реакции $\text{CH}_3\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SJ}$ в зависимости от вязкости растворителя. Δ — ацетон, $\circ$ — метиловый спирт, $\square$ — этиловый спирт, $\times$ — пропиловый спирт.

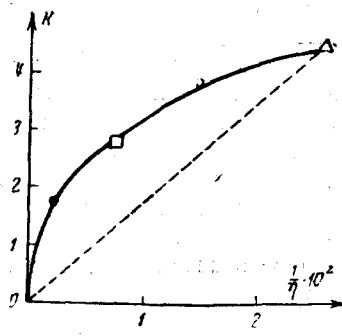


Рис. 8. Изменение скорости реакции $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ в зависимости от вязкости растворителя. Δ — ацетон, $\circ$ — метиловый спирт, $\square$ — этиловый спирт, $\bullet$ — изобутиловый спирт.

Так как растворитель в большинстве случаев отнюдь не играет роли «пустоты с вязкостью», то зависимость скорости реакции от вязкости при замене одного растворителя другим может маскиро-

Таблица IV

Изменение скорости реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{BrCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = (\text{CH}_5 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{Br}$ при повышении температуры

Растворитель	k_1	$\eta_1 \cdot 10^2$ пуаз	$\frac{k_2}{k_1}$	$\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\eta_1}{\eta_2}$	E в ккал	
					без поправки	с поправкой
Ацетон	0,00139	0,3	3,1	2,5	10,8	8,9
Хлороформ . .	0,000970	0,52	3,1	2,5	10,8	8,9
Метиловый спирт	0,0389	0,55	3,6	2,6	12,4	9,2
Бензол	0,000644	0,56	2,3	1,9 (?)	8	6,1 (?)
Нитробензол . .	0,00617	1,8	4,0	2,6	13,3	9,2
n-бутиловый спирт	0,0267	2,4	4,3	2,5	14,1	8,9
Бензиловый спирт	0,0208	4,8	4,4	2,6	14,4	9,2

ваться изменением других параметров, определяющих кинетику реакции. Тем не менее и в этих случаях иногда можно сделать вывод о наличии зависимости от вязкости посредством изучения изменения скорости реакции с температурой в ряде растворителей.

В качестве примера приведём литературные данные о температурной зависимости скорости реакции анилина с бромацетофеноном²⁹. В первом столбце табл. IV приведены значения скорости реакции в различных растворителях при 27,8°, во втором — даны значения вязкости при этой температуре, в третьем — отношение скорости реакции при 47,8° к скорости при 27,8°, т. е. $\frac{k_2}{k_1}$; в четвёртом — в этом отношении учтено изменение вязкости, в пятом — приведены значения энергии активации, вычисленные из данных третьего столбца, и в шестом столбце — значения энергии активации, вычисленные из данных четвёртого столбца.

Если мы ограничились бы рассмотрением первых двух столбцов, то, конечно, пришли бы к выводу, что вязкость не влияет на кинетику реакции. Однако из данных четвёртого и шестого столбцов можно придти к обратному заключению. Учёт изменения вязкости при нагревании раствора позволяет для шести весьма различных растворителей получить практически одни и те же значения энергии активации, и вряд ли этот результат можно объяснить чистой случайностью*).

Попытка экстраполяции основных положений теории тушения посторонними веществами на термические реакции нуждается в специальном обосновании. Дело в том, что тушение, как и большинство фотохимических реакций, не требует заметной энергии активации, в то время как для термических реакций неионного типа необходима значительная энергия активации. Поэтому, если попытаться применить кинетику тушения к термическим реакциям, следует потребовать, чтобы активные состояния молекул имели длительность по меньшей мере порядка 10^{-10} сек. **). Но представление о большой длительности активных состояний молекул в растворах считается маловероятным, если мыслить эти состояния как высокие колебательные состояния молекул. Некоторый выход из затруднения может быть найден в предположении, что в термических реакциях, у которых проявляется зависимость от вязкости, активация молекул состоит в переводе их в особое электронное состояние (бирадикальное). Гипотеза о том, что в ряде реакций триплетное (бирадикальное) состояние является основным

*) В бензоле значение энергии активации заметно ниже, чем в остальных растворителях. Это обстоятельство легко может быть объяснено с помощью предположения, что в бензоле имеет место уменьшение длительности активного состояния реагирующих молекул при нагревании.

**) Это время необходимо для того, чтобы могли развиваться диффузионные процессы.

звеном реакции, усиленно дискутируется в последнее время. Так А. Н. Теренин³⁰ предложил её несколько лет назад для реакций окисления. Другие авторы распространили данную гипотезу и на реакции полимеризации³¹ и изомеризации³².

К сожалению, бирадикальные состояния органических молекул изучены ещё недостаточно. Почти все имеющиеся сведения о них почерпнуты из изучения фосфоресценции и, следовательно, относятся к таким случаям, когда переход в бирадикальное (триплетное) состояние происходит через возбуждённое синглетное состояние и значение энергии для триплетного уровня равно 1,5—3 эв. В последнее время, однако, намечается другой путь оптического исследования*) бирадикальных состояний—это изучение тех случаев термохромазма, когда при нагревании раствора появляется новая полоса абсорбции, значительно сдвинутая в длинноволновую сторону по отношению к основной полосе абсорбции. Этим способом уже удалось обнаружить бирадикальные состояния, обладающие энергией порядка нескольких килокалорий³³.

Из сказанного ясно, что в настоящее время нет никаких принципиальных возражений против попыток перенести схему, принятую при тушении флуоресценции, на кинетику некоторых термических реакций. Поэтому следует признать весьма целесообразным детальное изучение тех бимолекулярных реакций, когда существует резко выраженная зависимость скорости реакции от вязкости, хотя бы для ограниченного ассортимента растворителей, или тех случаев, когда учёт температурного изменения вязкости позволяет, как это показано выше, получить значения энергии активации, довольно близкие для ряда растворителей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, *Zeits. f. Phys.* **53**, 665 (1929).
2. Б. Я. Свешников, *ДАН* **3**, 61 (1936).
3. R. H. Fowler и N. B. Slater, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 81 (1938).
4. P. Debay, *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 265 (1942).
5. J. Umberger а. V. La-Mer, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1099 (1947); E. Montroll, *J. Chem. Phys.* **14**, 202 (1946).
6. R. Williamson а. V. La-Mer, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 717 (1948); K. Hodges а. V. La-Mer, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 722 (1948).
7. F. Collins а. G. Kimball, *J. Colloid. Sci.* **4**, 425 (1949); J. Christiansen, *J. Colloid. Sci.* **6**, 213 (1951).
8. С. И. Вавилов, *ДАН* **3**, 271 (1936).
9. С. И. Вавилов, *Zeits. f. Phys.* **50**, 52 (1928).
10. F. Moelwyn-Huges, *The Kinetics of Reactions in Solutions*, Oxford, 1933. R. Norrish а. F. Smith, *Trans. Chem. Soc. (London)* 129 (1928).

*) Оптические методы исследования очень удобны, но не обязательны. Бирадикальные состояния могут быть обнаружены и с помощью других методов, например посредством магнитных измерений. Дело в том, что триплетное (бирадикальное) состояние с двумя неспаренными электронами должно обладать магнитным моментом.

11. Я. К. Сыркин, *Acta Physicochimica USSR* **1**, 855 (1936).
 12. С. И. Вавилов и И. М. Франк, *Zeits. f. Phys.* **69**, 100 (1931).
 13. А. Н. Севченко, Труды Госуд. оптич. ин-та, вып. **14**, 65 (1941).
 14. Б. Я. Свешников, *Acta Physicochimica USSR* **4**, 354 (1936).
 15. Б. Я. Свешников, Труды Госуд. оптич. ин-та, вып. **108** (1938).
 16. Б. Я. Свешников, ДАН **60**, 791 (1948).
 17. W. Szytułowski, *Bull. de l'Acad. Polon. (A)* **34** (1935).
 18. М. Д. Галанин, Труды ФИАН СССР **5**, 339 (1950).
 19. В. Л. Левшин, *Zeits. f. Phys.* **32**, 307 (1925); F. Perrin, *J. de phys.* **7**, 390 (1926); La fluorescence de solutions, Paris, 1929.
 20. С. И. Вавилов, *Acta Physica polonica* **5**, 417 (1936).
 21. Б. Я. Свешников, *Acta Physicochimica USSR* **3**, 257 (1935).
 22. А. Н. Колмогоров и М. А. Леонтович, *Sowiet Phys. Zeits.* **4**, 1 (1933).
 23. Б. Я. Свешников, *Acta Physicochimica USSR* **7**, 755 (1937).
 24. С. И. Вавилов, *Acta Physicochimica USSR* **7**, 49 (1937).
 25. G. Rollefson a. R. Stoughton, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2264 (1940); Bowen a. Coates, *J. Chem. Soc. (London)* **195** (1940); G. Rollefson a. H. Boaz, *J. Phys. Colloid Chemistry* **52**, 518 (1948).
 26. E. Rabinowitch, *Trans. Farad. Soc.* **33**, 1225 (1937).
 27. Я. К. Сыркин и И. Т. Гладышев, *Acta Physicochimica USSR* **2**, 291 (1935).
 28. Б. И. Меншуткин, *Zeits. phys. Chem.* **6**, 41 (1890).
 29. Н. Сох, *Trans. Chem. Soc.* **119**, 142 (1921).
 30. А. Н. Теренин, *Фотохимия красителей* (1947).
 31. H. Melville a. W. Weston, *Trans. Farad. Soc.* **44**, 886 (1948); R. Haward, *ibid.* **46**, 204 (1950).
 32. J. Magee, W. Shand a. H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 677 (1941).
 33. W. Grubb a. S. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 419 (1950).
-