

УДК 539.194

© 1990

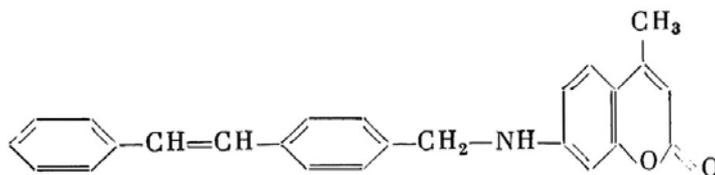
ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В БИФЛУОРОФОРАХ

Свинарев Н. В., Копылова Т. Н., Галеева А. И.,
Артюхов В. Я., Майер Г. В.

Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства и процессы переноса энергии электронного возбуждения в новой бифлуорофорной молекуле на основе кумарина 120 и стильбена, соединенных метиленовой группой. Показано, что в исследованном бифлуорофоре происходит полный внутримолекулярный перенос энергии с донора на акцептор, скорость переноса превышает 10^{11} с^{-1} . На основании квантово-химического расчета, проведенного методом ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией, показано, что между стильбеновым и кумариновым фрагментами в бифлуорофоре имеется заметное взаимодействие. Делается вывод, что бифлуорофорную молекулу можно рассматривать как единую молекулярную систему, а процесс переноса энергии — как обычную внутреннюю конверсию, которая происходит во всех многоатомных молекулах.

В последнее время вновь возрос интерес к бифлуорофорным молекулам (БМ), которые благодаря специфическим процессам преобразования энергии возбуждения с успехом используются в различных областях молекулярной спектроскопии, люминесценции и квантовой электроники [1-10].

Бифлуорофор (БФ) состоит из двух частей — донорной (Дн) и акцепторной (Ак), соединенных мостиковыми группами различного строения. При поглощении возбуждения Дн частью происходит эффективный внутримолекулярный безызлучательный перенос энергии к Ак части молекулы. Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств и процессов переноса энергии в новой БМ на основе кумарина 120 (К120) и стильбена (СТ), структурная формула которой имеет следующий вид:



Правильность синтеза подтверждена масс-спектрометрическим и элементным анализами. Акцептором энергии является известный люминофор К120, эффективно излучающий в сине-зеленой области спектра. Донор энергии — стильбен, флуоресцирующий с малым квантовым выходом, но имеющий интенсивное поглощение. Спектр поглощения К120 хорошо перекрывается со спектром флуоресценции СТ. Интересно было исследовать, как будет происходить перенос энергии с Дн, имеющего очень малый квантовый выход флуоресценции.

Спектры поглощения записывались на спектрофотометре Specord M40. Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре Fica. В качестве растворителя использовались диметилформамид (ДМФ) и этанол. Спектры поглощения БФ, Дн, Ак и эквимольной смеси К120+СТ в этаноле приведены на рис. 1. Спектр поглощения БФ по форме близок к аддитивному спектру поглощения Дн и Ак, но сдвинут на 5—7 нм в длинноволновую сторону, что

связано, по-видимому, с введением $-\text{CH}_2-$ группировки и существованием слабого сопряжения между фрагментами.

Спектры флуоресценции БФ, Дн, Ак и смеси при возбуждении в максимум полосы поглощения Дн (314 нм) при одинаковой концентрации веществ приведены на рис. 2. Интенсивность флуоресценции Ак мала, так как поглощение К120 на 314 нм незначительно (рис. 1). В смеси происходит малоэффективный излучательный перенос энергии — интенсивность флуоресценции СТ уменьшается, интенсивность флуоресценции К120 немного возрастает. В БФ происходит полный внутримолекулярный перенос энергии с Дн на Ак — флуоресценция Дн исчезает, интенсивность флуоресценции Ак увеличивается в 3—4 раза. Спектр флуоресценции БФ, так же как и спектр поглощения, на 6—8 нм смещен в длинноволновую сторону по сравнению со спектром К120. Квантовый выход флуоресценции БФ равен квантовому выходу флуоресценции К120 и при возбуждении в максимум полосы поглощения Дн (314 нм), и при возбуждении в максимум полосы поглощения Ак (355 нм). Таким образом, в исследованном БФ наблюдается полный внутримолекулярный перенос энергии.

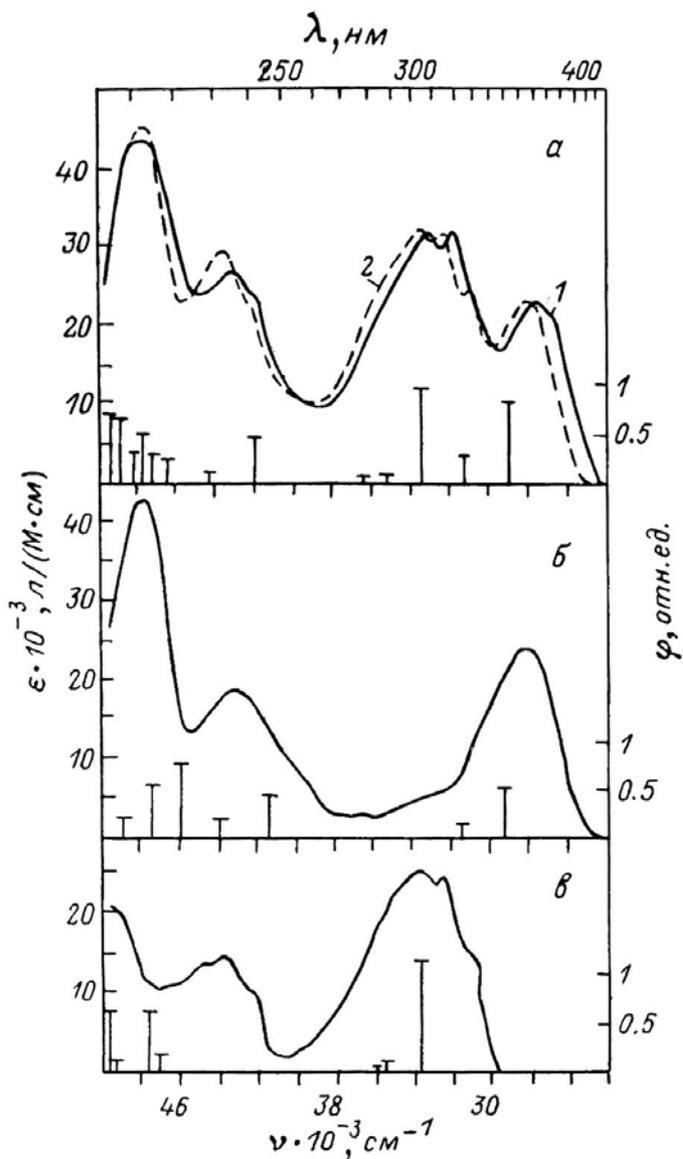


Рис. 1. Спектры поглощения в этаноле и расчетные максимумы спектров поглощения.

1 — БФ, 2 — эквимолярная смесь (а), — К120 (б), СТ (в).

Оценим константу скорости переноса энергии. Пользуясь хорошо известным выражением для квантового выхода флуоресценции и учитывая, что радиационное время жизни первого синглетного состояния Дн ($\tau_{\text{рад}}$) при переходе к БФ практически не изменяется, можно записать

$$\frac{\gamma_D}{\gamma_{OD}} = \frac{\tau_D}{\tau_{\text{рад}}} \frac{\tau_{\text{рад}}}{\tau_{OD}} = \frac{\tau_D}{\tau_{OD}}, \quad (1)$$

где γ_{OD} — квантовый выход флуоресценции Дн; γ_D — квантовый выход флуоресценции Дн в БФ, τ_{OD} — флуоресцентное время жизни Дн; τ_D — флуоресцентное время жизни Дн в БФ, $\tau_{OD} \approx 1$ нс [11, 12].

При максимальной чувствительности флуориметра получено, что квантовый выход флуоресценции Дн в БФ как минимум на 2 порядка меньше квантового выхода чистого СТ. Тогда

$$\gamma_D/\gamma_{OD} \leq 10^{-2} \quad (2)$$

и из (1) и (2) (τ_D в с)

$$\tau_D \leq \tau_{OD} 10^{-2} \leq 10^{-11}. \quad (3)$$

Спектроскопические характеристики К120, СТ, БМ

Соединение	S_1	S_2	S_3
	$E, \text{см}^{-1} (\text{нм});$ $f, \text{отн. ед.};$ $E_{\text{погл}}^{\text{макс}}, \text{см}^{-1} (\text{нм})$	$E, \text{см}^{-1} (\text{нм});$ $f, \text{отн. ед.};$ $E_{\text{погл}}^{\text{макс}}, \text{см}^{-1} (\text{нм})$	$E, \text{см}^{-1} (\text{нм}),$ $f, \text{отн. ед.},$ $E_{\text{погл}}^{\text{макс}}, \text{см}^{-1} (\text{нм})$
К120	29 200 (343)	31400 (318)	31600 (316)
	0.508	0.129	0.0
СТ	28 500 (355)	—	—
	33 650 (297)	35500 (282)	35800
БФ	1.17	0.024	0.015
	34 000 (295)	—	—
БФ	28 950 (345)	31400 (319)	33500 (299)
	0.836	0.28	0.964
	27 500 (370)	—	33000 (293)

Примечание. E — расчетная величина уровня энергии; f — расчетная сила осциллятора перехода; $E_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ — экспериментальное значение максимума поглощения в этаноле.

Таким образом, константа скорости переноса энергии с Дн на Ак в исследованном БФ превосходит 10^{11} с^{-1} , перенос идет очень эффективно, несмотря на малый квантовый выход флуоресценции Дн. Можно также отметить, что скорость переноса в БФ сравнима с временами внутримолекулярной релаксации энергии возбуждения.

Нами сделана попытка взглянуть на БМ как на единую молекулу, в которой идут обычные внутримолекулярные фотофизические процессы. С этой целью проведено квантово-химическое исследование БМ на основе СТ и К120.

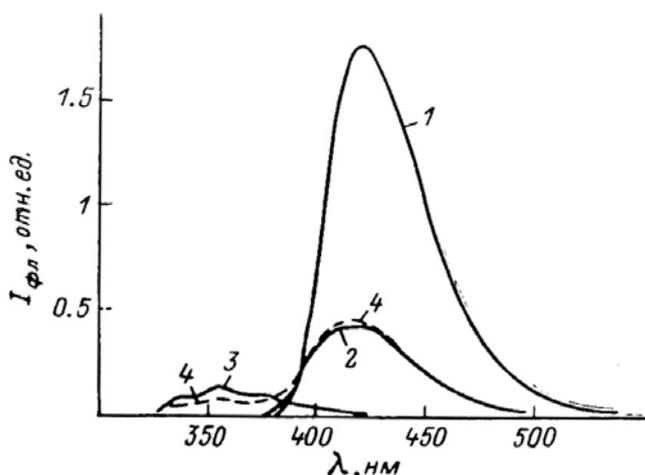


Рис. 2. Спектры флуоресценции в ДМФ при $C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л БФ (1), К120 (2), СТ (3), эквимольная смесь (4).

Расчет проведен методом ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией [13] молекул СТ, К120 и БМ, в которой СТ и К120 соединены CH_2 -группировкой. В расчете все молекулы рассмотрены плоскими. Структура молекулы К120 и соответствующего фрагмента в молекуле БФ взята в соответствии с данными [14], молекула СТ в трансконфигурации согласно [15].

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по электронным спектрам поглощения для всех трех молекул свидетельствует о достаточно корректном выборе геометрической модели (рис. 1 и таблица). Коротковолновый сдвиг вычисленных максимумов спектров поглощения относительно экспериментальных связан с тем, что расчеты проводились для изолированных молекул (газовая фаза), а эксперимент проведен для растворов (рис. 1). В молекуле К120 длинноволновая полоса поглощения ($28\,000 \text{ см}^{-1}$) по расчетным данным в соответствии с выводом [16] является сложной, обусловленной двумя $\pi\pi^*$ -переходами.

Приведем волновые функции S_1, S_2, S_3 электронных состояний БФ как разложение по однократно возбужденным конфигурациям

$$\begin{aligned} \psi(S_1) = & 0.81 |K \rightarrow K^*\rangle - 0.38 |ST \rightarrow K^*\rangle - 0.24 |K \rightarrow K^*\rangle, & \psi(S_2) = & 0.72 |K \rightarrow K^*\rangle - \\ & - 0.39 |K \rightarrow K^*\rangle - 0.34 |ST \rightarrow K^*\rangle - 0.22 |K \rightarrow K^*\rangle, & \psi(S_3) = & 0.88 |ST \rightarrow ST^*\rangle + \\ & + 0.3 |K \rightarrow ST^*\rangle + 0.2 |K \rightarrow K^*\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

Все сказанное указывает на возможность рассмотрения исследованной БФ молекулы как единой системы с обычными быстропротекающими внутримолекулярными процессами — внутренней и интерсистемной конверсией.

Авторы благодарят Э. А. Шевченко и Н. И. Мазыкину за предоставление синтезированного ими бифлуорофора.

Список литературы

- [1] Speiser S. // J. of Photochemistry. 1983. V. 22. P. 195.
- [2] Shafer F. P., Bor Zc., Luttkke W., Liphardt B. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 56. P. 455.
- [3] Корайнский В., Kaiser W., Schafer F. P. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 56. P. 458.
- [4] Liphardt B., Liphardt B., Luttkke W., Ouw D. // Opt. Commun. 1981. V. 38. P. 207.
- [5] Liphardt B., Liphardt B., Luttkke W., Ouw D. // Appl. Phys 1982. V. B. 29. P. 73.
- [6] Liphardt B., Liphardt B., Luttkke W. // Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 2997.
- [7] Bourson J., Mugnier J., Valeur B. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. P. 430.
- [8] Грузинский В. В., Давыдов С. В., Копылова Т. Н., Свиначев Н. В. и др. // Квант. электрон. 1988. Т. 15. С. 1290.
- [9] Грузинский В. В., Копылова Т. Н., Свиначев Н. В., Данилова В. И. и др. // ЖПС. 1988. Т. 49. № 6. С. 915.
- [10] Асимов М. М., Катаркевич В. М., Коваленко А. Н. и др. // Опт. и спектр. 1988. Т. 63. В. 4. С. 606.
- [11] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972.
- [12] Verlman J. V. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N. Y., 1971.
- [13] Артюков В. Я., Галеева А. И. // Изв. вузов СССР. Физика. 1981. № 4. С. 124.
- [14] Соколова И. В., Лобода Л. И. // ЖСХ. 1982. Т. 23. С. 35.
- [15] Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. М., 1980. Т. 1.
- [16] Лобода Л. И., Соколова И. В., Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е. // ЖПС. 1984. Т. 40. С. 954.
- [17] Майер Г. В., Карыпов А. В., Артюхов В. Я. // Деп. в ВИНТИ. № 2367-В88.

Поступило в Редакцию 28 ноября 1988 г.
В окончательной редакции 8 февраля 1989 г.