

Г. В. Майер, В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова,
И. В. Соколова, А. В. Карыпов, Н. Р. Риб, Л. Г. Самсонова

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В БИФЛУОРОФОРНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование фотофизических процессов в молекулах несопряженных бифлуорофоров — молекулярных систем, построенных из двух монофлуорофорных молекул, донора и акцептора энергии, соединенных мостиковыми CN_2 -связями.

Показано, что в результате внутримолекулярного процесса внутренней конверсии в бифлуорофоре осуществляется перенос энергии между молекулами донора и акцептора.

Фундаментальной проблемой физики многоатомных молекул является установление закономерностей связи оптических свойств молекул с их электронным и пространственным строением. От решения этой проблемы зависит прогресс в отраслях науки и техники, связанных со спектроскопией и люминесценцией многоатомных молекул, фотохимией, квантовой электроникой, разработкой люминофоров и красителей и т. п.

В этой области достигнут значительный прогресс, однако многообразие молекулярных систем и исключительно сложный характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий постоянно выдвигают в этой области новые нерешенные задачи.

Так, в последнее время возрос научный и практический интерес к особому виду многоатомных молекул — бифлуорофорам. Понятие «бифлуорофор» достаточно широко [1]; в настоящей статье мы будем говорить о несопряженных бифлуорофорах, представляющих собой системы, построенные из двух различных монофлуорофорных молекул, соединенных мостиковыми $(\text{CN}_2)_n$ -связями, не передающими электронного сопряжения. Бифлуорофор состоит из молекулы донора, имеющей более высокорасположенное по энергии первое возбужденное синглетное (S_{1D}) состояние, и акцептора (соответственно с более низко расположенным S_{1A} -состоянием). Нижнее возбужденное T_{1D} состояние донора, как правило, расположено выше по энергии T_{1A} состояния акцептора, но в некоторых случаях энергия T_{1A} состояния акцептора может превышать энергию T_{1D} состояния донора. В последнем случае монофлуорофорная молекула, являющаяся донором в процессе синглет-синглетного переноса энергии, может быть акцептором в процессе триплет-триплетного переноса энергии.

Отметим, что бифлуорофоры представляют большой интерес для квантовой электроники (применение их в качестве активных сред лазеров на красителях в ряде случаев позволяет значительно увеличить КПД преобразования и повысить фотостойкость активных сред,

т. е. повысить ресурс работы лазера), при создании систем оптической фильтрации и трансформации лампового и лазерного излучения, при создании сцинтилляционных датчиков для ядерно-физических установок и т. д. Во многом эти применения основаны на главном признаке бифлуорофора — значительном рассеянии по энергии спектров электронно-возбужденных состояний молекул донора и акцептора, обуславливающим существенные особенности протекания внутримолекулярных релаксационных процессов.

В настоящей статье будет рассматриваться ситуация, когда после электронного возбуждения бифлуорофора в полосе поглощения донора наблюдается флуоресценция акцептора, т. е. осуществляется синглет-синглетный перенос энергии.

Значительный вклад в развитие представлений о переносе энергии внесен Вавиловым В. И. [2], Ермолаевым В. Л. [3], Галаниным М. Д. [4]. Квантовохимическая теория безызлучательного переноса энергии между отдельными молекулами разработана Т. Ферстером [5] и в дальнейшем модифицировалась Д. Декстером [6].

Необходимо отметить следующий принципиальный момент: теория Ферстера развита для случая переноса энергии между отдельными молекулами в конденсированной фазе (не связанными химическими связями), при условии установления равновесия в электронно-возбужденных состояниях донора и акцептора, причем возбужденное состояние донора должно быть сформировано оптически разрешенным переходом (в рамках этой теории не описывается перенос энергии с участием оптически запрещенных переходов). Гамильтониан взаимодействия в теории Ферстера представляется в виде суммы взаимодействий внешних электронов несвязанных молекул донора и акцептора (при этом хорошо описываются индуктивно-резонансный и обменно-резонансный механизмы переноса энергии). Несмотря на то, что в общепринципиальном плане теория Ферстера не создана для описания переноса энергии между химически связанными молекулами донора и акцептора в бифлуорофоре, она с успехом применялась для таких систем [3].

Однако детальный анализ показывает, что в модели Ферстера возможно описание процесса переноса энергии в бифлуорофорах с достаточно далеко разнесенными по расстоянию молекулами донора и акцептора ($\sim 10 \text{ \AA}$ и более), т. е. в бифлуорофорах с длинными цепочками мостиковых связей. При расстояниях между молекулами донора и акцептора в бифлуорофоре $\sim 5 \text{ \AA}$ и менее в рамках модели Ферстера крайне затруднительны попытки описания переноса энергии (да и вообще трудно определить понятие, например, эффективного радиуса переноса R_0), поскольку при малых расстояниях начинают проявляться эффекты перекрывания внутренних и внешних (σ - и π -) электронных оболочек донора и акцептора. Естественно, что в такой ситуации гамильтониан взаимодействия следует записать в более общем виде, включающем, помимо взаимодействия внешних электронов донора и акцептора, также взаимодействие электронов и ядер.

Второй существенный момент заключается в следующем: модели типа ферстеровских направлены на описание общих закономерностей процесса переноса энергии (например, позволяют вычислить константу скорости и исследовать ее зависимость от R_0 и некоторых спектральных параметров донора и акцептора), но практически не позволяют установить закономерности связи процессов переноса энергии с химическим строением молекул донора и акцептора и бифлуорофора в целом. В значительно большей мере это утверждение относится к бифлуорофорам с коротким мостиком ($\lesssim 5 \text{ \AA}$). В связи с вышепри-

веденными обстоятельствами следует констатировать отсутствие общих представлений об основных закономерностях связи спектрально-люминесцентных (генерационных) свойств бифлуорофоров с их электронным и пространственным строением, что не позволяет, в частности, проводить целенаправленный синтез бифлуорофоров специального назначения.

Одним из эффективных подходов к решению вышесформулированной проблемы может быть исследование первичных фото процессов на основе квантовохимических расчетов молекулы бифлуорофора как единой молекулярной системы (без разделения ее на молекулы донора и акцептора). При этом гамильтониан взаимодействия включает члены электрон-электронного, электрон-ядерного, спин-орбитального взаимодействий (что позволяет описать радиационные и безызлучательные переходы и получить количественную информацию о динамике заселенностей различных электронно-возбужденных состояний).

Анализ полной волновой функции бифлуорофора позволит в каждом конкретном случае установить соответствующие вклады молекул донора и акцептора, отдельных атомов и группировок и их роль в формировании спектрально-люминесцентных характеристик бифлуорофоров. При таком подходе снимаются такие ограничения модели Ферстера, как $k_R > k_I$ (k_I и k_R — соответственно константы скорости процессов переноса энергии и колебательной релаксации в электронно-возбужденном состоянии), требование стадийного характера процесса переноса энергии (возбуждение донора → колебательная релаксация и (или) другие внутримолекулярные релаксационные процессы в молекуле донора → перенос энергии → излучение и конверсия электронной энергии в акцепторе), требование разрешенности оптического перехода в возбужденное состояние донора, и другие ограничения, возникающие в этой модели из-за химической несвязанности молекул донора и акцептора, находящихся на достаточно больших расстояниях в конденсированной фазе.

В настоящей статье, открывающей планируемый цикл работ по исследованию механизмов переноса энергии в сложных молекулярных системах, рассмотрим возможности методов квантовой химии при исследовании такого типа процессов.

Расчет молекул бифлуорофоров проводился полуэмпирическим квантовохимическим методом INDO/S со спектроскопической параметризацией [7]. Анализ природы электронно-возбужденных состояний осуществляется на основе рассчитанных коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по атомным $2S$, $2P_x$, $2P_y$ и $2P_z$ -орбиталям и волновых функций электронно-возбужденных состояний по соответствующим слейтеровским конфигурациям, а также с использованием индексов локализации электронного возбуждения на фрагментах [8]:

$$L_A^{(i)} = \frac{\sum_{\mu \in A} |\Delta q_{\mu}^{(i)}|}{\sum_{\nu \in M} |\Delta q_{\nu}^{(i)}|}, \quad (1)$$

где $\Delta q_{\mu}^{(i)}$ — изменение электронной плотности на атоме μ при электронном возбуждении из основного в i -е электронное состояние.

Суммирование в числителе формулы (1) осуществляется по атомам фрагмента A (в нашем случае по атомам одного из монофлуорофоров в бифлуорофоре), суммирование в знаменателе — по всем атомам молекулярной системы (M).

Эффективность процессов интеркомбинационной конверсии определялась на основе расчета матричных элементов оператора спин-ор-

битального взаимодействия в одно- и многоцентровом приближении [9].

Константа скорости процесса внутренней конверсии между электронными состояниями g и f оценивалась по формуле

$$k_{gf} = \Omega_{gf} k_{gf}^{(0)} \quad (2)$$

Здесь $k_{gf}^{(0)}$ — величина скорости $g \rightarrow f$ внутренней конверсии в одноконфигурационном приближении согласно [10]; Ω_{gf} — множитель, характеризующий перекрывание волновых функций электронных состояний g и f ;

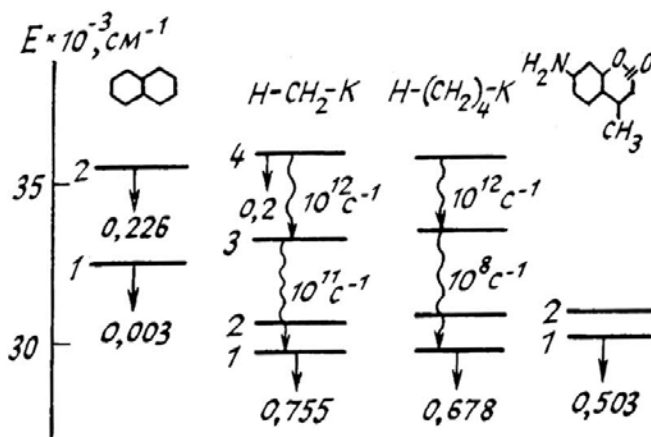
$$\begin{aligned} \Omega_{gf} = N_{CH} \sum_{\alpha=1}^{N_{CH}} \left\{ \sum_{\substack{i \rightarrow \kappa \\ j \rightarrow \kappa}} A_{i\kappa}^{(g)} B_{j\kappa}^{(f)} (c_{is} c_{js} + c_{ix} c_{jx} + c_{iy} c_{jy} + c_{iz} c_{jz} + c_{iH} c_{jH})_{\alpha} + \right. \\ \left. + \sum_{\substack{i \rightarrow \kappa \\ j \rightarrow l}} A_{i\kappa}^{(g)} B_{jl}^{(f)} (c_{\kappa s} c_{ls} + c_{\kappa x} c_{lx} + c_{\kappa y} c_{ly} + c_{\kappa H} c_{lH})_{\alpha} + \right. \\ \left. + \sum_{i \rightarrow \kappa} A_{i\kappa}^{(g)} A_{i\kappa}^{(f)} (c_{is}^2 + c_{ix}^2 + c_{iy}^2 + c_{iz}^2 + c_{iH}^2)_{\alpha} \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где N_{CH} — число С—Н-связей; $A_{i\kappa}^{(g)}$ — коэффициент, отражающий вклад электронной конфигурации $|i \rightarrow \kappa\rangle$ в электронное состояние g ; $c_{is}, c_{ix}, c_{iy}, c_{iz}, c_{iH}$ — коэффициенты разложения i -й молекулярной орбитали (МО) по $2S, 2P_x, 2P_y, 2P_z$ и $1S_H$ атомным орбиталам (АО); i, j — занятые МО; κ, l — вакантные МО; $1S_H$ — АО атома водорода.

Был проведен расчет ряда молекул бифлуорофоров общей структурной формулы $D-(CH_2)_n-A$, где в качестве молекулы акцептора была взята молекула кумарина 120 (К), а в качестве донора D использовались молекулы пара-терфенила, бифенила, фенила и нафталина (Н). В качестве иллюстрации рассмотрим расчет бифлуорофора «Н—(СН₂)_n—К».

На рис. 1 приведены схемы синглетных электронно-возбужденных состояний молекул нафталина, кумарина и бифлуоро-

Рис. 1. Схемы электронно-возбужденных состояний и процессы внутренней конверсии в молекулах бифлуорофоров



фора «Н—(СН₂)_n—К». В таблице представлены данные о степени локализации электронного возбуждения и об электронных зарядах на фрагментах молекулы бифлуорофора. Анализ этих результатов показывает, что электронно-возбужденные состояния бифлуорофора являются по своей природе смешанными и содержат вклады молекул нафталина и кумарина. (Отметим, что такая ситуация характерна и для других рассчитанных нами бифлуорофоров). Таким образом, несмотря на то, что молекулы нафталина и кумарина связаны СН₂-группой (обычно считается, что она не передает электронного сопряжения), электронно-возбужденные состояния бифлуорофора следует трактовать как состояния единой молекулярной системы с различной степенью лока-

лизации возбуждения на флуорофорных фрагментах. Характерно, что разрешенные электронные состояния молекул нафталина и кумарина, участвующие в формировании интенсивных длинноволновых полос поглощения этих молекул (S_2 -состояние молекулы нафталина и S_1 , S_2 -состояния молекулы кумарина) в молекуле бифлуорофора про-

Индексы локализации возбуждения (I , %) и заряды (Q , e) на фрагментах нафталина (Н), кумарина 120 (К) и мостиковой CH_2 -группы в бифлуорофоре «Н— $(\text{CH}_2)_n$ -К»

Состояния		$n=1$			$n=2$			$n=4$		
		H	CH_2	K	H	CH_2	K	H	CH_2	K
S	Q	-0,010	0,143	-0,127	-0,011	0,142	-0,132	-0,029	0,156	-0,130
S_1	L	2	3	95	1	4	95	0	4	96
	Q	-0,041	0,183	-0,142	-0,010	0,186	-0,176	-0,027	0,199	-0,172
S_2	L	1	5	94	1	5	94	0	5	95
	Q	-0,017	0,197	-0,180	-0,012	0,200	-0,188	-0,029	0,211	-0,182
S_3	L	51	3	46	69	5	26	88	9	3
	Q	-0,300	0,161	0,139	-0,113	0,157	-0,044	-0,048	0,172	-0,124
S_4	L	69	4	27	83	7	10	92	8	0
	Q	-0,104	0,154	-0,050	-0,040	0,157	-0,117	-0,045	0,171	-0,126

являются с большой степенью локализации возбуждения. Это и обуславливает аддитивность спектра поглощения бифлуорофора по отношению к спектрам поглощения составляющих его флуорофоров

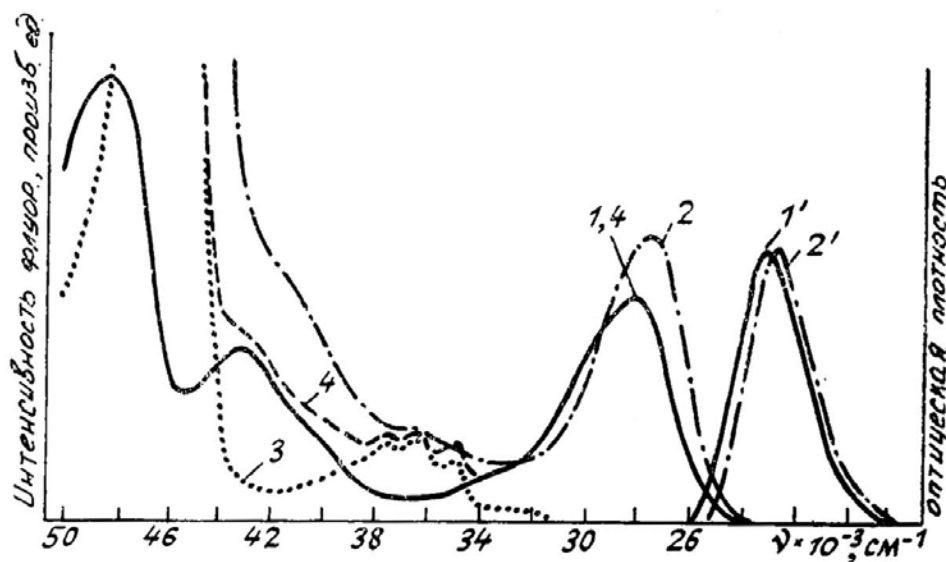


Рис. 2. Спектры поглощения (1—4) и флуоресценции (1'—2') кумарина 120 (1, 1'), нафталина (3), бифлуорофора (2, 2'), эквимольярной смеси (4) в этаноле

(рис. 2). Отметим хорошее согласие между рассчитанными положениями электронных состояний и экспериментальными спектрами поглощения исследуемых молекул. Следует также обратить внимание на рост силы осциллятора S_0 — S_1 -перехода в молекуле бифлуорофора по сравнению с молекулой акцептора (рис. 1, 2).

Исходя из смешанного характера электронно-возбужденных состояний бифлуорофора и его трактовки как единой молекулярной системы можно предложить следующую схему фотофизических процессов, протекающих в молекуле бифлуорофора: после оптического возбуждения в область интенсивного поглощения донора (нафталина), что соответствует S_4 -состоянию бифлуорофора, осуществляются быстропотекающие процессы внутренней конверсии $S_4 \rightsquigarrow S_3 \rightsquigarrow S_2 \rightsquigarrow S_1$, в результате чего молекула бифлуорофора оказывается в S_1 -состоянии (локализованном на кумариновом фрагменте). При этом $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценция бифлуорофора фактически является флуоресценцией акцептора (спектральный сдвиг максимума флуоресценции бифлуорофора по сравнению с акцептором (см. рис. 2) аналогичен таковому для случая введения в молекулу акцептора CH_3 -группы). Таким образом, перенос энергии от молекулы донора к молекуле акцептора в молекуле бифлуорофора может быть интерпретирован в терминах внутримолекулярных релаксационных процессов, в частности внутренней конверсии. Оценки констант скоростей внутренней конверсии по формулам (2) и (3) приведены на рис. 1.

Обратим особое внимание на природу промежуточного смешанного состояния S_3 , через которое осуществляется внутренняя конверсия $S_D \rightsquigarrow S_1$. Как следует из таблицы, S_3 -состояние бифлуорофора в равной мере содержит вклады молекул донора и акцептора и в силу этого является связывающим в процессе внутренней конверсии $S_D \rightsquigarrow S_1$.

С ростом n (числа CH_2 -групп) происходит увеличение степени локализации возбуждения на отдельных молекулярных фрагментах. В частности, S_3 -состояние при $n=4$ уже локализовано преимущественно на нафталиновом фрагменте, что, в свою очередь, приводит к значительному уменьшению перекрывания волновых функций S_3 - и S_1 -состояний и, соответственно, к значительному замедлению общемолекулярного дезактивационного процесса $S_3 \rightsquigarrow S_1$ в бифлуорофоре (рис. 1). Анализ зарядных распределений (таблица) показывает, что S_3 -состояние (в меньшей мере S_4 -состояние) при $n=1$ носит зарядно-переносный характер ($\sim 0,3 e$ промотируется с кумаринового фрагмента на нафталиновый); с ростом n степень переноса заряда уменьшается, и при $n=4$ величины зарядов на фрагментах подобны таковым для основного состояния.

Таким образом, результаты расчета указывают на замедление процесса внутренней конверсии $S_D \rightsquigarrow S_1$ с ростом числа CH_2 -групп. В то же время хорошо известно [3], что в бифлуорофорах с большим числом CH_2 -групп процессы переноса энергии могут идти с достаточно высокой скоростью, причем они хорошо описываются в рамках модели Ферстера.

Учитывая вышеприведенные факты, можно констатировать, что при малых расстояниях между молекулами донора и акцептора процессы переноса энергии осуществляются преимущественно по механизму внутренней конверсии, тогда как при увеличении длины цепочки несопряженных связей на первый план выходит ферстеровский механизм переноса энергии. В этой связи отметим также существенный момент: проведенные нами эксперименты показали, что эффективность переноса энергии в бифлуорофорах «пара-терфенил- CH_2 -кумарин 120» и «нафталин- CH_2 -кумарин 120» одинакова ($k_f \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ c}^{-1}$), тогда как в рамках модели Ферстера константа переноса в первом бифлуорофоре должна превышать таковую для второго бифлуорофора на 2—3 порядка, поскольку $S_1 \rightarrow S_0$ -переход в молекуле пара-терфенила является оптически разрешенным (сила осциллятора $f_{30} \approx 1,5$), тогда как в молекуле нафталина $f_{10} \approx 0,003$. Это служит дополнительным подтверждением предложенного механизма переноса энергии в би-

флуорофорах как внутримолекулярного релаксационного переноса.

Таким образом, вышеприведенный анализ квантовохимических расчетов позволяет сделать следующие выводы. Являясь несопряженными системами в основном состоянии, молекулы бифлуорофоров при оптическом возбуждении переходят в электронно-возбужденные состояния, являющиеся состояниями единой молекулярной системы с различной степенью локализации возбуждения на отдельных фрагментах. После оптического возбуждения бифлуорофора в полосу поглощения донора осуществляются быстрые внутримолекулярные релаксационные процессы (в частности, внутренней конверсии), переводящие молекулу бифлуорофора во флуоресцентное S_1 -состояние, локализованное на акцепторе, что можно трактовать как внутримолекулярный перенос энергии от донора к акцептору в молекуле бифлуорофора.

1. Красовицкий Б. М.//Хим. гетероцикл. соединений. 1985. № 5. С. 579—592.
2. Вавилов В. И. Собр. соч. Т. 2. М.: Наука, 1952. 547 с.
3. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
4. Галанин М. Д., Франк И. М.//ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 2. С. 114—120.
5. Förster Th.//Ann. Phys. 1948. V. 2. № 1—2. P. 55—75.
6. Dexter D.//J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 5. P. 836—850.
7. Артюхов В. Я., Галеева А. И.//Изв. вузов. Физика, 1986. № 11. С. 96—100.
8. Лузанов А. В.//Теоретическая и экспериментальная химия. 1977. № 13. С. 579—583.
9. Майер Г. В., Артюхов В. Я. Спин-орбитальное взаимодействие и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. Томск, 1986. 22 с. Деп. в ВИНТИ 18.08.86. № 5830-В 86.
10. Плотников В. Г., Долгих Б. А.//Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. № 5. С. 882—890.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию
21 декабря 1992 г.

G. V. Mayer, V. Ya. Artyukhov, T. N. Kopylova, I. V. Sokolova,
N. R. Rib, L. G. Samsonova. On the Energy Transfer Mechanism in Bifluorophors.

Photophysical processes occurring in molecules of nonconjugate bifluorophors, i. e. the molecular system composed of two monofluorophor molecules (the donor and acceptor of energy) coupled by the bridge CH_2 bonds were studied. It is shown that as a result of intramolecular process of internal energy conversion a transfer of energy from the donor to acceptor molecules occurs in the bifluorophor molecules.