

**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  $\text{CH}_2$ -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  $(\text{CH}_2)_n$ -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 ( $\sigma$ - и  $\pi$ -) 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 вышеприведенными 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 фотопроцессов 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  $\rightarrow$  колебательная релаксация и (или) другие внутримолекулярные релаксационные процессы в молекуле донора  $\rightarrow$  перенос энергии  $\rightarrow$  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 осуществлялся 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  $\mu$  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-орбитального взаимодействия в одно- и многоцентровом приближениях [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  $k_{gf}^{(0)} = \Omega_{gf} k_{gf}^{(0)}$  – величина скорости  $g \rightarrow f$  внутренней конверсии в одноконфигурационном приближении согласно [10];  $\Omega_{gf}$  – множитель, характеризующий перекрывание волновых функций электронных состояний  $g$  и  $f$ ;

$$\Omega_{gf} = N_{\text{CH}} \sum_{\alpha=1}^{\text{CH}} \left\{ \sum_{\substack{i \rightarrow k \\ j \rightarrow l}} A_{ik}^{(g)} B_{jk}^{(f)} (c_{is} c_{js} + c_{ix} c_{jx} + c_{iy} c_{jy} + c_{iz} c_{jz} + c_{iH} c_{jH})_\alpha + \sum_{\substack{i \rightarrow k \\ j \rightarrow l}} A_{ik}^{(g)} B_{il}^{(f)} (c_{ks} c_{ls} + c_{kx} c_{lx} + c_{ky} c_{ly} + c_{kH} c_{lH})_\alpha + \sum_{i \rightarrow k} A_{ik}^{(g)} A_{ik}^{(f)} (c_{is}^2 + c_{ix}^2 + c_{iy}^2 + c_{iz}^2 + c_{iH}^2)_\alpha \right\}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{CH}}$  – число С–Н-связей;  $A_{ik}^{(g)}$  – коэффициент, отражающий вклад электронной конфигурации  $|i \rightarrow k\rangle$  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 орбиталям (АО);  $i, j$  – занятые МО;  $k, l$  – вакантные МО;  $1S_H$  – АО атома водорода.

Был проведен расчет ряда молекул бифлуорофоров общей структурной формулы  $D-(\text{CH}_2)_n - A$ , где в качестве молекулы акцептора была взята молекула кумарина 120 (К), а в качестве донора  $D$  использовались молекулы паратерфенила, бифенила, фенила и нафталина (Н). В качестве иллюстрации рассмотрим расчет бифлуорофора «Н– $(\text{CH}_2)_n$ –К».

На рис. 1 приведены схемы синглетных электронно-возбужденных состояний молекул нафталина, кумарина и бифлуорофора «Н– $(\text{CH}_2)_n$ –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  $\text{CH}_2$ -группой (обычно считается, что она не передает электронного сопряжения), электронно-возбужденные состояния бифлуорофора следует трактовать

вать как состояния единой молекулярной системы с различной степенью локализации 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 проявляются с большой степенью локализации возбуждения. Это и обуславливает аддитивность спектра поглощения бифлуорофора по отношению к спектрам поглощения составляющих его флуорофоров (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).

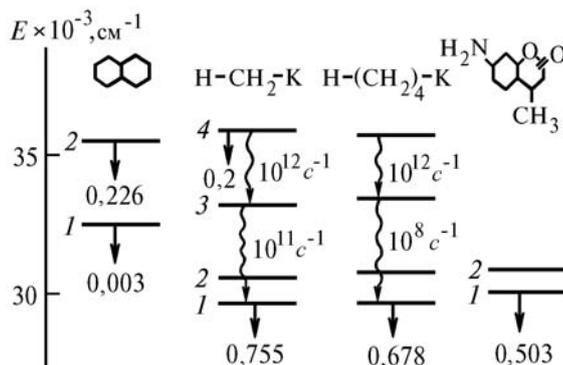


Рис. 1. Схемы электронно-возбужденных состояний и процессы внутренней конверсии в молекулах бифлуорофоров

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

Состояния	$n = 1$			$n = 2$			$n = 4$			
	H	$\text{CH}_2$	K	H	$\text{CH}_2$	K	H	$\text{CH}_2$	K	
$S_0$	$Q$	-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

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 быстропротекающие процессы внутренней конверсии  $S_4 \sim \rightarrow S_3 \sim \rightarrow S_2 \sim \rightarrow S_1$ , 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  $\text{CH}_3$ -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.

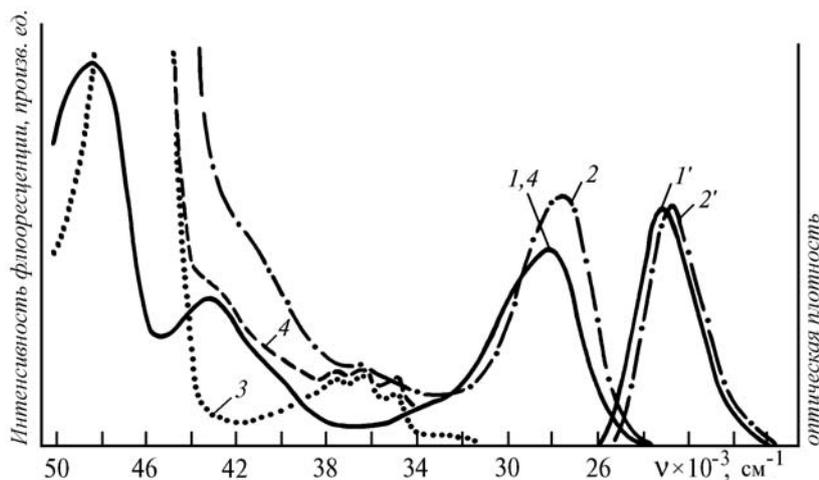


Рис. 2. Спектры поглощения (1–4) и флуоресценции (1'–2') кумарина 120 (1, 1'), нафталина (3), бифлуорофора (2, 2'), эквимолярной смеси (4) в этаноле

Обратим особое внимание на природу промежуточного смешанного состояния  $S_3$ , через которое осуществляется внутренняя конверсия  $S_D \sim \rightarrow S_A$ . 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  $S_D \sim \rightarrow S_A$ .

С ростом  $n$  (числа  $\text{CH}_2$ -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 перекрытия волновых функций  $S_3$ - и  $S_1$ -состояний и, соответственно, к значительному замедлению обшемолекулярного дезактивационного процесса  $S_3 \sim \rightarrow S_1$  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 ( $\sim 0,3$  е 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  $S_D \sim \rightarrow S_A$  с ростом числа  $\text{CH}_2$ -групп. В то же время хорошо известно [3], что в бифлуорофорах с большим числом  $\text{CH}_2$ -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- $\text{CH}_2$ -кумарин 120» и «нафталин- $\text{CH}_2$ -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 паратерфенила 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 бифлуорофорах как внутримолекулярного релаксационного переноса.

Таким образом, вышеприведенный анализ квантово-химических 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. Forster 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. 579–588.
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  $\text{CH}_2$  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.