

## Измерение время-разрешенной анизотропии флуоресценции комплексов стирилового красителя с кукурбитурилом.

*Ю. А. Шандаров, Д. А. Иванов, И. В. Крюков, Н. Х. Петров*

Государственное бюджетное учреждение науки Центр Фотохимии РАН  
119421, Москва, ул. Новаторов 7а-1.

Измерение анизотропии флуоресценции широко используется для исследования взаимодействия молекул с растворителем. Время-разрешенная анизотропия содержит информацию о динамике вращательного движения излучающих молекул, отражая информацию об изменении ориентации молекулы сольвата с течением времени [1]. В этом сообщении мы приводим новые экспериментальные результаты по изучению сверхбыстрой деполяризации флуоресценции стирилового красителя, иодид 4-[4-(диметиламино)стирил-1-метилпиридиния], (ДСМ) в комплексах включения с кукурбит[6]урилом (СВ[6]), в растворе этиленгликоля и воде.

Анизотропия по определению представляет собой величину

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (1)$$

где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  - это интенсивности компонент флуоресценции, поляризованных параллельно и перпендикулярно излучению накачки соответственно. Для молекул по форме близкой к вытянутому эллипсоиду, что соответствует ДСМ, кинетика спада анизотропии флуоресценции за счет вращательной диффузии описывается одной временной константой и зависит от вязкости растворителя  $\eta$  и объема комплекса флуорофора с его ближайшим окружением  $V$  [2]:

$$r(t) = r_0 \exp\left(-\frac{t}{\phi}\right), \quad (2)$$

где  $\phi = \frac{\eta V}{kT}$  - время вращательной корреляции флуорофора, определяемой вращательной диффузией флуоресцирующего комплекса, сольвата. Здесь  $k$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура раствора. Величина  $r_0$  определяется более быстрыми структурными изменениями внутри сольвата:

$$r_0 = 0.2(3 \cos^2 \beta - 1). \quad (3)$$

Здесь  $\beta$  - угол между поглощающим и излучающим осцилляторами сольвата. Из формулы (3) следует, что максимальная величина анизотропии равна 0.4, если поглощающий и излучающий осцилляторы параллельны. В суб-пикосекундном диапазоне вращением молекул относительно лабораторной системы координат можно пренебречь и измерение анизотропии может пролить свет на внутримолекулярные процессы или процессы релаксации, связанные с ближайшим сольватным окружением [2].

Для измерения время-разрешенной анизотропии использовалась система ап-конверсии на базе фемтосекундного  $\text{Cr}^{4+}$ : Forsterite лазера с шириной аппаратной функции 220 фс [3]. Величина анизотропии  $r = r(t)$  достигает почти предельной величины  $r \approx 0.38$  спустя не более 500 фс после возбуждения флуоресценции и остается постоянной для красителя в этиленгликоле и в комплексе с СВ[6] и незначительно уменьшается в водном растворе. Эти результаты находятся в удовлетворительном соответствии с данными, полученными в стационарном режиме. Усредненная по времени жизни флуоресценции ДСМ анизотропия  $\langle r \rangle \approx 0.34$  для водного раствора стирилового красителя и  $\langle r \rangle \approx 0.036$  для комплексов красителя с СВ6. Эти величины не зависят от длины волны излучения в полосе флуоресценции красителя 550–675 нм. Это означает, что излучательный переход происходит из равновесного по колебательным подуровням невырожденного состояния. Используя формулу Перрена [2]

$$\langle r \rangle = \frac{r_0}{1 + \tau/\phi}, \quad (4)$$

и измеренные времена жизни флуоресценции (около 7 пс для водного раствора красителя и измеренное методом счета фотонов 2.5 нс для комплексов включения) можно оценить время вращательной релаксации. При  $r_0 = 0.38$  оно составляет 262 пс для комплексов включения и 59 пс для свободного красителя в воде. Эти результаты хорошо согласуются с измерениями для случая близкого аналога ДСМ и СВ7 [4].

Можно утверждать, что окружение красителя в водном растворе в присутствии СВ[6] более похоже на вязкую сольватную оболочку в этиленгликоле, чем на гидратную оболочку в воде. Это подтверждает сделанное в [5] предположение, что формирование ближайшего окружения ДСМ в комплексе включения определяется быстрым смещением катиона красителя из равновесного состояния вглубь полости после возбуждения лазерным импульсом. Полученные результаты указывают на то, что формирование структуры комплекса включения не занимает больше, чем 500 фс, т.к. в противном случае это должно было бы проявиться в зависимости  $r(t)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00751).

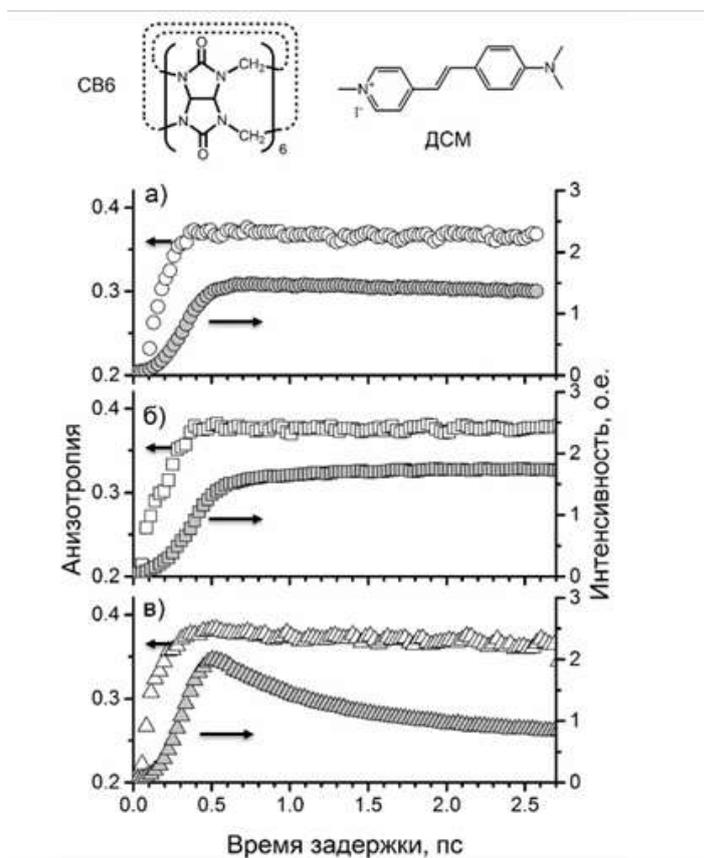


Рис. 1. Анизотропия и полная интенсивность флуоресценции (на длине волны 630 нм) как функции времени: а) комплекс включения ДСМ с СВ[6], б) раствор ДСМ в этиленгликоле, в) водный раствор ДСМ.

### Литература

1. Rosales T., Xu J., Wu X., Hodoscek M., Callis P., Brooks B.R., Knutson J.R. Molecular Dynamics Simulations of Perylene and Tetracene Librations: Comparison With Femtosecond Upconversion Data // *J Phys Chem A*. 2008, 112(25): 5593–5597. doi:10.1021/jp7117289
2. Лакович Дж. // Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
3. Ю. А. Шандаров, Д. А. Иванов, Н. Х. Петров. Система ап-конверсии на базе фемтосекундного Cr<sup>4+</sup>: Forsterite лазера. [http://conf58.mipt.ru/static/reports\\_pdf/668.pdf](http://conf58.mipt.ru/static/reports_pdf/668.pdf)
4. Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A., Basilevsky M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V. The 1:1 host-guest complexation between cucurbit[7]uril and styryl dye. // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. P. 4505.
5. Петров Н.Х., Иванов Д.А., Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Сазонов С.К., Громов С.П. Сверхбыстрая кинетика затухания флуоресценции водных растворов производных стирилового красителя и их комплексов с кукурбит[7]урилом. // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 11–12. С. 33.