

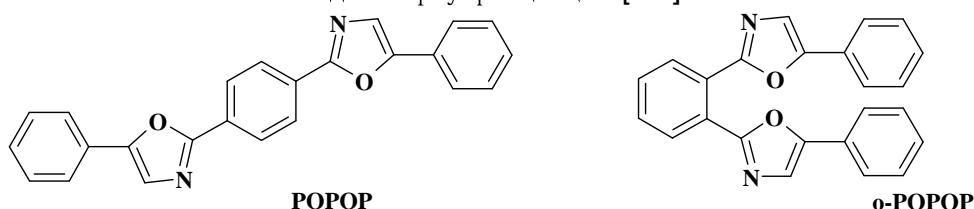
УДК 535.33 + 535.34 + 541.141.11

## АНИЗОТРОПИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРТО-РОРОП: ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ АРГУМЕНТЫ В ПОЛЬЗУ ДИСКРЕТНОЙ МОДЕЛИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В $S_1^*$ -СОСТОЯНИИ

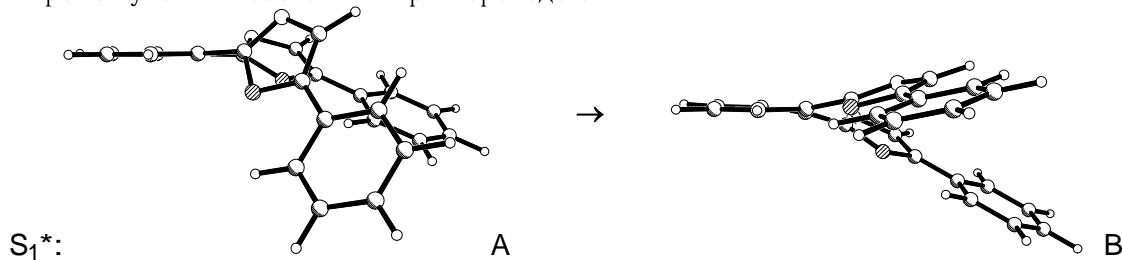
© 2002 А.О.Дорошенко

Измерен спектр анизотропии флуоресценции молекулы орто-РОРОП в полистирольной пленке, проведены квантово-химические расчеты. Получены дополнительные аргументы в пользу применяемой дискретной модели структурной релаксации молекулы орто-РОРОП в возбужденном состоянии.

Орто-аналоги 1,4-бис-(5-фенил-оксазолил-2)-бензола (РОРОП) известны как эффективные органические люминофоры сине-зеленого свечения, характеризующиеся аномально высокими значениями Стоксова сдвига флуоресценции [1-3].



В наших более ранних работах было исследовано их строение [4-8], спектральные характеристики [1-10], кинетика затухания флуоресценции, кинетические и термодинамические параметры первичных фотофизических процессов, протекающих при электронном возбуждении их молекул [1,2,9-11]. В сообщениях [1,2,7,9] обосновывалась применимость дискретной модели структурной релаксации (изменения конформации) молекул орто-аналогов РОРОП в возбужденном состоянии, в рамках которой рассматривается излучение из начальной непланарной (**A**) и конечной уплощенной (**B**) структур, в противоположность континуальной модели, согласно которой может наблюдаться испускание из всех промежуточных состояний при переходе от **A** к **B**.



Тем не менее, данное положение требует дополнительного экспериментального обоснования. В данной публикации предпринята попытка получения еще одного независимого свидетельства в пользу справедливости применяемого нами подхода. Для этого была исследована анизотропия флуоресценции орто-РОРОП в полистирольной пленке, в отсутствие вращательной деполяризации флуоресценции, а также проведено квантово-химическое моделирование спектральных характеристик участвующих в конформационной перестройке в возбужденном состоянии структур **A** и **B**.

### Экспериментальная часть

Синтез, идентификация и очистка орто-РОРОП описаны нами ранее [4-8]. Полистирольные пленки получались испарением толуольных растворов полистирола, содержащих исследуемый люминофор в спектроскопической концентрации, на горизонтальных стеклянных пластинах.

Спектры флуоресценции были измерены на флуориметре HITACHI F4010. Для уменьшения влияния частичной поляризации света возбуждения, получаемого в приборе, анизотропия флуоресценции ( $r$ ) рассчитывалась на основании 4 измеренных спектров с гори-

зонтальной (индекс  $H$ ) и вертикальной (индекс  $V$ ) ориентацией поляризаторов в каналах возбуждения и испускания, первый и второй индексы в формуле (1) [12, p.299], в которой  $I$  с соответствующим набором индексов означает интенсивность флуоресценции при заданной ориентации поляризаторов:

$$r = \frac{I_{VV} I_{HH} - 1}{I_{VH} I_{HV}} \quad (1)$$

$$\frac{I_{VH} I_{HV}}{I_{VV} I_{HH} + 2}$$

Квантово-химические расчеты электронных спектров в рамках полуэмпирического метода ZINDO/ S [13] были проделаны для полученных нами ранее непланарной и уплощенной геометрии молекулы орто-POPOP [10], которые были оптимизированы в рамках неэмпирических схем HF/6-31G и TD/6-31G соответственно.

### Результаты и обсуждение

Спектры испускания и анизотропии флуоресценции орто-POPOP в полистирольной пленке приведены на рисунке 1. Там же показано математическое разделение спектра исследуемого соединения на составляющие его компоненты (спектры конформеров А и В), произведенное аналогично [1-3]. Адекватность проведенного разделения подтверждается данными время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии [1,2,7] и результатами исследования низкотемпературной люминесценции орто-POPOP [11]. Видно, что анизотропия флуоресценции (рис.1, кривая 4) достаточно заметно зависит от длины волны, что свидетельствует о наличии нескольких излучающих центров. Подобное поведение отвечает дискретной модели структурной релаксации исследуемой молекулы, применяемой нами в работах [1,2,7,9].

Анизотропия испускания исходной неплоской (A) и релаксированной уплощенной (B) форм может быть примерно оценена по значениям на коротковолновом и длинноволновом участках суммарного спектра, где перекрывание составляющих его компонент минимально. Полученные таким образом значения оказались равными 0.364 и 0.239 соответственно.

Вследствие аддитивности анизотропии флуоресценции [12] возможен расчет изменения этого параметра по спектру (в приведенной ниже формуле  $I_A$ ,  $I_B$  - интенсивности флуоресценции нерелаксированной и релаксированной форм орто-POPOP на каждой длине волны в пределах суммарной полосы испускания,  $r_A$ ,  $r_B$  - парциальные величины анизотропии флуоресценции):

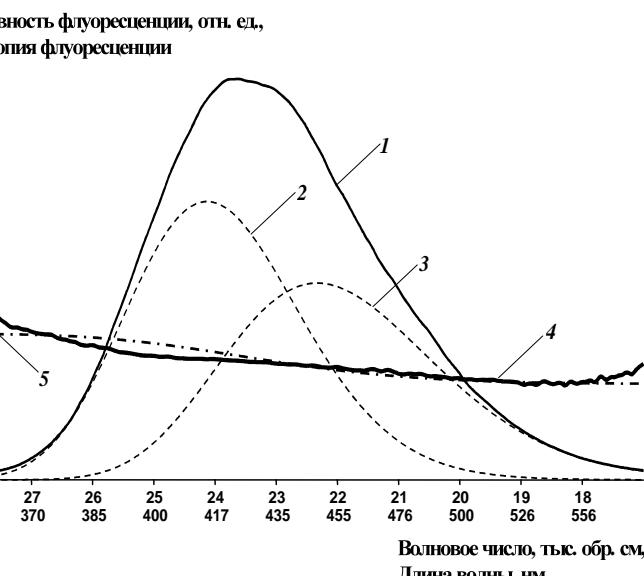


Рис.1. Спектр флуоресценции орто-POPOP (1), его разделение на составляющие полосы (2,3), экспериментальный (4) и смоделированный (5) спектры анизотропии флуоресценции.

Удовлетворительное совпадение экспериментального (рис.1, кривая 4) и смоделированного (рис.1, кривая 5) спектров анизотропии говорит о справедливости сделанных допущений: наличии двух излучающих центров и адекватности выделенных нами из суммарной полосы флуоресценции их парциальных спектров испускания (кривые 2 и 3 на

$$r = r_A \cdot \frac{I_A}{I_A + I_B} + r_B \cdot \frac{I_B}{I_A + I_B} \quad (2)$$

Удовлетворительное совпадение экспериментального (рис.1, кривая 4) и смоделированного (рис.1, кривая 5) спектров анизотропии говорит о справедливости сделанных допущений: наличии двух излучающих центров и адекватности выделенных нами из суммарной полосы флуоресценции их парциальных спектров испускания (кривые 2 и 3 на

рис.1). Некоторое увеличение экспериментальной анизотропии флуоресценции в коротковолновой части спектра вызвано присутствием малоинтенсивного фонового испускания полистирольной основы, корректный учет которого затруднен.

Из величины анизотропии флуоресценции может быть определено значение угла  $\phi$  между моментами электронных переходов в поглощении и испускании [12, p.296]:

$$r_0 = \frac{3\cos^2 \phi - 1}{5}. \quad (3)$$

Эти значения составили  $14^\circ$  и  $31^\circ$  для А и В соответственно. Следовательно, в процессе структурной релаксации в возбужденном состоянии пространственная ориентация вектора момента электронного перехода молекулы орто-POPOR изменяется на угол около  $17^\circ$  вследствие ее конформационной перестройки.

Нами была произведена теоретическая оценка изменения ориентации вектора момента перехода в результате уплощения молекулы орто-POPOR. Молекулярная геометрия, оптимизированная для основного (конформация А) и возбужденного состояний (конформация В) была взята из результатов расчета, проведенного нами ранее в [10]. Результаты расчета основных характеристик электронных спектров А и В в рамках метода ZINDO/ S приведены в таблице 1.

Оказалось, что вектор момента электронного перехода изменяет свою ориентацию относительно молекулярных осей при переходе от исходной непланарной конформации А к конечной уплощенной конформации В на угол около  $19^\circ$ . Сделанная теоретическая оценка хорошо совпадает с экспериментальной величиной, оцененной по данным анизотропии флуоресценции молекулы орто-POPOR.

**Таблица 1.** Рассчитанные характеристики электронных переходов в исходной непланарной и релаксированной уплощенной конформациях молекулы орто-POPOR

Структура	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , нм	f	$\phi$ , град.
o-POPOR, непланарная конформация А	26800	373	0.375	95°
o-POPOR, уплощенная конформация В	20430	489	0.451	114°

здесь  $\nu$  и  $\lambda$  - положение длинноволнового перехода, f – его интенсивность (сила осциллятора),  $\phi$  – угол между направлением вектора момента электронного перехода и одной из молекулярных осей (Z). Ориентация рассматриваемых структур в пространстве выбиралась из условия максимально возможного совпадения координат углеродных и водородных атомов центрального бензольного кольца за исключением атомов углерода, непосредственно связанных с присоединенными к нему гетероциклами.

В целом, представленные результаты представляют собой еще одно независимое экспериментальное свидетельство в пользу наличия нескольких излучающих центров, дающих свой независимый вклад в суммарный спектр испускания орто-POPOR, а следовательно – в пользу применяемой нами для анализа кинетики флуоресценции соединений этого класса дискретной модели структурной релаксации.

### Литература

1. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1996. V.94. P.15-26.
2. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. Химич. физика. 1998. Т.17, 9. С.41-48.
3. Дорошенко А.О., Верезубова А.А., Птягина Л.М. Вестник Харьк. Нац. ун-та. 2000. 477. Химия. Вып. 5(28). С.92-96.
4. Дорошенко А.О., Паценкер Л.Д., Баумер В.Н., Чепелева Л.В., Ванкевич А.В., Шило О.П., Ярмоленко С.Н., Шершуков В.М., Митина В.Г., Пономарев О.А. Журн. общей химии. 1994. Т.64, 4. С.646-652.
5. Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L.V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.N., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Molec. Engin. 1994. V.3. P.343-352.
6. Дорошенко А.О., Баумер В.Н., Кириченко А.В., Шершуков В.М., Толмачев А.В.

- XГС. 1997. 11 (365). С.1549-1558.
- 7. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. J. Mol. Struct.- 2000. V.524. P.289-296.
  - 8. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. J. Mol. Struct. 2002. V.609. P.29-37.
  - 9. Дорошенко А.О. Химич. физика. 1999. Т.18, 5. С.40-44.
  - 10. Дорошенко А.О. Журн. физ. химии. 2000. Т.74, 5. С.877-881.
  - 11. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. J. Fluorescence. 2000. V.10, 1. P.41-48.
  - 12. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. 2<sup>nd</sup> Edition. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. 698 p.
  - 13. Zerner M. C. Semi Empirical Molecular Orbital Methods. In: Reviews of Computational Chemistry, Ed. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd. New York: VCH Publishing, 1991. V.2. P.313.

Поступила в редакцию 5 июля 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). A.O.Doroshenko. Ortho-POPOP fluorescence anisotropy: additional arguments in favor of discrete model for  $S_1^*$ -state structural relaxation.

Fluorescence anisotropy spectrum was measured for ortho-POPOP in polystyrene film. Quantum chemical calculations were made. Additional arguments in favor of the discrete model for ortho-POPOP molecule excited state structural relaxation were obtained.