

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Karolis Gineitis

**ULTRASPARTIEJI PROTONO PERNAŠOS VYKSMAI PIRANO[2,3-C]
PIRAZOLO JUNGINIUOSE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės fizikos ir optinių technologijų
studijų programa

Studentas

Karolis Gineitis

Leista ginti

2024-05-24

Darbo vadovas

prof. Mikas Vengris

Centro direktorė

Dr. Dalia Kaškelytė

Vilnius 2024

Turinys

Turinys	2
Santrumpų sąrašas	3
Įvadas	4
Literatūros apžvalga	6
Laikinės skyros spektroskopijos metodai	11
TCSPC principai	11
TCSPC sąranka	12
Kerro sklendės principai	13
Kerro sklendės sąranka	14
Kinetinės sugerties principai.....	15
Kinetinės sugerties sąranka.....	16
Globali ir tikslinė analizė	17
Rezultatai ir jų aptarimas	19
3d junginio metanolyje kinetinė sugertis	20
3d junginio metanolyje kinetinis modelis	22
3d molekulės chloroforme kinetiniai matavimai	30
Nešviečiančios būsenos 3d molekulėje.....	34
Išvados	37
Naudota literatūra	38
Summary	41
Santrauka	42

Santrumpų sąrašas

ΔA – skirtuminė sugertis

KoSS – Komponentinis skirtuminis spektras (angl. species associated difference spectrum)

ESIPT – Sužadintos būsenos vidumolekulinė protono pernaša (angl. excited state intramolecular proton transfer)

TICT – Susisukusi vidumolekulinė krūvio pernašos būseną (angl. twisted intramolecular charge transfer state)

3-HF – 3-hidroksiflavonas

HDAPPO – 5-hidroksi-2,6-diarilpirano[2,3-c]pirazol-4(2h)-onas

PP – žadinimo-zondavimo (angl. pump-probe)

PDP – žadinimo-trikdymo-zondavimo (angl. pump-dump-probe)

IA – indukuota sugertis (angl. induced absorption)

SE – priverstinė spinduliuotė (angl. stimulated emission)

GSB – pagrindinės būsenos išblyškimas (angl. ground state bleaching)

IRF – instrumentinė atsako funkcija (angl. instrument response function)

Chlf – chloroformas

Įvadas

Flavonoliai yra flavonoidų organinių junginių grupės nariai, sutinkami augaluose – vaisiuose, daržovėse, grūduose, medžio žievėje, gėlėse – ir jų produktuose – arbatoje, vyne. Su kai kuriais flavonoliais yra atlikta nemažai tyrimų, apimančių jų antimikrobines, priešuždegimines, antioksidantines savybes. Sintetinėmis flavonolių atmainomis dažnai siekiama pagerinti natūralių flavonolių biochemines ar optines savybes. Vienas populiariausių flavonolių yra 3-hidroksiflavonas, o į jį panašios atmainos bendrai vadinamos 3-hidoksisflavonais. Šios medžiagos daugiau dėmesio sulaukia dėl gana ypatingų fotocheminių procesų, kaip protono pernaša, dėl kurių šie junginiai yra puikūs fluorescenciniai dažai. Jų sąveika su optine spinduliuote leidžia spręsti apie molekulių mikroaplinką.

Minėtoji sąveika su elektromagnetine spinduliuote paprastai įvertinama pagal sužadintos molekulės nuostovų emisijos spektrą. Jam giminingi yra ir sugerties bei žadinimo spektrų matavimai. Surinkus pakankamai empirinių duomenų skirtingose aplinkose, tokių matavimų pakanka minėtas molekules naudoti vertinant nežinomos aplinkos parametrus. Laikinė skyra tokiuose matavimuose, žinoma, suteikia dar daugiau informacijos – gali būti siejama su papildomais aplinkos parametrais, kurių įtakos nesimato prieš tai minėtuose eksperimentuose. Vis dėlto, ne mažiau svarbus yra siekis išsiaiškinti kodėl molekulės taip elgiasi. Šis supratimas natūraliai reikalingas norint keisti molekulių savybes tikslingai.

Norint tai išsiaiškinti, pirmieji optiniai matavimai yra minėtieji nuostoviosios emisijos ir sugerties eksperimentai. Jų nešamos informacijos nereiktų nuvertinti, tačiau ji iliustruoja laike suvidurkintą medžiagos atsaką, todėl mikroskopinės evoliucijos dinamika lieka neaiški. Būtent laikinės skyros spektroskopija ir suteikia prieigą prie šios informacijos. Terminas „laikinės skyros spektroskopija“ apima daugybę metodų. Šiame darbe pagrindė naudojami trys : laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas, kurį galima priskirti „elektroniniams laiko vartams“ ir bendrai „optinių laiko vartų“ principą atitinkančius kinetinės sugerties žadinimo-zondavimo ir liuminescencijos Kerro sklende matavimai.

Minėtų optinių eksperimentų objektu šiame darbe buvo Kauno technologijos universiteto mokslininkų, Armino Urbonavičiaus ir bendradarbių [1], susintetintos ir apibūdintos molekulės – 5-hidroksi-2,6-diarilpirano[2,3-c]pirazol-4(2h)-onai. Kadangi tokie nauji junginiai paprastai pasižymi panašiomis optinėmis savybėmis, jų mikroskopiniai pokyčiai fotocheminio proceso metu yra laikomi panašūs ir siejami su giminingose molekulėse anksčiau stebėtais procesais. Tačiau nenuostabu, kad tokia implikacija gali tinkamai neaprašyti naujosios molekulės

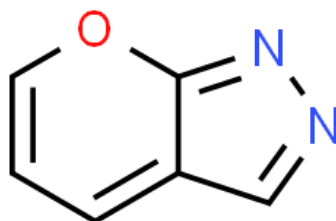
evoliucijos ir todėl svarbu atlikti detalesnius tyrimus laikinės skyros metodais, kurie suteikia pagrindo pagal analogiją darytoms prielaidoms ar suponuoja kitų procesų egzistavimą.

Šio darbo tikslas yra kinetinės spektroskopijos metodais ištirti šviesa indukuotą dinamiką naujai susintetintuose pirano[2,3-c]pirazol junginiuose.

Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje iš pradžių pabrėžiamas junginių grupės, kuriai priklauso tiriami bandiniai, populiarumas bei perspektyva. Tada pristatomi būtent šiame darbe naudoti junginiai ir galiausiai jų sąsaja su 3-hidroksiflavonų grupės molekulių spektroskopija.

Pirano[2,3-c]pirazoliai apima daugybę organinių junginių, sulaukusių nemažai dėmesio pastaraisiais metais. Šių junginių „pamatas“ yra 1 paveiksle pavaizduotas pirano[2,3-c]pirazolas. Didžioji dalis šio susidomėjimo kyla dėl farmacijai svarbių šių molekulių savybių ir todėl dauguma straipsnių yra sutelkti į šių medžiagų sintezę, jos efektyvumą ir biologinį aktyvumą. Būtent tokie straipsniai apie įvairių atmainų sintezę, kaip V. Savickienės et.al [2], išleisti dar šiais metais, iliustruoja šių medžiagų aktualumą. Gausu ir literatūros, kurioje aprašoma sintezė ir kartu biologinio aktyvumo tyrimai. Pavyzdžiui I. H. Naser su bendradarbiais [3] pateikė aplinkai draugišką sintezės metodą daugiau nei dešimties pirano[2,3-c]pirazolo atmainų bei įvertino jų antibakterinį ir antigrybelinį aktyvumą. V. Milišiūnaitė et al. [4] pademonstravo benzopirano[2,3-c]pirazol-4(2H)onų efektyvumą naikinant parazitinius kirminus ir šių medžiagų potencialų tinkamumą vėžio anthelminitiniui gydymui. Galimybė pirano[2,3-c]pirazolui giminingus junginius panaudoti kartu su maliarijos vaistais nagrinėjo M. A. Shamsuddin su kolegomis [5]. Kelios atmainos pasižymėjo žymiu efektyvumu prieš chlorokvinui-atsparią *P. falciparum* atmainą ir paliudijo tokių hibridinių vaistų perspektyvą kovojant su patogenų atsparumu vaistams. Ne mažiau aktualus ir antivirusinis šios junginių klasės poveikis. A. K. Allayeh et al. [6] ištyrė virusinės inhibicijos potencialą su SARS-CoV-2 ir HCoV-229E ir nustatė vieno iš junginių išskirtinį efektyvumą prieš pastarąją viruso atmainą. Visi paminėti straipsniai, šio darbo kontekste, tik iliustruoja tiriamų molekulių aktualumą. Kadangi sintezė ir bioaktyvumas nėra šio darbo esmė, detaliau apie šiuos sujungtų pirazolo junginių (angl. fused-pyrazole derivatives) aspektus galima rasti M. Li et al. apžvalginiam straipsnyje *A close look into the biological and synthetic aspects of fused pyrazole derivatives* [7].



1 pav. Struktūrinė pirano[2,3-c]pirazolo formulė.

Pereinant prie šiam darbui aktualesnių, optinės spektroskopijos, aspektų, svarbu aptarti A. Urbonavičiaus ir jo bendradarbių darbą [1], kuriame susintetinamos naujo tipo molekulės, bendrai pavadintos 6-aril-5-hidroksi-2-fenilpiran[2,3-c]pirazol-4(2H)-onais. Tai iš esmės piran[2,3-c]pirazolas su pora papildomų žiedinių funkcinių grupių ir hidroksilo bei karboksilo grupėmis. Būtent pastarosios dvi grupės ir yra pagrindinė analogija tarp šių junginių ir 3-hidroksiflavonų (3HF). Šis analogijos aspektas ir pabrėžiamas straipsnio autorių kaip pirminė motyvacija šių junginių tyrinėjimui. Nors pirano[2,3-c]pirazolai, kaip aptarta šio skyriaus pradžioje, daug dėmesio sulaukė dėl farmacinių aspektų, čia aprašomi junginiai įgyja daugiau perspektyvos foto-fizikos kontekste. Todėl straipsnio autoriai kartu su detaliu sintezės ir molekulinę struktūrą charakterizavimu pateikė nuostovios sugerties ir liuminescencijos spektrų duomenis. Kalbant apie būtent labiausiai su 3HF siejamus junginius ([1] darbe žymimi „3“), kartu su duomenimis pateikta preliminari jų interpretacija, pagrįsta 3HF analogija. Šių junginių fluorescencijos didelis Stokso poslinkis ir dvikomponentės struktūros jautrumas tirpikliui autoriams leidžia nuspėti sužadintos būsenos vidumolekulinę protono pernašą (angl. *excited state intramolecular proton transfer* – ESIPT) kaip pagrindinę priežastį. Paminėtos spektrinės savybės nulėmė 3-hidroksiflavonoidų, kuriuose vyksta ESIPT, populiarumą biologinių/terpės žymeklių kontekste. Nors ir „3“ grupės junginių kol kas dar negalima vadinti populiariais, jų optinių savybių analogai - 3HF tipo junginiai - yra tapę ne vieno darbo objektu, todėl toliau bus pristatyti keli darbai, aptariantys pastarųjų molekulių optinės spektroskopijos aspektus.

Sužadintos būsenos protono pernaša gali vykti įvairiose molekulėse ir nulemia įvairius procesus biologinėse sistemose. Todėl jos supratimas ir sistemingas aprašymas, žinoma, yra viena iš pagrindinių susidomėjimo šiuo procesu priežasčių, tačiau ne mažiau svarbus ir „praktiškesnis“ tokių junginių aspektas yra fluorescenciniai žymekliai/zondai. S. Ameer-Beg et al. dar 2001 metais pateikė ultrasparčius kinetinės sugerties matavimus 3HF atmainose ir kartu aptarė kelių kitų autorių ankstesnius darbus [8], kuriuose buvo bandoma atskirti būsenas, susidarancias ESIPT molekulėse. Paprastai buvo stebimi indukuotos sugerties (IA) signalai ties dviem maksimumais ir priverstinės emisijos signalas (SE) centruotas tarp jų. SE signalas buvo priskirtas tautomero (ESIPT produktas) emisijai, tačiau dėl IA signalų nebuvo bendro sutarimo. Lyginant šių signalų kinetikas tik nustatyta kad vyrauja dviekponentis kilimas, kurio greitoji komponentė (EtOH, kur ESIPT vyko lėčiausiai iš tirtų tirpiklių – 60 fs) priskirta būtent ESIPT, o lėtoji (~ps) galimai susijusi su tirpiklio relaksacija ar vidumolekuliniu virpesiniu persiskirstymu. Įdomu ir tai, kad abi minėtos IA daugelio 3-HF analogų atveju pasižymi panašiomis kinetikomis ir todėl priskiriamos tik tautomerinei būsenai – spėjama, kad normalios sužadintos būsenos nepavyksta pamatyti dėl jos nykimo spartos. Tik vienoje atmainoje

matomas mėlynos IA juostos gesimas kartu su raudonos IA juostos augimu, kuris sufleruotų nuoseklų perėjimą iš vienos būsenos į kitą. Visa tai apibendrinami autoriai pabrėžia, kad egzistuoja dvi sužadintos tautomero būsenos pusiausvyroje, kad ir kokia jų kilmė bebūtų. Tokie darbai, nagrinėjantys šio darbo objektu tapusių molekulių analogus, suteikia atraminį tašką, tačiau neriboja alternatyvių interpretacijų apie 5-hidroksi-2,6-diarilpirano[2,3-c]pirazol-4(2h)-onus (HDAPPO). Nors ir protono pernaša pasižyminčios molekulės gali būti panašios, egzistuoja skirtingos pernašos atmainos ir įvairūs ją lydintys procesai. Tai iliustruoja H. C. Joshi ir L. Antonov trumpa apžvalga [9]. Čia trumpai paminimi įvairūs darbai atlikti su ESIPT pasižyminčiomis molekulėmis ir įvairūs mechanizmų modeliai. Paprastai protono pernaša identifikuojama tik pagal didelį emisijos Stokso poslinkį. Jos vidinė dinamika ir sąveika su aplinka priklauso nuo molekulės. Tai pasakius, gali pasirodyti, kad toliau aptarinėti analogiškų molekulių protono pernašą yra beprasmiška, tačiau niekur kitur nenagrinėtų molekulių atveju „analogija“ yra neblogas atspirties taškas. Turint tai omenyje, toliau aptarkime 3-hidroksiflavonus kaip HDAPPO jautrumo aplinkai ir pritaikymo analogus.

Nemažai eksperimentinių tyrimų apie 3-HF variantų liuminescencijos jautrumą aplinkai yra atlikę A. S. Klymchenko su kolegomis. Pavyzdžiui, viename darbe [10] išmatuoti nuostoviosios sugerties ir fluorescencijos spektrai 3-HF molekulių su skirtingomis grupėmis 2 pozicijoje bei skirtinguose tirpikliuose. Turint omenyje, kad tokių junginių dvigubos fluorescencijos intensyvumų santykis priklauso nuo tirpiklio poliškumo, buvo demonstruojama galimybė keisti molekulių jautrumo diapazoną modifikuojant 2 pozicijos grupę. Pastebėta, kad prijungus elektronų donoro grupę ir įgyvendinus didesnę molekulės dipolinį momentą, jos emisija bendrai pasislenka į raudonesnę pusę, bei tampa jautresnė tirpiklio poliškumui – tokia molekulė tiktų mažai polinių tirpiklių poliškumo įvertinimui. Kitame darbe [11], A. S. Klymchenko et al. pademonstruoja dar daugiau variantų ir jų įvairių spektroskopinių parametru priklausomybę nuo tirpiklio – sugerties ir dvigubos emisijos maksimumai, jų intensyvumų santykis ir kvantinis našumas. Čia pastebėta, kad elektronų donoro prijungimas prie 2 pozicijos grupės slenka normalios (N) būsenos emisiją į raudoną pusę labiau nei tautomero (T). Tuo tarpu elektronų donoro prijungimas prie 7 pozicijos slenka N emisiją į mėlynąją pusę, o T į raudonąją. Pagal tai teigiama, kad krūvio atskyrimas T formoje yra nedidelis, o keičiant giminingumą elektronui selektyviai stabilizuojama (donoras 2 pozicijoje) ar destabilizuojama (donoras 7 pozicijoje) sužadinta N forma ir moduluojamas ESIPT greitis – N/T emisijos santykis. Šie bei kiti minėti spektroskopiniai parametrai bendrai demonstruoja 3-HF kaip fluorescencinių jutiklių/žymeklių privalumus.

Dar daugiau ESIPT proceso laisvės laipsnių atskleidė jau minėtas A. S. Klymchenko su bendradarbiais poroje kitų darbų. Pirmame [12] pabrėžiama šių molekulių spektroskopinių parametrų daugiaparametrinė priklausomybė nuo tirpiklių – neužtenka tik poliškumo. Poliškumą ir elektroninį poliarizuojamumą vertinant pagal tam tikras dielektrinės skvarbos ir lūžio rodiklio funkcijas, atitinkamai, pakartojami ir praplečiami ankstesnių straipsnių rezultatai. Taip pat pateikiami algoritmai, leidžiantys susieti spektroskopinius tokių dažų molekulės parametrus su jos aplinkos parametrais – naudojant kaip terpės zondą. Šis aspektas pademonstruojamas nustatant dvinario tirpiklio parametrus, vandens įtaką išvirkštinėms micelėms (angl. AOT reverse micelles), bei dažų sąveiką su baltymais. Kitame straipsnyje [13] susitelkiama į tirpiklių vandenilinio ryšio donoriškumą (angl. H-bond donor ability) ir akceptorinį (angl. H-bond acceptor ability). Trumpai tariant, ESIPT 3-HF molekulėse yra jautri ir šiam parametrai ir tai galiausiai gali būti panaudota atvirkštinėje situacijoje – dažai naudojami kaip terpės parametrų zondai. Verta paminėti pagrindinius darbe pastebėtus aspektus – tirpiklio vandenilinio ryšio rūgštingumas tipiška lėtina ESIPT ir už tai atsakingos skirtingos kompleksų tarp dažų molekulės ir tirpiklio rūšys, tuo tarpu vandenilinio ryšio baziškumas nenulemia aiškios tendencijos ir bendrai siejamas tik su sumažėjusiu kvantiniu našumu, kurio galima priežastis yra neemituojančių produktų sudarymas. Glaudžiai su vandenilinio ryšio rūgštingumu susijęs ir aplinkos pH. M. Voicescu su kolegomis savo darbe [14] ištyrė 3-HF spektroskopinių parametrų priklausomybę nuo terpės pH ir padarė išvadą, kad, priklausomai nuo pH, kartu su normalia ir tautomerine būsena gali egzistuoti ir anijoninė, kuriai priskiriama gyvavimo trukmė yra apie 1-2 ns. Praktiniu požiūriu, jautrumas pH tik dar labiau pabrėžia 3-HF atmainas kaip daugiaparametrinius mikroaplinkos zondus. Galiausiai trumpai verta paminėti, kad yra ir ne vienas straipsnis, kuriame kvantinės chemijos metodais nagrinėjamas 3-HF molekulių jautrumas aplinkai bei pakaitalų įtaka. Pavyzdžiui Man-Yun Lin et al. straipsnyje [15] pateikia laike kintančio tankio funkcionalo teorijos skaičiavimus, kuriais siekiama pagilinti visų eksperimentiškai gaunamų efektų supratimą. Panašaus pobūdžio teoriniai įvertinimai atliekami ir M. J. Colin et al. darbe [16]. Čia nagrinėjama sužadintų molekulių elektroninė struktūra ir įvertinama ar 3-HF giminingos molekulės su paprastesne struktūra gali būti laikomos 3-HF fotofizinių reiškinių tinkamais modeliais. Nors tokie teoriniai skaičiavimai didžiąja dalimi tik iliustruoja 3-HF eksperimentinių duomenų autorių samprotavimus, efektų sąsajos su krūvio pasiskirstymu molekulėje ar konformacijos pokyčiais gali būti naudingos siekiant interpretuoti analoginių junginių spektroskopinius duomenis.

Trumpai verta paminėti Z. Kuang et al. darbą [17], kuriame atliekama fenomenologinė 3-HF atmainos dinamikos interpretacija. Pasitelkdami teorinius molekulių struktūros skaičiavimus bei femtosekundinės laikinės skyros žadinimo-trikdymo-zondavimo

eksperimentinius duomenis, autoriai įvertina tiesioginės bei atbulinės protono pernašos spartas bei jas nulemiančius potencinių paviršių barjerus. Pastarųjų aukštis siejamas su tirpiklio poliškumu – labiau poliniame tirpiklyje barjerai yra aukštesni. Tai nulemia protono pernašos procesų sulėtėjimą ir atspindi sužadintų būsenų krūvio pernašos pobūdį (angl. charge transfer character). Svarbus šio darbo aspektas yra būtent atbulinės protono pernašos stebėjimas žadinimo-trikdymo-zondavimo eksperimente. Dėl šio proceso spartos (palyginti su sužadinto tautomero relaksacija) jo dinamika praktiškai nestebima įprastuose kinetinės sugerties matavimuose. Todėl būtent PDP eksperimentas leidžia sukurti žymių relaksavusio tautomero užpildą bei stebėti jos dinamiką. Tokia fenomenologinė populiaros molekulės analizė tik paliudija molekulių, kuriose vyksta protono pernaša, aktualumą.

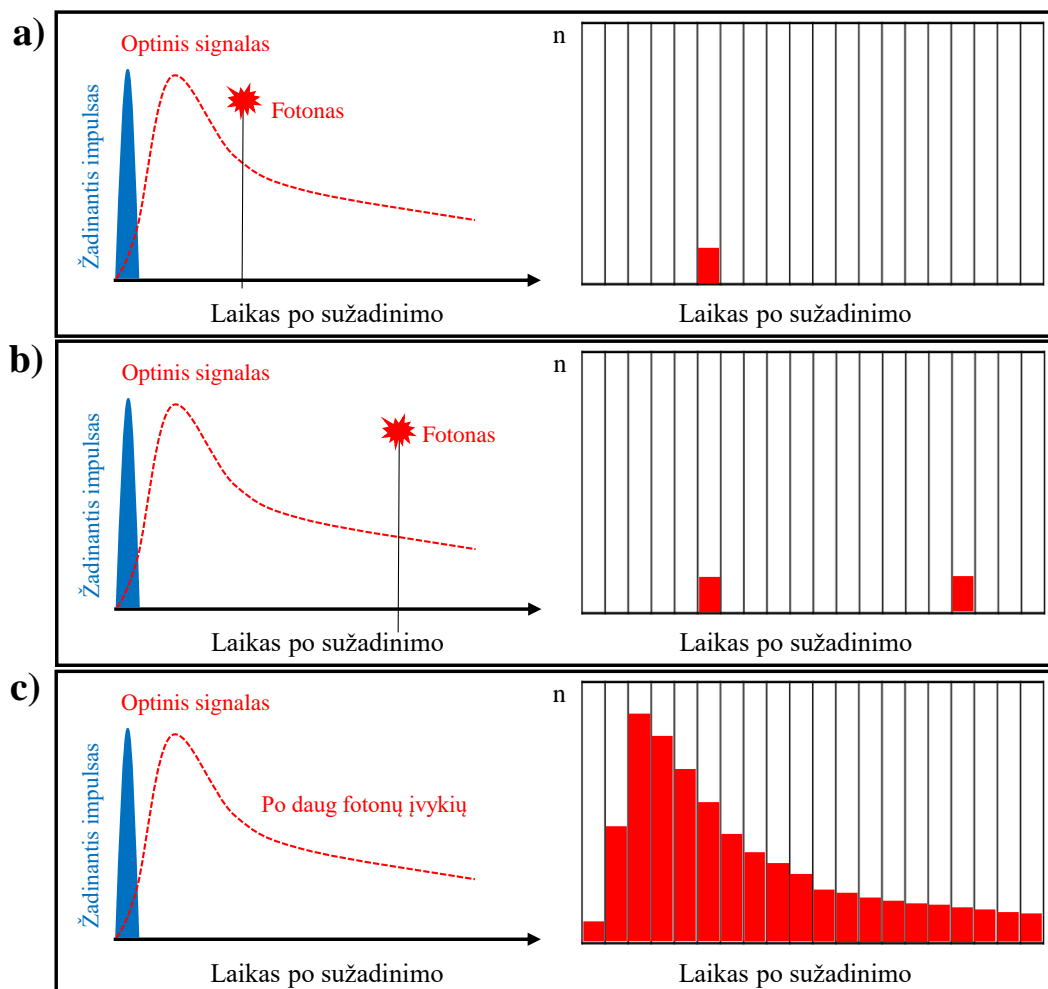
Nors ir kai kuriuose aptartuose straipsniuose kartu su 3-HF parametų tyrimu buvo pateikta ir pritaikymo pavyzdžių, tai buvo daugiau koncepcijos demonstracija. Sėkmingas praktinis 3-HF tipo dažų pritaikymas aprašytas G. Jiang et al. [18]. Šiame darbe autoriai pabrėžia fluorescencinių dažų, galinčių pažymėti lipidų lašelius (angl. lipid droplets), poreikį ir pasiūlo 4'-dialkylamino 3-HF molekules kaip puikius kandidatus. Jų fluorescencijos „išsijungimas“ vandens aplinkoje ir atsiradimas organiniame tirpiklyje su dideliu Stokso poslinkiu leido šiuos dažus panaudoti dinaminiam lipidų lašelių vaizdinimui gyvoje ląstelėje. Pabrėžiamas tokių dažų geras selektyvumas, mažas toksiškumas ląstelėms ir greitas įsisavinimas. Ląstelių dažymo su 3-HF atmainomis perspektyvas glaustai apžvelgia X. Zhao su bendradarbiais [19], kartu paminėdami galimybę detektuoti metalų jonus dėl ESIPT jautrumo chelacijai, bei tokių dažų sąveiką su DNR, baltymais.

Taigi, šiame skyriuje buvo pristatyta pirano[2,3-c]pirazolo junginių perspektyva ir nemažas susidomėjimas jais pastaraisiais metais. Toliau užsiminta apie šiai klasei priklausančius, būtent šiame darbe naudojamus, 6-aril-5-hidroksi-2-fenilpiran[2,3-c]pirazol-4(2H)-onus ir jų panašumą į kitą junginių šeimą – 3-hidroksiflavonus. Tada apžvelgta gausi pastarųjų molekulių spektroskopijos literatūra ir galiausiai paminėtas praktinis jų optinių savybių pritaikymas. Visa tai paliudija šiame darbe tiriamų junginių aktualumą ir poreikį aprašyti jų fotofizinius procesus.

Laikinės skyros spektroskopijos metodai

TCSPC principai

Šiame darbe naudotas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo (TCSPC) metodas yra populiariausia elektroninės laiko skyros fluorescencijos spektroskopijos atmaina. Tai yra skaitmeninis būdas, kai jautrus detektorius sukuria skaitmeninį (loginį) signalą, indikuojantį fotono įvykio buvimą/nebuvimą. Jo principas susideda iš sinchronizuoto bandinio sužadavimo ir išspinduliuotų fotonų detektavimo, kartu matuojant trukmę tarp šių įvykių. Tokius prietaisus kurianti kompanija „Becker & Hickl“ yra išleidusi TCSPC vadovą [20], kuriame išdėstyti šio standartu tapusio metodo principai, niuansai ir techniniai aspektai. Paprastai koncepcija iliustruojama 2 paveiksle. Po vieno žadinimo impulso paprastai tikimasi aptikti ne daugiau kaip vieną fotoną – tai apytikriai pasiekama kai detekcijos įvykių dažnis yra mažesnis nei 10 % žadinimo pasikartojimo dažnio. Ši sąlyga natūraliai reikalauja didelio pasikartojimo dažnio

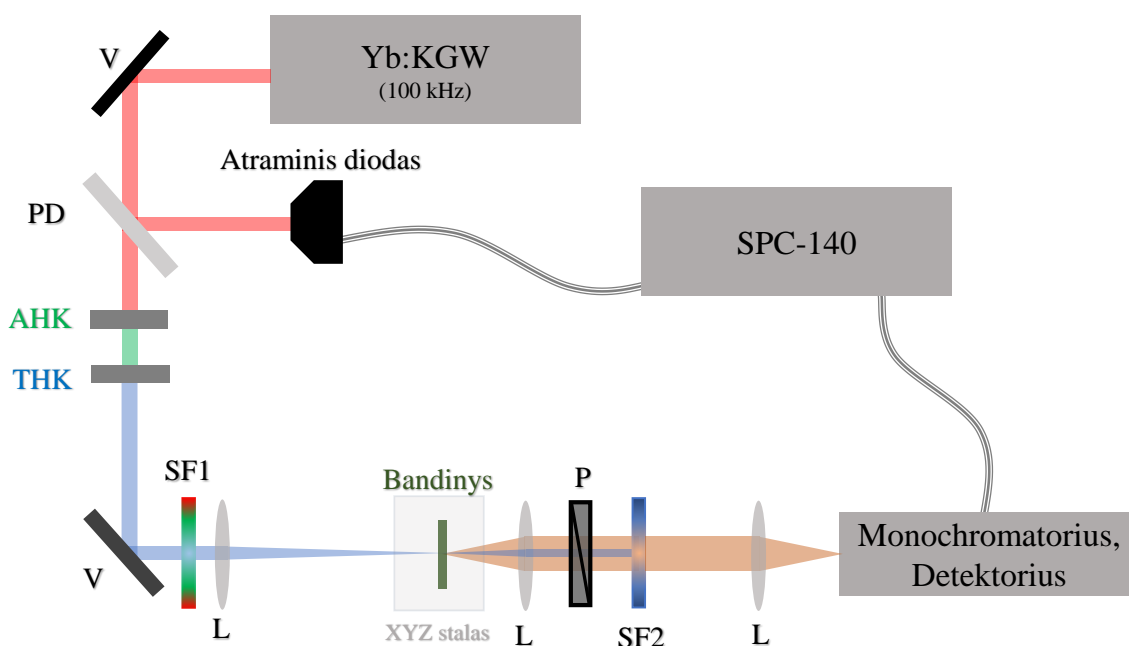


2 pav. TCPSC principo iliustracija. a) Vieno sužadavimo įvykio metu paprastai aptinkamas ne daugiau vienas fotono įvykis. b) Skirtingu metu po sužadavimo išspinduliuotų fotonų sukelti loginiai įvykiai grupuojami pagal vėlavimo laikus. c) Po daugelio sužadavimo ir detekcijos įvykių surinkta fotonų „vėlavimo“ statistika atitinka luminescencijos kinetiką. Perdaryta pagal B&H vadovo [20] 178 paveikslą.

šaltinio, norint kokybiškus duomenis rinkti greitai. Paveikslo pirma dalis (2a pav.) iliustruoja matavimo pradžią. Po žadinimo išspinduliuotas fotonas po tam tikro elektroniskai išmatuoto laiko tarpo pasiekia detektorių ir yra „padedamas“ į skyrių, kurio „adresas“ atitinka tam tikrą vėlavimo trukmių intervalą. Vidurinėje paveikslo dalyje (2b pav.) matyti, kad toliau kartojant žadinimo-detekcijos ciklą visi fotonų įvykiai yra rūšiuojami ir ima kurti statistinį atvykimo laiko skirstinį. Pagaliau trečioje dalyje (2c pav.) akivaizdu, kad po kurio surinkimo laiko šis statistinis vaizdas įgauna fluorescencijos kinetikos formą. Kadangi paprastai tokiuose matavimuose naudojami detektoriai (fotodaugintuvas – PMT ar griūtinis fotodiodas – SPAD) yra vienkanaliai, tai TCSPC principu vienu metu yra renkama kinetinė informacija tik ties vienu bangos ilgiu. Taip pat, detektoriaus tipas yra pagrindinis TCSPC pasiekiamą skyrą nulemiantis veiksnys. Paprastai TCSPC matavimų laikinė skyra neviršija keliasdešimt ps. Subpikosekundinė skyra gali būti pasiekama optinių laiko vartų principu ir vienas tokių metodų bus pristatytas vėliau. Pirmiau pristatoma šiame darbe naudota TCSPC sąranka.

TCSPC sąranka

Šio darbo metu atliktų TCSPC eksperimentų schema pavaizduota 3 paveiksle. Žadinimo pluoštas generuojamas Yb:KGW lazerio (*PHAROS, Light Conversion*), veikiančio 100 kHz pasikartojimo dažniu (230 fs impulso trukmė). Dalis pluošto apšviečia atraminį fotodiodą ir taip sukuriamas bandinio sužadavimo įvykį reprezentuojantis elektroninis impulsas. Netiesiniuose kristaluose sugeneruojama trečioji fundamentinės spinduliuotės harmonika ties 344 nm ir po spektrinio išgryninimo sufokusuojama į bandinį. Bandinio skleidžiama

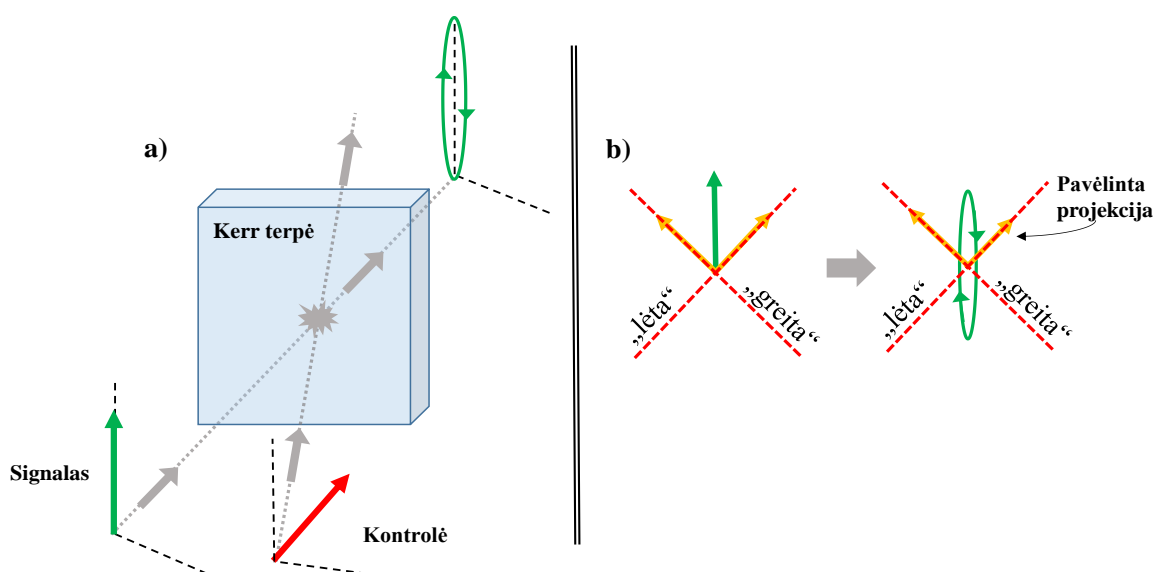


3 pav. Pagrindiniai šiame darbe naudotos TCSPC sistemos elementai. V – veidrodis, PD – pluošto daliklis, AHK ir THK – antros ir trečios harmonikos kristalai, SF – spalvinis filtras, L – lęšis, P – poliarizatorius.

fluorescencija surenkama kitu lęšiu, spektriškai išvaloma nuo žadinimo spinduliuotės, ir nukreipiama į monochromatorių su detektoriumi. Čia sugeneruojamas fotono detekcijos elektroninis įvykis, kuris kartu su sužadinimo įvykiu yra apdorojami SPC-140 modulyje. Monochromatorių atstojo Andor SR-500i-D1 spektrometras, o kaip detektorius naudotas pavienių fotonų griūtinis fotodiodas (angl. single photon avalanche photodiode) IDQ ID100-50. Fluorescencijos pluošto kelyje taip pat stovi poliarizatorius, kurio ašis pasukta 55 laipsnių kampu su žadinančios spinduliuotės poliarizacija – taip išvengiama rotacinės relaksacijos po selektyvaus sužadinimo įtakos kinetiniuose matavimuose. Kaip minėta praeitame poskyryje, tokiu principu vienu metu galima registruoti signalą tik ties vienu bangos ilgiu. Todėl siekiant gauti kinetinius fluorescencijos spektrus, buvo parašyta programa *LabView* aplinkoje, leidžianti automatiškai skenuoti monochromatoriaus spektrinį langą. Šiuose eksperimentuose pasiekama laikinė skyra buvo apytikriai 70 ps.

Kerro sklendės principai

Nors ir TCSPC matavimai buvo pagrindiniai laikinės skyros fluorescencijos spektrų duomenys, papildomai buvo atlikti ir optinės Kerro sklendės principu paremti fluorescencijos matavimai, pasiekiantys sub-pikosekundinę skyrą. Sklendės, naudojančios indukuoto dvejo lūžio nulemtą poliarizacijos sukimą, principinio proceso schema pavaizduota 1 paveiksle. Kontrolinis impulsas (raudonas poliarizacijos vektorius) Kerro terpėje sukuria laikinę lūžio rodiklio pokytį dėl trečios eilės netiesinio jos atsako. Galima įsivaizduoti, kad terpė tampa lyg vienašis dvejopalaūžis kristalas, kurio lėtoji optinė ašis yra orientuota kontrolinio lauko poliarizacijos kryptimi. Silpnesnė signalinė spinduliuotė, maždaug kontrolinio impulso trukmės

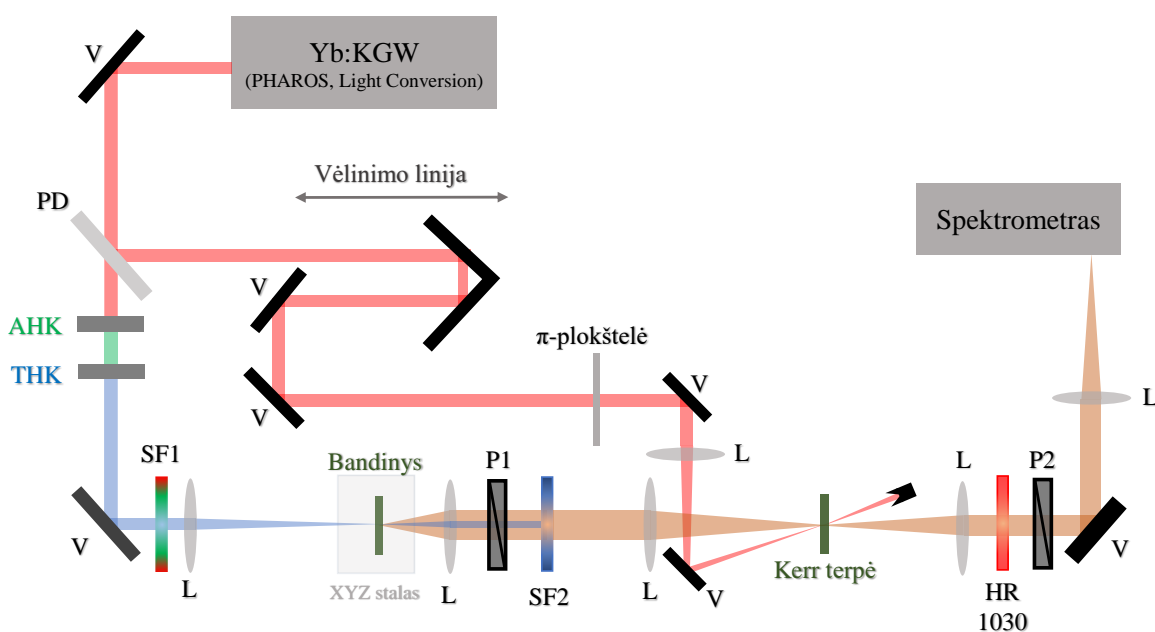


4 pav. Optinio Kerro efekto nulemta poliarizacijos transformacija. a) dalyje iliustruojamas pluoštų sukirtimo kampas paprastai yra nedidelis ir poliarizacijų vektorius galima analizuoti toje pačioje plokštumoje

laiko intervale, kartu sklisdama terpe iš esmės pati nesukelia jokių pokyčių, o tik patiria kontrolinio impulso sukurtą dvejoją lūžį. Jei signalinės spinduliuotės poliarizacijos vektorius nėra nei kolinearūs, nei statmenas kontrolinio impulso poliarizacijai, tiesinė signalo poliarizacija yra transformuojama ir įgyja statmenos poliarizacijos komponentą. Šią spinduliuotę analizuojant poliarizatoriumi, kurio ašis lygiagreti pirminei signalo poliarizacijai, gauname laiko vartų efektą – į detektorių patenka tik maždaug kontrolinio impulso trukmę atitinkantis signalinės spinduliuotės evoliucijos kadras.

Kerro sklendės sąranka

Šio darbo metu atliktų Kerro sklendės eksperimentų schema pavaizduota 5 paveiksle. Kaip ir TCSPC atveju lazerinės spinduliuotės šaltinis yra sinchronizuotų modų Yb:KGW lazerinė sistema, generuojanti 230 fs trukmės impulsus, 30 kHz pasikartojimo dažniu. Didžioji spinduliuotės dalis nukreipiama į vėlinimo liniją ir naudojama kaip kontrolinė spinduliuotė. Likusi dalis naudojama generuojant trečią harmoniką, kuri po filtravimo nukreipiama į bandinį. Už jo fluorescencija sukolinuojama ir patenka į Kerro sklendę – du sukryžiuoti poliarizatoriai tarp kurių fluorescencijos pluoštas sąveikauja su kontroliniu pluoštu Kerro terpėje. Kontrolinių impulsų poliarizacija buvo parenkama π -plokštėle ir jos atvykimo laikas derinamas mechanine vėlinimo linija. Sklendę praėjęs fluorescencijos spektras registruojamas spektrometru su šaldoma CCD kamera Andor iXon-DU885 – taip iškart registruojant apytikriai 170 nm spektrinį diapazoną su femtosekundine laikine skyra.



5 pav. Pagrindiniai sub-ps sistemos elementai. V – veidrodis, PD – pluošto daliklis, L – lęšis, P1 ir P2 – poliarizatoriai, SF1 ir SF2 – spalviniai filtrai, HR 1030 – veidrodis atspindintis 1030 nm, AHK ir THK – atitinkamai antros ir trečios harmonikos kristalai

Kinetinės sugerties principai

Žadinimo-zondavimo eksperimente pasitelkiama moduluota (žadinimo) ir nemoduluota (zondavimo) impulsų voros. Šie impulsai apšviečia tą pačią bandinio vietą, o laiko intervalas tarp jų reguliuojamas mechanine vėlinimo linija. Jiems netiesiškai sąveikaujant bandinio medžiagoje moduliacija perduodama iš žadinimo į zondavimo impulsus. Paprastai mus dominantis signalas yra zonduojančioje spinduliuotėje atsiradusios moduliacijos amplitudė ir ji gali būti išmatuota naudojant demoduliatorių (angl. Lock-in amplifier). Ši elektroninių signalų apdorojimo metodika techniškai padeda atskirti tiriamo elektroninio signalo spektrą nuo triukšmo spektro, šiuos signalus sudauginant su atraminiu (paprastai moduliacijos dažnio) signalu. Tai vienkanalis procesas, todėl tiesioginis jo taikymas neleisėtų detektuoti viso spektro vienu metu. Šio darbo skirtuminės sugerties matavimai vykdomi panašiu principu, tačiau minėtoji demoduliacija atliekama skaitmeninės logikos pagalba rūšiuojant pro bandinį praėjusios zonduojančios spinduliuotės spektrus į sužadintus ir nesužadintus ir toliau juos apdorojant. Tai leidžia registruoti spektrinės skyros duomenis vienu metu. Dėl minėto demoduliacijos skirtumo pastarasis metodas skiriasi nuo sinchroninio stiprintuvo metodo, tačiau šios idėjos yra giminingos.

Kinetinės sugerties (angl. Transient absorption –TA) matavimuose signalas – sugerties pokytis – galėtų būti išreiškiamas taip:

$$\Delta OD(\lambda, t) = A_1(\lambda, t) - A_0(\lambda, t) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda, t)}{I_1(\lambda, t)}. \quad (1)$$

Čia $A(\lambda, t)$ yra bandinio sugertis λ bangos ilgio spinduliuotei, kai tarp žadinimo ir zondavimo impulsų yra t vėlinimas. Ji sieja šviesos intensyvumą prieš medžiagą su praėjusios šviesos intensyvumu pagal Bugerio-Lamberto-Bero dėsnį

$$I_0(\lambda) = I(\lambda) \cdot 10^{-A_0(\lambda)}. \quad (2)$$

Indeksas 0 reiškia, kad bandinys yra nesužadintas, o 1 – sužadintas. (1) formule aprašome signale greičiausiai dominuotų žadinimo sukelta fluorescencija ar sklaida. Kinetinės spektroskopijos matavimuose tai yra nepageidaujama, nes atspindi tik bandinio-žadinančio pluošto sąveiką, o ne zonu strobuojamą bandinio būsenų evoliuciją. Taigi naudojamas signalas gaunamas pagal

$$\Delta OD(\lambda, t) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda, t) - I_0^{fonas}(\lambda)}{I_1(\lambda, t) - I_1^{fonas}(\lambda)} \right). \quad (3)$$

Fono matavimas atliekamas prieš visos kinetikos matavimą, uždengiant zondavimo pluoštą. Kaip įprasta, toliau grafikuose skirtuminė sugertis bus nurodoma ΔmOD vienetais, kurie yra tiesiog $\Delta OD \cdot 10^3$.

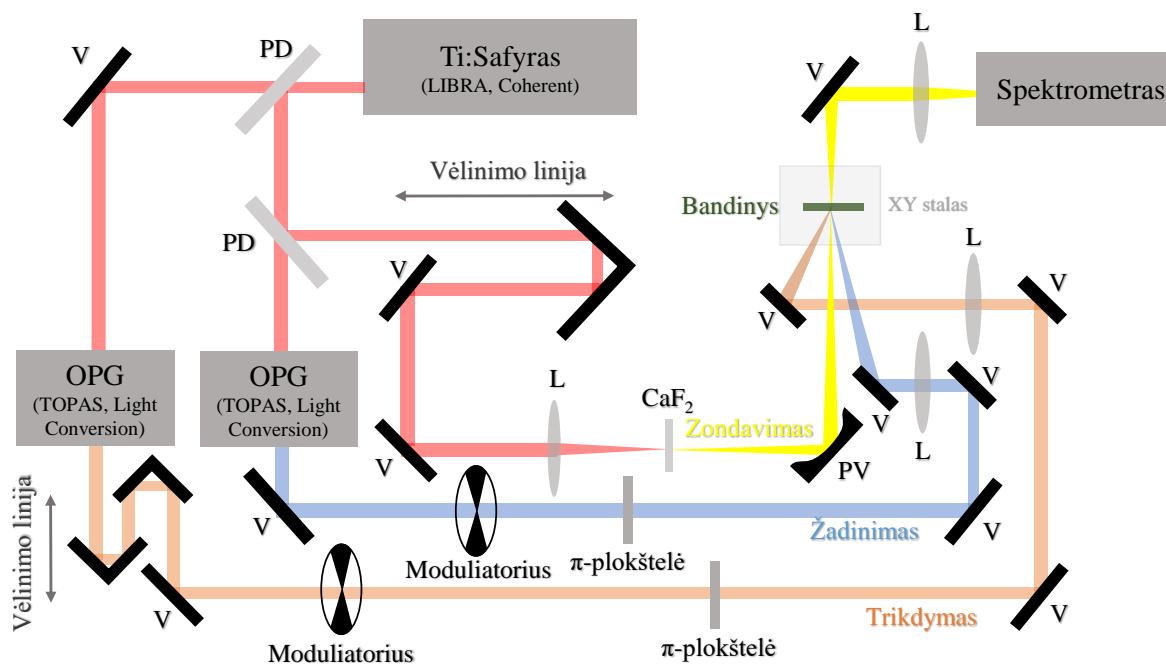
Aptartas skirtuminės sugerties matavimas neša daugiau informacijos nei laikinės skyros fluorescencijos duomenys. Dar daugiau informacijos apima šiame darbe naudota jo atmaina, suteikianti galimybę sutrikdyti bandinį kinetinės sugerties matavimo metu. Toks molekulės žadinimas-trikdymas-zondavimas (angl. pump-dump-probe – PDP) priskiriamas prie nekoherentinių daugiainpulsų technikų, turint omenyje, kad trečiasis impulsas modifikuoja tik sistemos būsenų užpildas¹. Iš esmės, atliekant anksčiau aptartą kinetinės sugerties matavimą, kartu į bandinį atvedamas trečias impulsas tam tikru laiku po sužadavimo, kurio bangos ilgis atitinką vieną iš galimų sistemos šuolių. Taip galima priverstinai sumažinti ar padidinti tam tikrų būsenų užpildą ir geriau atskirti skirtuminės sugerties signalą nulemiančius procesus. PDP signalas gaunamas pagal (3) formulę, tik dabar $I_1(\lambda, t)$ reikštų atvejį kai visi trys pluoštai apšviečia bandinį. Kadangi įprastai registruojami visi pamatiniai signalai, o ne tik moduliacijos, tai PDP duomenų rinkinys apima ir standartinį skirtuminės sugerties matavimą, o sutrikdyto (visi trys impulsai) matavimo duomenys yra lyginami su pastaraisiais.

Kinetinės sugerties sąranka

Kinetinės sugerties eksperimento elementų principinė schema pavaizduota 6 paveiksle. Čia pagrindinis lazerinis šaltinis yra Ti:Safyro sinchronizuotų modų lazeris su regeneratyviniu stiprintuvu, kuriantis ~50 fs trukmės, 1 kHz pasikartojimo dažnio impulsų vorą. Šis pluoštas padalinamas į tris. Vienas, praėjęs žingsniniu varikliu valdomą vėlinimo liniją, tampa zonduojančiu plataus spektro pluoštu (superkontinuumo generacija CaF₂). Jis nukreipiamas į bandinį ir už jo patenka į gardelinį spektrometrą. Kiti du infraraudonos spinduliuotės pluoštai patenka į optinius parametrinius generatorius, kuriuose „pakeičiami“ šių pluoštų bangos ilgiai į tinkamus žadinti ir trikdyti bandinį. Žadinantysis pluoštas praeina amplitudės moduliatorių (besisukanti sklendė) ir nekolineariai suvedama su zonduojančia spinduliuote bandinyje. Trikdantis pluoštas yra uždelsiamas mechaninėje vėlinimo linijoje ir taip pat moduliuojamas ir nekolineariai suvedamas su kitais pluoštais bandinyje. Ne vienašis žadinimas ir trikdimas leidžia mechaniškai užblokuoti šiuos spindulius už bandinio. Žadinimo ir trikdymo pluoštų poliarizacija yra parenkama banginėmis plokštelėmis taip, kad sudarytų 55 ° su zonduojančios spinduliuotės poliarizacija – kaip ir kitų laikinės skyros metodų atveju, tai pašalina rotacinės relaksacijos nulemtus kinetinius pokyčius. Spektrografo diodų liniuotės bei moduliatorių

¹ Trumpai ir aiškiai PDP aprašyta ultrasparčios spektroskopinės sistemos Harpia vadove [21].

atraminių fotodiodų (neparodyti schemoje) signalai yra skaitmenizuojami ir apdorojami kompiuteriu, programinėje įrangoje.



6 pav. Pagrindiniai kinetinės sugerties sistemos elementai. V – veidrodis, PD – pluošto daliklis, L – lęšis, PV – parabolinis veidrodis, OPA – optinis parametrisinis generatorius.

Globali ir tikslinė analizė

Kinetiniai sugerties ar emisijos spektrai sudaro dvimačius duomenų masyvus (signalų priklausomybė nuo bangos ilgio ir laiko). Dėl didelio tokio pobūdžio duomenų, bei jų nešamos informacijos kiekio, įprastai atliekama modeliais pagrįsta analizė. Būtent laikinės skyros spektrinių duomenų analizė yra aptariama I. H. M. Stokkum et al. straipsnyje [22]. Tai apžvalginio pobūdžio darbas, kuriame taip pat supažindinama su tokios analizės principais. Bendrai, „globali“ analizė išreiškia visų duomenų įvertinimą vienu metu, o „tikslinė“ – suponuoja tam tikro modelio pritaikymą. Laikinės skyros spektrų masyvas įprastai laikomas atskirų komponentų spektrinių savybių superpozicija, kurioje svoriniai koeficientai yra šių komponentų koncentracijos :

$$\psi(\lambda, t) = \sum_{l=1}^{n_{komp}} c_l(t) \varepsilon_l(\lambda). \quad (4)$$

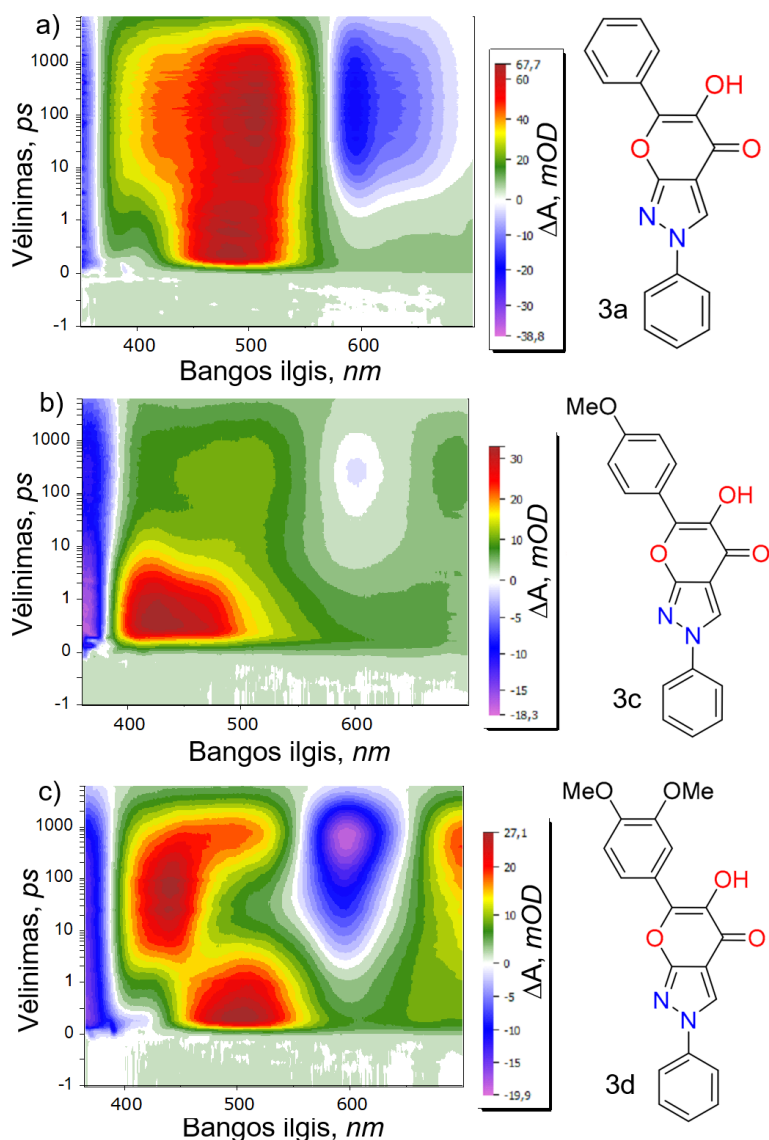
Čia $c_l(t)$ ir $\varepsilon_l(\lambda)$ yra, atitinkamai, l -tojo komponento koncentracija ir spektras (Pvz. emisijos ar sugerties). Šių funkcijų nustatymas iš $\psi(\lambda, t)$ gali būti atliekamas įvairiai, tačiau šiame darbe naudotas metodas bendrai klasifikuojamas kaip „kinetinis modelis“. Tai pabrėžia, kad būtent nuo laiko priklausanti ψ dalis – $c_l(t)$ – yra modeliuojama tiesinių diferencialinių lygčių sistema

$$\frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = \mathbf{K} \mathbf{c}(t) + \mathbf{j}(t), \quad (5)$$

kur $\mathbf{c}(t)$ yra vektorius, sudarytas iš atskirų komponentų koncentracijų $c_l(t)$, $\mathbf{j}(t)$ yra sužadimą aprašantis vektorius, o \mathbf{K} yra matrica, kurioje laikomos tarpkomponentės spartos konstantos. Ši sistema bendrai sprendžiama tikrinių verčių-tikrinių vektorių metodu. Sprendiniai ($c_l(t)$) yra dauginami iš parametrais laikomų atitinkamų spektrų ($\varepsilon_l(\lambda)$) ir sukuriamas ψ masyvas. Jis derinimo metodais lyginamas su eksperimentiniais duomenimis ir, esant nepakankamam atitikimui, optimizuojamas – parenkami kiti modelio parametrai (Pvz. spartos konstantos, dispersijos parametrai, atskirų komponentų spektrai). Taip stengiamasi sutapatinti sintetiškai gaunamą duomenų masyvą su eksperimentiniu. Verta paminėti, kad toks matematinis duomenų apdorojimas/derinimas tik leidžia patikrinti ar taikomas kinetinis modelis gali aprašyti duomenis. Paprastai, matematiškai tinkamų modelių aibė yra didelė (ar net begalinė), o tinkamiausias modelis išrenkamas pagal fizikinę prasmę turinčias prielaidas. Matematinis tokios analizės aspektas yra įgyvendintas ne viename programiniame pakete. Šiame darbe naudotas CarpetView (LightConversion), leidžiantis grafinės sąsajos pagalba atlikti laikinės skyros spektrinių duomenų globalų derinimą kinetiniais modeliais.

Rezultatai ir jų aptarimas

Pirano[2,3-c]pirazolo tipo molekulių struktūra yra panaši, tačiau prie struktūrinio molekulės branduolio prijungiamos šalutinės grupės turi nemažą įtaką molekulėse vykstantiems procesams. Tai pirmiausia suponuoja molekules sintetinusios grupės publikuotame straipsnyje pateikiami nuostovios sugerties ir emisijos spektrai ([1], 6 paveikslas) – 6 pozicijoje prijungiamos skirtingos grupės nulemia žymius spektrinius pokyčius. Neakivaizdūs pokyčiai matomi ir lyginant sąlyginai panašias tris atmainas² : 3a, 3c, 3d. Jų kinetinės sugerties duomenys (ištirpinus metanolyje) pavaizduoti 7 paveiksle, kartu su atitinkamomis struktūrinėmis formulėmis. Verta atkreipti dėmesį į straipsnio [1] 6 paveiksle demonstruojamos



7 pav. Kinetinės sugerties matavimų masyvai. a) naudota molekulė 3a, b) naudota molekulė 3c, c) naudota molekulė 3d. Šalia masyvų nurodytos atitinkamų molekulių struktūrinės formulės.

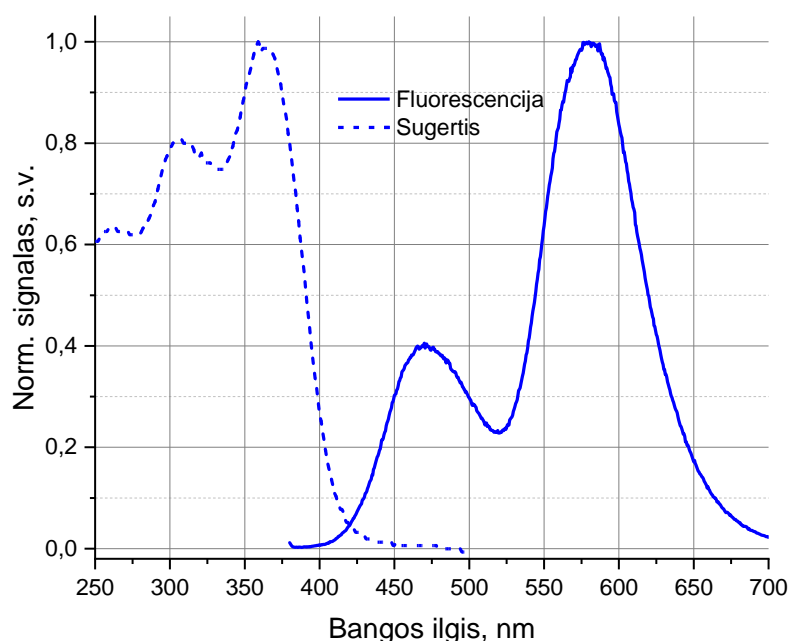
² Molekulių žymėjimai atitinka A. Urbonavičiaus darbe [1] pateikiamą žymėjimą.

dvigubos emisijos maksimumų santykius – 3d junginio atveju mėlynosios dalies santykinis intensyvumas yra didžiausias. Atsižvelgiant į dar šio darbo pradžioje aptartus 3-HF spektroskopijos aspektus, nenuostabu, kad ir HDAPPO molekulių spektrinė dinamika yra sudėtinga. Todėl toliau šiame skyriuje, ir apskritai darbe, bus pateikiama tik vienos – 3d – molekulės dinamikos analizė.

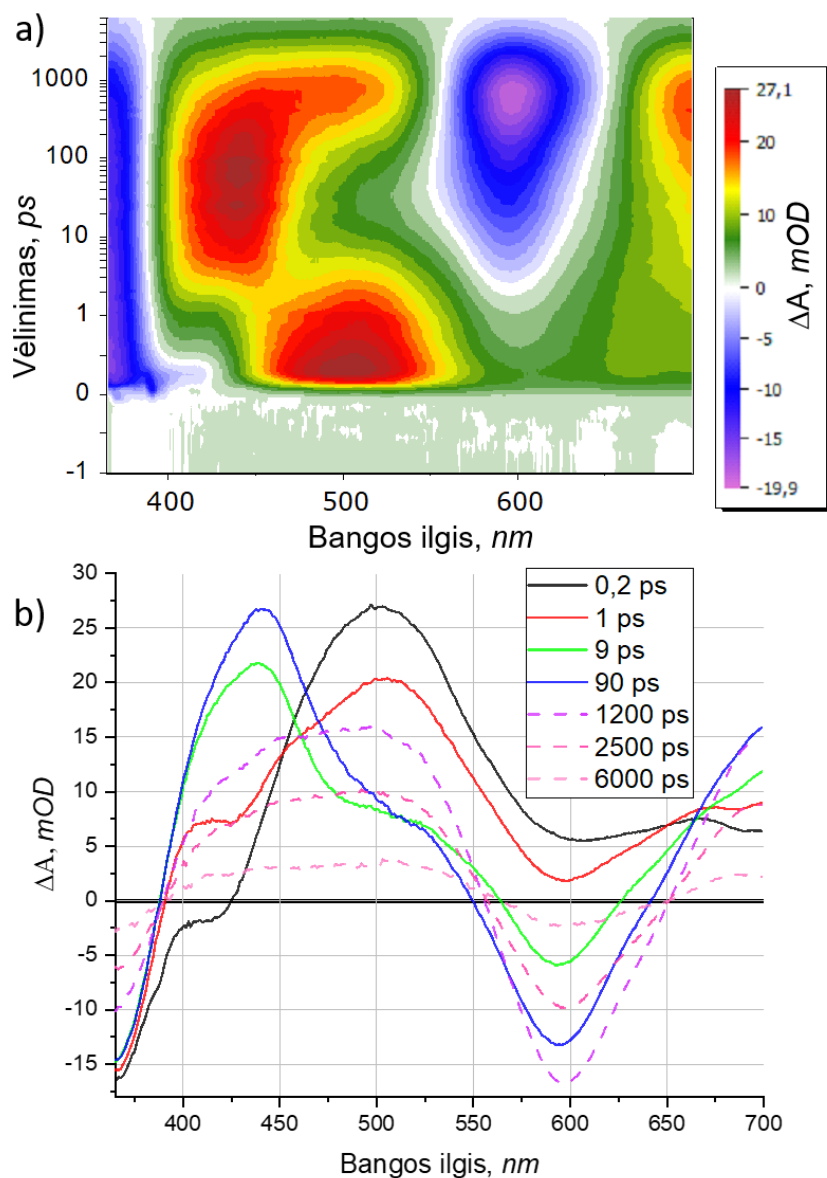
3d junginio metanolyje kinetinė sugertis

Prieš pristatant kinetinės sugerties duomenis, verta atkreipti dėmesį į 3d molekulės, ištirpintos metanolyje, emisijos ir sugerties spektrus 8 paveiksle. Čia, kaip ir buvo pastebėta [1] straipsnyje, vyrauja dviguba fluorescencija. Jos raudonoji dalis (maksimumas ties 580 nm) priskiriama tautomerinės būsenos emisijai. Jos didelis Stokso poslinkis yra tipinis molekulėje vykstančios protono pernašos indikatorius. Mėlynoji emisijos dalis tokiose molekulėse paprastai priskiriama normaliai būsenai, kuri yra tik tirpiklio atžvilgiu relaksavusi pirminė sužadinta būsena. 3d molekulės atveju svarbu pastebėti, kad mėlynoji fluorescencijos dalis (~470 nm) turi taip pat nemažą Stokso poslinkį sugerties krašto (~400 nm) atžvilgiu. Jis yra pirmoji užuomina, kad mėlynoji emisijos dalis greičiausiai nėra tik tirpiklyje relaksavusios normalios būsenos fluorescencija.

Kinetinės sugerties matavimų duomenys, pavaizduoti 9a paveiksle, iliustruoja netrivialią molekulės dinamiką. Jie užregistruoti 6 paveiksle vaizduojamu kinetinės sugerties spektrometru (be trikdančio impulso), bandinį (0,29 OD ties 345 nm) kaupinant 480 nJ energijos impulsais 483 Hz pasikartojimo dažniu. Iškart po sužadavimo atsirandantis neigiamas



8 pav. Nuostoviosios fluorescencijos ir sugerties spektrai 3d molekulę ištirpinus metanolyje.



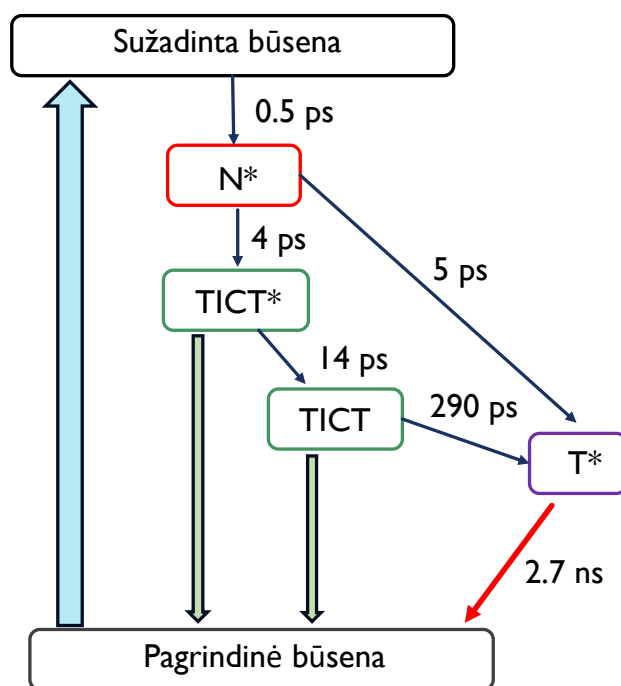
9 pav. a) 3d molekūlės metanolyje kinetinės sugerties matavimų masyvas. b) skirtuminės sugerties spektrai ties nurodytomis vėlinimo trukmėmis.

signalas ties 370 nm atitinka pagrindinės būsenos išblyškimą (angl. ground state bleaching – GSB). Charakteringi skirtuminės sugerties spektrai aiškiau parodyti 9b paveiksle. Trumpai gyvuojantis neigiamas signalas ties 400-420 nm suponuoja greitai susidarancios ir mėlynai šviečiančios būsenos buvimą, tačiau lyginant šį diapazoną su 8 pav. matomu mėlynos emisijos maksimumu matoma, kad šis SE signalas nėra pastaroji emisija. Bendras indukuotos sugerties signalas prasidedantis nuo 440 nm ir besitęsiantis iki 700 nm per kelias pirmas pikosekundes žymiai transformuojasi – maksimumas ties 500 nm pasislenka į 430 nm bei kartu formuojasi antras maksimumas ties 700 nm. Signale ties 600 nm matomas IA sugerties virsmas į SE signalą. Lyginant spektrus ties 0,5 ps ir 1 ns akivaizdu, kad už juos atsakingos bent dvi skirtingos būsenos – viena fluorescuoja ties 420 nm, o kita ties 580 nm. Apytikriai nuo 10 iki 60 ps vyraujantis IA signalo sumažėjimas ties 500 nm, kartu su nuostovioje liuminescencijoje

stebimu maksimumu ties 480 nm, pažymi dar vienos būsenos egzistavimą. Toks duomenų apžvelgimas tik leidžia suprasti, kad už dinamiką atsakingos mažiausiai trys skirtingais spektriniais bruožais pasižyminčios būsenos. Atsižvelgiant į 3-HF molekulėse stebimą sužadintų būsenų krūvio pernašos charakterį, galima nuspėti, kad ir šioje ESIPT pasižyminčioje molekulėje vyksta žymus elektroninio krūvio persiskirstymas, kurį lydinti tirpiklio relaksacija globalios analizės kontekste turėtų būti aprašoma papildomomis būsenomis. Taigi, šie samprotavimai galiausiai priveda prie penkiomis sužadintomis būsenomis aprašomo kinetinio modelio, kuris pristatomas kitame poskyryje, detaliai pabrėžiant jo sąsajas su eksperimentiniais skirtuminės sugerties ir laikinės skyros fluorescencijos duomenimis.

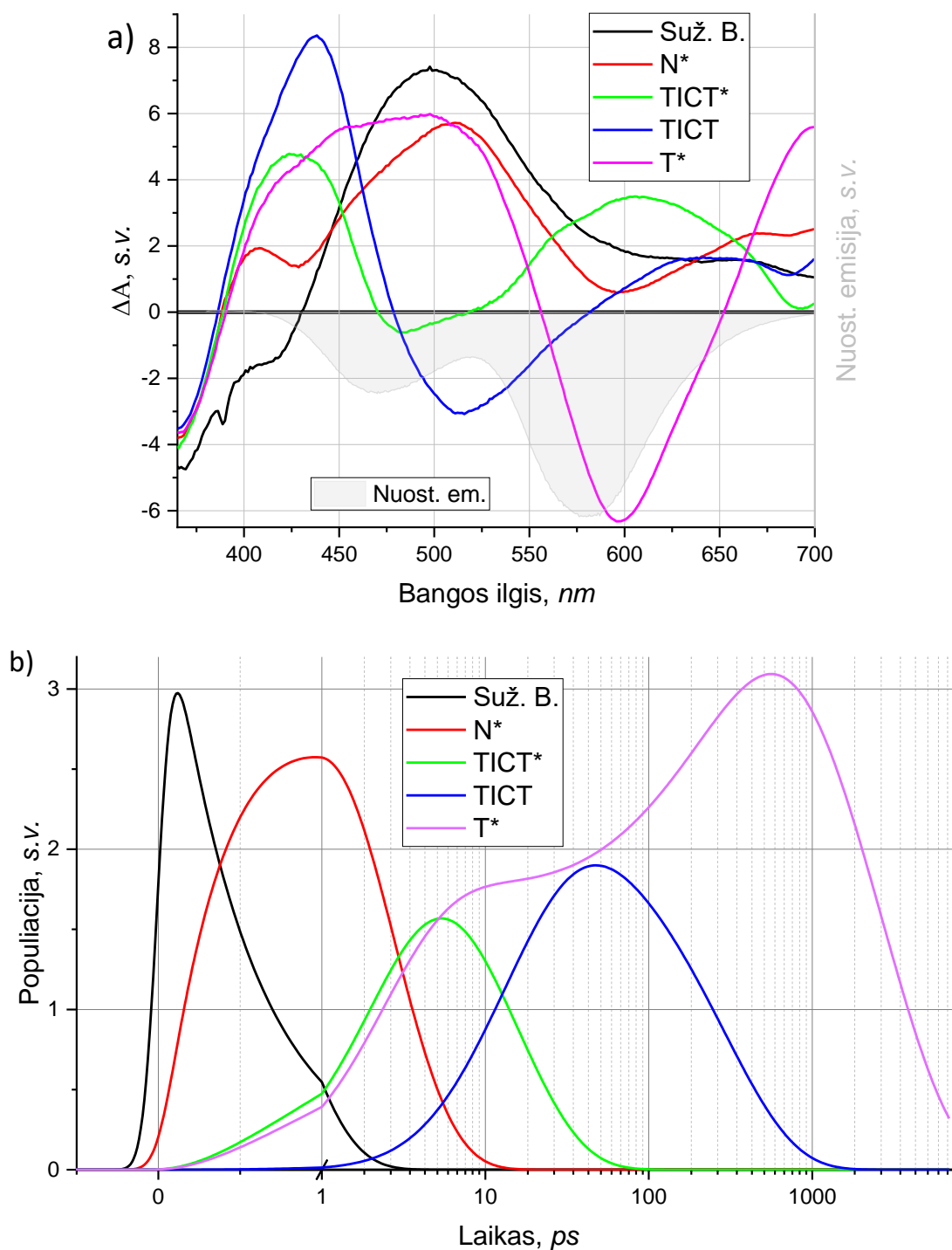
3d junginio metanolyje kinetinis modelis

Šios molekulės, ištirpintos metanolyje, vidumolekulinių procesų analizę tikslingiausia pradėti pristatant globalios analizės principu sukurtą kinetinį modelį, pavaizduotą 10 paveiksle. Čia stačiakampiais pažymėtos diskrečios būsenos, o rodyklės tarp jų nurodo evoliucijos eigą. Kaip minėta praeitame skyriuje, toks modelis atrenkamas remiantis globalaus derinimo rezultatais. Šiuo atveju modelis buvo derinamas prie 9a pav. vaizduojamo skirtuminės sugerties masyvo. Svarbi modelio dalis yra ESIPT, kuri literatūroje [1] postuluoama kaip pagrindinė dvigubos emisijos priežastis. Principinė proceso schema pateikiama straipsnyje [1]. Trumpai tariant, protono pernaša vyksta tarp 5 pozicijoje esančios hidroksilo ir 4 pozicijoje esančios karboksilo grupės. Ši idėja išlieka ir 10 paveikslo modelyje, iliustruojama $N^* \rightarrow T^*$ virsmu, tačiau sudėtinga spektrinė dinamika suponuoja ir kitų svarbių procesų buvimą. Šiame darbe



10 pav. Kinetinis modelis 3d molekulei, ištirpintai metanolyje.

siūlomame modelyje kartu su ESIPT vyksta ir žymi elektroninio krūvio pernaša, susieta su molekulės konformacijos pokyčiu. Tai yra susisukusi krūvio pernašos būseną (angl. twisted intramolecular charge transfer - TICT). Kiekvienam modelio komponentui yra priskirtas skirtuminės sugerties spektras ir tam tikra užpildos evoliucijos dinamika³. Tai vaizduojama, atitinkamai, a ir b 11 paveikslo dalyse. Kartu su komponentiniais skirtuminiais spektrais



11 pav. Metanolyje ištirpintos 3d molekulės kinetinių modelį apibūdinantys komponentiniai skirtuminiai spektrai a) ir komponentų užpildų dinamika b).

³ Pagal (4) lygties principą.

(KoSS) 11a pav. pavaizduotas ir nuostovios emisijos spektras. Verta paminėti, kad užpildų dinamikos (11b pav.) grafiko nulis laike sutampa su Gausso formos žadinančio impulso centru. Bendra modelio idėja yra tokia: molekulėms sugėrus 345 nm fotoną (10 pav. žydra rodyklė), sukuriama pirminė sužadintos būsenos užpilda; per $\sim 0,5$ ps iš šios nestabilios būsenos molekulės relaksuoja į sužadintą normalią (N^*) būseną⁴; toliau apytikriai 1:1 santykiu molekulės virsta sužadintais tautomeriais (T^*)⁵ ar sužadintais konformeriais (TICT*); pastaroji konfigūracija vėl nėra optimali tirpiklio atžvilgiu, todėl per ~ 14 ps ši būseną tampa relaksavusiu konformeru (TICT), kuris toliau per ~ 290 ps taip pat tampa tautomeru; galiausiai T^* būseną išnyksta su $\sim 2,7$ ns laiko konstanta. Taigi, trumpai pristatę modelį, toliau bus argumentuojama jo sąsaja su eksperimentiniais duomenimis.

Visų pirma, aptarto modelio globalaus derinimo parametras χ^2 lygus 0.132. Tai tik parodo, kad modeliu susintetintas duomenų masyvas „gerai“ atitinka eksperimentinį. Kadangi toks daugiaparametris derinimo uždavinys gali turėti ne vieną „gerą“ derinimo rezultatą, svarbu atkreipti dėmesį į kokybinę koreliaciją tarp KoSS 11a pav. ir eksperimente stebimų spektrų 9b grafike. KoSS spektrų spalvos apytikriai atitinka eksperimentinių spektrų spalvas. Svarbu pabrėžti „apytikrį“ tokio palyginimo pobūdį, nes naudojamas kinetinis modelis nėra nuoseklus – vienu metu vyrauja žymios skirtingų komponentų užpildos (11b pav.). Todėl eksperimente nebūtinai yra momentas, kai signalą nulemia tik vienas KoSS. Nepaisant to, pirmasis virsmas iš sužadintos būsenos į N^* pakankamai aiškus ir eksperimente. Šių komponentų spektrai atitinka ΔA spektrus ties 0,2 ps ir 1 ps (9b pav.). N^* išsiskiriant į TICT* ir T^* situacija jau nebe tokia aiški. ΔA spektrai ties 9 ir 90 ps iš esmės yra TICT*, TICT ir T^* KoSS superpozicija. T^* būsenos indukuota sugertis (IA) ties 500 nm užgožia TICT būsenų emisijos (SE) signalą. Vis dėlto, lyginant 9 ir 90 ps spektrus, matomas SE ties 600 nm išplitimas į mėlyną pusę kartu su IA „peties“ išnykimu. Tai siejama būtent su KoSS evoliucija nuo TICT* per TICT į T^* . Toliau ΔA virš 1 ns iliustruoja T^* KoSS gesimą. Atsižvelgiant į komponentų koncentracijas 11b pav., akivaizdu, kad nuo apytikriai 1 ns lieka tik vienas dominuojantis komponentas – T^* . Toks palyginimas patvirtina, kad modelis ne tik matematiškai tiksliai aprašo eksperimento duomenis, bet ir turi realistišką fizikinę interpretaciją.

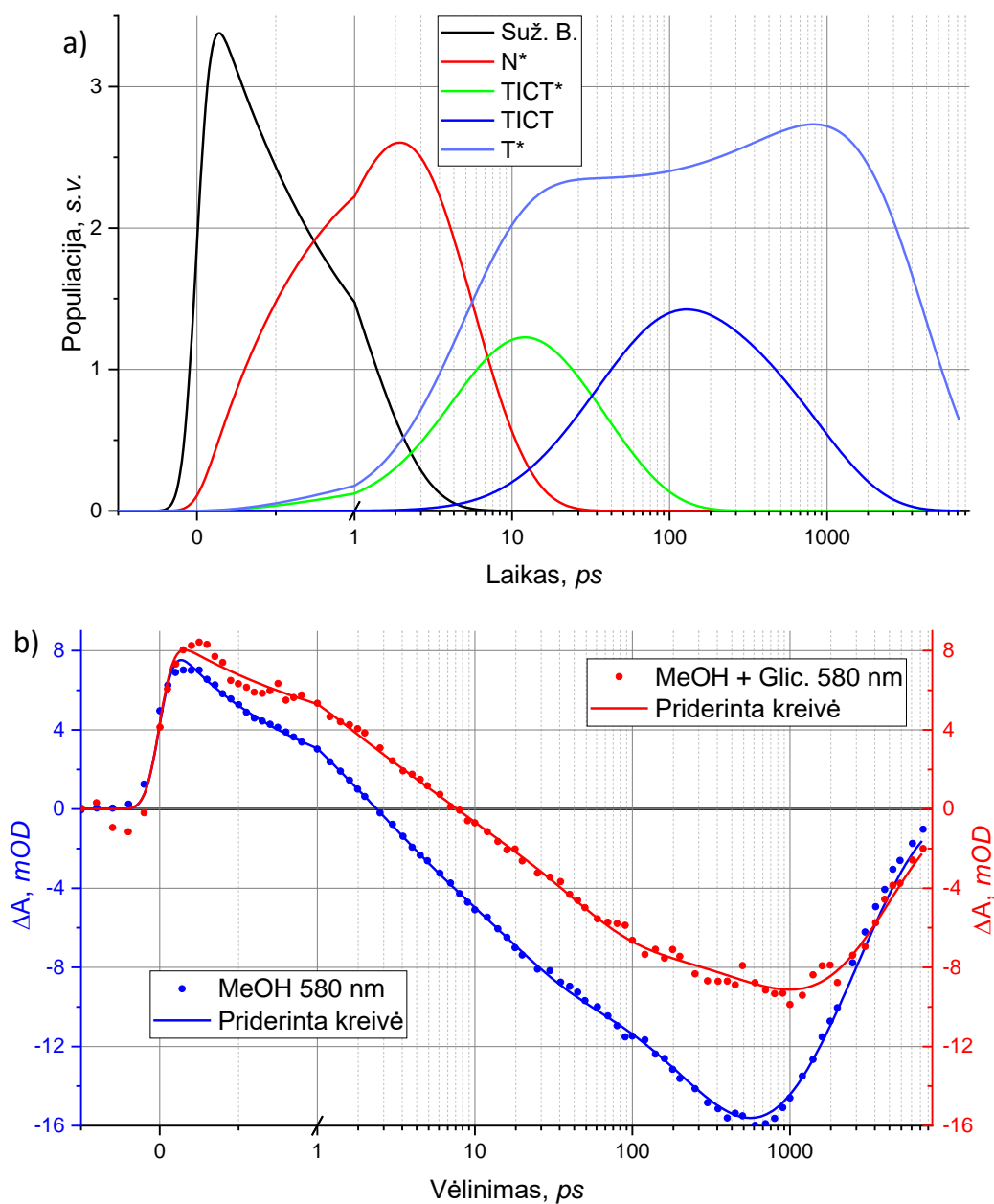
Svarbus šio modelio aspektas yra susisukusios krūvio pernašos būsenos susiformavimas. Šis procesas, vykstantis kartu su ESIPT, nėra nauja idėja. Dar 1994 metais S. M. Ormson et al. [23] pasiūlė tokio tipo būseną, kaip atsakingą už 3-HF atmainos dvigubą fluorescenciją. Trumpai tariant, autoriai interpretuodami nuo bangos ilgio priklausančias, daugiaeksponentes

⁴ Tipiškai literatūroje taip vadinama būseną, atsakingą už mėlynesnę dvigubos fluorescencijos dalį

⁵ Tautomeru vadinama molekulė, kurioje protonas priskiriamas nebe hidroksilo grupės deguoniui, o karboksilo deguoniui. Tipiškai atsakinga už raudonesnę dvigubos fluorescencijos dalį.

fluorescencijos gesimo trukmės 3-HF atmainose, nusprendė, kad kartu su N* ir T* būsenų fluorescencija gali vyrauti ir TICT emisija. Pateikta sužadintos sistemos evoliucija susideda iš normalios (N*) būsenos, kuri gali pereiti į konformerą (TICT) ar tautomerą (T*). Tariamai, kad 3-HF atmainoje (DMAF) su benzeno žiedu 2 pozicijoje ir N,N- dimetilamino grupe 4' pozicijoje, pastaroji (elektronų donoras) sutrikdo vidumolekulinį vandenilinį ryšį. Tai sulėtina ESIPT (kuri paprastai yra greitesnė – dominuoja virsmo dinamiką) ir suteikia galimybę formuotis konformerui. Galiausiai, molekulėje, kurioje 3 pozicijoje esanti hidroksilo grupė yra pakeista į metoksi, tariamai ESIPT neturėjo vykti, o emisijos spektre buvo stebimas didelis stokso poslinkis. Tokia interpretacija, atrodytų, logiška, tačiau po kurio laiko Y. Wang su bendradarbiais išleido straipsnį [24], kuriame pateikti tankio funkcionalo teorijos skaičiavimai ne visai sutiko su Ormson interpretacija. Teorinių skaičiavimų autoriai pademonstruoja, kad DMAF-etanolio komplekse iš tikrųjų vyksta molekulės susisukimas, tačiau konformero emisijos piko pozicija nesutampa su eksperimente matoma piko pozicija. Eksperimentinį centrinių bangos ilgį geriau atitinka tautomero emisijos pikas. Wang nekommentuoja Ormson eksperimento su atmaina, kurioje hidroksilo grupė pakeista į oksimetilo. Atsižvelgiant į aptartus aspektus, tikėtina, kad net ir šioje atmainoje vyksta protono pernaša (tarpmolekulinė) – gal ir nenuostabu, turint omenyje, kad ir oksimetilo grupė turi rūgštingumo charakterį. Tokie samprotavimai ir teorinis analoginių molekulių aprašymas yra pirminis argumentas, kodėl šiame darbe 3d molekulę aprašančiame modelyje buvo įtraukta konformerizacija.

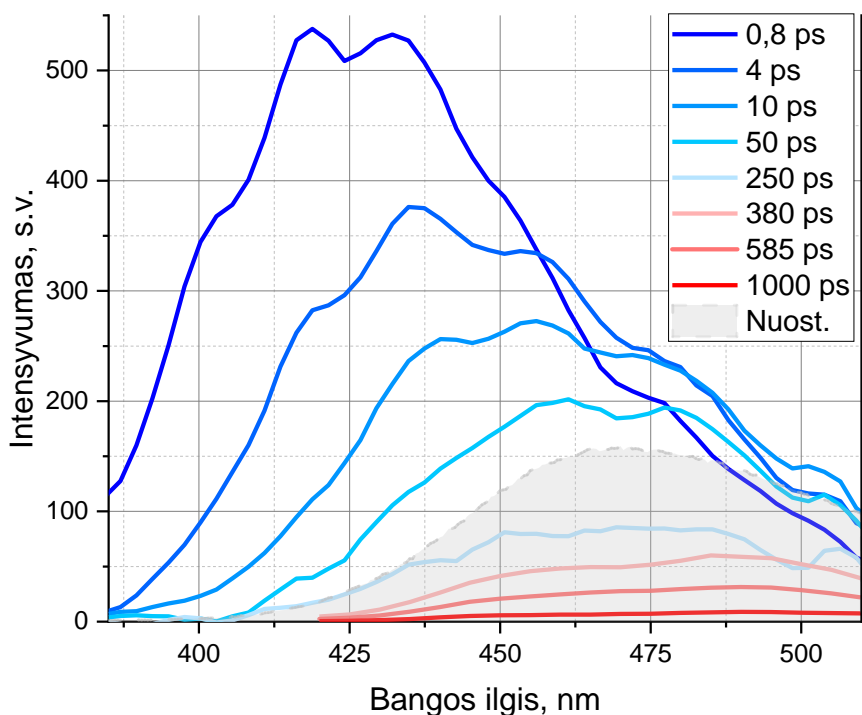
Ekspirimentinį pagrindą kartu su T^* egzistuojančia būseną vadinti susisukusia krūvio pernašos būseną, o ne tiesiog krūvio pernašos būseną, suteikia 3d molekūlės kinetinės sugerties matavimai metanolio ir glicerolio mišinyje. Toks bandinys paruoštas 9a pav. matavime naudotą bandinį praskiedus gliceroliu iki $\sim 0,11$ OD (1mm kiuvetėje) ties 345 nm. Metanolio ($\epsilon \approx 32.7$) ir glicerolio ($\epsilon \approx 43$) poliškumai yra panašūs, tačiau klampos skiriasi. MeOH atveju 0,545 cP @ 20 °C, glicerolio – 1412 cP @ 20 °C. Tai leidžia daryti prielaidą, kad tirpiklių mišinio poliškumo pokytis yra nežymus ir pagrindinis faktorius, keičiantis dinamiką, yra klampa. Priderinus tą patį kinetinį modelį kaip ir metanolyje, mišinio atveju nustatytos užpildų dinamikos pavaizduotos 12a paveiksle. Iš esmės, verta atkreipti dėmesį į dinamikos sulėtėjimą.



12 pav. a) metanolio ir glicerolio mišinyje ištirpintos 3d molekūlės kinetinio modelio komponentų užpildų dinamikos. b) eksperimentinės kinetinės ΔA kreivės abiejuose tirpikliuose ties 580 nm kartu su pagal modelį priderintomis kreivėmis.

Su molekulės susisukimu susijusių komponentų laiko konstantos padidėjo ~3 kartus : $N^* \rightarrow TICT^*$ 11 ps; $TICT^* \rightarrow TICT$ 38 ps; $TICT \rightarrow T^*$ 857 ps. Tuo tarpu likę kanalai sulėtėjo tik ~1,5 karto : $N^* \rightarrow T^*$ 7,7 ps; $T^* \rightarrow \text{Pagr. B.}$ 3,5 ns. Tiesioginio ESIPT ($N^* \rightarrow T^*$) sulėtėjimą galėtų nulėmti didesnis glicerolio poliškumas ir didesnė vandenilinių ryšių „koncentracija“ (vienoje molekulėje yra daugiau grupių, galinčių dalyvauti vandeniliniuose ryšiuose). Nepaisant to, būtent su konformacija susijusių kanalų sulėtėjimas ~3 kartus ir suteikia pagrindo manyti, kad vyksta molekulės susisukimas. Eksperimentinės kinetikos ties 580 nm pavaizduotos 12b paveiksle. Jose akivaizdžiai matomas šio su T^* emisija siejamo signalo pavėlintas augimas. Kadangi SE signalo maksimumas pasiekiamas po kelių šimtų pikosekundžių po sužadavimo, tai čia stebimas vėlavimas kyla būtent dėl sulėtėjusios konformacijos, o ne tiesioginio ESIPT. Taigi, tokie pastebėjimai gali būti paaiškinami remiantis konformacine izomerizacija. Toliau laikinės skyros fluorescencijos matavimai yra siejami su modelį (metanolyje) aprašančių komponentinių skirtuminių spektrų forma.

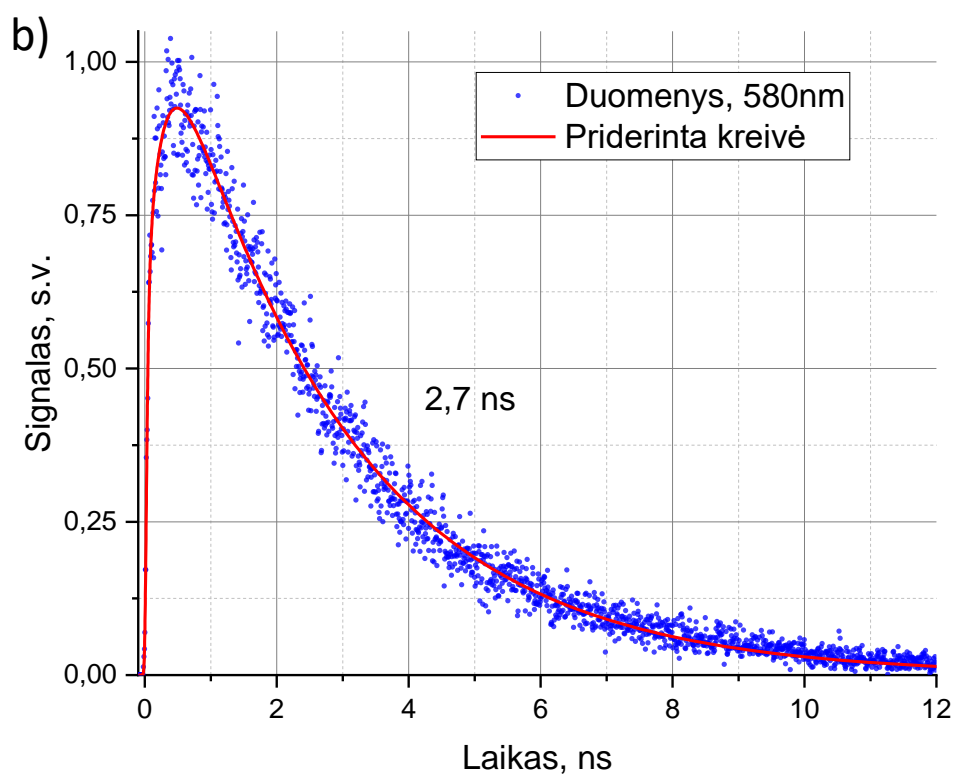
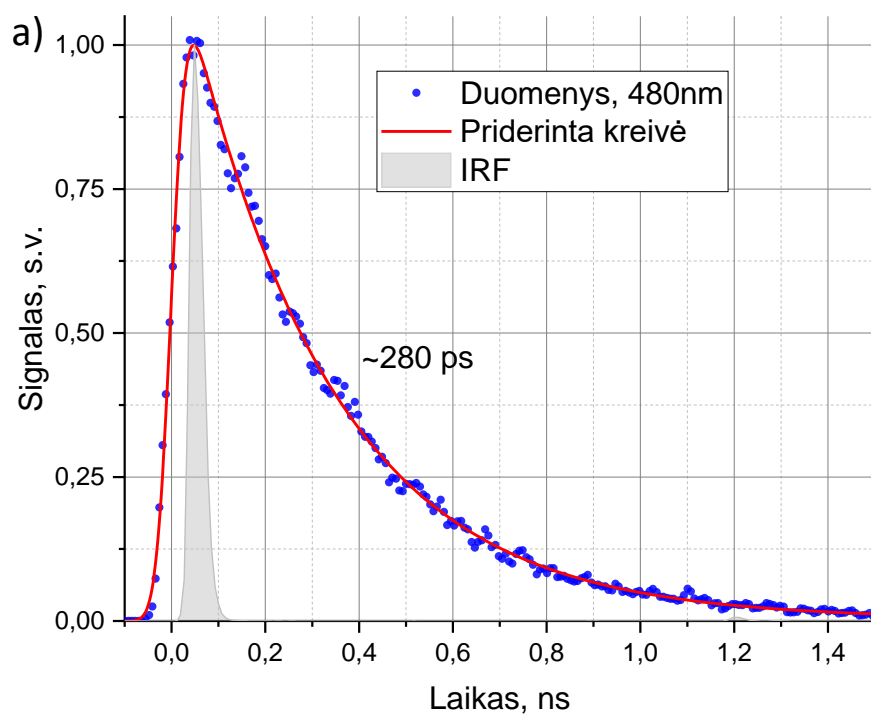
Praeituose skyriuose buvo aptarta, kad 11a pav. komponentiniai spektrai neblogai atitinka eksperimentinius ΔA duomenis. Papildomą pagrindą pasitikėti šiais spektrais suteikia kinetinės fluorescencijos matavimų rezultatai. Tokie, techniškai „mažiau“ informacijos nešantys nei ΔA , spektrai leidžia atskirti sužadintoje molekulėje vyraujančią indukuotą sugertį nuo emisijos. Fluorescencijos spektrai ties tam tikrais vėlinimais po sužadavimo pavaizduoti 13 paveiksle.



13 pav. 3d molekulės (MeOH) laikinės skyros fluorescencijos spektrai ties nurodytomis vėlinimo po sužadavimo vertėmis. Mėlynos kreivės atitinka Kerro sklendės matavimus, o raudonos – TCSPC. Kartu pavaizduotas nuostovios emisijos spektras

Mėlynos kreivės atitinka matavimus su Kerro sklende (sub-ps laikinė skyra), o raudonos – TCSPC (~70 ps laikinė skyra). Pagrindinis matomas bruožas – emisijos spektro dinaminis poslinkis į raudoną pusę. Šiame darbe naudojamo modelio kontekste šis efektas siejamas su N^* , TICT* ir TICT KoSS (11a pav.). N^* iš esmės tik prisideda prie anksti (0,8 ps) matomo spektro mėlynos pusės, o pati poslinkio dinamika priskiriama būtent perėjimui iš TICT* →TICT. Pagrindinis slinkimas sustoja po maždaug 50 ps, o tai koreliuoja su 11b pav. matomu TICT būsenos maksimalios užpildos laiku. Toliau spektras gesta, o jį palyginus su nuostovios fluorescencijos spektru matyti, kad tai ir yra mėlynoji dvigubos fluorescencijos dalis. Verta paminėti, kad TICT* ir TICT KoSS (11a pav.) emisijos signalų maksimumai nesutampa su 13 pav. stebimais pikais. Taip yra greičiausiai dėl to, kad KoSS emisijos mėlynąjį kraštą kompensuoja stiprus indukuotos sugerties signalas. Nors ir iš 13 pav. galima grubiai nuspėti TICT būsenos gyvavimo trukmę, gerokai aiškiau ją iliustruoja 14a paveiksle vaizduojama emisijos ties 480 nm gesimo kreivė, išmatuota TCSPC metodu. Pagrindinė šio gesimo laikinė konstanta yra ~280 ps, o tai primena modelyje gaunamą (10 pav.) TICT→T* konstantą. Verta paminėti, kad 14a pav. vaizduojamas priderinimas iš tiesų yra dvieksponentis. Gesimą aproksimuojant viena eksponente gaunama trukmė ~310 ps, vėlyvose trukmėse (>1 ns) matomas silpnas ilgai gyvuojantis signalas. Dvieksponente aproksimacija pagrindinė trukmė gaunama 280 ps, o apie 200 kartų silpnesnis komponentas įvertintas kaip ~1,2 ns. Pastaroji vertė yra labiau orientacinis rodiklis, dėl šios komponentės silpno signalo. Turint omenyje, kad signalas ties 580 nm turėtų būti nulemtas T* emisijos, nesunku susieti ir 14b grafike matomą gesimą su 10 pav. nurodyta T* gyvavimo trukme. Čia pagrindinis gesimo komponentas yra ~2,7 ns kaip ir ΔA modelyje. Nors signalas yra gana triukšmingas, matomas ir 580 nm signalo kilimas su apytikriai 270 ps laiko konstanta. Tai, vėlgi, artimai siejasi su TICT →T* virsmu. Prisimenant N^* →T* virsmą, svarbu pabrėžti, kad 580 nm emisijos signalo kilimas turėtų būti dvieksponentis, tačiau modelyje (10 pav.) nurodoma laiko konstanta yra gerokai mažesnė nei TCSPC instrumentinė atsako funkcija, todėl šio spartaus komponento negalima patikimai įvertinti pagal 14b duomenis. Taigi, visi pristatyti kinetinės liuminescencijos duomenys indikuoja ΔA kinetinio modelio tinkamumą.

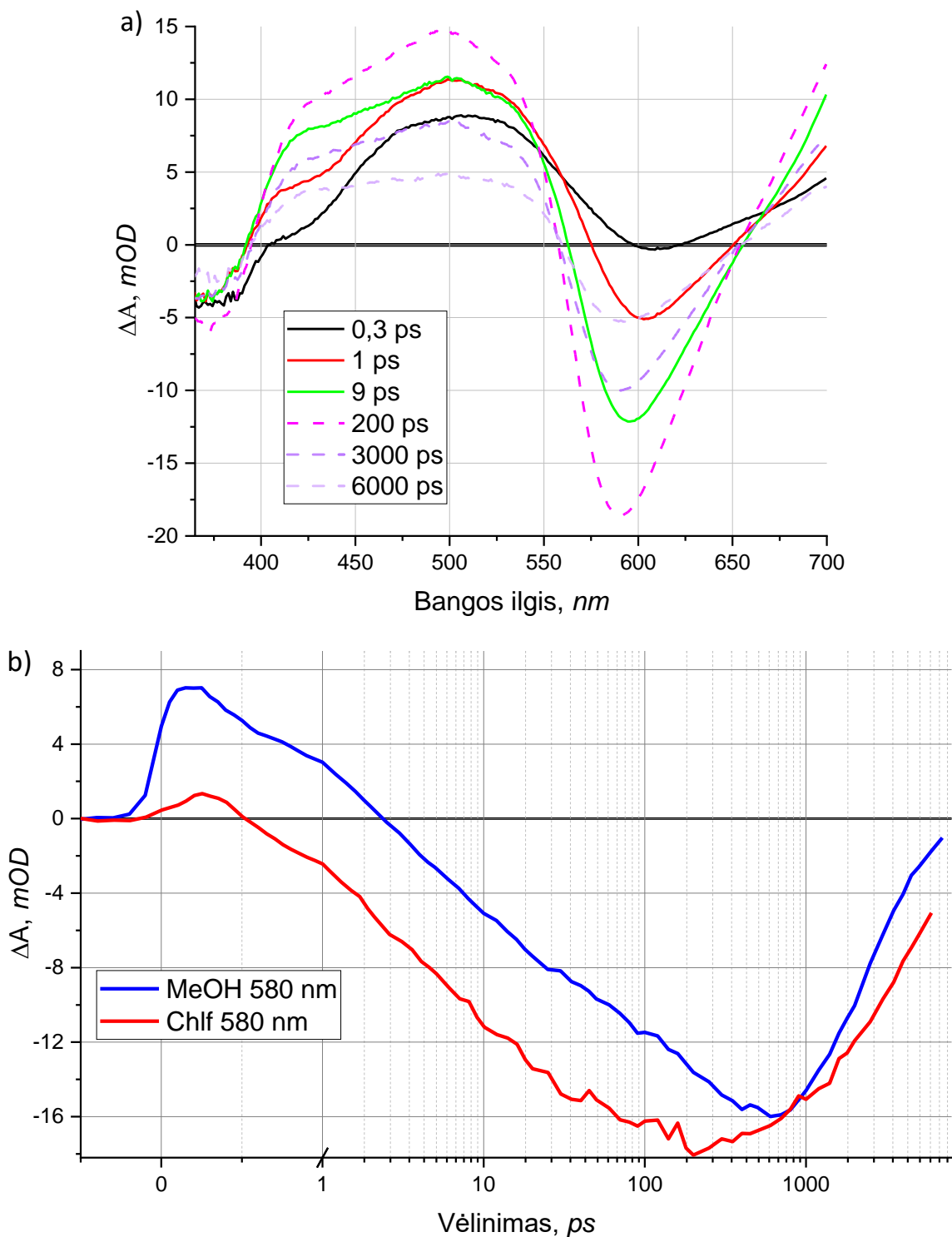
Šiame poskyryje pristatyti 3d molekulės, ištirpintos metanolyje, kinetiniai matavimai leido sukurti ir aprobuoti (bent iš dalies) kinetinį modelį, aprašantį sužadintos molekulės fotofizinius procesus. Kitame poskyryje bus pristatomi 3d molekulės, ištirpintos chloroforme, matavimai, bei pateikiamas minimalus jų aptarimas.



14 pav. 3d molekulės (MeOH) fluorescencijos gesimo kreivės (TCSPC) ties 480 nm a) ir 580 nm b). Kartu nubrėžtos priderintos kreivės, pagal kurias nustatytos pagrindinės gyvavimo trukmės. a) dalyje nurodyta instrumentinė atsako funkcija (IRF) tik iliustruoja atsako plotį.

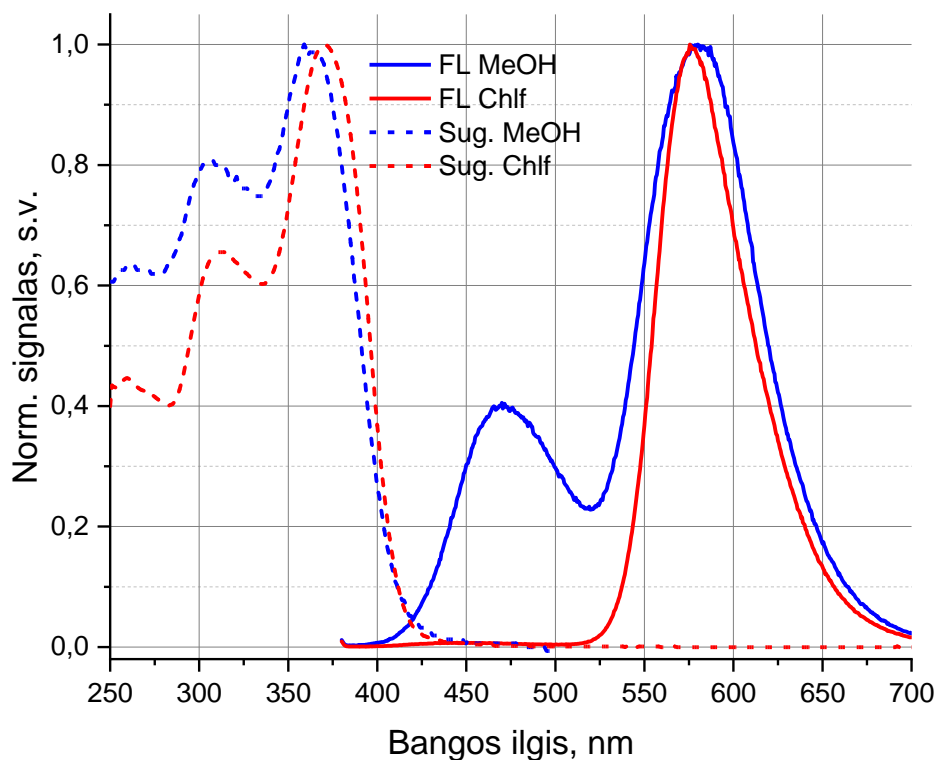
3d molekūlės chloroforme kinetiniai matavimai

Čia pristatomi 3d molekūlės (Chlf) kinetiniai spektrai ir kreivės, o trumpi komentarai ir pastebėjimai nėra siejami su globalios analizės kinetiniu modeliu, kaip praeitame poskyryje. Taip yra dėl to, kad kol kas nepavyksta suformuluoti aiškaus kinetinio modelio šiai tirpiklio-molekūlės sistemai.



15 pav. 3d molekūlės (Chloroforme) kinetinės sugerties spektrai ties nurodytomis vėlinimo vertėmis a). Kinetinės kreivės ties 580 nm metanolio ir chloroformo atvejais b).

Junginį ištirpinus chloroforme ir pasiekus 0,6 OD ties 345 nm sugertį 1mm storio kiuvetėje. Buvo išmatuoti skirtuminės sugerties spektrai, pavaizduoti 15a paveiksle, kaupinimui naudojant 62 nJ energijos, 345 nm bangos ilgio impulsus. Pagrindiniai spektrų aspektai yra su TICT būsenomis siejamo emisijos signalo 500-550 nm spektro ruože nebuvimas, bei greitesnis galutinio spektro susiformavimas. Ties 200 ps matomas signalas praktiškai reprezentuoja galutinę būseną, kuri toliau tik nyksta. Atsižvelgiant į didelį 580 nm emisijos stokso poslinkį, iliustruojamą 16 paveiksle, ir panašumą į emisiją metanolyje, galima teigti, kad 200 ps ir vėliau matomas ΔA signalas atitinka tautomerą. Iš literatūros apie ESIPT 3-hidroksiflavonuose [25] yra žinoma, kad sumažėjus tirpiklio poliškumui protono pernaša vyksta greičiau. Taip pat, tirpiklio molekulių vandenilinio ryšio donoriškumas selektyviai stabilizuoja normalią būseną (N^*) ir trukdo ESIPT [12]. Perėjus nuo metanolio prie chloroformo, poliškumas kaip tik ir sumažėja ($\epsilon = 32,7 \rightarrow \epsilon = 4,8$), o tirpiklio dalyvavimas vandeniliniuose ryšiuose taip pat sumažėja. Remiantis šiais pastebėjimais 3-HF, daroma prielaida, kad ir 3d molekulėje ESIPT pagreitėja⁶ ir tampa dominuojančiu procesu chloroforme. Tai iliustruoja ir 15b grafike lyginamos SE signalo kinetikos ties 580 nm – chloroforme signalas pasiekia maksimumą anksčiau. Dar sugrįžus prie literatūros, galima pabrėžti, kad ir DHC (3-HF atmaina) molekulės sukimuisi turi įtakos tirpiklio poliškumas [26]. Jam mažėjant, sužadintos molekulės

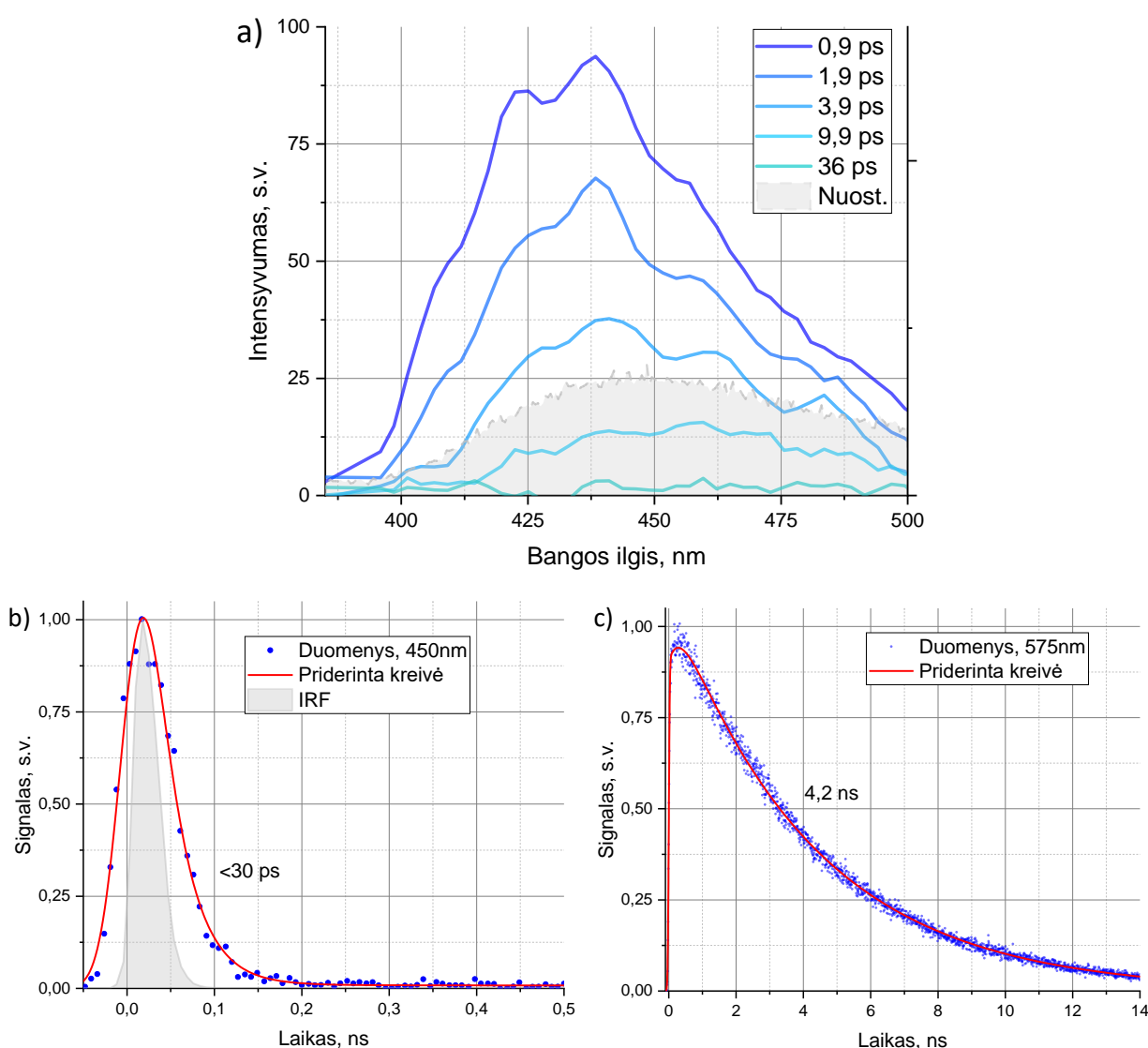


16 pav. 3d molekulės nuostovios fluorescencijos ir sugerties spektrai, ištirpinus metanolyje ir chloroforme.

⁶ Lyginant su MeOH modeliu 10 pav., tai atitiktų tiesioginį ESIPT: $N^* \rightarrow T^*$.

konformacija artėja prie plokščios. Pagal šią idėją, galima spėti, kad ir 3d molekulės chloroforme atveju TICT būseną apskritai neturėtų formuoti. Žinoma, toks 3d molekulės dinamikos interpretavimas analogijos principu labai „toli“ nuvesti negali, tačiau puikiai tinka kaip pirminė dinamikos chloroforme interpretacija.

Laikinės skyros emisijos duomenys pavaizduoti 17 paveiksle. Mėlynojo krašto femtosekundinės skyros spektrai (17 pav. a dalis) iliustruoja, tikėtina, N* būsenos fluorescencijos gesimą. Dinaminis stokso poslinkis nuostovios emisijos atžvilgiu yra nežymus. Taip pat čia aiškiau matosi nuostovios emisijos mėlynos dalies centrinis bangos ilgis⁷. TCSPC matavimas ties 450 nm (17b pav.) tik patvirtina greitą šios emisijos išnykimą. Raudonosios dalies (575 nm) kinetika pavaizduota 17 pav. c dalyje. Gesimą priderinus viena eksponente,



17 pav. a) 3d molekulės (Chlf) laikinės skyros emisijos spektrai, matuoti Kerro sklende. b) ir c) pavaizduotos emisijos gesimo kreivės, išmatuotos TCSPC. Kartu parodytos priderintos kreivės ir pagrindinės laiko konstantos.

⁷ Duomenys paimti iš 16 pav., tačiau dėl didelio dvigubos emisijos intensyvumų santykio pastarajame grafike sunku pastebėti mėlynąją dalį.

nustatyta laiko konstanta $\sim 4,2$ ns. Lyginant su metanoliumi, ši trukmė yra $\sim 1,5$ karto didesnė. Tai sufleruoja, kad chloroforme 3d molekulės tautomerinės būsenos nespindulinė relaksacija sulėtėja. Tai grubiai siejasi su Klymchenko [11] ir Ormson [23] pastebėjimais 3-HF atmainose. Mažesnio poliškumo tirpikliuose T^* emisijos gyvavimo trukmė yra ilgesnė, o kvantinis našumas didesnis. Tai galioja tik kai kurioms atmainoms ir svarbu atsiminti, kad dažnai keičiant tirpiklį keičiasi ne tik poliškumas, bet ir kiti molekulės fotofizikai svarbūs parametrai. Teiginys apie 3d molekulės T^* nespindulinę relaksaciją turėtų būti vertinamas atsargiai, turint omenyje, kad šia molekulę susintetinę autoriai [1] pateikė kvantinio našumo vertes metanolyje (52,7 %) ir THF (39,6 %). Pastarasis tirpiklis yra mažiau polinis nei MeOH, tačiau kvantinis našumas jame mažesnis. Situacijos sudėtingumą neblogai iliustruoja ir kitos molekulės (3a) kvantinio našumo pokyčiai skirtinguose tirpikliuose. Pavyzdžiui metanolyje $\Phi_f = 59,3$ %, THF $\Phi_f = 59,2$ %, DMF $\Phi_f = 45,5$ %, Toluene $\Phi_f = 67,7$ %. Šių tirpiklių poliškumas skiriasi žymiai, tačiau nėra aiškios koreliacijos tarp jo ir kvantinio našumo. Grįžtant prie šiame darbe aprašomos 3d molekulės, jos dinamikos pokyčiai skirtinguose tirpikliuose yra žymūs, tačiau jų kilmės interpretacija nėra aiški.

Nešviečiančios būsenos 3d molekulėje

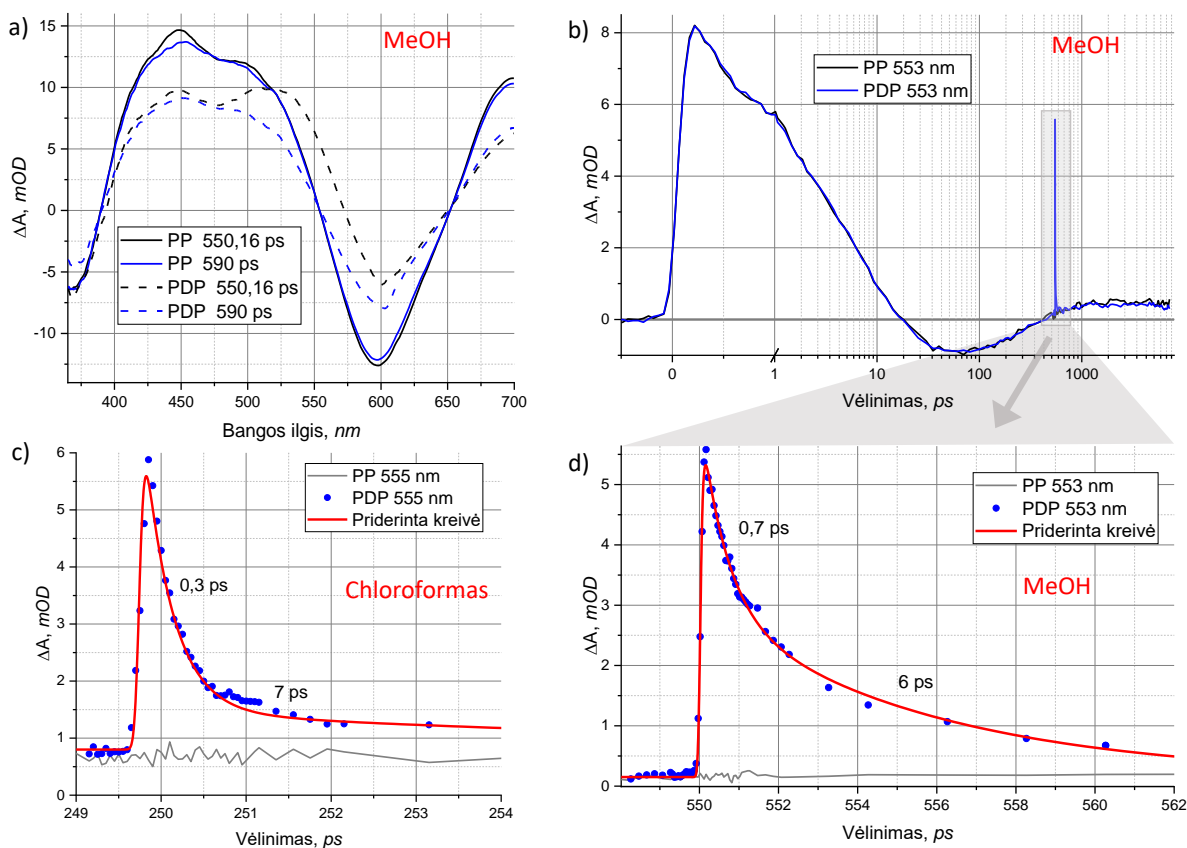
Šiame poskyryje pristatoma dalis 3d molekulės PDP duomenų. Jie demonstruoja procesus pagrindinės būsenos daugdaroje. Pagrindinis procesas, kurio buvimą galima nuspėti, tai protono sugrįžimas prie nesužadintos molekulės hidroksilo deguonies (angl. back proton transfer – BPT). Tai natūrali prielaida, atsižvelgiant į tai, kad T^* spindulinės relaksacijos metu molekulės branduolių konfigūracija, pagal Franc-Condon principą, lieka nepakitusi. BPT ir potencialiai kiti procesai, vykstantys pagrindinėje elektroninėje būsenoje, paprastai nelydimi spindulinių šuolių (ar bent jau optinio diapazono), todėl juose dalyvaujančios būsenos vadinamos tamsiomis/nešviečiančiomis. Šiuo atveju tik skirtuminė sugertis (lyginant su fluorescencija) gali nusakyti tokių būsenų dinamiką.

Gali kilti klausimas, kodėl 10 pav. modelyje nebuvo įtraukta relaksavusio tautomero būseną (T). Tai nulemia sąlyginai greitos pagrindinės būsenos procesų laiko konstantos (lyginant su $T^* \rightarrow T$ spinduline relaksacija), dėl kurių įprasto ΔA matavimo metu nesusidaro žymi šių būsenų užpilda. Žadinimo-trikdymo-zondavimo (PDP) technika leidžia priverstinai sukurti nemažą šių būsenų užpildą. Čia trikdančio impulso bangos ilgis parenkamas taip, kad atitiktų norimo kinetinio kanalo rezonansą. 3d molekulės atveju parinkta ~610 nm ir trikdantis 1 uJ energijos impulsas pasiekia bandinį grubiai T^* būsenos maksimalios užpildos laiku (550 ps). PDP⁸ spektrai molekulę ištirpinus metanolyje pateikti 18 pav. a dalyje. Lyginant juodą ištisinę (PP) ir punktyrinę (PDP) kreives, matyti kaip iškart po trikdymo sumažėja IA signalai ties 450 nm ir >650 nm, bei SE signalas ties 600 nm. Prisimenant 11a pav. KoSS, tai atitinka T^* užpildos sumažėjimą. Papildomas akivaizdus bruožas yra IA padidėjimas 550 nm aplinkoje. Jis interpretuojamas kaip T būsenos žymus užpildos padidėjimas. Lyginant mėlynas kreives, akivaizdu, kad didžioji dalis šio naujai sukurto signalo išnyksta greičiau nei per 50 ps – spektras supanašėja su T^* būdingu spektru ir toliau tik gęsta. Kinetiniai parametrai vaizdžiau stebimi 18b ir 18d grafikuose pavaizduotoje kinetinėje kreivėje ties 553 nm. Susitelkus tik į trikdymo aplinkoje stebimą pokytį (18d pav.) galima šios naujos būsenos (T) IA gesimą priderinti paprastu eksponentiniu modeliu. Pagrindinis jo aspektas – dvieksponentė (mažiausiai) kinetika. Jos konstantos yra 0,7 ps ir 6 ps. Tai nestebina, nes 3-HF vykstanti BPT irgi trunka vos kelias pikosekundes ([27]⁹, [17]¹⁰). Atsižvelgiant į tai, kad 3-HF T^* ir T būsenų dipoliniai momentai

⁸ Šiame darbe vaizduojami duomenys pažymėti PDP iš tiesų yra koreguota PDP versija – atimtas trikdančio ir zonduojančio impulsų sąveikos signalas.

⁹ Verta paminėti, kad A. N. Bader et al. straipsnyje 3-HF molekulės yra Shpol'skii matricioje. Šiuo atveju ES IPT vyksta femtosekundinėje laiko skalėje.

¹⁰ Z. Kuang et al. darbo duomenys, tikėtina, tinkami, tačiau verta atkreipti dėmesį, kad pateikiama globalios analizės interpretacija miglota – N^* būsenos KoSS stebima stipri emisija ties 600 nm, kurios autoriai neaptaria.



18 pav. a) 3d molekūlės metanolyje sutrikdytos sužadintos būsenos ΔA spektrai (PDP) kartu su nesutrikdytais spektrais (PP) ties nurodytomis vėlinimo vertėmis. Laikoma kad trikdėis įvyksta ties ~ 550 ps. b) ir d) parodyta šių duomenų kinetinė kreivė ties 553 nm. c) kinetinė ΔA kreivė ties 555 nm kai molekulė ištirpinta chloroforme. skiriasi ne tik dydžiu bet ir kryptimi [17], galima spėlioti, kad ir 3d molekūlės atveju yra panašiai. Tai reikštų, kad susidariusi nauja būseną (T) iš pradžių solvatuojama. Tai galėtų būti atsakinga už greitą dvieksponečio gesimo dalį (18d pav.). Tada lėtoji ~ 6 ps dalis galėtų būti traktuojama kaip BPT 3d molekūlėje (MeOH) sparta. Solvatacija nulemtų šios būsenos ΔA spektro dinaminį poslinkį, tačiau dėl vyraujančios skirtingų būsenų ΔA superpozicijos, tai nėra akivaizdu. Šia interpretaciją taip pat sudrumsčia ir 18c grafike vaizduojama PDP kinetika, molekulė ištirpinus chloroforme. Šiuo atveju trikdantis ~ 500 nJ impulsas pasiekia bandinį ~ 250 ps po sužadavimo. Čia matomas taip pat dviekspontinis gesimas, tačiau dabar greitoji konstanta dar spartesnė ir santykinai sudaro didesnę kinetikos dalį. Bendrai, metanolio atveju į 9 pav. schemą įtraukus vieną T būseną ($T^* \rightarrow \text{Pagr. B.}$ vykėtų per $T^* \rightarrow T \rightarrow \text{Pagr. B.}$) jos nepakanka aprašyti viso ΔA PDP dinamikos masyvo. Tai suponuoja, kad virsmai pagrindinėje el. būsenoje taip pat sudėtingi, todėl šio darbo apimtyje PDP duomenys tik pristatomi, bet nekalbama apie konkretų modelį, globalios analizės principu priderintą prie duomenų.

Taigi, šiame skyriuje iš pradžių buvo pristatytas naujai susintetintos 3d molekūlės, ištirpintos metanolyje, kinetinės modelis. Jo validumas pagrįstas laikinės skyros ΔA ir fluorescencijos matavimais. Tada pristatyti šios molekūlės dinamikos ypatumai chloroforme ir pagaliau

aptartos tamsios molekūlės būsenos pagrindiniame elektroniniame lygmenyje. Atsižvelgiant į šių junginių naujumą, nenuostabu, kad didelė dalis kinetinių duomenų ypatumų liko neaiškūs. Tačiau tai tik pabrėžia šių junginių perspektyvą sudėtingų fotofiziniu ir fotocheminių procesų nagrinėjime, papildant literatūroje etalonu tapusius 3-HF junginius.

Išvados

1. Kinetiniais sugerties ir fluorescencijos matavimais parodyta, jog 3d junginio fotoindukuotą dinamiką metanolyje lemia kartu vykstanti konformerizacija ir sužadintos būsenos vidumolekulinė protono pernaša. Duomenų aproksimacija kinetiniu modeliu leido kiekybiškai nustatyti vykstančių procesų spartas.
2. Napoliniame tirpiklyje tautomerizacija ženkliai pagreitėja ir konformerizacijos kanalas dalinai arba visiškai eliminuojamas.
3. Sutrikdytos kinetinės sugerties eksperimentais pademonstruota, kad nepusiausvyroji pagrindinė būsena išnyksta daugiaeksponentiškai su dviem charakteringomis šimtų femtosekundžių ir kelių pikosekundžių trukmėmis. Tikslesnė fizikinė šios nepusiausvyrosios būsenos interpretacija reikalauja tolimesnių tyrimų.

Naudota literatūra

- [1]. A. Urbonavičius, S. Krikštolaitytė, A. Bieliauskas, V. Martynaitis, J. Solovjova, A. Žukauskaitė, E. Arbačiauskienė, and A. Šačkus, Synthesis and characterization of new pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives as 3-hydroxyflavone analogues, *Molecules*, **28**(18), 6599 (2023).
- [2]. V. Savickienė, A. Bieliauskas, S. Belyakov, A. Šačkus, and E. Arbačiauskienė, Synthesis and characterization of novel biheterocyclic compounds from 3-alkoxy-1h-pyrazole-4-carbaldehydes via multicomponent reactions, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, (2024), DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.4804>.
- [3]. I. Habeeb Naser, H. Thoulfikar A. Alamir, A.H. Al-Shukarji, B.A. Ahmed, T.A. Qassem, M. Kamal, T.M. Almeleebia, E.R. Alwaily, E. Hasan Kadhum, A. Alawadi, and A. Alsalamy, Choline chloride/urea as a green and efficient deep eutectic solvent in three-component and four-component synthesis of novel pyrazole and pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives with antibacterial and antifungal activity, *Frontiers in Chemistry*, **12**(2024), DOI: 10.3389/fchem.2024.1342784.
- [4]. V. Milišiūnaitė, A. Kadlecová, A. Žukauskaitė, K. Doležal, M. Strnad, J. Voller, E. Arbačiauskienė, W. Holzer, and A. Šačkus, Synthesis and anthelmintic activity of benzopyrano[2,3-c]pyrazol-4(2h)-one derivatives, *Molecular Diversity*, **24**(4), 1025-1042 (2020), DOI: 10.1007/s11030-019-10010-3.
- [5]. M.A. Shamsuddin, A.H. Ali, N.H. Zakaria, M.F. Mohammat, A.S. Hamzah, Z. Shaameri, K.W. Lam, W.F. Mark-Lee, H.K. Agustar, M.R. Mohd Abd Razak, J. Latip, and N.I. Hassan, Synthesis, molecular docking, and antimalarial activity of hybrid 4-aminoquinoline-pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives, *Pharmaceuticals*, **14**(11), 1174 (2021).
- [6]. A.K. Allayeh, A.H. El-boghdady, M.A. Said, M.G.A. Saleh, M.T. Abdel-Aal, and M.G. Abouelenein, Discovery of pyrano[2,3-c]pyrazole derivatives as novel potential human coronavirus inhibitors: Design, synthesis, in silico, in vitro, and adme studies, *Pharmaceuticals*, **17**(2), 198 (2024).
- [7]. M.-M. Li, H. Huang, Y. Pu, W. Tian, Y. Deng, and J. Lu, A close look into the biological and synthetic aspects of fused pyrazole derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **243**, 114739 (2022), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114739>.
- [8]. S. Ameer-Beg, S.M. Ormson, R.G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, E.T.J. Nibbering, P. Foggi, and F.V.R. Neuwahl, Ultrafast measurements of excited state intramolecular proton transfer (esipt) in room temperature solutions of 3-hydroxyflavone and derivatives, *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**(15), 3709-3718 (2001), DOI: 10.1021/jp0031101.
- [9]. H.C. Joshi and L. Antonov, Excited-state intramolecular proton transfer: A short introductory review, *Molecules*, **26**(5), 1475 (2021).
- [10]. A.S. Klymchenko, T. Ozturk, V.G. Pivovarenko, and A.P. Demchenko, A 3-hydroxychromone with dramatically improved fluorescence properties, *Tetrahedron Letters*, **42**(45), 7967-7970 (2001), DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01723-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01723-3).
- [11]. A.S. Klymchenko, V.G. Pivovarenko, T. Ozturk, and A.P. Demchenko, Modulation of the solvent-dependent dual emission in 3-hydroxychromones by substituents, *New Journal of Chemistry*, **27**(9), 1336-1343 (2003), DOI: 10.1039/b302965d.

- [12]. A.S. Klymchenko and A.P. Demchenko, Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**(3), 461-468 (2003), DOI: 10.1039/b210352d.
- [13]. A.S. Klymchenko, C. Kenfack, G. Duportail, and Y. Mély, Effects of polar protic solvents on dual emissions of 3-hydroxychromones, *Journal of Chemical Sciences*, **119**(2), 83-89 (2007), DOI: 10.1007/s12039-007-0014-8.
- [14]. M. Voicescu, S. Ionescu, and F. Gatea, Effect of pH on the fluorescence characteristics of some flavones probes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **123**, 303-308 (2014), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.040>.
- [15]. M.-y. Lin, Y. Li, C.-b. Fu, and X.-f. Yu, Modulating the esipt dynamics of 3hf derivatives via substitution and solvent effect: A theoretical study, *Journal of Molecular Liquids*, **366**, 120295 (2022), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120295>.
- [16]. M.J. Colín, M.Á. Aguilar, and M.E. Martín, A theoretical study of solvent effects on the structure and uv-vis spectroscopy of 3-hydroxyflavone (3-hf) and some simplified molecular models, *ACS Omega*, **8**(22), 19939-19949 (2023), DOI: 10.1021/acsomega.3c01906.
- [17]. Z. Kuang, Q. Guo, X. Wang, H. Song, M. Maroncelli, and A. Xia, Ultrafast ground-state intramolecular proton transfer in diethylaminohydroxyflavone resolved with pump-dump-probe spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **9**(15), 4174-4181 (2018), DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01826.
- [18]. G. Jiang, Y. Jin, M. Li, H. Wang, M. Xiong, W. Zeng, H. Yuan, C. Liu, Z. Ren, and C. Liu, Faster and more specific: Excited-state intramolecular proton transfer-based dyes for high-fidelity dynamic imaging of lipid droplets within cells and tissues, *Analytical Chemistry*, **92**(15), 10342-10349 (2020), DOI: 10.1021/acs.analchem.0c00390.
- [19]. X. Zhao, X. Li, S. Liang, X. Dong, and Z. Zhang, 3-hydroxyflavone derivatives: Promising scaffolds for fluorescent imaging in cells, *RSC Advances*, **11**(46), 28851-28862 (2021), DOI: 10.1039/d1ra04767a.
- [20]. W. Becker, *The bh tcspc handbook*. 10th edition, (2023), DOI: available on www.becker-hickl.com.
- [21]. LightConversion, Harpia user manual, (2021).
- [22]. I.H.M. van Stokkum, D.S. Larsen, and R. van Grondelle, Global and target analysis of time-resolved spectra, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, **1657**(2), 82-104 (2004), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2004.04.011>.
- [23]. S.M. Ormson, R.G. Brown, F. Vollmer, and W. Rettig, Switching between charge- and proton-transfer emission in the excited state of a substituted 3-hydroxyflavone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **81**(2), 65-72 (1994), DOI: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03778-7](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03778-7).
- [24]. Y. Wang, Y. Shi, L. Cong, and H. Li, Tddft study of twisted intramolecular charge transfer and intermolecular double proton transfer in the excited state of 4'-dimethylaminoflavinol in ethanol solvent, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **137**, 913-918 (2015), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.024>.
- [25]. V.V. Shynkar, Y. Mély, G. Duportail, E. Piémont, A.S. Klymchenko, and A.P. Demchenko, Picosecond time-resolved fluorescence studies are consistent with reversible excited-state intramolecular proton transfer in 4'-(dialkylamino)-3-hydroxyflavones, *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(45), 9522-9529 (2003), DOI: 10.1021/jp035855n.

- [26]. Y. Qi, M. Lu, Y. Wang, Z. Tang, Z. Gao, J. Tian, X. Fei, Y. Li, and J. Liu, A theoretical study of the esipt mechanism of 3-hydroxyflavone derivatives: Solvation effect and the importance of tict for its dual fluorescence properties, *Organic Chemistry Frontiers*, **6**(17), 3136-3143 (2019), DOI: 10.1039/c9qo00634f.
- [27]. A.N. Bader, V.G. Pivovarenko, A.P. Demchenko, F. Ariese, and C. Gooijer, Excited state and ground state proton transfer rates of 3-hydroxyflavone and its derivatives studied by shpol'skii spectroscopy: The influence of redistribution of electron density, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**(29), 10589-10595 (2004), DOI: 10.1021/jp048925e.

Summary

Karolis Gineitis. *Ultrafast proton transfer dynamics in pyrano[2,3-c]pyrazol derivatives*. Fused pyrazole derivatives represent an important class of organic compounds and find different applications as functional materials. A new sub-class of these compounds was recently synthesized by A. Urbonavičius et al. [1], proposing them as analogues to the already popular 3-HF class of molecules. The main feature of these molecules is a pronounced double wavelength fluorescence, which is attributed to excited state proton transfer. The purpose of this work is to gather never seen before kinetic data of the new pyrano[2,3-c] pyrazol derivatives and provide an initial interpretation of the underlying photophysical processes. We present transient absorption and time-resolved fluorescence data alongside a proposed kinetic model for one of the derivatives dissolved in methanol. Complementary measurements in chloroform are also presented, however no distinct model is discussed, since the dynamics appear to be complicated. Finally, „dark“ states of the ground electronic state are probed by pump-dump-probe spectroscopy, again, showing convoluted underlying processes. Overall, the new class of pyrano[2,3-c]pyrazol compounds appears to be rich in interesting photodynamics and could potentially become a model system for proton transfer related photophysics, much like the popular 3-hydroxyflavones.

Santrauka

Karolis Gineitis. *Ultraspartieji protono pernašos vyksmai pirano[2,3-c]pirazolo junginiuose*. Sujungtos pirazolo atmainos yra perspektyvi junginių klasė, ypatingai biologiniame, farmaciniame pritaikyme. Nauja šių junginių sub-klasė buvo neseniai susintetinta A. Urbonavičiaus et al. [1]. Autoriai šiuos junginius pateikia kaip analogus 3-hidroksiflavonams. Pagrindinis pastarųjų bruožas – dviguba fluorescencija, kurios pagrindine priežastimi laikoma sužadintos būsenos protono pernaša. Šio darbo tikslas yra užregistruoti pirano[2,3-c]pirazolo klasės junginių laikinės skyros fluorescenciją ir skirtuminę sugertį, bei pateikti fenomenologinę jų interpretaciją. Darbe pateikiami laikinės skyros skirtuminės sugerties bei emisijos matavimai kartu su siūlomu kinetiniu modeliu vienai iš molekulių, ištirpintai metanolyje. Papildomi matavimai chloroforme taip pat pateikiami, tačiau jų interpretacija ribota dėl sudėtingos/greitos dinamikos. Galiausiai, nešviečiančios pagrindinės elektroninės būsenos yra išryškinamos žadinimo-trikdymo-zondavimo eksperimentuose, vėlgi, demonstruojant sudėtingą jų dinamiką. Bendrai, ši nauja junginių klasė pasižymi turtinga fotodinamika ir galėtų tapti modeline sistema su protono pernaša susijusių procesų nagrinėjime, kaip yra 3-HF atveju.