

На правах рукописи

Шандаров Юрий Аркадьевич

**ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ В
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАШИНАХ НА ОСНОВЕ
КУКУРБИТУРИЛА**

02.00.04 – Физическая Химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном Научно Исследовательском Центре

«Кристаллография и Фотоника» Российской Академии Наук

Научный руководитель: Петров Николай Христофорович к.ф.-м.н., доцент

Оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится [дата и время] на заседании диссертационного совета [номер совета и место] по адресу: [адрес с индексом].

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке [название, адрес].

Автореферат разослан [дата].

Ученый секретарь

диссертационного совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Супрамолекулярные системы представляют огромный интерес и могут быть использованы в различных областях науки, таких как медицина, биология, материаловедение. На основе супрамолекулярных систем создаются высокочувствительные сенсоры, красители с уникальными оптическими свойствами, новые поколения материалов.

Одной из наиболее актуальных областей применения супрамолекулярной химии является создание и исследование нового класса химических объектов – искусственных молекулярных машин. Природные супрамолекулярные системы, способные выполнять сложные операции, лежат в основе множества биологических процессов, таких как транспорт белков, функционирование клеточной мембраны или репликация ДНК. Искусственные молекулярные машины могут повторять функции биологических систем, или демонстрировать принципиально новые свойства.

В зависимости от конструкции и функционала, молекулярные машины способны выполнять операции, как на молекулярном, так и на макроскопическом уровне. На микроуровне они могут осуществлять транспортировку молекул (молекулярные моторы и активные мембраны) или наноструктурных объектов, управлять протеканием химических процессов и реакций. При соединении с биологическими молекулярными системами они способны изменять или дополнять их свойства, что открывает возможности для контроля биологических процессов в живом организме. Молекулярные машины могут быть объединены в ассемблеры, что позволит создавать инновационные системы, например, новое поколение твердотельных датчиков. Соединение с другими материалами дает возможность управлять свойствами последних и создавать активные материалы, позволяющие хранить и передавать информацию внутри среды. Создание молекулярных машин, действующих аналогично мускульным волокнам, открывает перспективы для разработки микро- и нано-манипуляторов, а также материалов для протезирования. Ассемблеры молекулярных переключателей могут быть использованы для создания молекулярных устройств электроники и фотоники.

Для управления молекулярными машинами используется широкий спектр химических и физических факторов: температура, кислотность, электрические поля и другие. Отдельный интерес представляют системы, управляемые светом. Функционирование подобных систем, как правило, описывается двумя фазами. В рамках первой фазы система быстро (от сотен фемто- до единиц пикосекунд) перестраивается вследствие поглощения кванта света. Вторая фаза соответствует относительно медленной (от десятков пико- до десятков наносекунд) релаксации системы в основное состояние. Наблюдение за динамикой системы в таких временных диапазонах требует методов фемтосекундной спектроскопии, основанных на использовании фемтосекундных лазерных импульсов для возбуждения системы и считывания информации о ее отклике.

Водорастворимые супрамолекулярные системы удобны при решении биологических задач и при использовании в условиях окружающей среды. Примером водорастворимой молекулы, способной стать основой такой системы, является кукурбитурил. Это семейство молекул способно образовывать комплексы включения с небольшими органическими молекулами, в том числе органическими красителями, что открывает перспективы для создания водорастворимых фотоконтролируемых систем.

Цели и задачи

Целью данной работы является изучение динамики люминесценции стириловых красителей в комплексах включения на основе кукурбитурила. Исследуется отклик системы на фотовозбуждение во временном диапазоне от сотен фемтосекунд до единиц наносекунд. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Создана установка измерения времен жизни флуоресценции методом фемтосекундной ап-конверсии;
2. Измерены сверхбыстрые времена затухания флуоресценции водного раствора красителя диперхлората 1-(3-аммониопропил)-4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)винил] пиридиния (Далее – **1**, см. Рисунок 1а) и его комплекса с кукурбит[7]урилом (см. Рисунок 1в) в различных временных диапазонах;

- Измерены сверхбыстрые времена затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции водного раствора красителя иодид 4-[4-(диметиламино)стирил-1-метилпиридиния] (DSM) (Далее – **2**, см. Рисунок 1б) и его комплекса с кукурбит[6]урилом в различных временных диапазонах;
- Измерены времена сольватации водного раствора красителя **2** и его комплекса с кукурбит[6]урилом с фемтосекундным временным разрешением.

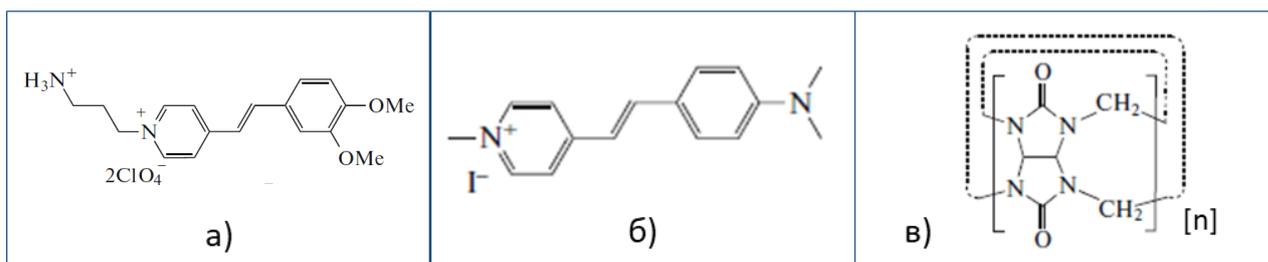


Рисунок 1 – Химические структуры красителей **1** (а), **2** (б) и кукурбит[*n*]урила (в).

Научная новизна

Создана установка для измерения времен жизни люминесценции методом фемтосекундной ап-конверсии на основе лазера на кристалле хром-форстерита.

Исследована кинетика флуоресценции и анизотропии флуоресценции водных растворов комплексов рассматриваемых стироловых красителей с кукурбитурилами во временном диапазоне от 100 фс до 2 нс.

Показано увеличение времен жизни флуоресценции рассматриваемых стироловых красителей при образовании комплексов с кукурбитурилами в водных растворах. Показано, что увеличение времени жизни связано с уменьшением вероятности перехода в ТИСТ-состояние (Twisted Intramolecular Charge Transfer) в комплексе по сравнению со свободным красителем.

Измерена динамика перестройки сольватной оболочки комплекса красителя **2** с кукурбит[6]урилом в воде во временном диапазоне от 100 фс до 5 пс.

Практическая значимость

В данной работе мы рассматриваем систему ап-конверсии, построенную на основе лазера на кристалле хром-форстерита. Центральная длина волны генерации составляет 1,25 мкм, при этом широкая полоса усиления позволяет генерировать сверхкороткие лазерные импульсы длительностью менее 30 фс. Использование излучения на такой длине волны имеет ряд преимуществ. Оно попадает в диапазон прозрачности биологических тканей и выгодно с точки зрения уменьшения

дисперсии при распространении в средах. Диапазон перестройки лазера на кристалле хром-форстерита составляет 1220-1280 нм, что позволяет за счет оптических гармоник использовать в системе ап-конверсии длины волн 610-640 нм, 405-427 нм и 305-320 нм. При этом, если длины волн третьей и четвертой гармоник частично перекрываются с гармониками титаната сапфира, то генерация фемтосекундных импульсов на длинах волн основной и второй гармоник может быть получена только на кристалле хром-форстерита, что позволяет расширить область применения методики.

Сравнение времен жизни флуоресценции водных растворов стироловых красителей и их комплексов позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом релаксации стиролового красителя является переход в ТІСТ состояние. Образование комплекса с кукурбитурилом препятствует этому переходу, что приводит к росту квантового выхода флуоресценции красителя. Таким образом, комплексообразование может быть использовано при создании оптических сенсоров и флуоресцентных меток.

Анализ динамики комплексов стироловых красителей с кукурбитурилами показывает, что такие системы могут функционировать как молекулярные переключатели или как части более сложных молекулярных машин. Исследование динамики сольватации комплекса позволяет экспериментально оценить время втягивания молекулы красителя в полость кукурбитурила при фотовозбуждении. При этом анализ поведения системы на временных масштабах десятков-сотен пикосекунд позволяет определить времена термодинамической релаксации. Анализ показывает, что две представленные в работе молекулярные системы являются молекулярными переключателями с характерным временем «включения» ~ 1 пс и временем релаксации в исходное состояние («выключения») более 100 пс.

Методология и методы исследования

Методология и методы исследования описаны в главе 2 диссертации. Динамика флуоресценции красителей измерялась методом фемтосекундной ап-конверсии флуоресценции. Стационарные спектры измерялись при помощи спектрофотометра Jobin Yvon Fluorolog-3. Для анализа результатов и аппроксимации экспериментальных данных использовались программы OriginPro и Fluofit Picoquant.

Основные положения, выносимые на защиту

- Создан флуорометр на базе метода фемтосекундной ап-конверсии флуоресценции, в котором для возбуждения образцов используются оптические гармоники лазера на кристалле хром-форстерита. Ширина аппаратной функции системы при использовании 3-й гармоники составляет 190 фс. Использование лазера на кристалле хром-форстерита позволяет расширить область применения методики ап-конверсии при исследовании динамики люминесценции с фемтосекундным разрешением.

- Флуоресценция стирилового красителя в воде описывается трехэкспоненциальной кривой затухания. Времена затухания связаны с колебательной релаксацией по колебательным подуровням возбужденного S_1 уровня (~ 100 фс), сольватацией (~ 1 пс), и переходом в ТИСТ состояние (~ 10 пс). При образовании комплекса с кукурбитурилом последнее время существенно увеличивается (до $\sim 0,1-1$ нс), тогда как первые два остаются практически неизменными. Такое поведение описывается моделью втягивания молекулы красителя в полость кукурбитурила вследствие фотовозбуждения, что позволяет рассматривать такую систему как молекулярный переключатель.

- Исследование времяразрешенного стоксового сдвига флуоресценции позволяет определить время втягивания красителя в полость кукурбитурила, соответствующее времени «включения» молекулярного переключателя. Данное время составляет ~ 1 пс. Исследования времяразрешенной анизотропии показывают трансляционный характер сдвига молекулы красителя при втягивании в полость кукурбитурила.

Личный вклад автора

- Создание и юстировка лазерной системы на кристалле хром-форстерита.

- Личное участие в создании и юстировке схемы ап-конверсии совместно с Крюковым И.В.

- Автором выполнен существенный объем экспериментальных исследований по измерению времяразрешенной флуоресценции и анизотропии флуоресценции.

- Личное участие в обработке экспериментальных данных совместно с Ивановым Д.А. и Свиридой А.Д.

- Непосредственное участие в обсуждении результатов совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на 58-й научной конференции МФТИ (Москва, Россия 2015); 59-й научной конференции МФТИ (Москва, Россия 2016); 16th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-16), 3rd Youth School on Supramolecular and Coordination Chemistry (Казань, Россия 2017); First Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Казань, Россия 2018); 61-й научной конференции МФТИ (Москва, Россия 2018).

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 5 тезисах докладов на международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка используемых сокращений и символов и списка цитируемой литературы, включающего 214 наименований. Работа изложена на 123 страницах печатного текста, содержит 49 рисунков и 6 таблиц. Автор выражает благодарность научному руководителю Петрову Н.Х., коллегам Иванову А.А., Иванову Д.А., Крюкову И.В. и Свириде А.Д. за неоценимую помощь в работе над данной диссертацией, а также всему коллективу Центра Фотохимии РАН за плодотворное научное сотрудничество.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы.

Глава 1. Литературный обзор

Глава 1 состоит из нескольких частей и содержит литературные данные о молекулярных машинах, устройствах, близких к ним по свойствам (машиноподобных системах), перспективах развития области и основных методах исследования. Приводятся литературные данные о структуре и свойствах кукурбитурилов, стириловых красителей и их комплексов. Рассматриваются

возможности использования таких комплексов в качестве основы для конструирования фотоконтролируемых молекулярных машин. В пункте 1.3 рассматривается актуальность применения метода ап-конверсии при исследовании динамики подобных химических систем. Анализируется использование данного метода для исследования схожих химических соединений и решения схожих практических задач.

Глава 2. Описание эксперимента

Во второй главе приводится подробное описание созданного флуорометра на базе лазера на кристалле хром-форстерита. Описанная экспериментальная схема предназначена для времяразрешенного исследования люминесценции методом фемтосекундной ап-конверсии. Приводятся численные оценки эффективностей преобразования излучения при генерации оптических гармоник и сигнала ап-конверсии. В пункте 2.3 описываются методы анализа экспериментальных результатов и анализируются источники шумов схемы. Обосновывается выбор режима измерения с точки зрения увеличения соотношения сигнал-шум в каждом конкретном эксперименте.

Установка ап-конверсии предназначена для измерения времен затухания флуоресценции, возбуждаемой гармониками лазера на кристалле хром-форстерита. Измерение происходит методом сложения в нелинейном кристалле сигнала флуоресценции и задержанного по времени короткого опорного импульса. Это позволяет выделить из сигнала люминесценции фиксированную временную компоненту. Спектральная характеристика осуществляется при помощи монохроматора и вращения нелинейного кристалла, приводящего к перестройке фазового синхронизма. На выходе из монохроматора сигнал регистрируется счетчиком фотонов.

Вся установка ап-конверсии логически разделяется на 4 части (см. Рисунок 2). Это лазерная система (1), являющаяся источником излучения для всей установки; схема генерации оптических гармоник (2), служащих для возбуждения люминесценции в образце; непосредственно схема ап-конверсии (3), в которой излучение люминесценции смешивается в нелинейном кристалле с задержанным по времени опорным импульсом, и схема регистрации полученного сигнала (4).

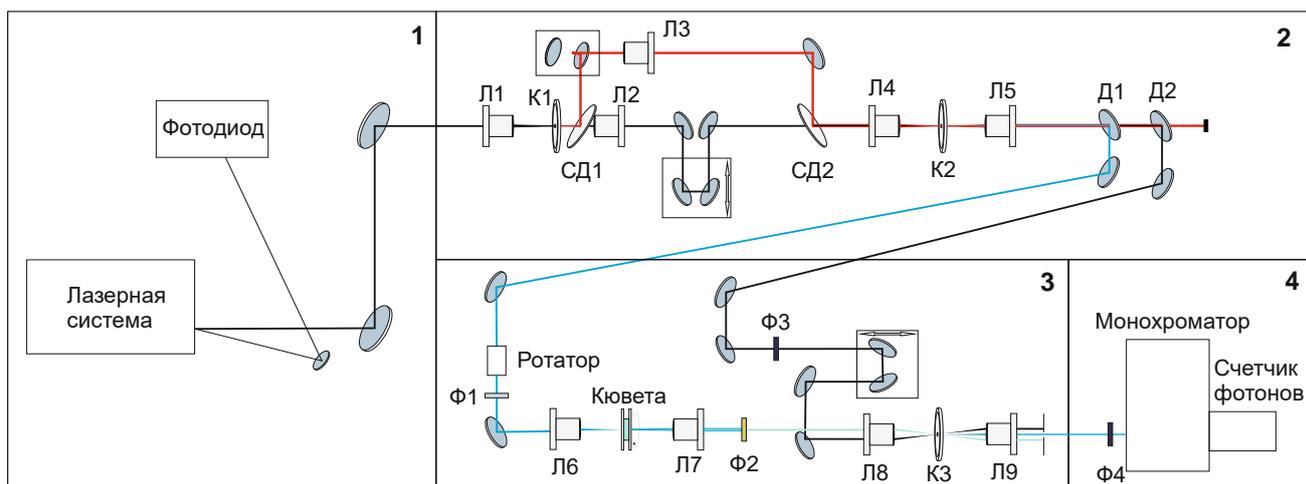


Рисунок 2 – Схема установки ап-конверсии

В качестве источника излучения использовалась фемтосекундная лазерная система на кристалле хром-форстерита, изготовленная в нашей лаборатории. Центральная длина волны генерации составляет 1250 нм, ширина спектра по полувысоте 22 нм, длительность импульса – 95 фс. Импульсы следуют с частотой 95 МГц, средняя мощность 700 мВт, что соответствует энергии в импульсе $\sim 7,4$ нДж.

Для возбуждения образца использовалась 3-я оптическая гармоника на длине волны 417 нм. Максимальная мощность 3-й гармоники составляла 35 мВт, что соответствует энергии в импульсе $\sim 0,3$ нДж. Ширина аппаратной функции системы по полувысоте составила 195 фс.

Глава 3. Молекулярная машина на основе кукурбит[7]урилла

В главе 3 приводятся результаты экспериментов со стироловым красителем **1** и его комплекса с кукурбит[7]уриллом. Химическая структура красителя **1** приведена на Рисунке 1а.

В пункте 3.1 исследуется динамика затухания люминесценции водного раствора стиролового красителя **1** в различных спектральных и временных диапазонах. Характерные кривые затухания приведены на Рисунке 3. Для анализа времен жизни красителя использовалась аппроксимация мультиэкспоненциальным затуханием. Полученные времена затухания и амплитуды соответствующих экспонент приведены в Таблице 1.

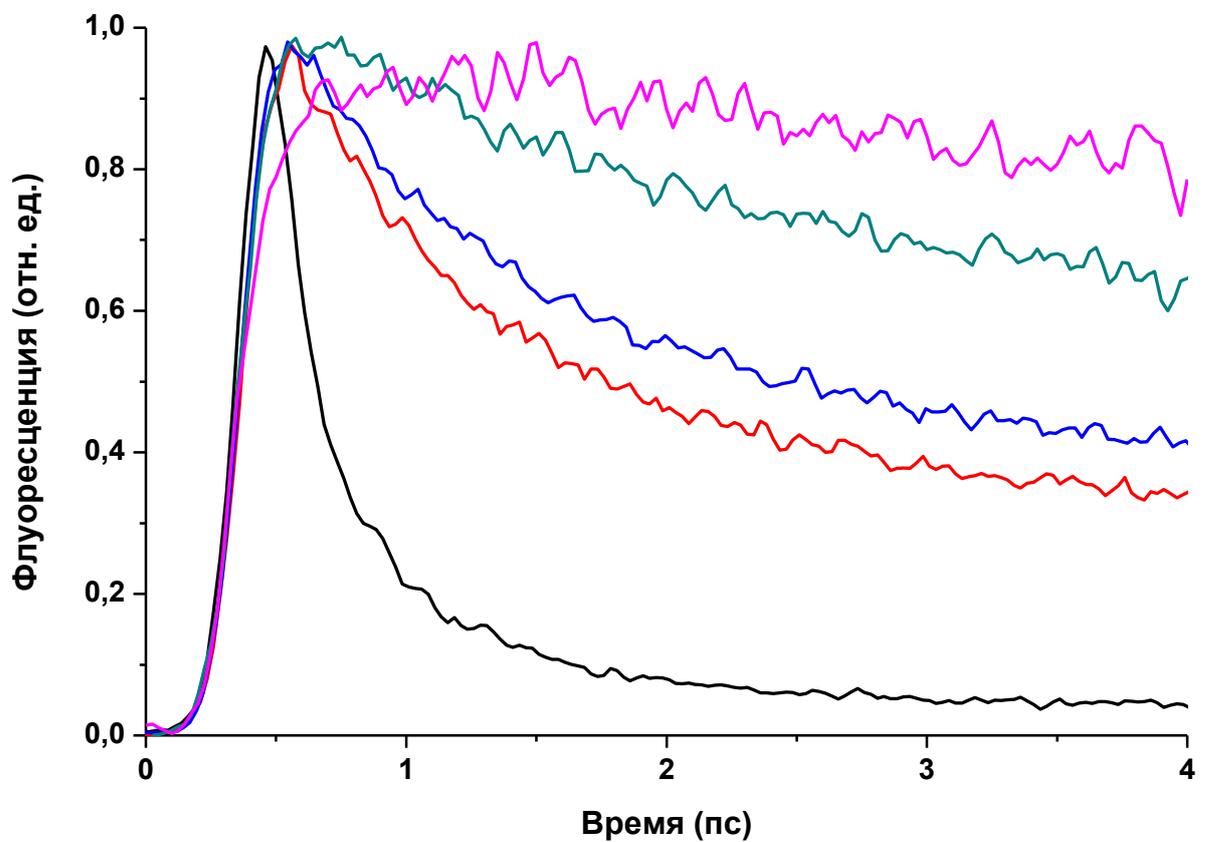
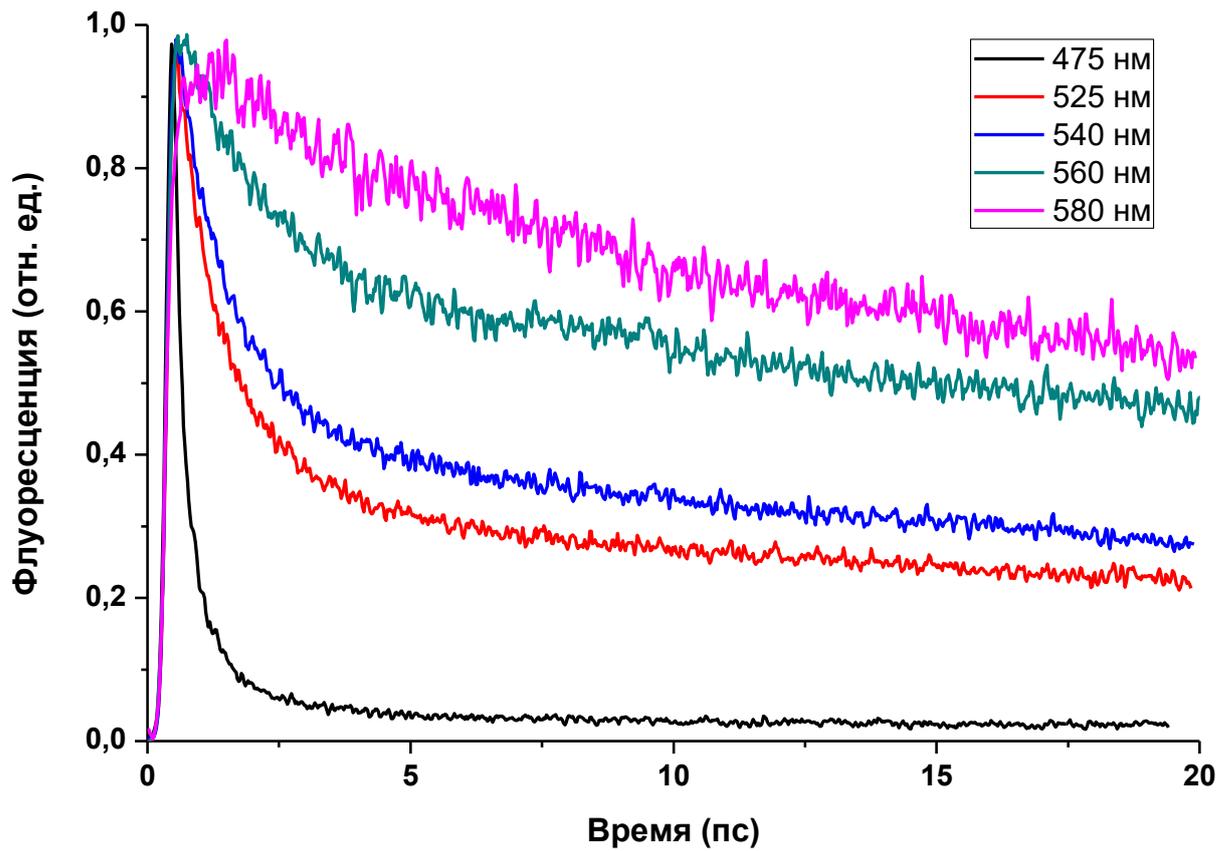


Рисунок 3 – Кривые затухания флуоресценции водного раствора стирилового красителя I

Таблица 1. Времена жизни флуоресценции водного раствора стирилового красителя 1

λ , нм	A ₁ , %	τ_1 , пс	A ₂ , %	τ_2 , пс	A ₃ , %	τ_3 , пс	χ^2
475	84	0,11	14	0,75	2	22	0,69
520	-	-	69	1,02	31	45	0,46
540	-	-	62	1,09	38	46	0,41
560	-	-	39	1,49	61	56	0,66
580	-17	0,19	20	4,60	63	57	1,16

В пункте 3.2 исследуется динамика затухания люминесценции водного раствора комплекса стирилового красителя **1** с кукурбит[7]урилом в различных спектральных и временных диапазонах. Характерные кривые затухания приведены на Рисунке 4. Для анализа времен жизни красителя использовалась аппроксимация мультиэкспоненциальным затуханием. Полученные времена затухания и амплитуды соответствующих экспонент приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Времена жизни флуоресценции водного раствора комплекса включения стирилового красителя 1 в кукурбит[7]уриле

λ , нм	A ₁ , %	τ_1 , пс	A ₂ , %	τ_2 , пс	A ₃ , %	τ_3 , пс	χ^2
520	42	0,25	31	1,77	27	106	0,63
540	-	-	39	1,64	61	120	1,19
560	-	-	11	2,95	89	148	1,56
580	-15	0,57	13	4,39	72	432	1,68

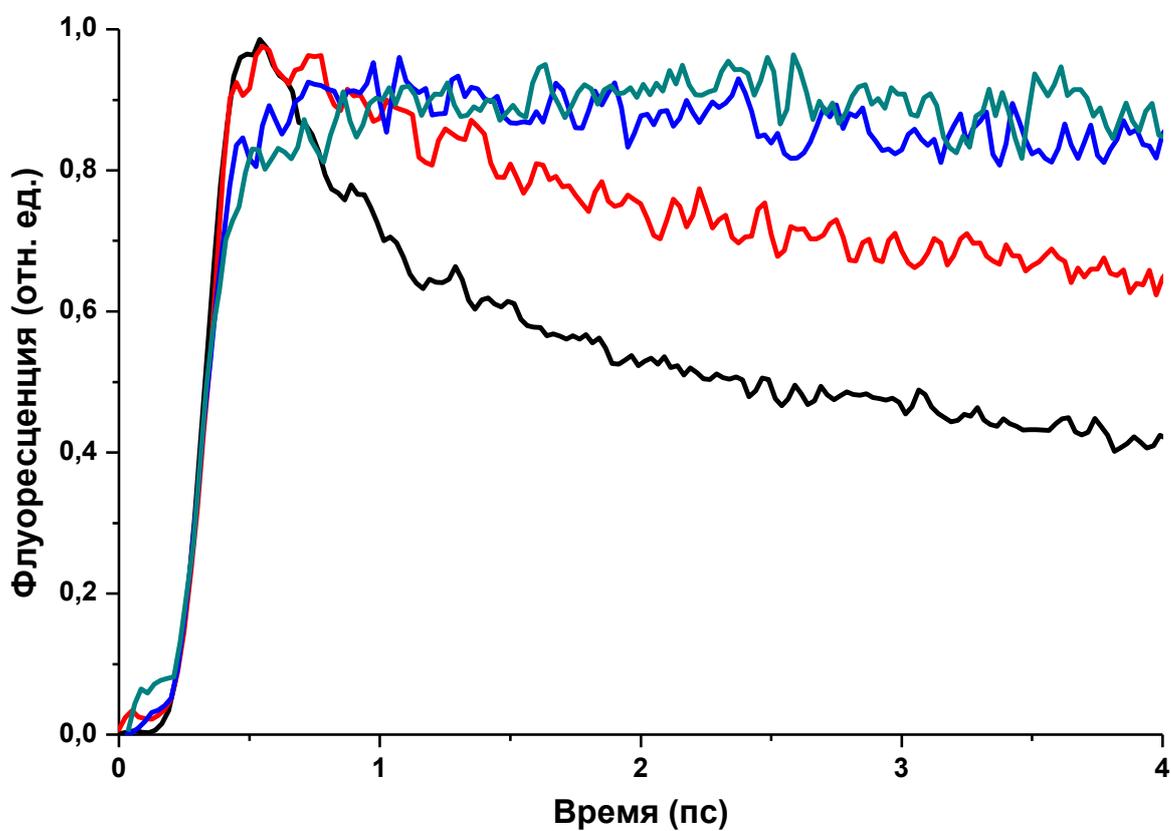
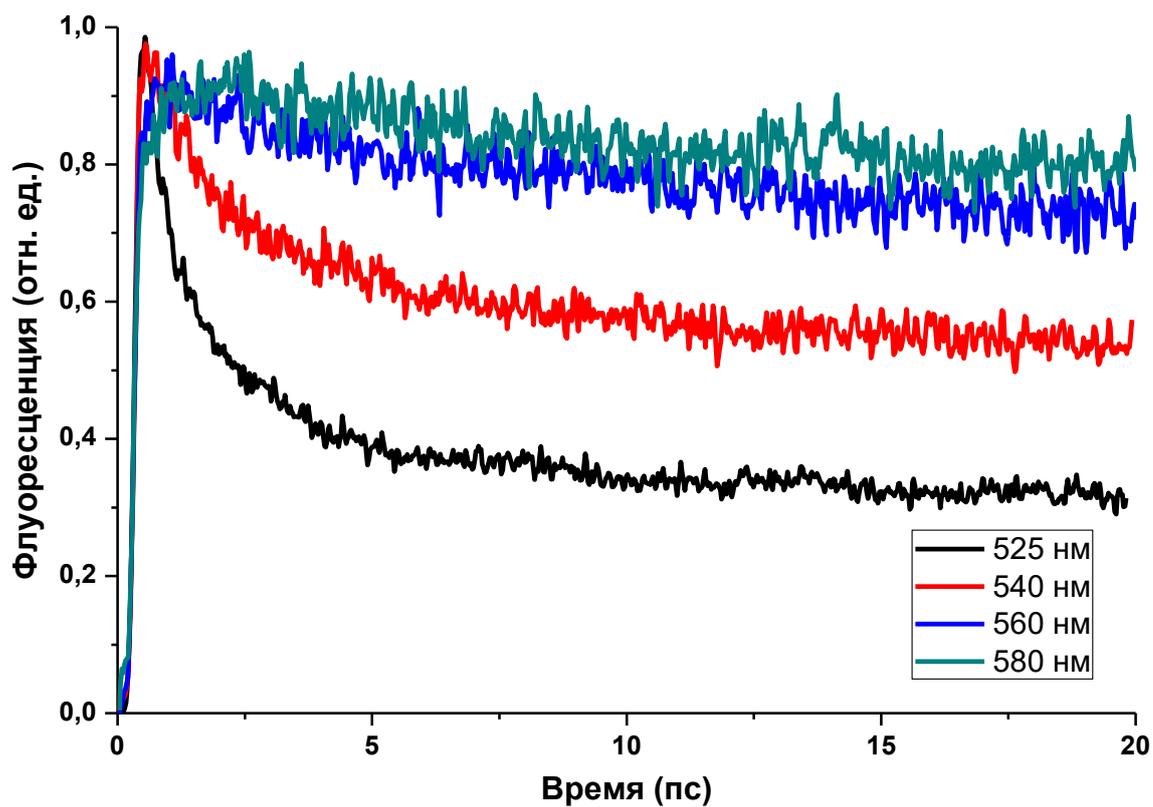


Рисунок 4 – Кривые затухания флуоресценции водного раствора комплекса включения стирилового красителя 1 в кукурбит[7]уриле

При поглощении света на длине волны возбуждения происходит заселение возбужденных колебательных подуровней уровня S_1 согласно правилу Франка-Кондона. Это сильно неравновесное состояние, из которого система безызлучательно релаксирует на основное состояние уровня S_1 за короткие времена ~ 100 фс. Возбуждение молекулы красителя сопровождается внутримолекулярным переносом заряда, что, в свою очередь, приводит к существенному изменению дипольного момента молекулы, сопровождаемому переориентацией окружающих молекул растворителя (сольватной оболочки). Влияние поляризации сольватной оболочки выражается в существенном уменьшении потенциальной энергии системы на временных масштабах поворота молекулы растворителя, соответствующих, как правило, единицам пикосекунд. Оба вышеописанных эффекта приводят к батохромному сдвигу максимума длины волны излучения, что может быть исследовано при анализе мгновенных спектров флуоресценции.

Существенный вклад в безызлучательную релаксацию красителя также вносят внутримолекулярные вращения вокруг двойной связи (изомеризация) или одиночных связей C-C=C-C фрагмента. Последнее приводит к возникновению ПИСТ состояния, которое соответствует минимуму энергии S_1 уровня. Такое состояние называют коническим сечением (CI, Conical Intersection). В этой области происходит быстрая внутренняя конверсия на уровень S_0 за времена порядка 100 фс. Время жизни системы на уровне S_1 при этом определяется высотой барьера между основным и ПИСТ состояниями. Факторы, воздействующие на вращение молекулы, такие как вязкость растворителя или комплексообразование, влияют на высоту этого барьера и, следовательно, на время жизни S_1 уровня. Увеличение барьера, препятствующего переходу в ПИСТ состояние, приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции. С точки зрения молекулярной машины, это время отвечает за «переключение» из возбужденного («включенного») состояния в основное («выключенное»).

Глава 4. Молекулярная машина на основе кукурбит[6]урила

В главе 4 приводятся результаты экспериментов с комплексом стирилового красителя **2** с кукурбит[6]урилом. Химическая структура красителя **2** приведена на Рисунке 1б.

В пункте 4.1 исследуется динамика затухания люминесценции водного раствора стирилового красителя **2** в различных спектральных и временных диапазонах. Характерные кривые затухания приведены на Рисунке 5. Анализ кривых затухания производился аналогично описанному в Главе 3. Полученные времена затухания и амплитуды соответствующих экспонент приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Времена жизни флуоресценции водного раствора стирилового красителя 2

λ , нм	A_1 , %	τ_1 , пс	A_2 , %	τ_2 , пс	A_3 , %	τ_3 , пс	χ^2
560	14	0,97	12	0,27	74	12,0	0,5
580	10	0,85	1,5	0,23	88,5	12,0	1,02
600	17,7	-0,19	35,7	0,77	46,6	11,3	1,1
620	26,3	-0,23	10,3	1,07	63,4	11,3	0,9

В пункте 4.2 исследуется динамика затухания люминесценции водного раствора комплекса стирилового красителя **2** с кукурбит[6]урилом в различных спектральных и временных диапазонах. Характерные кривые затухания приведены на Рисунке 6. Полученные времена приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Времена жизни флуоресценции водного раствора комплекса стирилового красителя 2 с кукурбит[6]урилом

λ , нм	A_1 , %	τ_1 , пс	A_2 , %	τ_2 , пс	A_3 , %	τ_3 , пс	χ^2
580	40	0,29	33	1,1	27	890	1,5
600	36	0,74	59	28	5	890	1,4
620	28	-0,14	7	3,25	65	890	1,2
640	23	-0,49			77	890	1,5

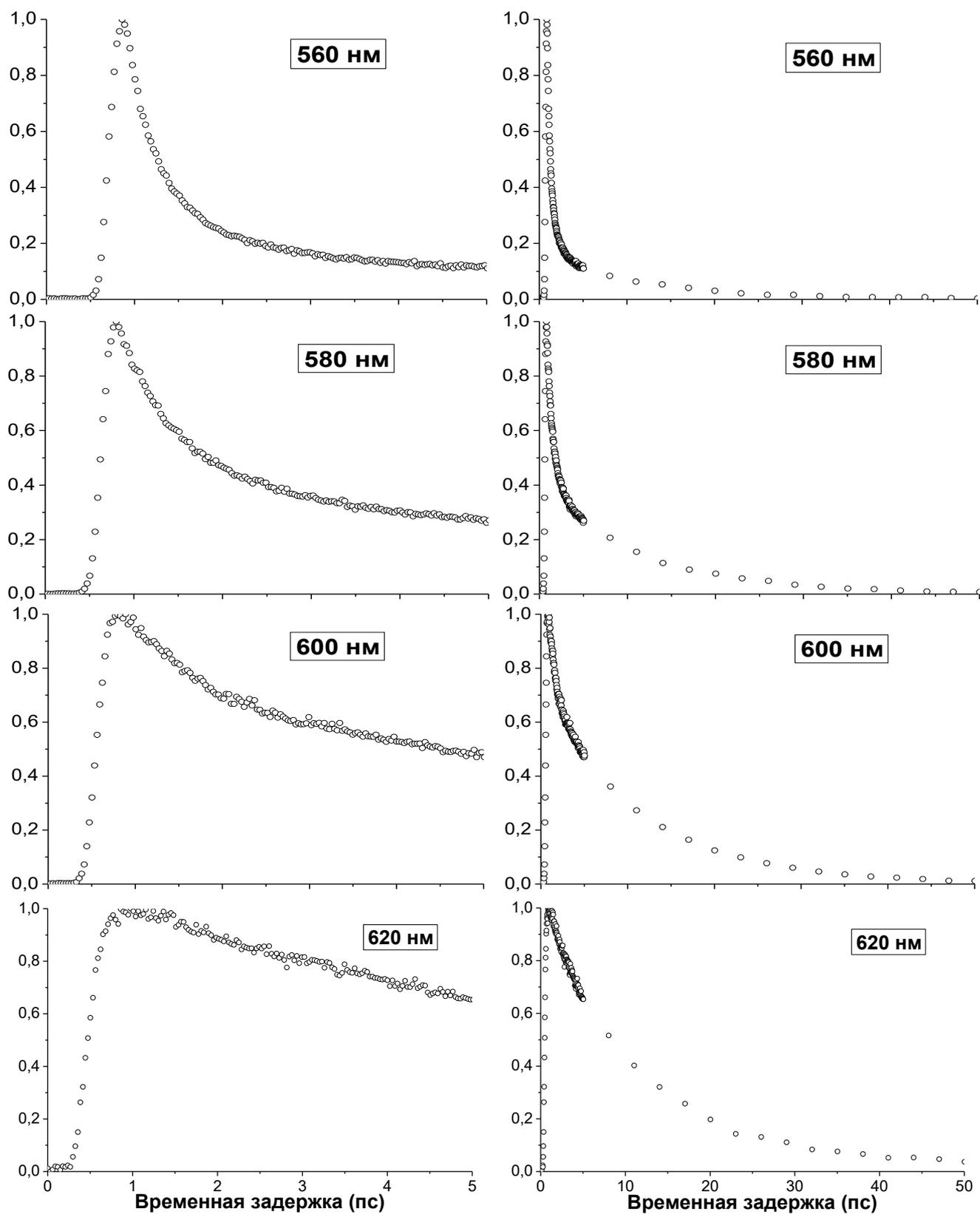


Рисунок 5 – Кривые затухания флуоресценции водного раствора стирилового красителя 2

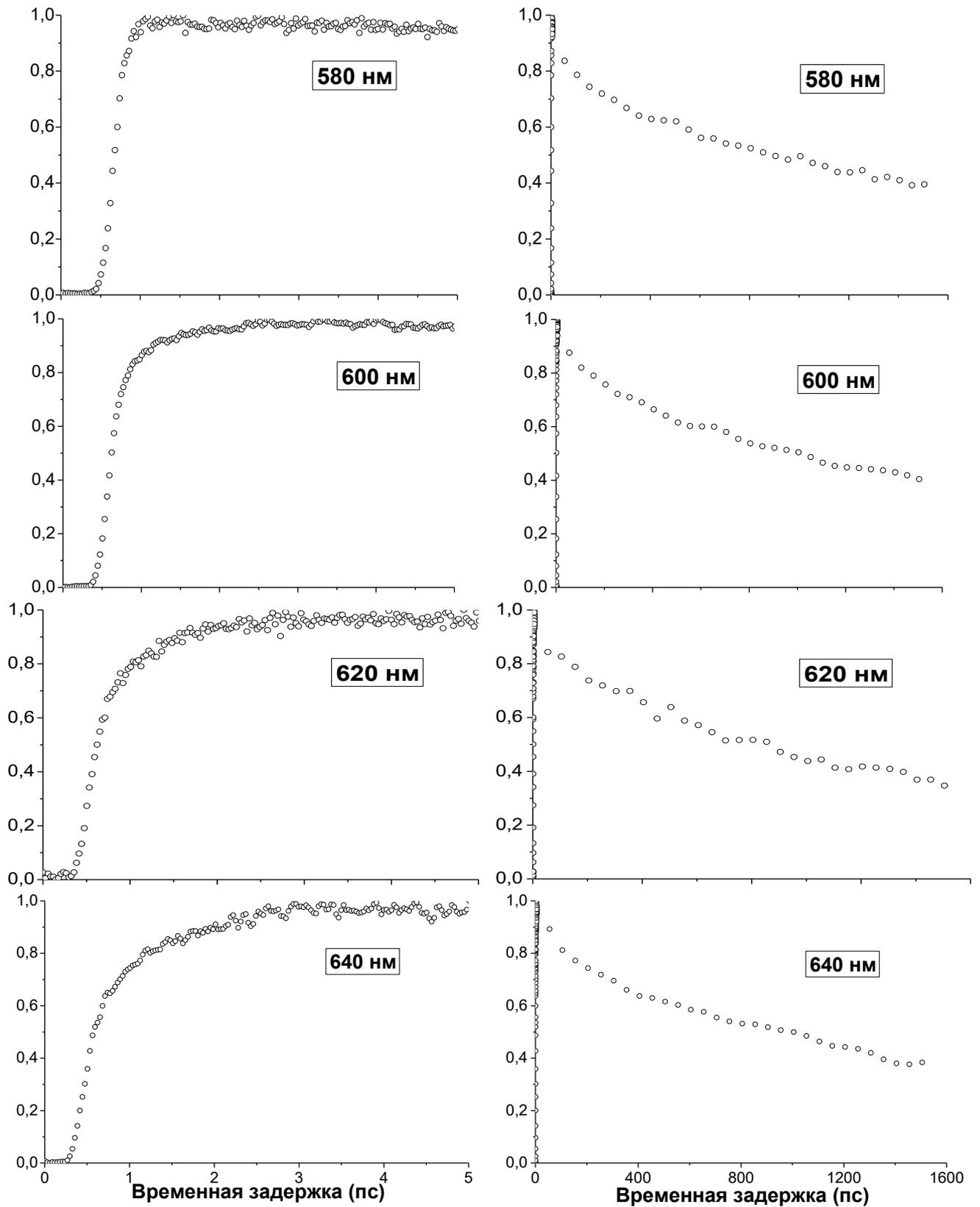


Рисунок 6 – Кривые затухания флуоресценции водного раствора комплекса стирилового красителя 2 с кукурбит[6]урилом

В пункте 4.3 приведены результаты исследования анизотропии флуоресценции стирилового красителя **2** в различных растворителях, а также водного раствора комплекса включения стирилового красителя **2** в кукурбит[6]уриле.

Для молекулы, имеющей форму, близкую к вытянутому эллипсоиду, кинетика затухания анизотропии, обусловленная вращательной диффузией, описывается одноэкспоненциальным затуханием. Временная константа затухания зависит от вязкости растворителя и размера молекулы.

$$r(t) = r_0 \exp\left(-\frac{t}{\phi}\right) \quad (1),$$

где

$$\phi = \frac{\eta V}{kT} \quad (2)$$

– время вращательной релаксации флуорофора, определяемое вращательной диффузией. Здесь k – константа Больцмана, T – абсолютная температура раствора. Величина r_0 зависит от быстрых структурных изменений в молекуле

$$r_0 = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right) \quad (3),$$

где β – это угол между поглощающим и излучающим диполем. Как видно из уравнений 1, 3, максимальное значение анизотропии раствора составляет 0,4.

На Рисунке 7 приведены результаты измерений затухания анизотропии флуоресценции водного раствора комплекса стирилового красителя **2** с кукурбит[6]урилом в различных временных диапазонах. Экспериментальные результаты описываются моноэкспоненциальным затуханием. Отсутствие особенностей на малых временах говорит о том, что втягивание молекулы красителя в полость кукурбит[6]урила происходит параллельно оси диполя.

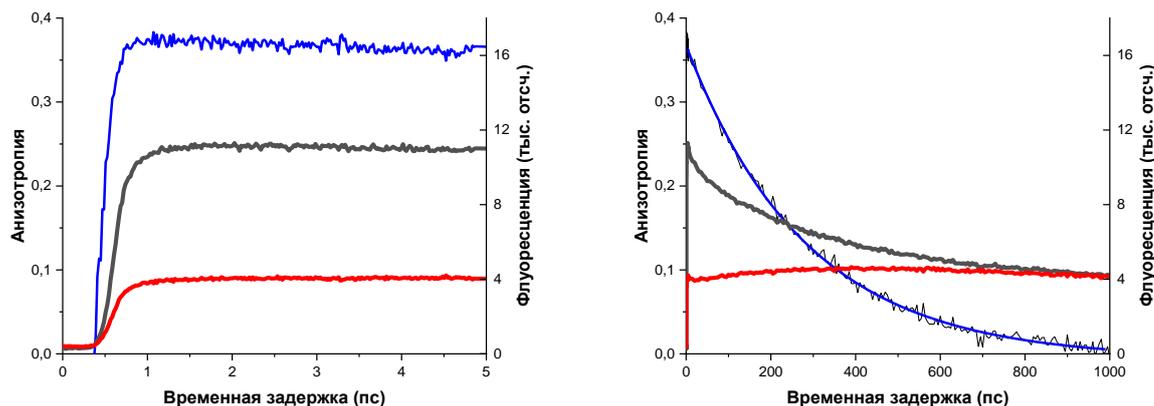


Рисунок 7. Кривые затухания анизотропии флуоресценции водного раствора комплекса стирилового красителя **2** с кукурбит[б]урилом. Черным и красным показаны кривые затухания флуоресценции для параллельной и перпендикулярной ориентаций ротатора соответственно

Усредненные по времени жизни флуоресценции значения анизотропии красителя **2** и его комплекса с кукурбит[б]урилом в водном растворе составляют $\langle 0,34 \rangle$ и $\langle 0,036 \rangle$ соответственно. Эти значения не зависят от длины волны флуоресценции. Использование уравнения Перрена

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

позволяет рассчитать времена вращательной релаксации. Считая, что время жизни флуоресценции красителя в водном растворе составляет 7 пс, комплекса – 2,5 нс и $r_0 = 0,38$, эти времена составляют: 59 пс для красителя и 262 пс для комплекса.

Изменение характерного времени связано с изменением размера люминесцирующего объекта.

На Рисунке 8 приведены кривые затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции стирилового красителя **2** в воде, ацетонитриле, глицерине и этиленгликоле. Характерные времена затухания анизотропии приведены в Таблице 5. Сопоставление времен жизни анизотропии водного раствора комплекса и свободного красителя в различных растворителях позволяет провести аналогию между комплексообразованием и растворением в этиленгликоле.

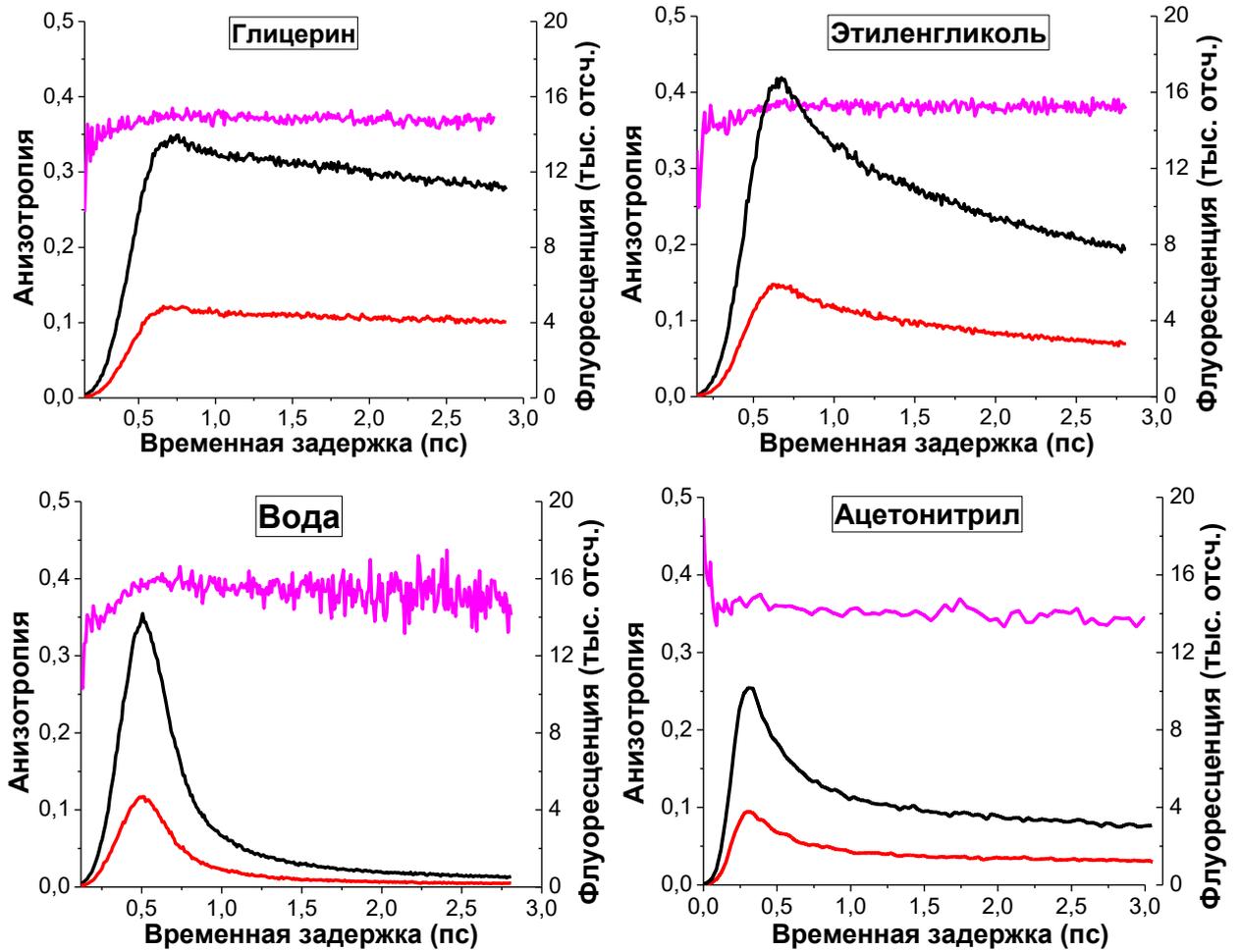


Рисунок 8 – Кривые затухания анизотропии флуоресценции стирилового красителя **2** в различных растворителях

Таблица 5. Времена жизни анизотропии флуоресценции стирилового красителя **2** в различных растворителях

Растворитель	Вязкость(Па * с)	τ , пс
ацетонитрил	$3,5 * 10^{-4}$	20
вода	$8,9 * 10^{-4}$	84
этиленгликоль	$1,61 * 10^{-2}$	254
глицерин	1,41	> 1000
комплекс 2 с кукурбит[6]урилом	-	207

В пункте 4.4 описывается измерение мгновенных спектров флуоресценции комплекса включения красителя **2** в кукурбит[6]уриле. Фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос заряда приводит к реорганизации сольватной оболочки красителя в растворе. В случае комплекса происходит структурное изменение супрамолекулярной системы. Характерные времена такой перестройки в водном растворе составляют не более 2 пс. Для анализа этих процессов необходимо производить измерение мгновенных спектров флуоресценции с высоким временным разрешением. На Рисунке 9 представлен трехмерный профиль флуоресценции красителя **2** в водном растворе. Сдвиг максимума спектра флуоресценции аппроксимируется двухэкспоненциальным процессом.

Первое время ассоциируется с быстрым колебательным переходом из неравновесного Франк-Кондоновского состояния в основное состояние возбужденного S_1 уровня. Второе время связано с изменением потенциальной энергии уровней, обусловленным реорганизацией сольватной оболочки.

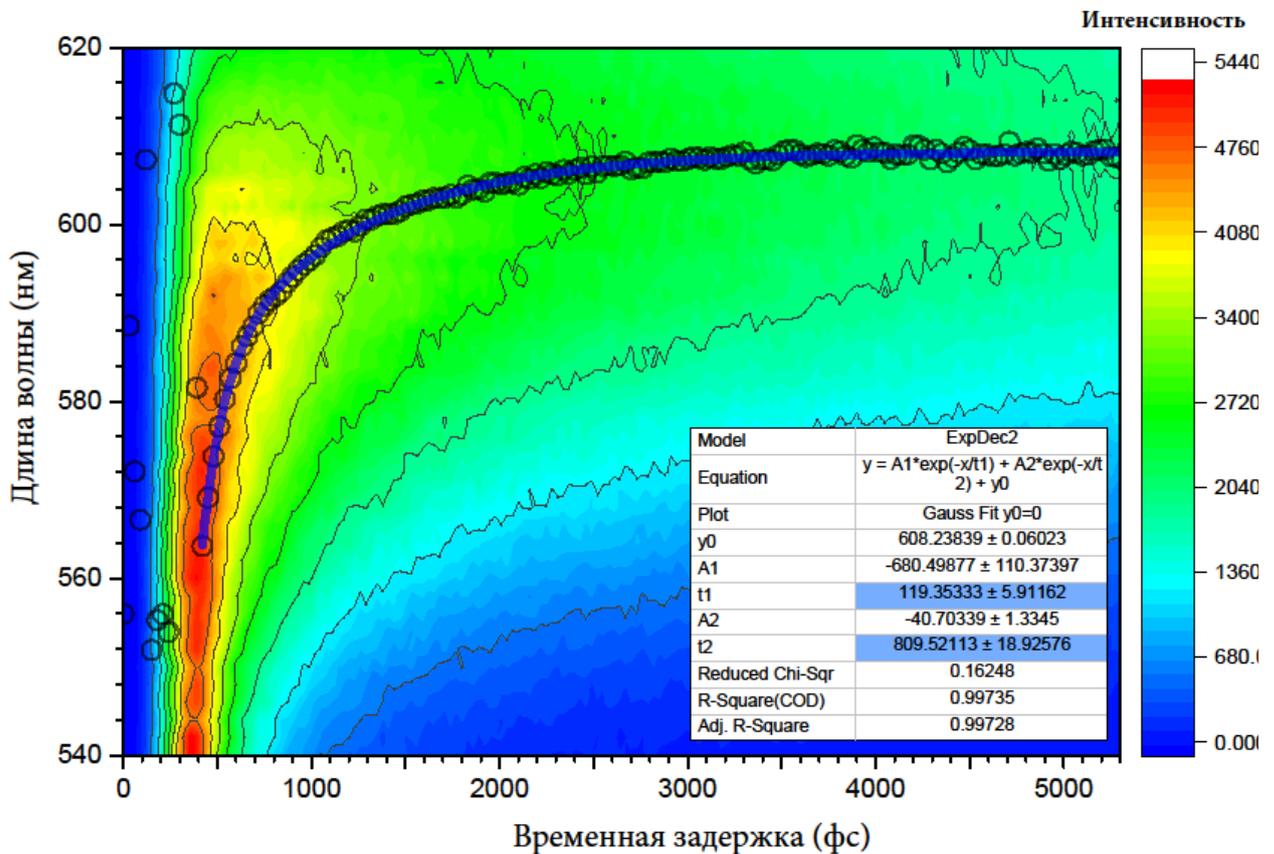


Рисунок 9 – трехмерный профиль флуоресценции красителя **2** в водном растворе

На Рисунке 10 представлен трехмерный профиль флуоресценции комплекса красителя **2** с кукурбит[6]урилом в водном растворе. Сдвиг максимума спектра флуоресценции аппроксимируется двухэкспоненциальным процессом.

В таблице 6 приведены характерные времена, описывающие сдвиг максимума спектра флуоресценции красителя **2** и его комплекса с кукурбит[6]урилом в водном растворе.

Таблица 6. Времена сдвига максимума спектра флуоресценции комплекса стирилового красителя **2** и его комплекса с кукурбит[6]урилом в водном растворе

	A ₁ , %	τ ₁ , пс	A ₂ , %	τ ₂ , пс
Краситель 2	94	0.12	6	0,81
Комплекс 2 с кукурбит[6]урилом	77	0.22	23	1,15

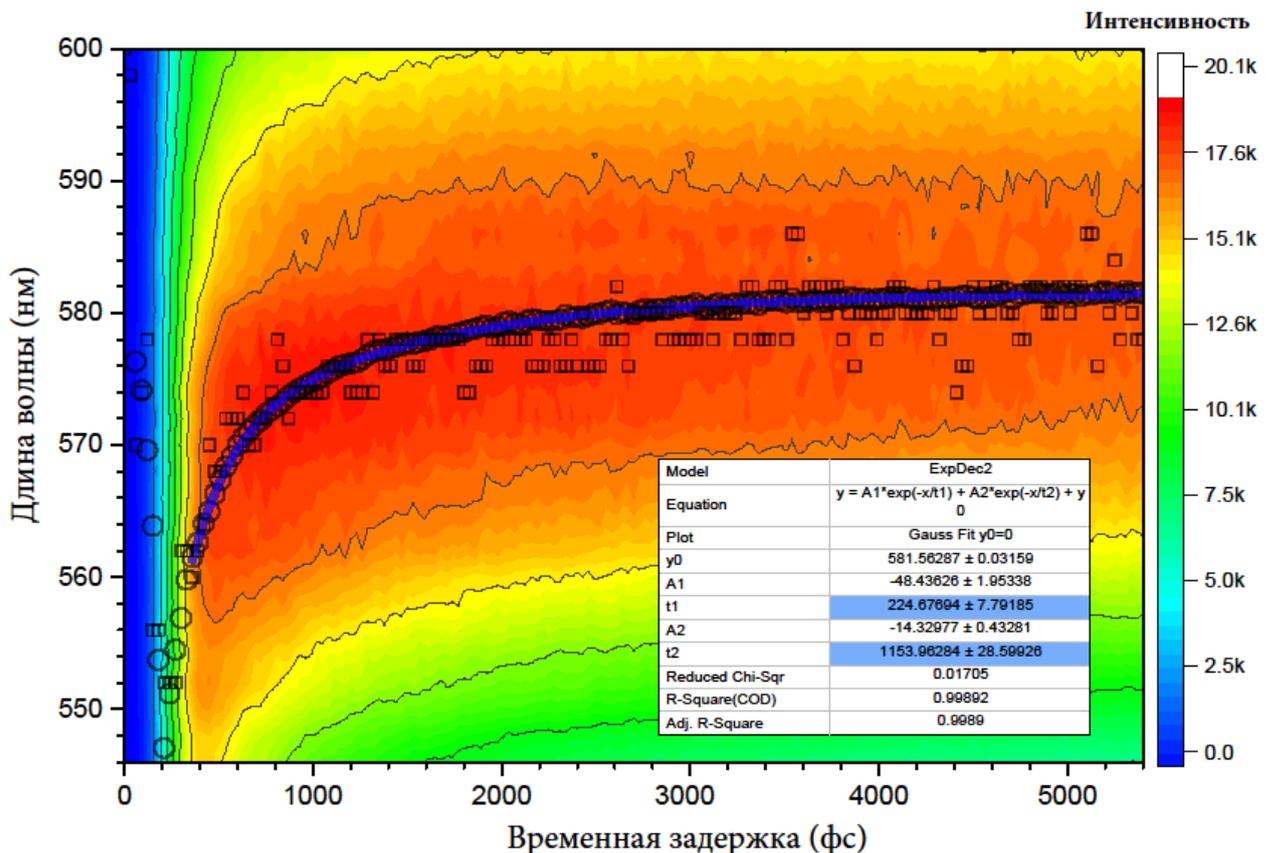


Рисунок 10 – трехмерный профиль флуоресценции комплекса стирилового красителя **2** с кукурбит[6]урилом в водном растворе

При образовании комплекса, кукурбитурил частично замещает собой сольватную оболочку, что приводит к изменению характерного стоксового сдвига максимума флуоресценции. При этом, если для свободного красителя процессы сольватации определяются только переориентацией молекул растворителя, то для комплекса вклад в эти процессы дает также сдвиг молекулы красителя вглубь полости кукурбитурила. Таким образом, время 1,15 пс в Таблице 6 является прямым измерением времени втягивания красителя в полость, то есть времени «включения» молекулярной машины.

Выводы

1. Создана установка измерения времен жизни флуоресценции методом фемтосекундной ап-конверсии на базе лазера на кристалле хром-форстерита. Ширина аппаратной функции системы составляет 190 фс. Максимальный диапазон измерения – 1,8 нс. Для возбуждения флуоресценции используется излучение 3-й оптической гармоники на длине волны 417 нм. Максимальная энергия импульса возбуждения составляет 0,3 нДж.

2. Показано, что комплекс включения стирилового красителя **1** в кукурбит[7]урил обладает функционалом молекулярной машины. При фотовозбуждении происходит втягивание красителя в полость кукурбитурила. Термодинамическая релаксация возбужденного состояния происходит за времена ~ 100 пс.

3. Показано, что комплекс включения стирилового красителя **2** в кукурбит[6]урил обладает функционалом молекулярной машины. Анализ смещения максимума спектра флуоресценции на оптических временах показывает, что втягивание молекулы красителя в полость кукурбитурила происходит за время ~ 1,15 пс. Термодинамическая релаксация возбужденного состояния происходит за времена ~ 850 пс. Анализ анизотропии флуоресценции показывает, что движение молекулы красителя носит трансляционный характер.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. *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. — Vol. 10, no. 11-12. — P. 33-38.
2. *Петров Н. Х., Иванов Д. А., Крюков И. В., Шандаров Ю. А., Свирида А. Д., Алфимов М. В.* Время-разрешенная анизотропия флуоресценции комплексов стирилового красителя с кукурбитурилом // *Химия высоких энергий.* — 2017. — Vol. 51, no. 1. — P. 72-74.
3. *Petrov N. Kh., Ivanov D. A., Kryukov I. V., Svirida A. D., Shandarov Yu. A., Alfimov M. V.*, The Time-Resolved Fluorescence Stokes Shift of Cucurbit[6]Uril Complexes with a Pyridinium Styryl Dye // *Journal of Fluorescence.* — 2018. — Jul. — Vol. 28, no. 4. — P. 883–887.
4. **Шандаров Ю. А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В.**, Флуорометр на основе фемтосекундного лазера на кристалле хром-форстерита. Приборы и техника эксперимента. — 2018.— Vol. 4.— P. 90-95.
5. **Шандаров Ю. А., Иванов Д. А., Петров Н. Х.**, Система ап-конверсии на базе фемтосекундного Cr⁴⁺: Forsterite лазера // 58 научная конференция МФТИ. — 23-28 ноября 2015, Москва, Россия.
6. **Шандаров Ю. А., Иванов Д. А., Крюков И. В., Петров Н. Х.**, Измерение время-разрешенной анизотропии флуоресценции комплексов стирилового красителя с кукурбитурилом // 59 научная конференция МФТИ. — 21-26 ноября 2016, Москва, Россия.
7. *Petrov N.Kh., Svirida A.D., Shandarov Yu.A., Ivanov D.A., Kryukov I.V., Alfimov M.V., Gromov S.P.*, Ultrafast dynamics of photocontrolled molecular machine on the basis of styryl dyes complexed with cucurbiturils // 16th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-16), 3rd Youth School on Supramolecular and Coordination Chemistry — 26-30 June 2017, Kazan, Russia.
8. **Shandarov Yu. A., Svirida A.D., Ivanov D.A., Kryukov I.V., Petrov N.Kh., Gromov S.P.**, Styryl dye complexes with cucurbiturils as the basis of photocontrolled molecular machines. // First Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry. — 27-29 August 2018, Kazan, Russia.
9. **Шандаров Ю. А., Свирида А. Д., Иванов Д. А., Крюков И. В., Петров Н. Х., Громов С. П.**, Комплексы стироловых красителей с кукурбитурилами как основа для создания фотоконтролируемых молекулярных машин // 61 научная конференция МФТИ. — 19-25 ноября 2018, Москва, Россия.