

УДК 544.08

## УВЕЛИЧЕНИЕ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ С КУКУРБИТУРИЛАМИ

© 2024 г. Н. Х. Петров<sup>1,2</sup>, А. А. Иванов<sup>1,3</sup>, Д. А. Иванов<sup>1,\*</sup>,  
А. Б. Федотов<sup>3</sup>, А. А. Ланин<sup>3</sup>, А. С. Чеботарев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии Российской академии наук Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Московская область, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Физический факультет, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

Методами флуоресцентной спектроскопии были измерены сечения двухфотонного поглощения водных растворов стирилового красителя иодида транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния (DASPI) и его комплексов включения с кукурбит[*n*]урилами (CB[*n*] *n* = 6–8). Обнаружена немонотонная зависимость величины сечения от длины волны возбуждения и от размеров полости кавитандов. По сравнению со свободным красителем, семикратное увеличение двухфотонного сечения поглощения наблюдалось в комплексах включения DASPI с CB[8] при длине волны возбуждения 980 нм.

**Ключевые слова:** двухфотонное поглощение, стирилловые красители, кукурбитурилы, комплексы включения

DOI: 10.31857/S0023119324030033 EDN: UUSJPZ

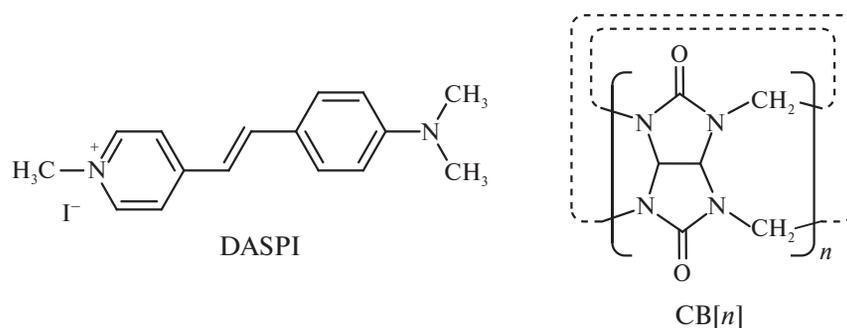
### ВВЕДЕНИЕ

В 1931 г. Гёпперт-Майер теоретически предсказала явление двухфотонного поглощения (далее – ДФП) [1], и уже почти сто лет этот эффект нелинейной оптики интенсивно изучается как теоретически, так и экспериментально во многом благодаря тому, что двухфотонное поглощение широко используется в различных приложениях в физике, химии, биомедицине и т.д. В связи с этим в последние время появилось большое количество публикаций, посвященных исследованию связи эффективности двухфотонного поглощения и химического строения органических флуорофоров (см., например, [2] и ссылки в ней).

ДФП с регистрацией возбуждаемой люминесценции находит широкое применение при трех- и двухмерном сканировании объектов с регистрацией двухфотонно возбуждаемой люминесценции (далее – ДФВЛ) и позволяет наблюдать объекты с высоким пространственным разрешением, иными словами, создавать нелинейно оптические микроскопы, которые широко используются в биологических и медицинских исследованиях [3–5] и могут

применяться в других областях, где требуется высокое пространственное разрешение или невозможно использование однофотонного возбуждения люминесценции.

Другим важным примером использования явления ДФП является двухфотонная полимеризация [6], где требуются органические молекулы, инициаторы, с большой величиной поперечного сечения двухфотонного поглощения. Недавно Ченг (Zheng) с соавт. [7] использовали в качестве фотоинициатора двухфотонной полимеризации в водной фазе комплексы диодида 3,6-бис[2-(1-метилпиридиний)винил]-9-пентилкарбазола с кавитандом кукурбит [7]урилом (CB[7]), присутствие которого увеличивает поперечное сечение поглощения приблизительно в пять раз. В работе использовался фотоинициатор, двухвалентный молекулярный катион, состоящий из двух одинаковых субъединиц близких аналогов типичного стирилового красителя иодида транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния (DASPI), структура которого показана на рис. 1. Субъединицы, связанные стириловыми хвостами, способны образовывать комплекс включения



**Рис. 1.** Структурные формулы стирилового красителя DASPI и кукурбит[*n*]урилы.

с CB[7]. Влияние комплексообразования на двухфотонное поглощение здесь наблюдалось, по-видимому, впервые, и механизм такого эффекта остается неясным.

Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *n* гликольурильных звеньев (обычно *n* = 5–8), связанных парами метиленовых групп (см. рис. 1) [8]. В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это способствует связыванию кукурбитурилов с подходящими по размеру органическими катионами, в результате которого образуются комплексы включения типа “гость–хозяин”.

Инкапсулирование молекулы “гостя” в полость кукурбитурилы приводит, как правило, к значительным изменениям фотофизических свойств “гостя” [9], в частности к увеличению интенсивности флуоресценции.

Особенностью молекулярных катионов стироловых красителей является то, что они представляют собой внутримолекулярные донорно-акцепторные системы A<sup>+</sup>–π–D, где пиридиниевое звено A<sup>+</sup> является акцептором электронов, а диметиламинофенил D – донором, связанные π-электронно-сопряженным мостиком. Положительный заряд, который в основном состоянии локализован на акцепторной пиридиниевой группе, при возбуждении перемещается в сторону донорной диметиланилино-группы [10]. Известно, что существует корреляция между нелинейными свойствами молекулы и внутримолекулярным переносом заряда. Увеличение длины π-сопряжения, когда простые связи чередуются с двойными, ведет к увеличению поперечного сечения двухфотонного поглощения флуорофора.

В данном сообщении приводятся результаты по влиянию размеров полости кукурбитурилы на сечение двухфотонного поглощения комплексов вклю-

чения на примере DASPI как относительно простой модельной молекулы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовалась вода Millipor Simplicity. Кукурбитурилы, CB[6], CB[7], CB[8] и стироловый краситель иодид транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния (DASPI), (все вещества Sigma-Aldrich) использовались без дальнейшей очистки. Структурные формулы используемых в работе молекул показаны на рис. 1. Однофотонные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Shimadzu UVmini 1240, однофотонные спектры флуоресценции – на спектрофлуорометре Fluorolog 3 Tau.

Квантовый выход флуоресценции определялся известным методом эталонного флуорофора. В качестве образца сравнения использовался стироловый краситель перхлорат 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этилпиридиния], квантовый выход которого равен 0.026 [11].

Исследования по влиянию кукурбитурилов на интенсивность флуоресценции красителя DASPI при двухфотонном возбуждении проводились на оптическом стенде, позволяющем регистрировать спектры люминесценции и измерять сечение двухфотонного возбуждения растворов красителей при сравнении с эталонным образцом в диапазоне длин волн 750–1000 нм [12]. Основным лазерным источником стенда служит генератор сверхкоротких импульсов на кристалле титан–сапфир Mira HP (Coherent, США), генерирующий фемтосекундные импульсы с энергией до 40 нДж на длинах волн от 750 до 940 нм с частотой следования 78 МГц. Большая часть мощности излучения направлялась на синхронную накачку параметрического генератора импульсов на кристалле калий–титанил–фосфата с периодической доменной структурой, что позволяло формировать перестраиваемые по длине волны от 970 до 1550 нм сверхкороткие импульсы. Динамика

двухфотонного ответа красителя DASPI на наличие кукурбитурилов исследовалась на центральных длинах волн 790 и 980 нм накачки. Длительности импульсов измерялись при помощи метода оптического стробирования с разрешением по частоте и составляли 110 и 130 фс на длинах волн 790 и 980 нм. Лазерное излучение заводилось в собранный микроскоп, оборудованный высокоапертурным ИК объективом XLUMPLFLN 20×/1.00 (Olympus, Япония) с водной иммерсией, для возбуждения и сбора флуоресценции. Выделение флуоресценции осуществлялось системой дихроичных зеркал и фильтров, после чего она направлялась на световодный вход компактного спектрометра HR4000 (OceanOptics, США). Мощности лазерного излучения составляли до 30 мВт в фокусе образца, при этом деградация сигнала при измерении не наблюдалась. Для определения абсолютной яркости двухфотонного ответа DASPI записываемый сигнал сравнивался с полученным эталонным от раствора родамина 6G в этаноле с концентрацией  $9 \times 10^{-6}$  моль/л, обладающий известными нелинейно-оптическими свойствами на данных длинах волн и перекрывающимся спектром люминесценции с DASPI [13–15]. Раствор красителя помещался в сферическое углубление предметного стекла микроскопа. Толщина раствора красителя в мениске предметного стекла микроскопа была одинаковой во всех экспериментах благодаря фиксированному положению предметного стекла на платформе микроскопа и составляла примерно 0.5 мм. Сигнал слабо зависел от положения фокуса объектива и записывался с глубины 200 мкм от поверхности через покровное стекло толщиной 170 мкм. Время экспозиции на спектрометре устанавливалось от 20 до 400 мс в зависимости от яркости сигнала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

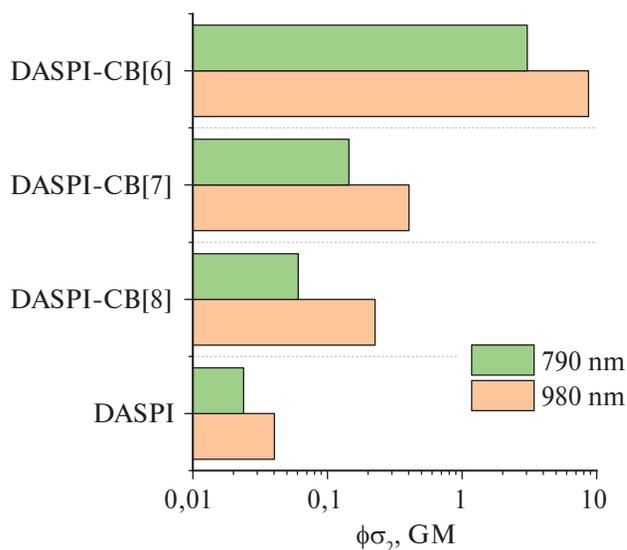
Для оценки относительной величины двухфотонного сечения поглощения удобно использовать измерение флуоресценции, возбуждаемой при двухфотонном поглощении [16]. Число поглощаемых в единицу времени фотонов равно

$$N_{abs} = \int_V dV \sigma_2 c I^2, \quad (1)$$

где  $\sigma_2$  – сечение двухфотонного поглощения,  $c$  – концентрация красителя,  $V$  – облучаемый объем. Число испущенных фотонов, по определению, дается уравнением (2):

$$F = \phi N_{abs} \propto \phi \sigma_2. \quad (2)$$

Здесь  $\phi$  – квантовый выход флуоресценции.



**Рис. 2.** Яркость возбуждаемой на 790 нм и 980 нм флуоресценции водных растворов свободного DASPI и его комплексов с кукурбитурилами.

При уменьшении размера полости кавитанда, который определяется количеством гликольурильных звеньев  $n$ , квантовые выходы флуоресценции комплексов DASPI-CB[ $n$ ] при однофотонном возбуждении резко возрастают (их значения представлены в табл. 1). Увеличение флуоресценции приписывается затруднению внутримолекулярных вращений катиона красителя при образовании комплекса включения [17].

На рис. 2 показаны величины яркости, т.е. произведение сечения двухфотонного поглощения и квантового выхода флуоресценции, для свободного DASPI и его комплексов с кукурбитурилами CB[6], CB[7], и CB[8] при возбуждении на 790 и 980 нм. Используя эти данные, на основе формулы (2) можно определить сечение двухфотонного поглощения в предположении, что квантовый выход флуоресценции не зависит от способа создания электронно-возбужденного состояния. Величины двухфотонного сечения поглощения представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Квантовые выходы флуоресценции  $\phi$  и величины двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  при возбуждении DASPI и его комплексов с кукурбитурилами на длине волны 790 и 980 нм

	$\phi$ , %	$\sigma_2(980 \text{ нм})$ , GM	$\sigma_2(790 \text{ нм})$ , GM
DASPI	0.15	26.87	15.93
DASPI+CB[8]	0.12	188.5	50.67
DASPI+CB[7]	8.22	4.90	1.76
DASPI+CB[6]	40.72	21.32	7.50

Из таблицы видно, что величина двухфотонного поглощения DASPI зависит от длины волны возбуждения: заметно больше на 980, чем на 790 нм. При этом в обоих случаях обнаружилась немонотонная зависимость от размера кукурбитурила при максимуме для СВ[8]. При возбуждении на длине волны 980 нм для СВ[8] сечение поглощения увеличивается в 7 раз по сравнению со свободным DASPI.

Таким образом, образование супрамолекулярных комплексов хромофоров с кукурбитурилами при удачном выборе размера кавитанда может быть эффективным инструментом увеличения двухфотонного сечения молекулы-“гостя”.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00234.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Göppert-Mayer M. // Ann. Phys. 1931. V. 401. P. 273–294.
2. Collini E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3725–3736.
3. Tsai T.-H., Lin C.-Y., Tsai H.J. et al. // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 7. P. 930–932.
4. Wiedenmann J., Oswald F., Nienhaus G. // IUBMB life. 2009. V. 61. № 11. P. 1029–1042.
5. Chudakov D.M., Matz M.V., Lukyanov S., Lukyanov K.A. // Physiol. Rev. 2010. V. 90. P. 1103–1163.
6. Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28.
7. Zheng Y.-C., Zhao Y.-Y., Zheng M.-L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 1782–1789.
8. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
9. Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7941–7980.
10. Иванов Д.А., Свирида А.Д., Петров Н.Х. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 171–180.
11. Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 4505.
12. Lanin A.A., Chebotarev A.S., Pochechuev M.S. et al. // J. Biophotonics. 2019. V. 13.
13. Chebotarev A.S., Lanin A.A., Raevskii R.I. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2021. V. 52. P. 1552–1560.
14. Makarov N.S., Drobizhev M., Rebane A. // Optics express. 2008. V. 16. P. 4029–4047.
15. Reguardati S., Pahapill J., Mikhailov A. et al. // Optics Express. 2016. V. 24. P. 9053–9066.
16. Xu Ch., Webb W.-W. // J. Opt. Soc. Am. B. 1996. V. 13. P. 481–491.
17. Свирида А.Д., Иванов Д.А., Петров Н.Х., Ведерников А.В., Громов С.П., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 23–28.

#### AN INCREASE IN THE CROSS-

### SECTION OF TWO-PHOTON ABSORPTION OF STYRENE DYE IN SUPRAMOLECULAR COMPLEXES WITH CUCURBITURILES

N. H. Petrov<sup>a, b</sup>, A. A. Ivanov<sup>a, c</sup>, D. A. Ivanov<sup>a, \*</sup>,  
A. B. Fedotov<sup>c</sup>, A. A. Lanin<sup>c</sup>, A. S. Chebotarev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>RAS Center of Photochemistry of the Federal Research Center “Crystallography and Photonics”  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

<sup>c</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

\*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Two-photon absorption cross sections of aqueous solutions of the styryl dye trans-4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide (DASPI) and its inclusion complexes with cucurbit[*n*]urils (CB[*n*] *n* = 6–8) were measured using fluorescence spectroscopy. A nonmonotonic dependence of the cross-section size on the excitation wavelength and on the cavitand cavity size was found. Compared with a free dye, a sevenfold increase in the two-photon absorption cross section was observed in DASPI inclusion complexes with CB[8] at an excitation wavelength of 980 nm.

**Keywords:** two-photon absorption, styrene dyes, cucurbituriles, inclusion complexes

#### REFERENCES

1. Göppert-Mayer M. // Ann. Phys. 1931. V. 401. P. 273–294.
2. Collini E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3725–3736.
3. Tsai T.-H., Lin C.-Y., Tsai H.J. et al. // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 7. P. 930–932.
4. Wiedenmann J., Oswald F., Nienhaus G. // IUBMB life. 2009. V. 61. № 11. P. 1029–1042.
5. Chudakov D.M., Matz M.V., Lukyanov S., Lukyanov K.A. // Physiol. Rev. 2010. V. 90. P. 1103–1163.

6. *Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S.* // Chem. Eur. J. 2022. V. 28.
7. *Zheng Y.-C., Zhao Y.-Y., Zheng M.-L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 1782–1789.
8. *Lee J.W., Samal S., Selvapalam N. et al.* // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
9. *Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7941–7980.
10. *Ivanov D.A., Svirida A.D., Petrov N.H.* // Chemistry of high energies. 2022. V. 56. № 3. P. 171–180.
11. *Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 4505.
12. *Lanin A.A., Chebotarev A.S., Pochechuev M.S. et al.* // J. Biophotonics. 2019. V. 13.
13. *Chebotarev A.S., Lanin A.A., Raevskii R.I. et al.* // J. Raman Spectroscopy. 2021. V. 52. P. 1552–1560.
14. *Makarov N.S., Drobizhev M., Rebane A.* // Optics express. 2008. V. 16. P. 4029–4047.
15. *Reguardati S., Pahapill J., Mikhailov A. et al.* // Optics Express. 2016. V. 24. P. 9053–9066.
16. *Xu Ch., Webb W.-W.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1996. V. 13. P. 481–491.
17. *Svirida A.D., Ivanov D.A., Petrov N.H. et al.* // Chemistry of high energies. 2016. V. 50. № 1. P. 23–28.