

**ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ТЕХНИКА**

УДК 534.613

**МЕТОД ОПТОАКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В
ИССЛЕДОВАНИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
КУКУРБИТУРИЛОВ**

© 2024 г. И. В. Крюков^{a,*}, О. А. Сапожников^b, Д. А. Иванов^a,
Н. Х. Петров^{a,c}

^a *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
Россия, 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1*

^b *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1*

^c *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Россия 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., 9*

**e-mail: igor.v.kryukov@gmail.com*

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 11.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Работа посвящена оптоакустическому исследованию особенностей поглощения лазерного излучения в водном растворе комплекса включения стирилового красителя в кукурбитуриле. Исследования проводились на экспериментальной установке, где в качестве лазера накачки использовался фемтосекундный регенеративный усилитель на хром-форстерите (Cr:F). Использовалась третья гармоника излучения с длиной волны 420 нм и длительностью импульсов 130 фс. Оптоакустическая генерация производилась в кварцевой кювете с исследуемым раствором, а приемником акустического сигнала являлась плоская пьезокерамическая пластина с резонансной частотой 1 МГц. Сравнивались оптоакустические сигналы в растворе чистого стирилового красителя Кр.1 и того же красителя при наличии комплексов с кукурбитурилом. Показано, что при одинаковой оптической плотности растворов комплексообразование приводило к более чем двукратному снижению оптоакустического отклика.

1. ВВЕДЕНИЕ

Безызлучательная релаксация электронно-возбужденных состояний хромофоров в растворах, возникающая после их облучения лазерным излучением, приводит к

высвобождению энергии в виде тепла, что может быть причиной фотоакустического (оптоакустического) эффекта, т.е. генерации звука в результате поглощения света. При низких уровнях тепловыделения основной причиной указанного эффекта является тепловое расширение среды. В области тепловыделения возникает скачок давления, который сопровождается генерацией акустической волны [1]. Эта волна распространяется в образце со скоростью звука, она может быть зарегистрирована на некотором удалении от исследуемой области тепловыделения. В общем случае лишь часть поглощенной световой энергии выделяется в виде тепла. Другая часть энергии фотовозбужденных молекул тратится на их химические превращения или переизлучается в виде света (флуоресценция). Поскольку оптоакустический сигнал обусловлен лишь тепловым механизмом, он позволяет проводить исследования особенностей энергетического выделения в среде. Соответствующий метод оптоакустической спектроскопии (ОАС) оказался эффективным инструментом при изучении, например фотопереноса электрона в донорно-акцепторных системах разной природы, как дополнительный к методам оптической спектроскопии [2].

В последнее время в химической физике возник большой интерес к супрамолекулярным системам на основе кукурбитурилов – наноразмерных бочкообразных контейнеров [3]. Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *n* гликольурильных звеньев (обычно *n* = 5–8), связанных парами метиленовых групп. Эти молекулы получили свое название от латинского слова *cucurbitus*, что в переводе означает тыква. В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Эта особенность строения способствует связыванию кукурбитурилами относительно небольших органических катионов, что приводит к образованию устойчивых комплексов включения типа “гость–хозяин”.

Инкапсулирование молекулы “гостя” в полость кукурбитурила приводит, как правило, к значительным изменениям фотофизических свойств “гостя”, в частности, к увеличению интенсивности флуоресценции [4]. Интересным классом молекул-гостей являются стироловые красители, особенностью которых является то, что они представляют собой внутримолекулярные донорно-акцепторные системы $A^+-\pi-D$, где пиридиниевое звено A^+ является акцептором электронов, а стироловый хвост D – донором, при этом они связаны π -электронно-сопряженным мостиком. Положительный заряд, который в основном состоянии локализован на акцепторной пиридиниевой группе, при возбуждении перемещается в сторону донорной диметиланилино-группы. Процесс

образования комплекса включения между стироловыми красителями и кукурбитурилами был достаточно хорошо исследован методами оптической спектроскопии (см., например, обзор [5]).

В данном сообщении приводится описание экспериментальной установки для исследования методом ОАС безызлучательной релаксации электронно-возбужденных состояний комплексов “гость-хозяин” и продемонстрирована ее работоспособность на примере изучения оптоакустического сигнала, возникающего в водном растворе стиролового красителя перхлората 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)этинил]-1-этилпиридиния (Кр.1) и его комплексов включения с кукурбит[7]урилом при концентрации раствора $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для получения комплексов в раствор красителя Кр.1 добавлялся 1 экв. кукурбит[7]урила, что с учетом высокой константы связывания ($K \approx 10^6$ л/моль) приводило к практически полному связыванию красителя в комплексы.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве лазера накачки использовался регенеративный усилитель на хром-форстерите (Cr:F). Усилитель генерирует фемтосекундные импульсы на длине волны 1260 нм с энергией 350 мкДж, длительностью импульсов 130 фс и частотой следования 100 Гц. Для генерации акустической волны использовалось излучение третьей гармоники на длине волны 420 нм с энергией в импульсе 40 мкДж и длительность импульса около 250 фс.

Рис. 1. Блок-схема установки для измерений амплитуды акустической волны.

Излучение третьей гармоники на выходе генератора имело вид круглого пучка диаметром 4 мм. Лазерный пучок далее фокусировался цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 250 мм и направлялся в кварцевую кювету высотой 45 мм с внутренним поперечным размером 10×10 мм². Кювета заполнялась исследуемым раствором и располагалась на некотором удалении от фокуса цилиндрической линзы, чтобы избежать нелинейных и термических эффектов. Цилиндрическая линза использовалась с целью создания в образце области тепловыделения в виде широкой, но не очень толстой области для минимизации дифракционной расходимости акустического сигнала. Облучаемая лазерным излучением область раствора в итоге имела ширину около 4 мм, толщину (высоту) около 2 мм, а ее длина соответствовала ширине кюветы 10 мм. В процессе измерений с разными растворами все части установки оставались в том же

положении, а оптическая плотность растворов выбиралась одинаковой, чтобы обеспечить для разных образцов равные условия для генерации оптоакустических сигналов.

Акустическая волна регистрировалась с помощью пьезоэлектрического преобразователя, изготовленного на основе круглой пластинки из пьезокерамики ЦТС-19. Пластика имела диаметр 30 мм и толщину 2 мм. Отклик пластинки на принимаемый акустический сигнал имел резонансный характер. Соответствующий толщинный резонанс имел частоту около 1 МГц. Конструкция этого узла представлена на рис. 2.

Рис. 2. Схема узла пьезодатчика:

Для минимизации электромагнитных наводок пьезоэлектрическая пластина была установлена в латунном корпусе. Для удобства фиксации кюветы с исследуемым раствором и обеспечения повторяемости акустического контакта использовалась промежуточная кварцевая круглая плоскопараллельная пластина диаметром 25 мм и толщиной 10 мм. Посредством резиновой прокладки указанная кварцевая пластина плотно прижималась к пьезопластине, смоченной контактной жидкостью – вазелиновым маслом. Контактная жидкость использовалась для устранения воздушной прослойки, препятствующей прохождению акустического сигнала – т.е. для обеспечения акустического контакта. Кювета с образцом устанавливалась на кварцевую пластину также с использованием прижима через слой контактной жидкости.

Оценка величины оптоакустического сигнала может быть сделана в одномерном приближении. Пусть E_0 – энергия лазерного импульса, α – показатель поглощения света. По мере затухания в среде энергия импульса уменьшается по закону Бугера $E = E_0 e^{-\alpha l}$, где l – пройденное светом расстояние. В случае, когда затухание света полностью обусловлено его поглощением (диссипацией), величина α пропорциональна оптической плотности $D = \lg(E_{in}/E_{out}) \approx 0.434 \alpha l$, где $E_{in} = E_0$, $E_{out} = E_0 e^{-\alpha l}$ – энергия света на входе и выходе исследуемого образца. В общем случае коэффициент поглощения отвечает лишь за тепловую часть потерь, описываемых оптической плотностью. Пусть h и w – высота и ширина слоя, в котором происходит поглощение света. Для прироста температуры можно приближенно принять, что количество теплоты, равное $Q = E_{in} - E_{out} = E_0(1 - e^{-\alpha l}) \approx \alpha l E_0$, выделяется в объеме $V = l \times h \times w$. Если c_p и ρ – теплоемкость единицы массы и плотность жидкости, то прирост температуры можно оценить как $\Delta T = Q / (\rho c_p V) \approx \alpha E_0 / (\rho c_p h w)$. Соответствующий скачок давления может быть оценен

как $\Delta p = \rho c^2 \beta \Delta T$, где c – скорость звука, β – коэффициент теплового расширения [1]. Поскольку акустическое возмущение имеет вид двух волн, распространяющихся в разные стороны от области возбуждения, в направлении пьезоприемника распространяется акустический импульс длительностью $\tau = h/c$ и амплитудой давления $p_{\max} = \Delta p/2$.

Выписанная формула для амплитуды акустического давления

$$p_{\max} = \alpha E_0 \frac{\beta c^2}{2h w c_p} \quad (1)$$

является основой для проведения оптоакустической диагностики исследуемой среды. Важно отметить, что $p_{\max} \sim \alpha E_0$, т.е. амплитуда оптоакустического сигнала пропорциональна как энергии лазерного импульса, так и коэффициенту поглощения (той части коэффициента затухания, которая отвечает за тепловыделение). Сделаем оценки применительно к проведенному эксперименту: $D = 0.55$, $\alpha = 127 \text{ м}^{-1}$, $E_0 = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}$, $\beta = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $c = 1500 \text{ м/с}$, $c_p = 4200 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$, $h = 0.002 \text{ м}$, $w = 0.004 \text{ м}$. Формула (1) при этом дает следующую величину: $p_{\max} \approx 20 \text{ Па}$. Длительность импульса при этом равна $\tau = h/c \approx 1.3 \text{ мкс}$.

При падении на приемник волны с акустическим давлением p на обкладках пьезопластины возникают заряды и генерируется электрическое напряжение U . В силу резонансного характера отклика под действием падающего акустического импульса возникает импульс электрического напряжения в виде затухающей синусоиды. Оценка пикового напряжения может быть сделана на основе одномерной модели пьезоэлектрического преобразователя [6]: $U/p \approx k_T / (f_{\text{res}} \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \rho_*})$. Здесь k_T – коэффициент электромеханической связи, f_{res} – частота механического резонанса, ε – диэлектрическая проницаемость пьезокерамики, $\varepsilon_0 = 8.85 \text{ пФ/м}$, ρ_* – плотность пьезокерамики. Подставляя параметры используемой пьезопластины $k_T = 0.44$, $f_{\text{res}} = 1 \text{ МГц}$, $\varepsilon = 935$, $\rho_* = 7330 \text{ кг/м}^3$ [7], получим $U/p \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ В/Па}$. Для $p_{\max} \approx 20 \text{ Па}$ соответствующий электрический сигнал составляет около 1 мВ. В реальности сигнал испытывает дополнительное ослабление из-за дифракционной расходимости и отражения от дна кюветы. Проведенная оценка позволяет сделать вывод о том, что сигнал может быть зарегистрирован простыми средствами, однако желательно использовать дополнительное усиление и предпринять меры по снижению уровня шумов.

Для улучшения отношения сигнал/шум был разработан операционный усилитель с коэффициентом усиления 100 и полосой пропускания от 0 до 10 МГц. Принципиальная схема операционного усилителя представлена на рис. 3.

Рис. 3. Схема операционного усилителя.

Для регистрации и усреднения импульсов использовался осциллограф Rohde & Schwarz НМО1202, который синхронизовался импульсами, управляющими электрооптическим затвором Поккельса в регенеративном усилителе. В измерениях использовалось усреднение по 128 импульсам. Данные с осциллографа записывались на флеш-карту с последующей обработкой на компьютере. Типичный оптоакустический сигнал представлен на рис. 4. Перед приходом основного сигнала наблюдается наводка, возникающая предположительно из-за электрооптического затвора Поккельса, который управляет работой регенеративного усилителя.

Амплитуда акустического сигнала, генерируемого непосредственно пьезоэлектрической пластиной, не превышала 0.2 мВ. Спектральный анализ показал, что полезный сигнал находится в диапазоне частот от 0 до 2 МГц, что объясняется резонансным характером пьезоприемника. Чтобы уменьшить уровень шумов, мы провели низкочастотную фильтрацию сигнала с отсечением частот выше 2.3 МГц и вычли сигнал наводки.

Рис. 4. Типичный сигнал пьезоэлектрического приемника в оптоакустическом режиме на экране осциллографа.

Как видно на рис. 4, оптоакустический сигнал представлял собой импульс с четко выраженным фронтом, за которым следовал сигнал в виде квазисинусоидального отклика с нестационарной огибающей. Как отмечалось выше, такой характер сигнала был обусловлен резонансным откликом пьезоприемника. Отметим, что наряду с первым (самым сильным) сигналом видны последующие всплески, которые возникают из-за прихода различных переотражений в акустическом тракте. Однако они не являются помехой для проведения измерений, поскольку приходят позже основного импульса. В силу линейности пьезоэлектрического преобразователя пиковое значение напряжения в первом импульсе пропорционально амплитуде сигнала акустического давления и поэтому оно может быть использовано в качестве информативного параметра. Исходя из этого, в качестве экспериментально измеряемой величины мы выбрали размах первого импульса

$U_{p-p} = U_{\max} - U_{\min}$ (peak-to-peak value) [8], а в качестве оценки ошибки измерения использовали размах паразитного шума на участке от 0 до 4 мкс, в котором акустический сигнал заведомо не достигал пьезодатчика.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, в одномерном приближении выражение для пикового давления в акустическом импульсе представляется в виде формулы (1). В реальности сигнал испытывает ослабление на пути от области генерации к пьезоприемнику. Однако общая закономерность в виде линейной связи $p_{\max} \sim \alpha E_0$ при этом сохраняется. Поэтому при анализе экспериментальных данных можно исходить из линейной зависимости вида

$$U_{p-p} = K\alpha E_0, \quad (2)$$

где K – инструментальный фактор, учитывающий свойства растворителя и геометрические параметры установки, E_0 – энергия лазерного импульса, α – коэффициент поглощения. Отметим, что параметр K трудно рассчитать количественно, поэтому при сравнительных измерениях в разных растворах важно поддерживать его одинаковым. В частности, при высокой оптической плотности он начинает от нее зависеть, т.е. необходимо так подбирать концентрацию растворов, чтобы оптическая плотность сравниваемых растворов была одной и той же.

На рис. 5 показана амплитуда оптоакустического сигнала U_{p-p} для чистого стирилового красителя Кр.1 и того же красителя при наличии комплекса с кукурбитурилом СВ[7]. Для обеспечения одинаковости инструментального фактора K путем подбора концентрации красителя задавалась одинаковая оптическая плотность образцов $D = 0.55$. При этом значение концентрации для чистого стирилового красителя Кр.1 составляло $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для красителя с комплексом – $C = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Примечательно, что при введении комплекса амплитуда оптоакустического сигнала уменьшилась более, чем вдвое, хотя оптическая плотность (т.е. затухание энергии лазерного импульса) была той же самой. Этот экспериментальный результат отчетливо указывает на заметный рост излучательной релаксации после введения в краситель комплекса с кукурбитурилом СВ[7].

Рис. 5. Амплитуда оптоакустического сигнала U_{p-p} для чистого стирилового красителя Кр.1 и того же красителя при наличии комплекса с кукурбитурилом СВ[7].

Как отмечалось выше, амплитуда оптоакустического сигнала пропорциональна доле поглощенной лазерной энергии, выделяемой в среде в виде тепла. В растворах низких концентраций соответствующий коэффициент поглощения линейно зависит от концентрации: $\alpha = \gamma C$, где C – концентрация, γ – коэффициент поглощения, нормированный на концентрацию. Именно он несет информацию об относительной доле энергии, переходящей в тепло в результате безызлучательной релаксации. Чтобы показать, как влияет введение комплекса на безызлучательный (т.е. тепловой) канал затухания света в растворе, на рис. 6 мы изобразили те же зависимости, но при нормировке оптоакустического сигнала на концентрацию красителя.

Рис. 6. Амплитуда сигнала U_{p-p} , нормированная на концентрацию красителя в растворе C .

Видно, что в пределах точности измерений две линейных зависимости практически не различаются, что указывает на то, что безызлучательная часть потерь энергии импульса накачки слабо зависит от наличия комплекса с кукурбитурилом СВ[7], т.е. введение последнего влияет преимущественно на потери, связанные с излучательной релаксацией. Полученный результат находится в согласии с тем фактом, что квантовый выход флуоресценции красителя Кр.1 довольно низок (0.0025). Согласно результатам работы [9], добавление в раствор кукурбитурила СВ[7] практически не изменяет эффективность безызлучательного канала релаксации, при том что квантовый выход флуоресценции увеличивается приблизительно в 5 раз. Кроме того, методами пикосекундной флуоресцентной спектроскопии ранее было показано, что кукурбитурил СВ[7] вмешивается в процесс сольватации (гидратации) красителя Кр.1 [10]. При фотовозбуждении краситель за счет кулоновских сил, возникающих при внутримолекулярном фотопереносе электрона, вдвигается в полость СВ[7] за времена порядка нескольких пикосекунд, что, в принципе, могло бы уменьшить оптоакустический сигнал. Однако мы не наблюдали существенного уменьшения, по-видимому, ввиду того, что характерное время колебательного охлаждения имеет порядок 100 фс, что существенно меньше времени структурных изменений комплекса включения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев В.Э., Карабутов А.А.* Лазерная оптоакустика. Москва: Наука, 1991.
2. *Jabben M., Heihoff K., Braslavsky S.E., Schaffner K.* // Photochemistry and Photobiology. 1984. V. 40. №. 3. P. 361.
3. *Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K.* // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
4. *Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M.* // Chem. Rev. 2011. 111. P. 7941.
5. *Иванов Д.А., Свирида А.Д., Петров Н.Х.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 171.
6. *Кайно Г.* Акустические волны. Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов. Москва: Мир, 1990.
7. *Залесский В.В.* Анализ и синтез пьезоэлектрических преобразователей. Ростов: Изд. Ростовского ун-та, 1971.
8. *Heihoff K., Braslavsky S.E., Schaffner K.* // Biochemistry. 1987.V. 26. P. 1422.
9. *Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A., Basilevsky M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V.* // The Journal of Physical Chemistry A. 2011. V. 115. №. 17. P. 4505.
10. *Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A., Kryukov I.V., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Lobova N.A., Gromov S.P.* // Chem. Phys. Let. 2016. Mar. V. 647. P. 157.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Блок-схема установки для измерений амплитуды акустической волны.

Рис. 2. Схема узла пьезодатчика: 1 – кварцевая кювета, 2 – корпус, 3 – тефлоновая прокладка, 4 – керамический пьезоэлектрический преобразователь, 5 – кварцевая пластина, 6 – резиновая прокладка.

Рис. 3. Схема операционного усилителя.

Рис. 4. Типичный сигнал пьезоэлектрического приемника в оптоакустическом режиме на экране осциллографа.

Рис. 5. Амплитуда оптоакустического сигнала U_{p-p} для чистого стирилового красителя Кр.1 и того же красителя при наличии комплекса с кукурбитурилом СВ [7].

Рис. 6. Амплитуда сигнала U_{p-p} , нормированная на концентрацию красителя в растворе C .



Рис. 1

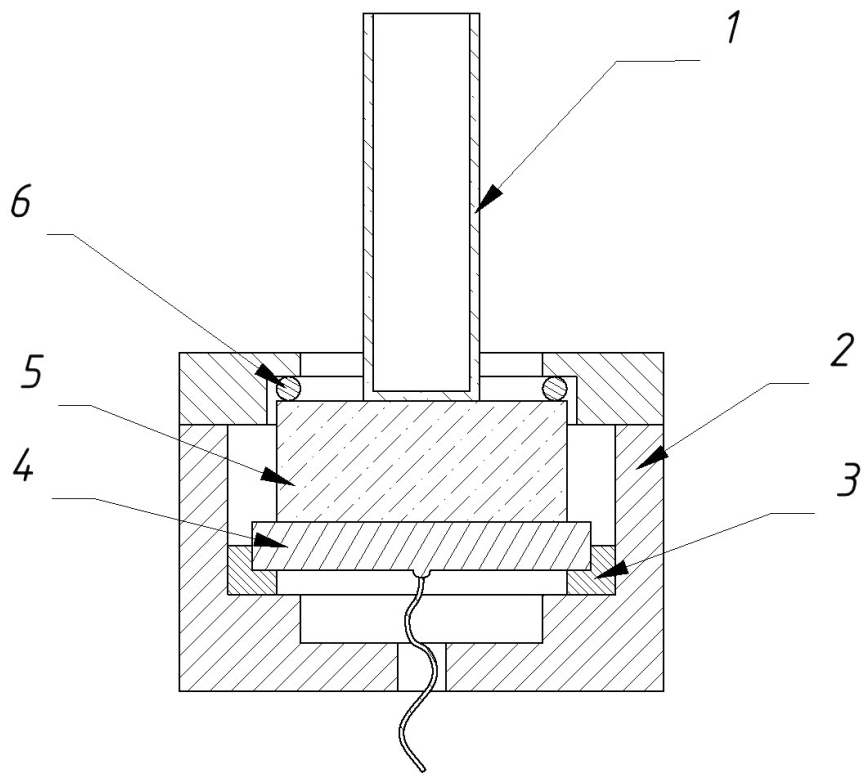


Рис.2.

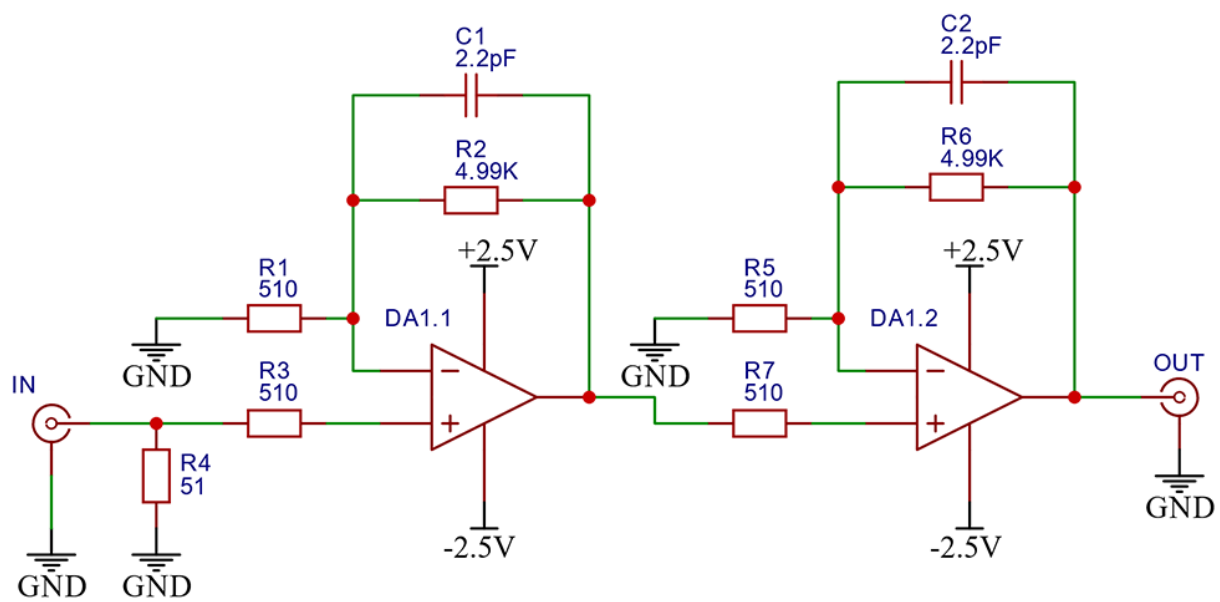


Рис. 3.

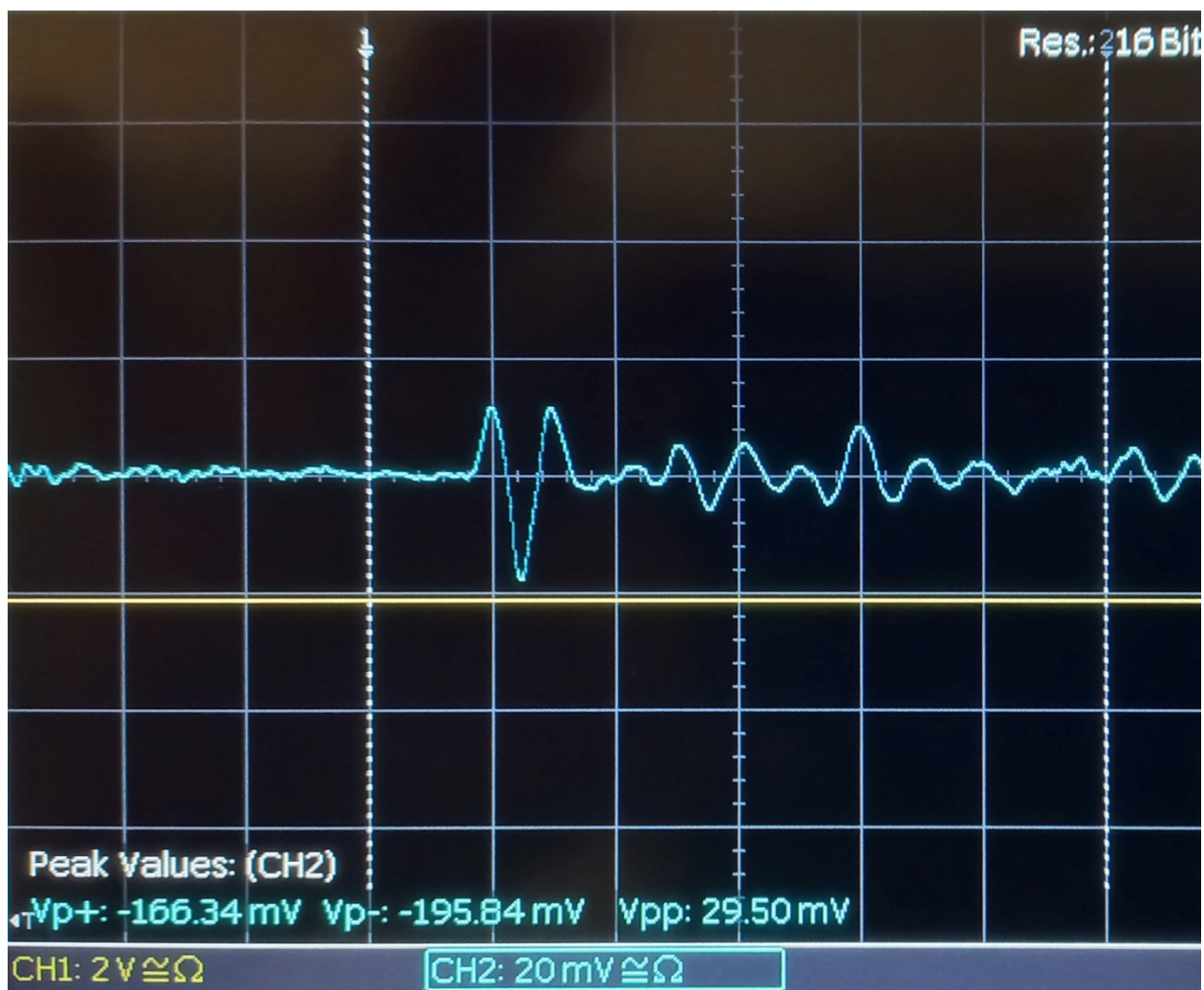


Рис.4.

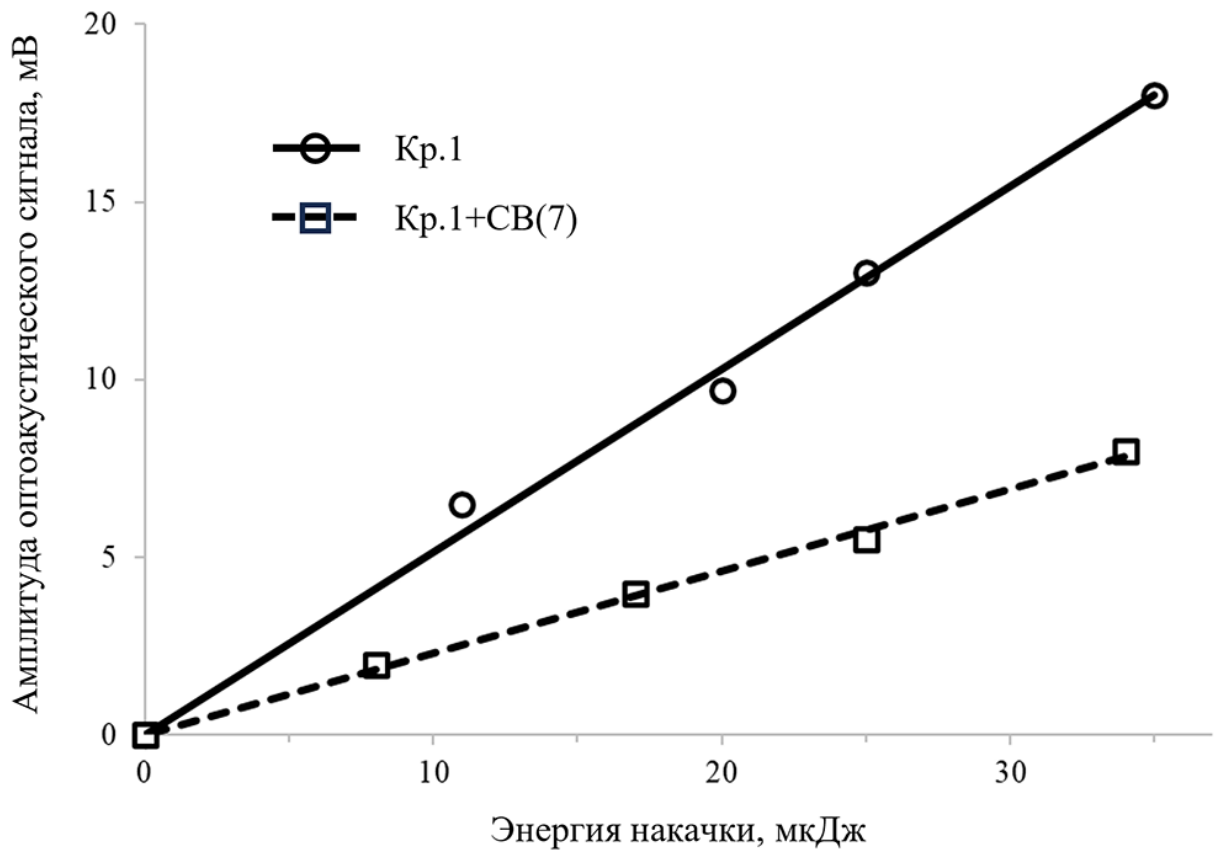


Рис. 5.

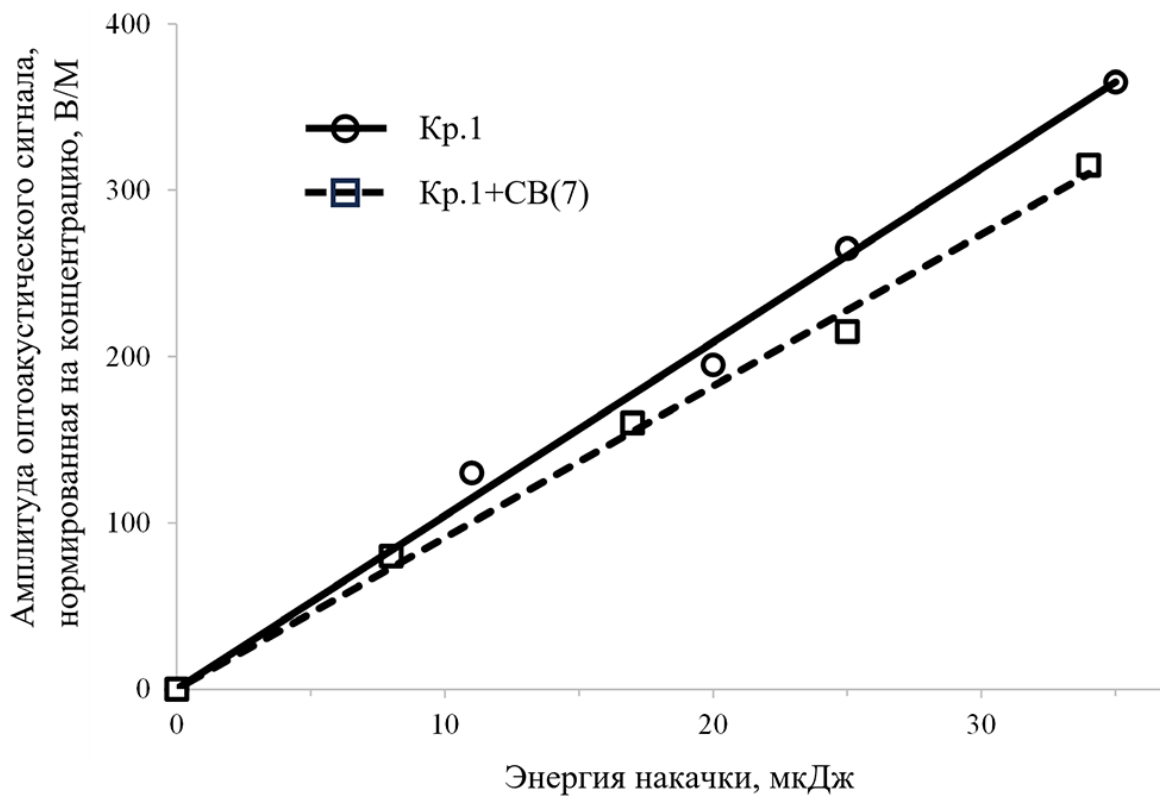


Рис. 6.

Для связи с авторами:

Крюков Игорь Валентинович

E-mail: igor.v.kryukov@gmail.com

~~Для переводчика:~~

~~The method of optoacoustic spectroscopy in the study of supramolecular systems based on cucurbituriles.~~

~~The work is devoted to the optoacoustic study of the features of laser radiation absorption in water solution of the styryl dye inclusion complex in cucurbiturile. The research was carried out at an experimental facility where a femtosecond regenerative amplifier based on chromium forsterite (Cr:F) was used as a pumping laser. The third harmonic of radiation with a wavelength of 420 nm and pulse duration of 130 fs was used. Optoacoustic generation was produced in a quartz cuvette with the investigated solution, and the receiver of the acoustic signal was a flat piezoceramic plate with a resonant frequency of 1 MHz. Optoacoustic signals were compared in a solution of pure styryl dye Kr.1 and the same dye in the presence of complexes with cucurbituril. It is shown that with the same optical density of solutions, complexation led to a more than twofold decrease in the optoacoustic response.~~

~~Термины~~

~~1. Peak to peak value – значение от пика до пика~~