

2. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. Surface Photochemistry of Quantum Dot-Porphyrin Nanoassemblies for Singlet Oxygen Generation. / Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC. – 2015. – Vol. 1196, Chapter 12. – P. 235–272.

КОНКУРЕНЦИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОНА В САМОСОБИРАЮЩИХСЯ ТРИАДАХ ПОРФИРИНОВ (ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Зенькевич Э.И.¹, Сакевич Л.А.¹, Степанов М.А.¹, Килин Д.С.²

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*
²*Университет Южной Дакоты, США*

Нами разработана методология формирования по принципу «снизу-вверх» («bottom-up») наноразмерных мультпорфириновых структур, основанная на одновременном использовании ковалентного связывания и самосборки нековалентного характера за счет двухточечного координационного взаимодействия по принципу «замок-ключ», и методами стационарной и кинетической лазерной спектроскопии показано, что перенос энергии (ПЭ) и электрона (ФПЭЛ) играют ключевую роль в динамике релаксационных процессов в таких комплексах [1].

Несмотря на определенные успехи в экспериментальном плане, расчет динамики возбужденных состояний электронов или экситонов в таких мультпорфириновых комплексах не является окончательно решенным. Для количественного теоретического анализа полученных нами результатов для триад порфиринов (Рис. 1) представляется целесообразным воспользоваться ХШР-формализмом [3], в котором учет влияния колебательных степеней свободы проводится на основе стохастического изменения энергии электронных состояний.

В качестве модели для триады рассматривается трехуровневая система с участием возбужденных состояний (Рис. 1). Расчет взаимодействия электронных состояний с колебательными модами определяются следующими факторами: 1) Колебательная релаксация значительно быстрее процессов ПЭ и ФПЭЛ (экспериментально наблюдаемые кинетики не проявляют динамических эффектов в диапазоне времен 120 фс–1.4 пс, обусловленных колебательно подструктурой. 2) Высокая частота колебаний реакционной координаты (моды) по сравнению с реорга-

низацией. 3) Безбарьерная конфигурация энергетических потенциальных кривых для состояний $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ отсутствует. Соответственно, в рамках этой модели динамика возбужденных состояний $|1\rangle = |^1\text{Димер} \dots \text{Лиганд}\rangle$, $|2\rangle = |^1\text{Димер} \dots \text{Лиганд}^*\rangle$ описывается уравнением движения для соответствующей редуцированной матрицы плотности без учета колебательной структуры электронных состояний

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sigma_{\kappa\lambda} = & -\frac{i}{\hbar} ([H_S, \sigma])_{\kappa\lambda} + 2\delta_{\kappa\lambda} \{ \Gamma_{\mu\kappa} [n(\omega_{\mu\kappa}) + 1] + \Gamma_{\kappa\mu} n(\omega_{\kappa\mu}) \} \sigma_{\mu\mu} \\ & - \sum_{\mu} \{ \Gamma_{\mu\kappa} [n(\omega_{\mu\kappa}) + 1] + \Gamma_{\kappa\mu} n(\omega_{\kappa\mu}) + \Gamma_{\mu\lambda} [n(\omega_{\mu\lambda}) + 1] + \Gamma_{\lambda\mu} n(\omega_{\lambda\mu}) \} \sigma_{\kappa\lambda} \\ & + \{ \Gamma_{\lambda\kappa} [2n(\omega_{\lambda\kappa}) + 1] + \Gamma_{\kappa\lambda} [2n(\omega_{\kappa\lambda}) + 1] \} \sigma_{\lambda\kappa}. \end{aligned}$$

В данном случае гамильтониан триады H_S включает энергии E_λ соответствующих состояний и энергии взаимодействия между ними (couplings), $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1]^{-1}$ - распределение Бозе-Эйнштейна, $\Gamma_{\kappa\lambda}$ - константа затухания, индексы $\kappa, \lambda, \mu = 1, 2, 3$. Для удобства в численных расчетах параметр $\Gamma_{\mu\nu}$ и населенность соответствующей моды бассейна $d_{\mu\nu} = \Gamma_{\mu\nu} |n(\omega_{\mu\nu})|$ заменяется диссипативным переходом $d_{\mu\nu} = \Gamma_{\mu\nu} |n(\omega_{\mu\nu})|$ и соответствующей дефазировкой $\gamma_{\mu\nu} = \sum_k (d_{\mu\nu} + d_{\nu\mu})/2$. В такой модели порфириновая триада описывается в соответствующих поверхностях потенциальной энергии в пространстве с одной координатой реакции, которая отражает поляризацию растворителя, индуцированную полем триады.

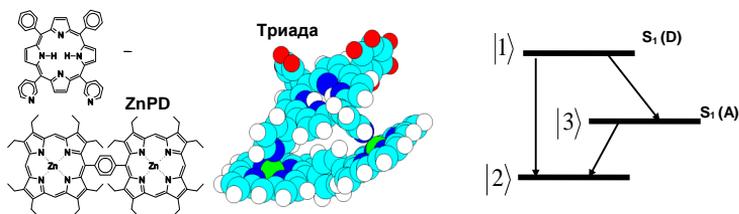


Рисунок 1. Структуры димера ZnPD, экстра-лиганда H_2P и триады, а также схема возбужденных состояний $S_1(D)$, $S_1(A)$, СТ и фотоиндуцированных релаксационных процессов триаде: а) слабый диссипативный перенос энергии, б) последовательный перенос электрона, с) слабый когерентный диссипативный перенос заряда.

Расчеты в рамках рассматриваемой модели ХШР показывают, что конкуренция процессов ПЭ и ФПЭЛ приводит к сложной динамике ре-

лаксационных процессов в триаде. На временном интервале $t_{\text{ФПЭЛ}} < t < \tau_S$ система достигает квазитермического равновесия между возбужденным состоянием $|2\rangle$ и близко лежащим состоянием с переносом заряда СТ $|3\rangle$. В рассматриваемом нами случае представляет интерес расчет равновесной населенности $P_{\text{DA}^*} = \rho_{33}$ состояния $|2\rangle$, который можно численно реализовать методом ХШР. С учетом найденных теоретических параметров для электронных и электронно-колебательных взаимодействий в рассматриваемой триаде расчеты показали, что равновесная населенность $P_{\text{DA}^*}(\infty)$ убывает в двух случаях: 1) при понижении (стабилизации) энергии СТ-состояния (индуцированная ростом полярности растворителя) и 2) с понижением температуры (т.е. уменьшением термического заселения локально-возбужденного состояния $|2\rangle$ из СТ-состоянием $|3\rangle$).

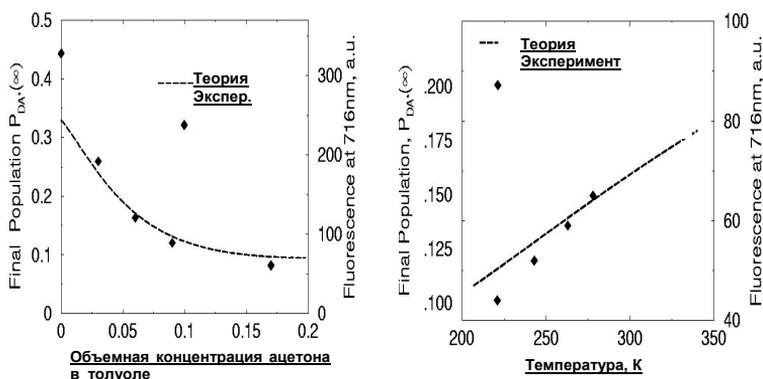


Рисунок 2. Сопоставление экспериментальных данных (черные точки) и теоретических расчетов (пунктирные линии) зависимости интенсивности флуоресценции экстра-лиганда H_2P в составе триады от температуры (А) и полярности (Б) растворителя.

Как видно из Рис. 2, теоретические зависимости равновесной населенности $P_{\text{DA}^*}(\infty)$ локально-возбужденного синглетного состояния экстра-лиганда $|2\rangle = |\text{Димер} \dots \text{Лиганд}^*\rangle$ от температуры и полярности окружения находятся в разумном соответствии с наблюдаемым в эксперименте тушением флуоресценции экстра-лиганда $\text{H}_2\text{P}(\text{m}^*\text{Pyg})_2\text{-(iso-PrPh)}_2$ в составе триады $(\text{ZnOEP})_2\text{Ph} \otimes \text{H}_2\text{P}(\text{m}^*\text{Pyg})_2\text{-(iso-PrPh)}_2$ с ростом температуры и объемного содержания ацетона в толуоле. Расчеты предсказывают, что при высокой концентрации ацетона изменение темпера-

туры может индуцировать переход от когерентного к некогерентному типу зависимости.

Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция - 2020 3.0.3».

Литература

1. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. // J. Porphyrins and Phthalocyanines.- 2014. - Vol. 18, - P.1–19.
2. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. / Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications. Pan Stanford Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore. – 2012. Chapter 5. –P. 217-288.
3. Schreiber M., Kilin D., Kleinekathoefer U. // J. Lumin. – 1999. – Vol. 83-84. – P. 235-243.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КУРКУМИНОИДОВ С НАТИВНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Капустин М.А., Чубарова А.С.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

В последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования биологически активных веществ (БАВ), содержащихся в корнях куркумы (*Curcuma longa* L.). Основными БАВ куркумы являются диарилгептаноиды – куркумин (С), деметоксикуркумин (DMC) и бисдеметоксикуркумин (BDMC), а также эфирное масло. Кроме этих трех основных куркуминоидов описан ряд их производных, содержащихся в корне куркумы в минорных количествах [1]. Препараты куркуминоидов обладают различными биологическими активностями: антиоксидантной, противораковой, антирадикальной, гепатопротекторной и пр. Лекарственные композиции на основе БАВ куркумы обладают высоким терапевтическим потенциалом. Однако эффективность применения препаратов на основе куркумина ограничена крайне низкой водорастворимостью куркуминоидов и их невысокой термо- и фотостабильностью [1]. Возможным путем решения проблемы может являться получение комплексов включения куркуминоидов с макроциклическими олигосахаридами [2].