

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ФОТОПРОЦЕССОВ В БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАХ МЕТОДОМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ФОТОКИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Станишевский И.В., Арабей С.М.

Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

Изучение процессов динамики активации-деактивации синглетных и триплетных электронных уровней биологически важных молекул и путей релаксации энергии фотовозбуждения является основой получения новых фундаментальных знаний о фотофизических и фотохимических процессах в биосистемах и возможной утилитарности.

Кинетика флуоресценции ряда металлокомплексов тетрабензо- и октаэтилпорфиринов (Mg-ТБП, Zn-ТБП, Zn-(tBu)₄-ТБП, Zn-ОЭП), внедренных в полимерные пленки, изучалась при комнатной температуре с применением оригинальных экспериментальных методик и приемов компьютерного моделирования, описанных в [1,2]. Численное моделирование с минимальными упрощениями и допущениями проведено в соответствии с поэтапной методологией формально-кинетического подхода к решению обратной фотокинетической задачи (ОФКЗ) [3]. ОФКЗ сводилась к нахождению таких значений расчетных кинетических параметров, при которых достигалось наилучшее в статистическом смысле описание экспериментальных данных в рамках выбранной гипотетической модели фото процессов и соответствующей системы дифференциальных уравнений.

Флуоресценция образцов возбуждалась последовательностью периодических прямоугольных двухступенчатых импульсов, генерируемых лазерным диодом. На начальном этапе находились характеристические времена некоторых стадий кинетик флуоресценции порфиринов [4]. На этапе оценки параметров (оптимизации констант скоростей фото процессов) экспериментальные немонотонные кинетики целиком аппроксимировались модельными с помощью итерационных методов так, чтобы функции рассогласования между ними принимали минимально возможные значения. Минимизация проводилась методом безградиентной оптимизации Нелдера-Мида [5].

Расчеты позволили выбрать наиболее правдоподобную модель взаимной фототрансформации двух спектральных форм флуорофоров и доказательно интерпретировать экспериментально получаемые сложные кинетики флуоресценции. Обратимые фото превращения тетрапиррольных металлокомплексов происходят в нижних триплетных возбужденных электронных состояниях и обусловлены процессами присоединения-отрыва мобильных аксиальных экстралигандов (компоненты или примеси полимерной матрицы) центрального атома металла.

Методология выполненных исследований является в значительной степени пионерской, поскольку связана с применением оригинальных алгоритмов и программ, позволивших решить ОФКЗ с минимальными упрощениями модели.

Библиографические ссылки

1. Станишевский И.В., Павич Т.А., Арабей С.М. Исследование изменения лигандного состава хелата Eu^{3+} методами двухступенчатого лазерного возбуждения люминесценции и компьютерного моделирования кинетики // Опт. спектроск. 2019. Т. 126. С. 133–139.
2. Станишевский И.В., Арабей С.М. В сборнике: Материалы XII Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», Минск: «РИВШ». 2019. С.64–66.
3. Димитров В.И. Простая кинетика. Сибирское отд. Новосибирск: «Наука». 1982. С. 382.
4. Provencher S.W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations // Comp. Phys. Commun. 1982. Vol. 27. P. 213–227.
5. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // Computer Journal. 1965. Vol.7. P.308.