

**INSTITUTE OF BIOCHEMICAL PHYSICS
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE**



**X INTERNATIONAL CONFERENCE FOR YOUNG SCIENTISTS
“BIOCHEMICAL PHYSICS”
AND SCHOOL
“MODERN PROBLEMS OF BIOCHEMICAL PHYSICS”**

**8-10 NOVEMBER 2010
MOSCOW**



Необходимо отметить, что в отличие от водно-спиртовых растворов рутин (рамногликозид кверцетина) интенсивнее кверцетина разлагается в структурированной системе. Это можно объяснить возможностью рутин встраивать свою гликозидную часть в структуру крахмальных звеньев, в результате чего возможна более эффективная передача энергии возбуждения от системы к акцептору эта гипотеза позволяет дать объяснение и того что красители в малых концентрациях защищают систему от разрушения. Для проверки этой гипотезы были проведены исследования методом радиотермолюминесценции.

Результаты экспериментов приведены на рисунке 4.

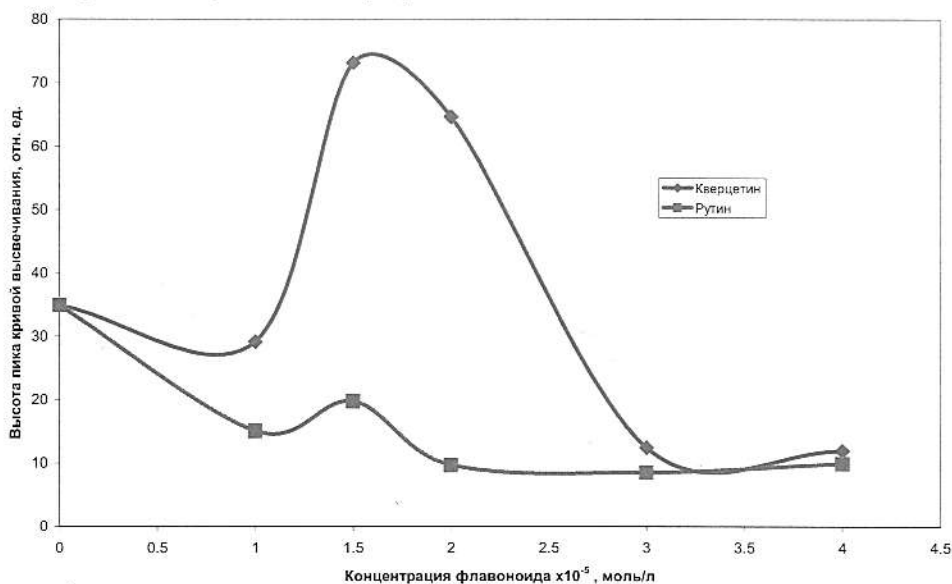


Рис. 4. Зависимость высот пиков кривых высвечивания облучённых образцов от концентрации флавоноида в системе

На зависимости возможно выделение трёх областей: 1 – уменьшение интенсивности люминесценции за счёт акцептирования энергии возбуждения системы, 2 – увеличение интенсивности люминесценции за счёт акцептирования ОН – радикалов и 3 – уменьшение интенсивности люминесценции за счёт акцептирования электронов. Таким образом, было подтверждено предположение о взаимодействии красителя как с радикалами из ионизированных молекул воды, так и с радикалами из возбужденных молекул воды.

Влияние неравновесности среды на закон энергетической щели в рекомбинации заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах

Юданов В.В., Михайлова В.А., Иванов А.И.
 Волгоградский государственный университет
 400062, Волгоград, Университетский проспект, 100
 e-mail: yudanov-volsu@yandex.ru



Актуальность проблемы. Реакции рекомбинации заряда (РЗ) относятся к наиболее изученным химическим процессам, однако еще остаются нерешенные проблемы. К ним относится зависимость скорости РЗ от свободной энергии реакции $-\Delta G_{CR}$ (закон энергетической щели) в возбужденных донорно-акцепторных комплексах (ДАК). В экспериментальных исследованиях ДАКов, с фотовозбуждением на частоте с переносом заряда, наблюдается монотонное уменьшение логарифма константы скорости РЗ $\log k_{CR}$, почти линейное, с возрастанием параметра $-\Delta G_{CR}$ [1, 2], в то время как стандартная равновесная неадиабатическая теория Маркуса предсказывает колоколообразную зависимость [3]. Существует немало моделей, способных описать такое необычное поведение скорости РЗ, но все они имеют недостатки. Например, стохастическая модель, предложенная в работах [4, 5], хорошо воспроизводит экспериментально полученный закон энергетической щели, но требует очень большого значения электронного матричного элемента перехода V_{el} , выходящее за рамки применимости модели, и предсказывает сильную временную зависимость для константы скорости, что не согласуется с большинством экспериментальных данных [2, 6-8]. Авторы работы [9], отметив большие значения параметра V_{el} , полученные в предыдущих расчетах, предложили рассматривать РЗ в возбужденных ДАКах как переход между возбужденным и основным адиабатическими состояниями, вызванный неадиабатическим взаимодействием. Им удалось воспроизвести экспериментально наблюдаемую зависимость константы скорости от свободной энергии, предположив протекание реакции в стационарном режиме, но типичные времена релаксации растворителя часто такого же порядка или даже меньше, чем время РЗ. Поэтому для последовательного описания динамики сверхбыстрой РЗ модель должна включать явное рассмотрение ядерной релаксации. Обобщение этой модели на неравновесный режим приводит к сильной временной зависимости константы скорости РЗ [10] и убыванию степени ионности возбужденного состояния в процессе релаксации среды. Экспериментальные же данные, скорее, свидетельствуют о возрастании ионности возбужденного ДАКа со временем.

[11]. Помимо прочих недостатков, все вышеперечисленные модели полностью пренебрегают реорганизацией внутримолекулярных высокочастотных мод E_{rv} . Реорганизация внутримолекулярных мод может сильно влиять на константу скорости реакций РЗ [12, 13, 14]. Релаксация возбужденных колебательных состояний может также оказывать существенное влияние на кинетику РЗ [15]. В данной работе использована многоканальная стохастическая модель [14, 16].

Многоканальная стохастическая модель. В многоканальной стохастической модели [14, 16] учитываются важные параметры: (1) реорганизация растворителя E_{rm} ; (2) реорганизация внутримолекулярных высокочастотных мод E_{rv} ; (3) релаксация внутримолекулярных колебательных возбужденных состояний; (4) формирование коротким лазерным импульсом электронного возбужденного состояния с сильно неравновесной конфигурацией ядерной подсистемы. Адекватность этой модели была проверена на примере целого ряда ДАКов и растворителей [16, 17].

Временная эволюция системы «ДАК и растворитель» описывается дифференциальными уравнениями для функций распределения вероятностей возбужденного $\rho_e(Q_1, Q_2, t)$ и n -го колебательного подуровня основного $\rho_g^{(n)}(Q_1, Q_2, t)$ состояний, соответственно. В двухуровневом приближении (основное (нейтральное) состояние $|g\rangle$ и возбужденное (ионное) состояние $|e\rangle$) система уравнений записывается в следующем виде [16]:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = \hat{L}_e \rho_e - \sum_{n_1, n_2, \dots, n_M} k_n^{(n)}(Q_1, Q_2) (\rho_e - \rho_g^{(n)}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_g^{(n)}}{\partial t} = \hat{L}_g \rho_g^{(n)} - k_n^{(n)}(Q_1, Q_2) (\rho_g^{(n)} - \rho_e) + \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{v\alpha}^{(n_\alpha+1)}} \rho_g^{(r_\alpha)} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{v\alpha}^{(n_\alpha)}} \rho_g^{(n)}, \quad (2)$$

Электронные переходы между возбужденным состоянием $|e\rangle$ и n -ым колебательным подуровнем основного состояния $|g\rangle$, описываются параметрами

$$k_n^{(n)} = \frac{2\pi V_n^2}{h} \delta(U_g^{(n)} - U_e) = \frac{2\pi V_n^2}{h} \delta(z - z_n^\dagger), \quad V_n^2 = V_{el}^2 F_n^2, \quad F_n = \prod_{\alpha} \frac{S_{\alpha}^{n_{\alpha}} e^{-S_{\alpha}}}{n_{\alpha}!}.$$

Здесь через $z = \sum Q_i$ и $z_n^\dagger = E_{rm} - \Delta G_{CR} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} h\Omega_{\alpha}$ обозначены общая энергетическая координата реакции и точки пересечения термов $U_g^{(n)}$ с U_e , соответственно. F_n – фактор Франка-Кондона, $S_{\alpha} = E_{rv\alpha}/h\Omega_{\alpha}$ и $E_{rv\alpha}$ – фактор Хуанга-Риса и энергия реорганизации α -той высокочастотной колебательной моды, соответственно, $E_{rv} = \sum E_{rv\alpha}$. Предполагается одноквантовый механизм релаксации высокочастотной моды. Скорость релаксации n -го уровня для α -той высокочастотной моды определяется уравнением $\tau_{v\alpha}^{(n_{\alpha})} = \tau_{v\alpha}^{(1)}/n_{\alpha}$. Реорганизация внутримолекулярных высокочастотных колебательных мод ($\alpha = 1, 2, \dots$) приводит к колебательным подуровням как основного, так и возбужденного термов, но колебательные подуровни возбужденного состояния можно не рассматривать из-за их быстрой релаксации. Операторы Смолуховского \hat{L}_g и \hat{L}_e описывают диффузию по диабатическим поверхностям свободной энергии для электронных состояний $U_g^{(n)}$ и U_e

$$U_g^{(n)} = \frac{Q_1^2}{4E_{r1}} + \frac{Q_2^2}{4E_{r2}} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} h\Omega_{\alpha} + \Delta G_{CR}, \quad U_e = \frac{(Q_1 - 2E_{r1})^2}{4E_{r1}} + \frac{(Q_2 - 2E_{r2})^2}{4E_{r2}} \quad (3)$$

где Ω_{α} и n_{α} являются частотой и числом возбужденных колебательных квантов α -той колебательной моды, соответственно, и E_{ri} – энергия реорганизации i -ой моды среды, $E_{rm} = \sum_{i=1}^N E_{ri}$ (число мод растворителя N). Вычисления выполнены для растворителя (ацетонитрил) с динамическими параметрами: времена релаксации мод $\tau_1 = 0.19$ пс и $\tau_2 = 0.50$ пс с весами $x_1 = x_2 = 0.5$ [6]. Использовано значение параметра $\tau_v^{(n)} = 150$ фс [18] и комнатная температура $T = 300$ К. При коротком импульсе накачки общее выражение для начальной функции распределения на возбужденном терме имеет вид [19]

$$\rho_e(Q_1, Q_2, t = 0) = Z^{-1} \sum_{n_{\alpha}} \left[\prod_{\alpha} \frac{S_{\alpha}^{n_{\alpha}} e^{-S_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} \right] \exp \left\{ - \frac{(\hbar \delta \omega_e^{(n)} - \sum \tilde{Q}_i)^2 \tau_e^2}{2\hbar^2} - \sum \frac{\tilde{Q}_i^2}{4E_{ri} k_B T} \right\}, \quad (4)$$

где $\tilde{Q}_i = Q_i - 2E_{ri}$, $\hbar \delta \omega_e^{(n)} = \hbar \omega_e + \Delta G_{CR} - E_{rm} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} h\Omega_{\alpha}$, k_B – константа Больцмана, Z – нормировочный множитель, τ_e – длительность возбуждающего импульса. Система уравнений (1)–(2) с начальным условием (4) решалась численно с помощью метода броуновского моделирования [19, 20]. Населенность возбужденного состояния определяется следующим выражением

$$P_e(t) = \left[\iint \rho_e(Q_1, Q_2, t) dQ_1 dQ_2 \right] \left[\iint \rho_e(Q_1, Q_2, t = 0) dQ_1 dQ_2 \right]^{-1} \quad (5)$$

формула для эффективной константы скорости РЗ имеет вид

$$k_{CR}^{-1} = \int_0^{\infty} P_e(t) dt.$$

В качестве универсальной спектральной плотности взят колебательный спектр ДАКа, состоящего из фенилциклопропана (донор) и тетрацианоэтилена (акцептор), включающий $M=5$ активных колебательных мод [20]. Как показано в работе [17], для любых ДАКов, включающих $M=5-10$ высокочастотных мод с общей энергией реорганизации $E_{rv}=const$, скорость РЗ слабо зависит от колебательной спектральной плотности.

Результаты и их обсуждение. Анализ экспериментальных данных [1, 2, 6, 22] для реакций РЗ в ДАКах показал, что для некоторых комплексов, характеризующихся близкими значениями свободной энергии реакции $-\Delta G_{CR}$, скорости РЗ могут отличаться на порядок и более (например, ДАКи с номерами 9 и 21 или 8, 13 и 20 на рис. 1). Для неадиабатических реакций РЗ это является следствием различной величины электронного матричного элемента V_{el} в таких ДАКах. Результаты численных расчетов для зависимостей эффективной константы скорости РЗ от свободной энергии реакции, полученные в рамках многоканальной стохастической модели, представлены на рис. 1. Расчеты ДАКи на группы с различными значениями параметра V_{el} удалось хорошо воспроизвести экспериментальные значения скорости РЗ. Наилучшие результаты получены при значениях матричного элемента $V_{el}=0.0065$ эВ для группы ДАКов 5-12 (линия *a*), $V_{el}=0.02$ эВ для группы ДАКов 1-3, 10-11 (линия *b*), $V_{el}=0.07$ эВ для группы ДАКов 13-16 (линия *c*) и группа ДАКов 17-21 с $V_{el}=0.12$ эВ (линия *d*). Линии (с) и (d) получены при больших значениях V_{el} , однако для них стохастический подход все еще применим [16].

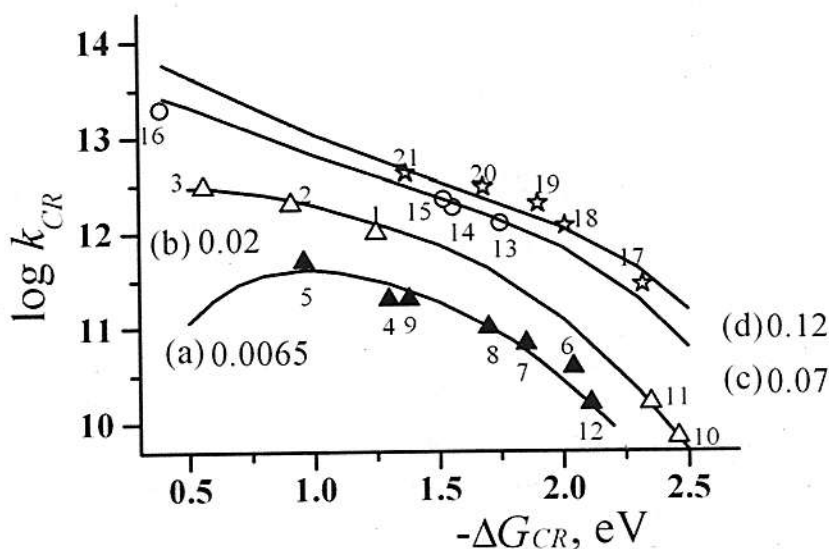


Рис. 1. Зависимости эффективной константы скорости РЗ, k_{CR} в c^{-1} , от свободной энергии реакции для ряда ДАКов [1, 2, 6, 22]. Расчетные параметры: $E_{rv}=0.51$ эВ, (а) — $E_{rm}=0.6$ эВ; (б), (с), (d) — $E_{rm}=0.5$ эВ. Параметр V_{el} находится рядом с обозначениями кривых.

На рис. 1 видно, что константы скорости РЗ монотонно убывают с возрастанием экзотермичности РЗ во всей экспериментально доступной области свободной энергии реакции, $-3 < \Delta G_{CR} < -0.5$ эВ, если электронный матричный элемент $V_{el} > 0.02$ эВ для типичных величин энергий реорганизации E_{rm} и E_{rv} . Для меньших значений V_{el} наблюдается нормальная маркусовская область (линия *a*), т.е. возрастание скорости РЗ с ростом $-\Delta G_{CR}$. В этом случае зависимость эффективной константы скорости k_{CR} от параметра экзотермичности реакции приближается к термической константе k_{th} с колоколообразной формой

$$k_{th} = \frac{V_{el}^2}{h} \sqrt{\frac{\pi}{E_{rm} k_B T}} \sum_{n_a} \left[\prod_{\alpha} \frac{e^{-S_{\alpha}} S_{\alpha}^{n_a}}{n_a!} \right] \exp \left[-\frac{(\Delta G_{CR} + E_{rm} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} h \Omega_{\alpha})^2}{4 E_{rm} k_B T} \right].$$

Это связано с достаточно малыми значениями констант скорости РЗ, меньшими скорости релаксации растворителя. Для анализа механизма реакций РЗ удобно выделить на всем экспериментально доступном диапазоне экзотермичности реакции три области: (1) область слабой экзотермичности ($-\Delta G_{CR} < E_{rm}$), (2) умеренной ($-\Delta G_{CR} \sim E_{rm}$) и (3) сильной ($-\Delta G_{CR} > 2.25$ эВ). Область (1) характеризуется прохождением неравновесного волнового пакета в ходе релаксации растворителя через большое количество интенсивных («сильных») стоков, и в результате скорость РЗ на неравновесной стадии превосходит тепловую $k_{CR} > k_{th}$. Реакции РЗ, протекающие в области (2), имеют большинство «сильных» стоков, локализованных в окрестности минимума терма $k_{CR} < k_{th}$. РЗ в области (3) происходит только после термализации ядерной подсистемы, следствием чего являются близкие скорости $k_{CR} = k_{th}$. Важно упомянуть и о населенности возбужденного состояния. Как известно, термическая (т.е. равновесная) РЗ характеризуется экспоненциальным законом. Для быстрых и, особенно, сверхбыстрых реакций РЗ ядерная подсистема может быть далека от равновесия на протяжении начального состояния. Более того, быстрые реакции РЗ сами по себе могут нарушать ядерное равновесие. Поэтому ядерную неравновесность следует рассматривать как регулярное событие в сверхбыстрых РЗ.

Экспериментальные исследования РЗ с временным разрешением 30–40 фс обнаружили существенные отклонения динамики сверхбыстрой РЗ от экспоненциальной [22]. Распад населенности возбужденного состояния $P_e(t)$ в ДАКах (формула 5) может быть хорошо аппроксимирован функцией

$$P_e(t) = \exp\{-(t/\tau)^S\} \quad (8)$$

с параметром S , изменяющемся в интервале от 1.1 до 1.6 для серий ДАКов (изодурен – тетрацианоэтилен, пентаметилбензол – тетрацианоэтилен, гексаметилбензол – тетрацианоэтилен), изображенных на рис. 1 точками 13, 14, 15 [22]. Рассмотренная модель позволяет описать наблюдаемую неэкспоненциальность [16]. Экспериментальное определение параметров S для ДАКов на несущей частоте возбуждающего импульса, проведенное в работе [22], также говорит в пользу неравновесной природы РЗ в возбужденных ДАКах. Очевидно, что экспоненциальный распад возбужденных комплексов не является прямым доказательством равновесного режима РЗ. Например, РЗ в возбужденном комплексе перилена-тетрацианоэтилена в ацетонитриле (точка 3 на рис. 1), как известно, происходит в экспоненциальном режиме [2], но эта реакция протекает, в основном, на неравновесной стадии.

Выводы. В этой работе показана эффективность многоканальной стохастической модели для количественного описания сверхбыстрой РЗ для ряда ДАКов в неадиабатическом режиме. Роль неравновесности ядерной подсистемы возрастает с увеличением параметра электронной связи V_{el} (переход от a к d на рис. 1). Неэкспоненциальность распада возбужденного состояния, характеризующаяся параметром S , имеет хорошее согласие с экспериментом [22]. Многоканальные неравновесные переходы ускоряют РЗ в области слабой экзотермичности и подавляют скорость РЗ в области умеренной экзотермичности, что приводит к выпрямлению зависимости константы скорости РЗ от свободной энергии реакции. Это хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями скорости РЗ от свободной энергии реакции [1, 2, 6, 22].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт 14.740.11.0374).

Список литературы.

- [1] Asahi, T.; Mataga, N. J. Phys. Chem. 1989, 93, 6575.
- [2] Asahi, T.; Mataga, N. J. Phys. Chem. 1991, 95, 1956.
- [3] Marcus, R.A. J. Chem. Phys. 1956, 24, 966.
- [4] Zusman, L.D. Chem. Phys. 1980, 49, 295.
- [5] Yakobson, B.I.; Burshtein, A.I. Chem. Phys. 1980, 49, 385.
- [6] Nicolet, O.; Vauthey, E. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 5553.
- [7] Hubig, S.M.; Bockman, T.M.; Kochi, J.K. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3842.
- [8] Segawa, H.; Takehara, C.; Honda, K.; Shimidzu, T.; Asahi, T.; Mataga, N. J. Phys. Chem. 1992, 99, 503.
- [9] Frantsuzov, P.A.; Tachiya, M. J. Chem. Phys. 2000, 112, 4216.
- [10] Mikhailova, V.A.; Ivanov, A.I.; Vauthey, E. J. Chem. Phys. 2004, 121, 6463.
- [11] Mataga, N.; Miyasaka, H. Adv. Chem. Phys. 1999, 107, 431.
- [12] Jortner, J.; Bixon, M. J. Chem. Phys. 1988, 88, 167.
- [13] Denny, R.A.; Bagchi, B.; Barbara, P.F. J. Chem. Phys. 2001, 115, 6058.
- [14] Feskov, S.V.; Ionkin, V.N.; Ivanov, A.I. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 11919.
- [15] Mikhailova, V.A.; Ivanov, A. I. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 4445.
- [16] Feskov, S.V.; Ionkin, V.N.; Ivanov, A.I.; Hagemann, H.; Vauthey, E. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 594.
- [17] Ionkin, V.N.; Ivanov, A.I. Chem. Phys. 2009, 360, 137.
- [18] Elsaesser, T.; Kaiser, W. Annu. Rev. Phys. Chem. 1991, 42, 83.
- [19] Fedunov, R.G.; Feskov, S.V.; Ivanov, A.I.; Nicolet, O.; Pages, S.; Vauthey, E. J. Chem. Phys. 2004, 121, 3643.
- [20] Gladkikh, V.; Burshtein, A.I.; Feskov, S.V.; Ivanov, A.I.; Vauthey, E. J. Chem. Phys. 2005, 123, 244510.
- [21] Myers Kelly, A. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 6891.
- [22] Nicolet, O.; Banerji, N.; Pages, S.; Vauthey, E. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 8236.

Исследование параметров циркуляции магнитных наночастиц в кровотоке животных

М.В. Юрьев,^{1,2} М.П. Никитин,³ Н.А. Брусенцов,⁴ П.М. Ветошко,² П.И. Никитин⁴

¹Московский Физико-Технический Институт (государственный университет)

²Институт Общей Физики РАН

³Российский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина РАМН

⁴Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН

В последнее время использование магнитных наночастиц (МНЧ) представляется перспективным для различных биомедицинских применений, таких как адресная доставка лекарств, диагностика и гипертермия опухолей. Для эффективных разработок в областях вышеупомянутых применений, необходимо изучение поведения магнитных наночастиц в организме в зависимости от различных параметров, таких как размеры наночастиц, их покрытие и состав магнитного ядра. Одним из важнейших параметров является время полужизни частиц в крови. Распространённые методы детекции, с помощью которых возможно определение этого параметра, такие как использование радиоактивных меток и сверхпроводящих квантовых интерференционных приборов, имеют различные недостатки. Этим недостаткам лишён ранее разработанный метод детекции магнитных наночастиц по их нелинейному