

Литература

1. Производство молока в России [Электронный ресурс]: URL: <http://www.dairyunion.ru>
2. Dangin M. The digestion rate of protein is an independent regulating factor of postprandial protein retention / M. Dangin, Y. Boirie, C. Garcia-Rodenas, P. Gachon, J. Fauquant, P. Callier, O. Balle`vre, B. Beaufre`re // American Journal of Physiology. Endocrinology and Metabolism. 2001. P. 340–348.
3. Boirie Y. Slow and fast dietary proteins differently modulate postprandial protein accretion / Y. Boirie, M. Dangin, P. Gachon, M. P. Vasson, J. L. Maubois, B. Beaufre`re // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1997. P. 14930–14935.
4. Банникова А. В., Евдокимов И. А. Молочные продукты, обогащенные сывороточными белками. Технологические аспекты создания // Молочная промышленность. 2015. № 1. С. 46–48.
5. Банникова А. В., Евдокимов И. А. Инновационный подход к созданию обогащенных молочных продуктов с повышенным содержанием белка. М.: ДеЛи Плюс, 2015. 136 с.
6. Банникова А. В., Евдокимов И. А. Функционально-технологические свойства сывороточных белковых продуктов: влияние изменений условий среды и вида обработки // Молочная промышленность. 2014. № 11. С. 100–102.

УДК 535.373

**Жданова Наталья Владимировна, Тищенко Андрей Борисович,
Авдеев Андрей Валерьевич, Шацкий Владимир Петрович**

О ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ДОНОРА ИЗОЛИРОВАННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПАР ОТ МОЩНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

В статье проведено теоретическое исследование зависимости квантового выхода фосфоресценции донора изолированных донорно-акцепторных пар от мощности возбуждения. Обнаружен рост квантового выхода фосфоресценции с увеличением мощности возбуждения. Обсуждаются причины данного эффекта.

Ключевые слова: квантовый выход, фосфоресценция, донор, триплетные возбуждения, интенсивность возбуждения.

**Natalya Zhdanova, Andrey Tishchenko, Andrey Avdeev, Vladimir Shatsky
ON DEPENDENCE BETWEEN QUANTUM YIELD OF PHOSPHORESCENCE DONOR
ISOLATED DONOR-ACCEPTOR PAIRS ON EXCITATION POWER**

This article focuses on a theoretical study into the dependence of the quantum yield of the donor phosphorescence isolated donor-acceptor pairs on the excitation power. An increase in the quantum yield of phosphorescence was detected as accompanied with an increase in the excitation power. The authors dwell on the reasons behind such an effect.

Key words: quantum yield of phosphorescence, donor, triplet excitation, excitation intensity

Перенос энергии триплетных возбуждений, происходящий по обменно-резонансному механизму, широко распространен в природе и находит большое практическое применение [1]. В связи с этим для прогнозирования динамики и повышения эффективности фотопроцессов, обусловленных

данным механизмом, необходимо знать влияние на него различных факторов. Одним из основных факторов, определяющих выход конечного продукта такой фотореакции, является константа скорости переноса триплетных возбуждений от молекул доноров энергии к молекулам акцепторам. От того, насколько точно определена данная величина в экспериментальных исследованиях, зависит не только решение указанных выше задач, но и достоверность интерпретации результатов эксперимента с использованием данной величины. Обычно эту величину определяют из сопоставления изменения времени затухания и квантового выхода фосфоресценции донора в присутствии молекул акцептора в радиусе обменных взаимодействий. При этом считается, что константа скорости передачи триплетных возбуждений не зависит от интенсивности возбуждения [2]. В работе [3] было показано, что характер протекания фотофизических процессов, обусловленных триплет-триплетным переносом энергии электронных возбуждений, может существенно различаться для молекулярных ансамблей и для изолированных, не взаимодействующих друг с другом молекулярных пар.

Целью настоящей работы было выявление возможной зависимости квантового выхода фосфоресценции молекул донора изолированных донорно-акцепторных пар от мощности возбуждения.

В процессе поглощения света молекулами донора, изолированные донорно-акцепторные пары распределяются по четырем состояниям (рис. 1).

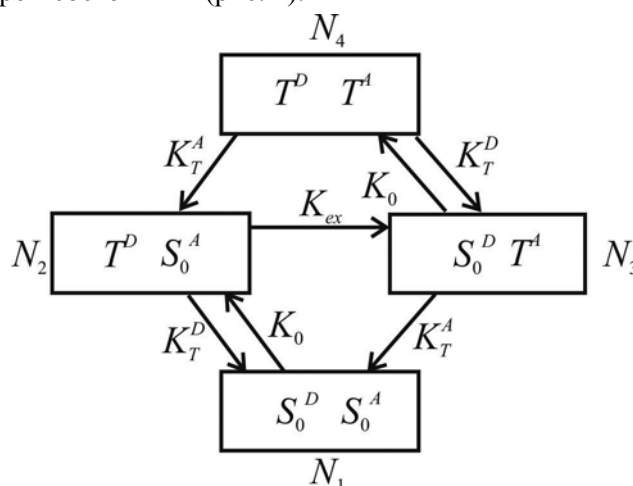


Рис. 1. Размеченный граф состояний донорно-акцепторных пар

На рис. 1 приняты следующие обозначения: S_0 – основное синглетное состояние; T – возбужденное триплетное состояние, индексы D и A относятся к молекулам донора и акцептора соответственно; N – число пар в соответствующем состоянии, K_0 – константа скорости перехода $S_0^D \rightarrow T^D$ через возбужденное синглетное состояние; K_T – константа скорости внутримолекулярной дезактивации триплетных возбуждений; K_{ex} – константа скорости передачи триплетного возбуждения.

Такое представление динамических процессов принято называть в теории случайных процессов размеченным графом состояний [4].

Для стационарного режима (режим насыщения) уравнения баланса имеют вид:

$$-K_0 N_1^{st} + K_T^D N_2^{st} + K_T^A N_3^{st} = 0, \quad (1)$$

$$-(K_T^D + K_{ex}) N_2^{st} + K_0 N_1^{st} + K_T^A N_4^{st} = 0, \quad (2)$$

$$-(K_T^A + K_0) N_3^{st} + K_{ex} N_2^{st} + K_T^D N_4^{st} = 0, \quad (3)$$

$$-(K_T^D + K_T^A) N_4^{st} + K_0 N_3^{st} = 0, \quad (4)$$

$$N_1^{st} + N_2^{st} + N_3^{st} + N_4^{st} = N_0. \quad (5)$$

Здесь N_0 – общее число пар, которое сохраняется, индекс st указывает на стационарный режим.

Квантовая интенсивность фосфоресценции равна

$$I = K_r N_T^{st}, \quad (6)$$

где K_r – константа скорости излучательной дезактивации триплетных молекул, а N_T – их число. Поскольку молекулы донора в триплетном состоянии находятся в парах N_2 и N_4 , то (6) можно переписать в виде

$$I = K_r (N_2^{st} + N_4^{st}). \quad (7)$$

Квантовый выход фосфоресценции донора равен отношению числа излучаемых квантов фосфоресценции к числу поглощаемых квантов возбуждаемого излучения в единицу времени. Поэтому для него можно записать

$$\phi = \frac{K_r N_T^{st}}{K_a (N_0 - N_T^{st})}, \quad (8)$$

где K_a – константа скорости перехода молекул донора из основного синглетного состояния в возбужденное синглетное состояние в результате поглощения кванта возбуждающего излучения.

В дальнейшем нас будет интересовать изменение квантового выхода фосфоресценции донора по отношению к начальному значению этой величины при увеличении интенсивности возбуждения. Это отношение равно

$$\frac{\phi_i}{\phi_1} = \frac{K_{1a} N_{iT}^{st} (N_{i0} - N_{iT}^{st})}{K_{1a} N_{1T}^{st} (N_{i0} - N_{iT}^{st})}. \quad (9)$$

Учитывая, что

$$\frac{N_T^{st}}{N_0} = q, \quad K_a = \gamma K_0 \quad (10)$$

где q показывает долю пар N_T от общего их числа N_0 , γ – коэффициент пропорциональности, не зависящий от мощности возбуждения. После подстановки (10) в (9) имеем

$$\frac{\phi_i}{\phi_1} = \frac{K_{10} q_i (1 - q_1)}{K_{i0} q_1 (1 - q_i)}. \quad (11)$$

Для вычислительного эксперимента мы взяли донорно-акцепторную пару со следующими значениями констант скоростей: $K_T^D = K_T^A = 1 \cdot c^{-1}$ и $K_{ex} = 2 \cdot c^{-1}$. Предварительные расчеты показали, что именно для пар с близкими к этим значениям параметрами может проявиться зависимость квантового выхода фосфоресценции донора от мощности возбуждения. Кроме этого, такие донорно-акцепторные пары в твердых матрицах при 77 К широко используются при изучении закономерностей переноса энергии триплетных возбуждений [2].

Были получены решения системы алгебраических уравнений (1–5) относительно величины q для семи значений K_0 , которые приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения параметра q при различных значениях K_0

$K_0 \cdot c^{-1}$	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
q	0.035	0.17	0.31	0.42	0.50	0.56	0.61

С использованием значений K_0 и q , приведенных в таблице, было рассчитано относительное изменение квантового выхода фосфоресценции по формуле (11) и построен график зависимости этой величины от K_0 (рис. 2).

Как видно из рис. 2, с увеличением мощности возбуждения квантовый выход фосфоресценции донора возрастает для исследованной донорно-акцепторной пары. Данный эффект можно объяснить следующим образом. В излучении фосфоресценции участвуют молекулы донора, входящие в пары N_2 и N_4 . Триплетные возбуждения молекул донора, входящих в пары N_2 , испытывают тушение в результате передачи энергии молекулам акцептора. Триплетные возбуждения молекул донора, входящих в пары N_4 не испытывают этого тушения. В результате квантовый выход фосфоресценции

молекул, входящих в пары N4, больше, чем молекул, входящих в пары N2. При увеличении мощности возбуждения (росте K_0) число пар N4 увеличивается относительно числа пар N2, что приводит к увеличению квантового выхода общего их излучения.

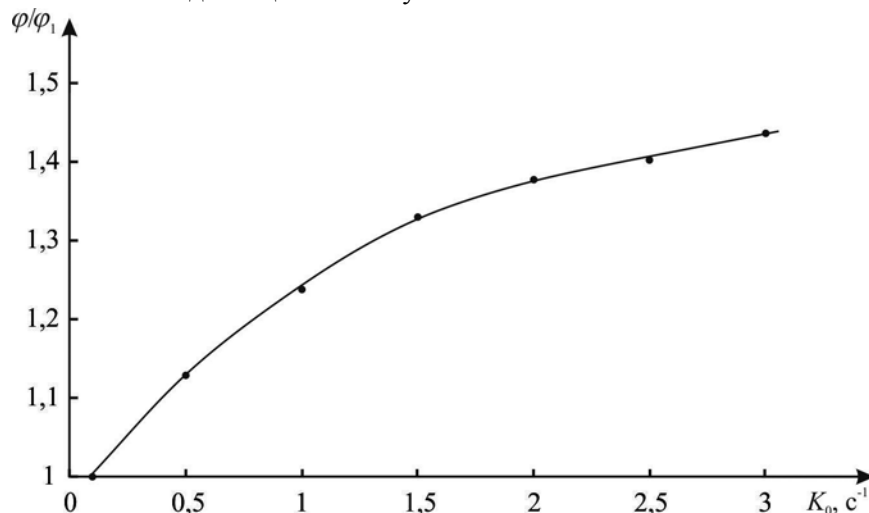


Рис. 2. Зависимость относительного изменения квантового выхода флуоресценции донора от K_0

Таким образом, выполненные в настоящей работе теоретические расчеты указывают на наличие зависимости квантового выхода флуоресценции донора изолированных донорно-акцепторных пар от мощности возбуждения. Эта зависимость может проявляться при использовании твердых растворов органических соединений при 77 К в качестве модельных систем. Это необходимо учитывать при определении параметров переноса энергии по обменно-резонансному механизму с использованием квантового выхода флуоресценции донора.

Литература

1. Портер Дж. Профессор Александр Теренин (1896–1967) – пионер фотохимии. К 100-летию со дня рождения // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 4. С. 534–538.
2. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
3. Добровольская И. А., Жданова Н. В., Дерябин М. И., Валухов Д. П. Кинетика разгорания аннигиляционной замедленной флуоресценции молекулярных пар // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 1. С. 10–13.
4. Письменный Д. Т. Конспект лекций по теории вероятностей, математической статистике и случайным процессам. М.: Айрис-пресс, 2008. 288 с.