

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
KVANTINĖS ELEKTRONIKOS KATEDRA
BIOFOTONIKOS LABORATORIJA

Laboratorinis darbas (BFT)

Biomolekulių fotostabilumo tyrimas

VILNIUS
2004

1. Darbo tikslas

Išmokti spektroskopiniais metodais tirti biomolekulių fotostabilumą.

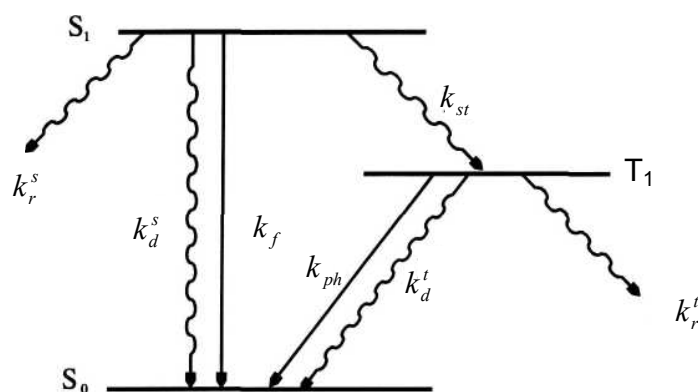
2. Darbo užduotys

1. Išmatuoti pigmentų sugerties spektrus.
2. Suderinti švitinimo schemą.
3. Išmatuoti sugerties pokyčius, sąlygotus švitinimo.
4. Apskaičiuoti pradinį fotodestrukcijos greitį.
5. Apskaičiuoti fotodestrukcijos kvantinę našumą.

3. Teorinė dalis

3.1 Molekulių energetiniai lygmenys ir virsmų dinamika. Jablonskio molekulės elektroninių lygmenų diagrama.

Nagrinėjame organines molekules. Aptarsime plačiai žinomą molekulės trijų lygmenų Jablonskio (Jablonski) schemą, pavaizduotą (Pav.1).



Pav. 1 Elektroninių šuolių tarp žemiausių organinės molekulės singuletinių ir tripletinių lygmenų diagrama su relaksacijos spartos konstantomis.

Čia pavaizduoti du singletiniai (S_0 ir S_1) bei vienas tripletinis (T_1) lygmenys o taip pat ir galimi šuoliai tarp jų. Nurodytos diagramoje spartos konstantos charakterizuoja tikimybes per laiko vienetą: fluorescencijos (k_f), bespindulinės virpacinės relaksacijos iš singuletinio (k_d^s) ir tripletinio lygmens (k_d^t), fosforescencijos (k_{ph}) ir interkombinacinės konversijos (k_{st}). Sandauga ($k_r^s[Q_1]$) charakterizuoja singuletinio lygmens gesinimą gesikliu, kurio koncentracija $[Q_1]$, o sandauga ($k_r^t[Q_2]$) analogiškai charakterizuoja tripletinio lygmens gesinimą gesikliu Q_2 .

3.2 Fotofizikinių ir fotocheminių virsmų dinamika

Fotocheminių virsmų reakcijų bei atskirų stadijų efektyvumą patogiau įvertinti naudojant kvantinį našumą – santykį pakitusių molekulių (suirusių ar kitaip fotochemiškai pakitusių, kas bus aptarta vėlesniuose skyriuose) ir sugertų kvantų. Jis apibūdina fotocheminio vyksmo naudingumo koeficientą. Remiantis schema, pavaizduota 1 pav., galima užrašyti atskirų vyksmų kvantinius našumus.

Fluorescencijos kvantinis našumas

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_d^s + k_{st} + k_r^s}, \quad (1)$$

kur k_r^s - fotoproducto susidarymo spartos konstanta, jei reakcija vyksta iš singuletinio lygmens.

Fosforescencijos kvantinis našumas

$$\Phi_{fs} = \Phi_{ik} \frac{k_{fs}}{k_{fs} + k_d^t + k_r^t}, \quad (2)$$

kur Φ_{ik} - interkombinacinės konversijos kvantinis našumas :

$$\Phi_{ik} = \frac{k_{st}}{k_f + k_d^s + k_{st} + k_r^s}. \quad (3)$$

Pasinaudojant 1 pav. schema, galima užrašyti fotocheminių procesų kvantinius našumus. Jei fotocheminė reakcija vyksta per singuletinį lygmenį:

$$\Phi_r^s = (k_r^s[Q]) / \{ (k_r^s \cdot [Q]) + k_f + k_d^s + k_{st} \}. \quad (4)$$

Jei reakcija vyksta per tripletinį lygmenį:

$$\Phi_r^t = \Phi_{st} \cdot (k_r^t [Q]) / \{ (k_r^t \cdot [Q]) + k_{ph} + k_d^t \} \quad (5)$$

Jei vyksta paprasta fotocheminė reakcija (pavyzdėlis (kiuветė) apšviečiamas monochromatine šviesa, vienodu apšviestumu, šviesa krinta statmenai pavyzdėlio plokštumai, jei tiriamas skystis, tai jis turi būti maišomas, kvantinis našumas nepriklauso nuo šviesos intensyvumo, šviesą sugeria tik viena medžiaga kurios pokyčius galima eksperimentiškai kontroliuoti) – tai reakcijos greitį galima aprašyti formule:

$$\frac{d[c]}{dt} = \varphi I_s, \quad (6)$$

kur $[c]$ – tiriamos medžiagos koncentracija, φ – virsmo kvantinis našumas, I_s – sugeriamas šviesos intensyvumas. Remiantis Lamberto-Bugero-Bero dėsniumi sugertas šviesos intensyvumas :

$$I_s = I_0 \exp(-\varepsilon [c] l) \quad (7)$$

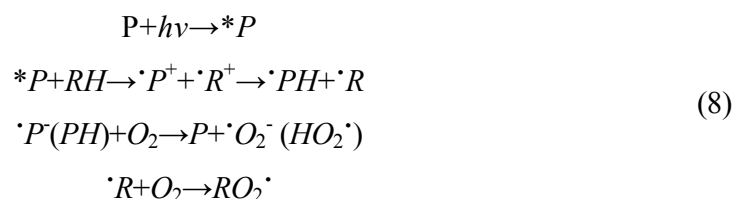
kur ε - tiriamos medžiagos ekstinkcijos koeficientas, l – bandinio storis.

3.3 Fotosensibilizacinės reakcijos

3.3.1 I tipo fotosensibilizacinės reakcijos

Pirmam fotosensibilizacinių reakcijų tipui priklauso visos reakcijos, kurių pirminėje stadijoje susidaro laisvieji fotosensibilizatorių (P) radikalai, išskyrus tiesiogines P reakcijas su deguonimi. Deguonis oksiduoja redukuotą P iki pradinės oksiduotos formos. Labiausiai paplitusios tokios I tipo reakcijos, kurių pirminėje stadijoje šviesos kvanto sužadinta P molekulė atplėšia nuo substrato elektroną (protoną).

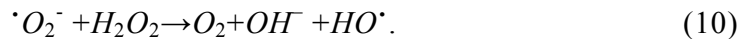
Pagal dabartinį supratimą, I tipo reakcijų pirminės stadijos vyksta pagal schemą:



Šioje schemoje P ir $*P$ – fotosensibilizatoriaus molekulės pagrindiniame ir sužadintame būvyje; $\cdot P$ ir $\cdot PH$ – laisvieji radikalai; RH – substratas, kuris oksiduojasi. R^+ , $\cdot R$ ir $RO_2\cdot$ – besioksiduojančio substrato laisvieji radikalai. Matome, kad generuojasi superoksidas-anijonas-radikalas $\cdot O_2^-$, kuris rūgščiose terpėse sudaro perhidroksilo radikalą $HO_2\cdot$. Yra žinoma, kad šie radikalai aktyviai oksiduoja biosubstratus ir gali dismutacijos būdu sudaryti vandenilio peroksidą:

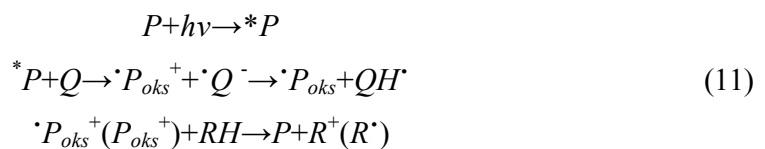


Reaguodami superoksido ir perhidroksilo radikalai su vandenilio peroksidu gali sudaryti dar stipresnį oksidatorių – hidroksilo radikalą $HO\cdot$:

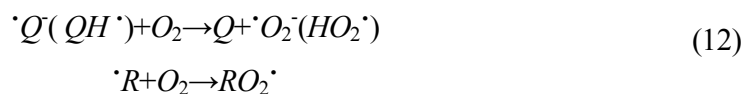


Pirminio substrato radikalai $R\cdot$ patys gali oksiduoti kitus substratus. Taip pat tokio tipo radikalai lengvai prisijungia deguonį, sudarydami peroksidinius radikalus $RO_2\cdot$, kurie yra žymiai reaktingesni ir apsprendžia tamsinę angliavandenių, alkoholių, eterių, organinių rūgščių ir lipidų oksidaciją.

Taip pat galimas kitas pirmo tipo reakcijos mechanizmas, kuriame pirminis procesas yra sužadinto P oksidacija elektronų akceptoriumi, pvz.: chinonu. Schema atrodytų taip:



Čia $\cdot P_{oks}^+$ ir $\cdot P_{oks}$ – laisvieji radikalai, kurie susidaro atplėšiant nuo P elektroną ir protoną. Q – elektronų akceptorius.



Tokiu būdu susidarę radikalai dalyvauja minėtose oksidacinėse reakcijose

3.3.2 II tipo fotosensibilizacinės reakcijos

Sužadinta fotosensibilizatoriaus molekulė gali prarasti perteklinę energiją, atiduodama ją deguonies molekulei – tai antro tipo fotosensibilizacinė reakcija. Deguonies molekulės pagrindinis lygmuo yra tripletinis $^3\Sigma_g^-$. Sužadintas deguonis gali pereiti į du žemai esančius singuletinius lygmenis 1A_g , $^1\Sigma_g^+$, kurių pirmojo energija yra mažesnė todėl

molekulė į jį pereina lengviau. Žadinant elektromagnetiniu lauku šuoliai į minėtus lygmenis nevyksta, nes yra uždrausti. Tačiau sužadinta P molekulė Fiorsterio energijos pernašos būdu gali perduoti sužadimą deguonies molekulei (jei energetinis tarpas tarp sužadinto ir nesužadinto fotosensibilizatoriaus lygmenų yra nemažesnis nei tarpas tarp deguonies singuletinio ir tripletinio lygmenų) ir tokiu būdu perkelti deguonį į singuletinį lygmenį.

Sužadinimas gali būti perkeliamas tiek nuo fotosensibilizatoriaus singuletinio tiek ir nuo tripletinio lygmens, į kurią fotosensibilizatoriaus molekulė gali pereiti interkombinacinės konversijos būdu. Sukinio tvermės dėsnis leidžia du singuletinio deguonies generacijos sensibilizatoriais mechanizmus:



Pirmas mechanizmas galimas tik ribotam fotosensibilizatorių skaičiui, kurių energetinis intervalas tarp tripletinio ir singuletinio lygmenų yra didesnis už tarpą tarp atitinkamų deguonies lygmenų. Antras mechanizmas būdingas kur kas platesniam P ratui, kadangi daugelio fotosensibilizatorių energetinis tarpas tarp pirmo tripletinio ir pagrindinio singuletinio lygmens didesnis už deguonies singuletinio ir $^3\Sigma_g^-$ lygmenų tarpą.

Sužadintas singuletinis deguonis sąveikaudamas su įvairiais organiniais substratais (tame tarpe ir su pačiu fotosensibilizatoriumi) sudaro nestabilius ciklinius peroksidinius junginius, kurie vėliau suyra, dėka terminių ar fermentinių procesų.

3.4 Monomolekulinės reakcijos

3.4.1 Fotodisociacija

Fotodisociacija - tai monomolekulinė fotocheminė reakcija, kurios metu suyra molekulė. Fotodisociacija (arba fotolizė) gali vykti teoriškai visuose pigmentuose, priklausomai nuo struktūros ir švitinimo. Dažniausiai fotolizę sukelia ultravioletinis spinduliavimas ($\lambda < 300$ nm). Kai fotono energija didesnė už cheminės jungties energiją, jungtis suyra. Tačiau sužadinimo energija gali nukeliauti į nesugieriančius fragmentus, gali būti atiduota aplinkai ar gretimoms nesužadintoms pigmento molekulėms.

Sudėtingose organiniuose junginiuose fotolizė gali įvykti ir tada kai fotono energija yra mažesnė už cheminio ryšio energiją. Tai atsitinka kai persigrupuoja valentinės struktūros, išskirdamos energiją, kuriai prisidėjus prie fotono energijos, pakanka suardyti cheminiai jungčiai.

Tiesioginės fotolizės tikimybė didėja, jei vyksta dvifotoniai procesai, kai pakankamai didelis šviesos srauto tankis ir pakankamai ilgai gyvuoja sužadintos būsenos.

Cheminių ryšių disociacijos yra du mechanizmai: joninis ir radikalinis.



Fotojonizacija – elementarus elektrono atplėšimas nuo sužadintos molekulės:



Susidaręs katijonas-radikalas yra nestabilus, jis suskyla į radikalą ir protoną. Protonas rekombinuoja su elektronu ir įvyksta tariamasis neutralaus atomo atskėlimas.

Fotojonizacija yra dominuojantis vyksmas, kai medžiaga apšviečiama ultravioletine šviesa. Tada sugertų kvantų energija atitinka molekulės jonizacijos potencialą.

3.4.2 Fotostereoizomerizacija

Fotostereoizomerizacija – fotocheminė reakcija, kai veikiant šviesai, persitvarko atomai molekulėje. Fotostereoizomerizacija kaip ir fotolizė yra monomolekulinė reakcija, bet nesuardo molekulės. Tačiau gali pastebimai pakeisti sugerties spektrus, nes stereoizomerų sugerties spektrai yra skirtingi.

Būdingiausia fotostereoizomerizacija yra cis-trans-fotostereoizomerizacija, nes dauguma pigmentų molekulių turi nesočias jungtis, jungiančias dvi chromoforo dalis į vieną chromoforinę sistemą. Kai vyksta cis-trans-fotostereoizomerizacija atskiros molekulės dalys pasisuka viena kitos atžvilgiu.

Fotostereoizomerizacijos virsmai gali vykti tiesiogiai abiem kryptim arba per tarpinį produktą. Šių dviejų mechanizmų kvantiniai našumai skirsis – pirmojo bus didesnis. Tačiau dauguma cis-trans-fotostereoizomerizacijos reakcijų vyksta antruoju – per tarpinį produktą.

Yra ir sensibilizuota fotostereoizomerizacija – kai donoras sugeria šviesą ir sužadavimo energiją perduoda pigmento molekulei, kuri izimerizuoja. Kad tai vyktų, energetinis tarpas tarp fotosensibilizatoriaus tripletinio ir pagrindinio singuletinio lygmens turi būti nemažesnis už analogišką žadinamosios molekulės energetinį tarpą.

Įdomios yra medžiagos, kurių spektrinės savybės, paveikus šviesa, keičiasi grįžtamai. Reiškiny vadinamas fotochromizmu, o tokios medžiagos - fotochrominėmis.

4. Metodiniai paaiškinimai

4.1 Švitinimas

Šviesos dozė – tai šviesos energijos kiekis į ploto vienetą. Dozės (D) apskaičiavimui, reikia žinoti spinduliuotės galią W , švitinimo plotą S ir švitinimo laiką t :

$$D = \frac{W \cdot t}{S} \quad (14)$$

Šiame darbe švitinimui gali būti naudojamas He-Ne dujų lazeris (632.8 nm), arba šviesos šaltinis sudarytas iš 60 diodų (emisijos smailė ties 660 nm). Prieš pasirenkant švitinimo šaltinį, būtina išsimatuoti tiriamojo bandinio sugerties spektrą. Švitinimas atliekamas su tuo šaltiniu, kurio spinduliuotę sugeria tiriamasis bandinys.

4.2 Fotodestrukcijos greičio ir kvantinio našumo skaičiavimas

Reakcijos greičio pastoviąją k_{gr} galime įvertinti kaip pakitusių (suirusių) molekulių n santykį su visom molekulėm N , dozės vienetui:

$$k_{gr} = \frac{n}{N} \frac{1}{D} \quad (15)$$

n / N santykis atitinka $\Delta A / A$ santykį, kur ΔA tiriamos medžiagos optinio tankio pokytis po švitinimo, o A – tiriamojo tirpalo optinis tankis prieš švitinimą. Daugiklio $1/A$ prasmė – normavimas į sugertį ties matuojamu bangos ilgiu. Taip pat reikia sunormuoti į sugertį ties žadinimo bangos ilgiu. Prisdės normavimo daugiklis $1/A_z$, kur A_z – optinis tankis ties žadinimo bangos ilgiu. Sugerties pokyčius skaičiavimams reikia imti tose spektro srityse, kur nėra susidarančio fotoproducto sugerties, taip siekiama, kad nagrinėtume tik tiriamos medžiagos sugertį. Po šių aptarimų užrašysime fotodestrukcijos greičio konstantą:

$$k_{gr} = \frac{\Delta A}{AA_p D}. \quad (16)$$

Kvantinis našumas yra sureagavusių molekulių skaičiaus n ir sugertų kvantų skaičiaus N santykis.

$$\Phi = \frac{n}{N} \quad (17)$$

Nagrinėjame fotodestrukcijos kvantinį našumą, taigi mus dominanti cheminė reakcija – substrato suyrimas. Sureagavusių molekulių skaičių galime išreikšti per optinio tankio pokyčius. Šiame darbe, skaičiuojant fotodestrukcijos kvantinį našumą, priimame, kad tiriamame tirpale molekulės yra tik monomerinėje formoje. Sugertų kvantų skaičius:

$$N = \frac{D(1 - 10^{-A_z})S\lambda}{hc}; \quad (18)$$

Čia D – spinduliavimo dozė, A_z – optinis tankis ties švitinimo bangos ilgiu, λ – lazerio bangos ilgis, c – šviesos greitis, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J s – Planko konstanta, S – švitinimo plotas.

Iš optinio tankio pokyčių randame sureagavusių molekulių skaičių:

$$n = N_A V (C_0 - C) = \frac{N_A V (A_0 - A)}{l \cdot \varepsilon} \quad (19)$$

Čia N_A - Avogadro skaičius ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V - apšvitinto tirpalo tūris, l - optinis kelias arba kiuvetės storis, C_0 ir C – pradinė molekulių koncentracija ir koncentracija tiriamuoju laiko momentu, atitinkamai; A_0 ir A – tiriamo tirpalo optinis tankis pradiniu ir tiriamuoju laiko momentu, ε – ekstinkcijos koeficientas ties tiriamuoju bangos ilgiu, kuris arandamas iš formulės:

$$A = C \varepsilon l; \quad (20)$$

Fotodestrukcijos kvantinis našumas:

$$\Phi = \frac{hc N_A (A_0 - A)}{D(1 - 10^{-A_z})\lambda \varepsilon} \quad (21)$$

Kvantinis našumas parodo fotodestrukcijos efektyvumą.

Čia pateiktos formulės bus teisingos kai nevyksta fotolizė ir dvifotonė sugertis. Jei vyktų minėti vyksmai, kvantinis našumas ir fotodestrukcijos greitis priklausytų nuo bangos ilgio ir intensyvumo. Fotolizė pradeda vykti kai šviesos kvanto energija yra pakankamai didelė. Jei vyktų dvifotonė sugertis kvantinis našumas ir fotodestrukcijos greitis priklausytų nuo šviesos intensyvumo, nes dvifotonė sugertis pradeda vykti kai šviesos intensyvumas yra pakankamai didelis. Dvifotonė sugertis gali sukelti ir fotolizę, o dėl didelio šviesos intensyvumo gali vykti šiluminis medžiagos irimas.

5. Eksperimentas

5.1 Tirpalo paruošimas ir sugerties spektro matavimas

Darbo pradžioje paruošiamas tiriamų dažiklių (porfirininės prigimties pigmentų) vandeninis arba spiritinis tirpalas. Spektrofotometru Ocean Optics PC1000 išmatuojamas tirpalo sugerties spektras*. Matavimams naudojama 10 mm storio kiuvetė. Tiriamo tirpalo koncentracija parenkama tokia, kad intensyviausias sugerties maksimumas būtų 1-1.5 optinio tankio vieneto ribose.

5.2 Švitinimo stendo derinimas

Jei bandinio švitinimas atliekamas He-Ne lazeriu:

Pirmiausia, į rozetę įjungiamas maitinimo šaltinis „ЛГ – 75“ ir paspaudžiamas jungiklis “Сеть” (turi užsidegti lemputė “Сеть”). Kitas jungiklis turi būti padėtyje “Геттер”. Palaukę apie 10 min. kol išils prietaisas, perjungiamo jungiklį “Ток” į padėtį „4“, o su valdymo rankenėle nustatome lazerio maitinimo srovę 20 mA. Po to jungiklį perjungiamo į padėtį “Накал” ir laukiame kol įvyks lazerinės spinduliuotės generacija. Įsižiebus lazeriui, maitinimo šaltinyje turi degti lemputė “Высокое”.

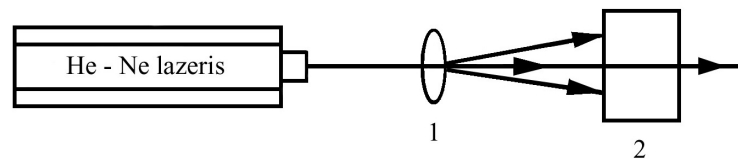
Švitinimo sistemą deriname pagal 2 pav. pateiktą schemą. Lazerio spinduliuotė

* Prieš atliekant laboratorinį darbą būtina perskaityti darbo su spektrofotometru aprašymą.

nukreipiama per glaudžiamąjį lęšį, kuris tolygiai išskleidžia spindulį į kiuvetę. Išskleistas spindulys turi tolygiai apšviesti apie $0,5 \text{ cm}^2$ bandinio plotą.

Prieš švitinant išmatuojama lazerio spinduliuotės galia, naudojantis spinduliuotės energijos ir galios matuokliu ИМО-2. Šviesos galios matuoklis statomas ten kur bus dedama kiuvetė su tiriamuoju tirpalu.

Prieš matuojant lazerio spinduliuotės galią, prietaisas ИМО-2 sukalibruojamas. Įjungiamas maitinimas ir laukiama 10 – 15 min. Po to jungiklis iš pozicijos “Апертир” perjungiamas į poziciją “Калибр”. Nuspaudžiamas raudonas mygtukas „0.01“. Praėjus tam tikram laikui, prietaiso rodyklė turi nusistovėti ir rodyti 100. Jei taip nėra, tai atsuktuvu deriname kalibravimo varžtelį tol kol rodyklė rodys 100. Po to rankenėlė nuo pozicijos “Калибр” pasukama į “Измерение” (“Мощность” pusėje). Rodyklė turi grįžti į nulinę padėtį. Jei nerodo nulio, tai rankenėlė “Уст. нуля” nustatomas nulis. Prietaisas galutinai sukalibruojamas tada, kai kalibravimo režime rodo 100, o matavimo - nulį.



2 pav. Švitinimo schema naudojant He-Ne lazerį:
1) išfokusuojantis lęšis; 2) kiuvetė su tiriamu tirpalu.

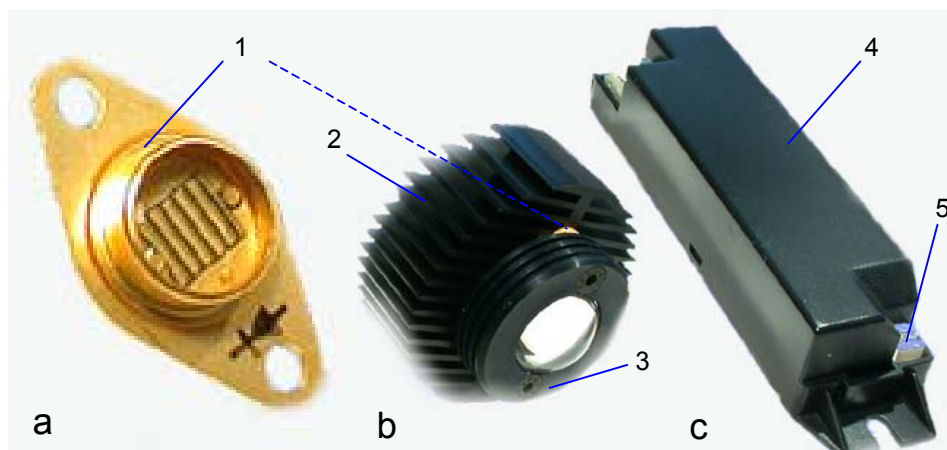
Bandinys švitinamas su diodiniu šviesos šaltiniu.

Šviesos šaltinis yra sudarytas iš 60 atskirų šviesos diodų patalpintų ant metalinės plokštelės (3 pav. a). Pati plokštelė yra tvirtinama prie cinko radiatoriaus o virš jos įstatomas lęšis (2 pav. b).

Prieš pradėdant darbą su diodiniu šviesos šaltiniu, įjungiamas į tinklą (220-240V) šaltinio maitinimo blokas, pavaizduotas 3 pav. c. Įjungiamas šaltinio radiatoriaus ventiliatorius (6V, DC). Diodinis šviesos šaltinis įjungiamas jo kištuką įstačius į lizdą {5} maitinimo bloke.

Diodinis šaltinis ir kiuvetė su tiriamojo dažiklio tirpalu įtvirtinami laikikliuose. Švitinimo metu šaltinis priglaudžiamas prie kiuvetės sienelės. Švitinimui gali būti parinkti skirtingi lęšiai (12 mm arba 18 mm skersmens), komplektuojami su šaltiniu. Tokiu būdu skirsis minimalus apšviestos dėmės plotas: naudojant 18 mm skersmens lęšį, minimalus

apšviestos dėmės plotas yra $4,1 \text{ cm}^2$, 12 mm lęšiui – $1,2 \text{ cm}^2$. Abiem atvejais gausime skirtingą spinduliuotės galią, tenkančią ploto vienetui (1 lentelė). Taip pat skirsis apšviestos kiuvetės sienelės plotas, o dėl to turėsime skirtingą apšvitinto tirpalo tūrį (V).



3 pav. Diodinis šviesos šaltinis. 1) šviesos diodas; 2) cinko radiatorius; 3) lęšis; 4) maitinimo blokas; 5) diodo maitinimo lizdas.

1 lentelė.

λ_{\max} , nm	lęšio skersmuo	Galia, mW	mW/cm^2
660	18 mm	130	31,7
	12 mm	80	66,7

5.3 Bandinio švitinimas ir sugerties pokyčių matavimas

Prieš pradėdant švitinimą išmatuojamas tiriamos medžiagos sugerties spektras. Švitinti pradama mažomis dozėmis (apie 10 min). Vėliau patogų šviesos dozę didinti po du kartus. Po kiekvienos švitinimo dozės išmatuojamas bandinio sugerties spektras. Švitinimas ir sugerties spektrų matavimas atliekamas maždaug 6 – 10 kartų. Suminė švitinimo dozė turi būti nemažesnė kaip $200 \text{ J}/\text{cm}^2$ (charakteringa fotodinaminės navikų terapijos dozė). Pokyčiai spektruose – tai tiriamos medžiagos sugerties juostos blyškimas ir, tam tikrais atvejais (priklausomai nuo tiriamosios medžiagos), susidarancio fotoprodukto sugerties juostos atsiradimas.

5.4 Fotodestrukcijos charakteristikų skaičiavimas

Duomenys apdorojami grafiškai duomenų apdorojimo programa. Nubraižomi skirtuminiai sugerties spektro grafikai – programiškai iš švitinto bandinio sugerties spektro atimamas nešvitinto bandinio sugerties spektras (ΔA priklausomybė nuo λ). Iš pastarojo spektro pasirenkami bangos ilgiai, ties kuriais labiausiai kinta bandinio optinis tankis. Braižomos 2 – 3 blyškimo kinetinės kreivės (ΔA priklausomybė nuo švitinimo dozės). Kinetinių kreivių pradžioje braižomos liestinės. Iš jų, naudojant (16) formulę, skaičiuojama fotodestrukcijos spartos konstanta. Tam pasirenkami du liestinės taškai su koordinatėmis $D_1, \Delta A_1$ ir $D_2, \Delta A_2$, bei randamas santykis $|\Delta A_2 - \Delta A_1| / |D_2 - D_1|$. Gautas dydis padalinamas iš A_z ir A . Fotodestrukcijos spartos konstanta suskaičiuojama kelioms kinetikoms ir randamas jos vidurkis.

Pasinaudojus (20) ir (21) formulėmis, iš nešvitinto tirpalo sugerties spektro ir blyškimo kinetikų, apskaičiuojami fotodestrukcijos kvantiniai našumai kiekvienai kinetikai ir randamas jų vidurkis.

6. Kontroliniai klausimai

1. Kas vyksta molekulėse, jas sužadinus šviesa?
2. Kas yra singuletiniai ir tripletiniai molekulių lygmenys?
3. Kokia molekulių sužadinimo migravimo dinamika?
4. Kas yra I ir II tipo fotosensibilizacinės reakcijos, kuo jos skiriasi?
5. Kuo ypatingi monomolekuliniai fotovirsmi?
6. Kokioje spektrinėje srityje žadinant vyksta fotolizė ir kodėl?

7. Literatūra

1. А.А. Красновский мл., Синглетный молекулярный кислород и первичные механизмы фотодинамического действия оптического излучения. Итоги науки и техники. Современные проблемы лазерной физики, Т.3, 1990, с.63-135.
2. P. Supran. Chemistry of light. Royal Society of Chemistry, p.87-162.
3. Г.Е. Кричевский. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М., Химия, 1986, с. 5-42.