

КИНЕТИКА КВАЗИСТАТИЧЕСКОГО ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЦЕНТРОВ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СЕГМЕНТАМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ В НАНОПОРАХ И ВБЛИЗИ НАНОЧАСТИЦ

Исследована кинетика безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными внутри сферической нанополости, заполненной макромолекулярными цепями. Рассмотрен случай, когда донорные центры локализованы на поверхности полости, а акцепторные молекулы закреплены на сегментах цепи. Произведено построение математической модели, учитывающей случайные изменения конформации макромолекулы, которые приводят к модуляции радиуса донор-акцепторной пары, подтвержденной молекулярно-динамическими расчетами. Рассмотрены случаи систем «обратной геометрии» с размещением макроцепей и реагентов на внешней поверхности сферической и цилиндрической наночастиц.

Ключевые слова: перенос энергии, нанополость, наночастица, конформация макромолекулы.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между специально введенными в систему молекулами давно используется для зондирования структуры неоднородных сред и нанобъектов искусственного и природного происхождения [1-3], включая биологическое. Характерный радиус R_f переноса составляет величину 4-5 нм для ферстеровского механизма [4], основанного на межмолекулярном диполь-дипольном взаимодействии, и 0,7-1 нм – для обменного, декстерова механизма [5]. И тот и другой масштаб длин оказывается пригодным для измерения расстояний и размеров нанотел. Кинетика затухания люминесцентного сигнала донорных центров позволяет получить информацию о протяженности субъединиц наноструктуры относительно простым способом, если реализован статический режим переноса [6]. Однако в ряде случаев молекулы донора или акцептора, входящие в состав бинарного люминесцентного зонда, способны изменять свое местоположение, затрудняя тем самым оценку пространственного масштаба нанобъекта. В пределе быстрой миграции молекул бинарный зонд практически перестает «чувствовать» размеры неоднородности структуры, и характерной длиной в этом случае служит лишь эффективный радиус R_{eff} переноса, параметрически зависящий от коэффициента диффузии реагентов [7-8].

Одной из типичных наносистем является нанополость в твердом пористом образце, на стенках которой адсорбированы полимерные цепи, образующие рыхлую приповерхностную структуру [9-11]. Сопряженным вариантом такой системы является сферическая (цилиндрическая) наночастица в жидком растворе с ад-

сорбированными макромолекулами на ее поверхности [12]. Указанные структуры не представляют собой жестких образований, поскольку звенья макроцепи способны перемещаться в малой пространственной области с размерами от одного до нескольких ангстрем (внутри полости или вблизи наночастицы). В более редких случаях возможны даже высокоамплитудные сдвиги сегментов при существенных конформационных перестройках макромолекулы. С повышением температуры малоамплитудные смещения звеньев увеличивают свой размах, а крупномасштабные конформационные сдвиги становятся более частыми. Очевидно, что в случае закрепления на цепи молекул бинарного зонда кинетика безызлучательного переноса энергии в донор-акцепторной паре будет зависеть от характера связанного движения звеньев макромолекулы.

Конформационная динамика лизоцима в нанопорах и вблизи наночастиц с закрепленными на них молекулами-метками

В качестве модельной системы была рассмотрена белковая макромолекула (лизоцим, 129 аминокислотных остатков) в сферической полости адсорбента (оксид алюминия) или вблизи наночастицы (фуллерен C720), с двумя молекулами органических красителей, одна из которых адсорбировалась на сегменте белка (акцептор), а другая (донор) – на поверхности полости или наночастицы. Осуществлялось МД-моделирование конформаций указанной системы при температурах 300 и 600 К (термостат Берендсена, NAMD 2.7, силовое поле CHARMM) на участке траектории 1000 пс из упорядоченной началь-

ной конфигурации. Стартовая позиция акцепторной молекулы (малахитовый зеленый (МЗ)) выбиралась вблизи макромолекулы лизоцима. Донорный центр (родамин 6G (Р6G)) размещался вблизи поверхности оксида алюминия (радиус полости – 4,5 нм) или молекулы С720, в последующие моменты наблюдалась его адсорбция. В ходе МД-эксперимента имели место конформационные колебания фрагментов белка, в результате чего изменялось расстояние $r(t)$ между молекулой МЗ и Р6G. Обработка результатов моделирования заключалась в вычислении расстояния $r(t)$ между молекулами донор-акцепторной пары на пикосекундном масштабе времен, а также между молекулой МЗ и точкой начального местоположения молекулы Р6G – в случае перемещения донора по поверхности адсорбента. Кроме того, вычислялись два первых момента случайной функции $r(t)$: средний радиус $\bar{r}(t)$ и дисперсия.

1. Внутренняя задача

В результате проведенного МД-моделирования конформационной динамики меченого лизоцима в сферической нанопоре адсорбента из оксида алюминия сформирована картина временных модуляций размера $r(t)$ донор-акцепторной пары молекул красителей, представленная на рис. 1-2. При температуре 300 К (рис. 1) амплитуда модуляций $\delta r(t)$ достигала значений 0,3 нм, тогда как среднеквадратичное отклонение составляло лишь $\sigma = 0,061$ нм.

Однако с увеличением температуры до 600 К (рис. 2) наблюдался рост амплитуды флуктуаций $\delta r(t)$ вплоть до 1 нм, при увеличившемся среднеквадратичном отклонении $\sigma = 0,23$ нм. Кроме того, на начальном участке до 100 пс характерны еще более существенные конформационные изменения макромолекулы, связанные с неравновесной стартовой конфигурацией белка и тепловой активацией переходов в нем. Именно они обусловили изменение среднего расстояния $\bar{r}(t)$ до значения 3,57 нм при $T=600$ К. Очевидно, что наблюдаемые высокоамплитудные флуктуации геометрических характеристик системы являются серьезным основанием для учета стохастических осцилляций акцептирующих сегментов полимерной цепи при создании кинетической модели межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в наноструктурах рассматриваемого типа. Выбор внут-

римолекулярных потенциалов исключал разрывы связей в молекулах не только при 600 К, но и при более высоких температурах.

2. Внешняя задача

Лизоцим с молекулой МЗ, связанной макроцепью, размещался в клубковой стартовой

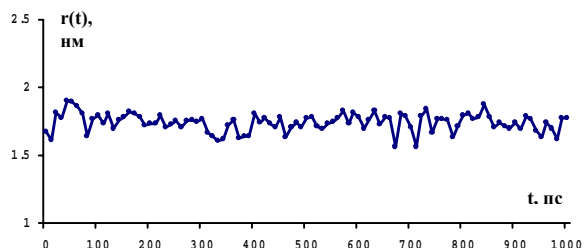


Рисунок 1. Временная зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ, связанной с сегментом лизоцима, и молекулой Р6G, локализованной на поверхности полости оксидного адсорбента. На временном участке 100-1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t) = 1,74$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,061$ нм. $T=300$ К.

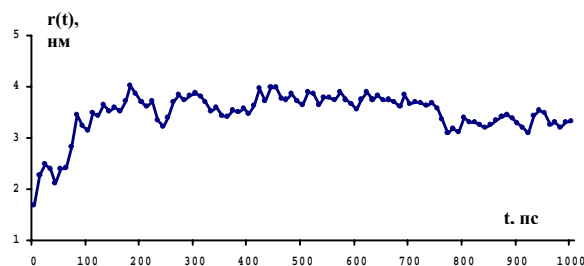


Рисунок 2. Временная зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ, связанной с сегментом лизоцима, и молекулой Р6G, локализованной на поверхности полости оксидного адсорбента. На временном участке 100-1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t) = 3,57$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,23$ нм. $T=600$ К.

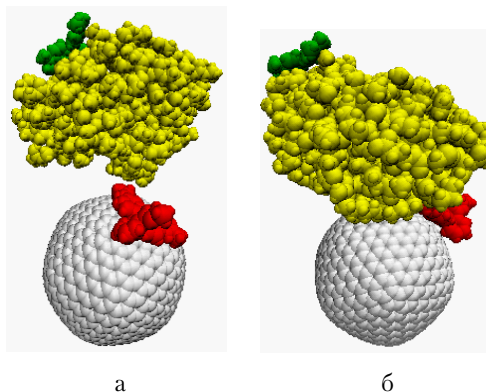


Рисунок 3. Лизоцим в равновесной конформации, с адсорбированной на макромолекулярной цепи молекулой красителя (малахитовый зеленый), вблизи поверхности фуллерена С720, с молекулой родамина 6G на ней: в начальный момент времени (а) и спустя 1000 пс (б) от начала моделирования при температуре 300 К.

конформации вблизи поверхности фуллера C720 (диаметр около 2,5 нм), с адсорбированной на его поверхности молекулой Р6G (рис. 3). Как и в предыдущем случае внутрислоистой структуры, было проведено МД-моделирование конформационной динамики макроцепи при температурах 300 и 600 К (термостат Берендсена, NAMD 2.7, силовое поле CHARMM) на участке траектории 1000 пс из квазиравновесной начальной конфигурации белково-фуллеренового кластера.

Картина временных модуляций размера $r(t)$ донор-акцепторной пары молекул красителей в кластере лизоцим – фуллерен представлена на рис. 4-5. При температуре 300 К (рис. 4) амплитуда модуляций $\delta r(t)$ достигала значений 0,25 нм, а среднеквадратичное отклонение составляло лишь $\sigma = 0,061$ нм. Крупномасштабные флуктуации размера пары МЗ – Р6G, наблюдаемые на начальном и конечном участках траектории, связаны с перемещениями больших фрагментов макроцепи белка и /или молекулы красителя на фуллере.

При увеличении температуры до 600 К (рис. 5) наблюдался рост амплитуды флуктуа-

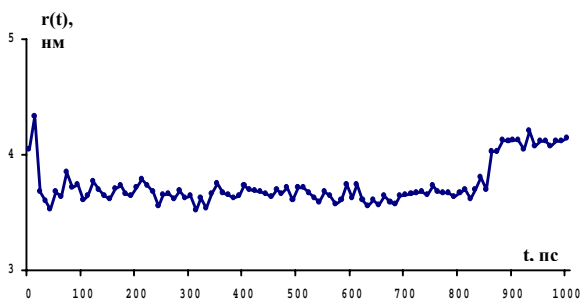


Рисунок 4. Зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ (на лизоциме) и Р6G (на фуллере) от времени моделирования. На временном отрезке 100-1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t) = 3,73$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,17$ нм. $T = 300$ К.

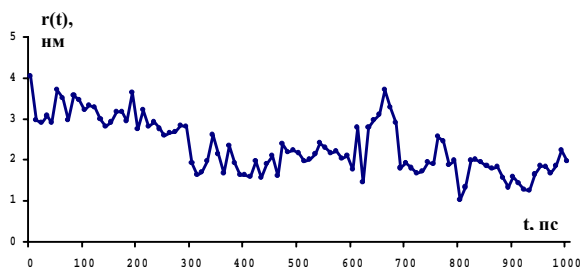


Рисунок 5. Зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ (на лизоциме) и Р6G (на фуллере) от времени моделирования. На участке 100-1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t) = 2,21$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,60$ нм. $T = 600$ К.

ций $\delta r(t)$ вплоть до 2 нм и выше, при соответственно возросшем среднеквадратичном отклонении $\sigma = 0,6$ нм. Следует констатировать более масштабные конформационные изменения макромолекулы для кластерной геометрии по сравнению со случаем внутрислоистой структуры. Таким образом, флуктуации расстояния $r(t)$ между молекулами в нанокластере белок – фуллерен могут оказывать влияние на кинетический режим дистанционного переноса энергии электронного возбуждения, если учесть, что скорость такого переноса имеет сильную дистанционную зависимость, особенно в случае обменного механизма.

Кинетика квазистатического переноса при подвижном акцепторе в нанопорах

Для разработки математической модели квазистатического переноса энергии в полимерсодержащих пористых материалах будем рассматривать случай, когда возбужденные донорные центры размещены на поверхности сферической нанопоры (рис. 6) радиусом R от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем. Звенья полимерной цепи, внедренной в полость, могут либо адсорбироваться ее стенками, либо концентрироваться в центральной части поры – в зависимости от характера взаимодействия между атомами адсорбента и полимера. Мы рассмотрим оба варианта радиального распределения звеньев и установим, в каком случае конформационная подвижность сегментов полимера будет оказывать более существенное влияние на процесс тушения доноров. Акцепторные молекулы предполагаются жестко связанными со звеньями макроцепи либо, в дру-

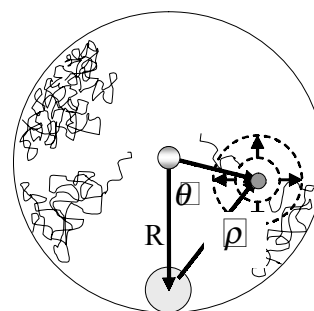


Рисунок 6. Размещение донорных молекул на поверхности сферической нанопоры и подвижных акцепторных сегментов на полимерных цепях. Стрелками на пунктирной окружности показаны направления смещения молекулы-тушителя, приводящего к изменению межмолекулярного расстояния в донор-акцепторной паре.

гом варианте, сегменты полимера сами являются тушителями возбуждений. На малых временах t наиболее эффективными в тушении донорных центров будут те конфигурации акцепторов, которые находятся на малых расстояниях $\rho \leq R$ от возбужденных центров, то есть располагаются в сферическом слое радиуса $r \leq R$ (сформированная в полости молекулярная система предполагается сферически симметричной).

Эти конфигурации реагентов вначале статичны, поэтому первичная кинетическая стадия тушения представляет собой статическое тушение возбуждений приповерхностного слоя неоднородно распределенными по радиусу поры акцепторами.

Кинетика $n_D(t)$ статического тушения донорных молекул представляется следующим интегралом:

$$n_D(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_0^R \int_0^\pi f(r) \cdot [1 - \exp(-U(\rho)t)] 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \right], \quad (1)$$

$$\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}, \quad \int f(r) 4\pi r^2 dr = 1.$$

Здесь функция $f(r)$ – радиальное, нормированное на 1, распределение звеньев макроцепи в сферической поре; $U(\rho)$ – скорость (c^{-1}) переноса энергии в донор-акцепторной паре; $N_A f(r) = n_A(r)$ – радиальное распределение концентрации акцепторов. При ферстеровском переносе энергии по диполь-дипольному механизму $U(r) = U_0 (R_F/r)^6$, а по обменному механизму [5] $U(r) = U_0 \exp[-2(r-r_0)/L]$. Параметр L представляет собой характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул и имеет величину $\sim 0,1$ нм; r_0 – минимальный радиус донор-акцепторной пары.

Будем учитывать далее случайные смещения акцептора, происходящие вместе со звеньями цепи, т. е. конформационными переходами макромолекулы. Такие перемещения представляют собой случайное блуждание в потенциале $V(r)$, форма которого может быть аппроксимирована кривой с двумя минимумами (двумный потенциал, наиболее общий случай) либо параболой или даже прямоугольной потенциальной ямой (простейшая модель).

Тогда для функции $g(r, \rho, \vartheta; t)$ плотности донор-акцепторного распределения в полимер-

ном опущенном слое можем записать уравнение Фоккера – Планка, дополненное реакционным слагаемым $U(|\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}|)g(r, \rho, \vartheta; t)$, учитывающим передачу энергии от донорной молекулы на поверхности к акцепторам во внутренних слоях $r \leq R$ «опущенного» покрова:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(r, \rho, \vartheta; t) = -U(|\boldsymbol{\rho} + \mathbf{r}|)g(r, \rho, \vartheta; t) + D \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right\} g(r, \rho, \vartheta; t). \quad (2)$$

Здесь D – коэффициент диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи («коэффициент диффузии» звеньев макроцепи в поле $V(r)$), k_B, T – постоянная Больцмана и температура.

Метод эффективной скорости переноса

Решение уравнения (2) в общем виде для произвольных функций $V(r)$ и $U(\rho)$ сопряжено с большими трудностями, поэтому для практических применений имеет смысл построить приближенный вариант теории, который использовал бы концепцию квазистатического тушения, с учетом смещений звеньев относительно их равновесных положений. В приближенном подходе, тем не менее, достаточно корректно учитываются диффузионные флуктуации позиционирования акцептора. Для этого вводится эффективная скорость $U_{eff}(\rho, t)$ квазистатического дистанционного переноса энергии следующим соотношением:

$$U_{eff}(\rho, t) = \int_0^{r_m} U(|\boldsymbol{\rho} + \mathbf{r}|) g_0(r, t) 2\pi r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta. \quad (3)$$

Подынтегральная функция $g_0(r, t)$ плотности распределения в (3) получается как решение уравнения (2) в пренебрежении первым (реакционным) слагаемым $-U(|\boldsymbol{\rho} + \mathbf{r}|)g(r, \rho, \vartheta; t)$ правой части (2). В таком подходе плотность распределения $g(r, \rho, \vartheta; t)$ становится функцией нулевого приближения $g(r, \rho, \vartheta; t) \rightarrow g_0(r, t)$, при этом плотность $g_0(r, t)$ утрачивает зависимость от аргументов – пространственных координат ρ, ϑ . Само выражение (3) становится формулой первого приближения по скорости $U(\rho)$ реагирования.

Тогда из уравнения $\dot{P}(\rho, t) = -U_{eff}(\rho, t)P(\rho, t)$ для вероятности $P(\rho, t)$ отсутствия переноса в

донор-акцепторной паре радиуса ρ к моменту времени t получаем

$$P(\rho, t) = \exp \left[- \int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt' \right]. \quad (4)$$

Наблюдаемая 3d-кинетика квазистатической дезактивации доноров будет определяться выражением:

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[- \frac{t}{\tau_D} - N_A \int_0^R f(r) \cdot \left[1 - \exp \left(- \int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt' \right) \right] 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \right], \quad (5)$$

$$\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}, \quad 0 \leq \rho \leq 2R,$$

которое приходит на смену (1) в случае учета флуктуационных смещений тушителей относительно их равновесных положений.

Представление кинетики дистанционного тушения посредством введения эффективной скорости $U_{eff}(\rho, t)$ переноса, учитывающей стохастические изменения конфигураций без изменения размера донор-акцепторной пары, по сути были использованы ранее в [13] для описания квазистатического тушения *вращающимся акцептором*.

В случае выбора потенциала в виде сферически симметричной прямоугольной ямы

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_m, \\ \infty, & r \geq r_m \end{cases}$$

где r_m – амплитуда смещения акцептора, оно должно удовлетворять граничному условию $\partial g_0(r, t) / \partial r |_{r=r_m} = 0$. Тогда это решение принимает следующий вид:

$$g_0(r, t) = \frac{3}{4\pi r_m^3} \left[1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\sin(\lambda_k r)}{\lambda_k r} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (6)$$

где λ_k – положительные корни уравнения $\text{tg}(\lambda_k r_m) = \lambda_k r_m$. Выполняя интегрирование в (3) по углу ϑ , получаем

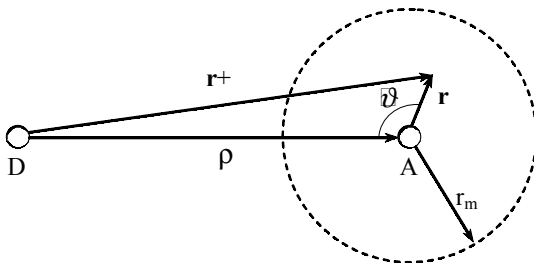


Рисунок 7. Взаимное расположение молекул донора и акцептора с учетом смещения молекулы акцептора вследствие конформационных переходов макроцепи

$$U_{eff}(\rho, t) = 4\pi \int_0^{r_m} U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \frac{[1 + (r/\rho)^2]}{[1 - (r/\rho)^2]^4} g_0(r, t) r^2 dr. \quad (7)$$

Интеграл (3) вычисляется аналитически для обоих (диполь-дипольного и обменного) механизмов передачи энергии (Приложение 1). Однако при малых значениях r_m / ρ скорость $U_{eff}(\rho, t)$ достаточно записать с точностью до членов порядка $(r_m / \rho)^2$:

$$U_{eff}(\rho, t) = U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \cdot \left[1 + 3 \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 + 20 \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\cos \lambda_k r_m}{(\lambda_k \rho)^2} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right]. \quad (8)$$

На рис. 8 изображены пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии, из которых видны различия U_{eff} для разных механизмов передачи энергии. Количественное различие составляет несколько порядков, так как для указанных расстояний скорость передачи энергии по индуктивно-резонансному механизму намного превышает скорость передачи по обменному механизму. В обоих случаях с ростом времени U_{eff} увеличивается, стремясь к постоянной величине $U_{eff}(\rho)$ по мере установления равновесного распределения $g_0(r, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} g_0^{eq}(r)$.

Причем, если в случае индуктивно-резонансного переноса статическая и эффективная скорости переноса имеют одинаковый порядок величины, то для случая обменного механизма переноса эффективная скорость превышает скорость статического переноса более чем на порядок.

На рис. 9 приведены пространственно-временные зависимости вероятности $P(r, t)$, из которых видна более быстрая передача энергии в случае индуктивно-резонансного механизма. На расстояниях 1 нм от донора акцепторы переходят в возбужденное состояние уже через время порядка 1 нс. При обменном механизме акцепторы остаются в основном состоянии, при том же расстоянии от донора даже через время порядка 1 мкс.

Чтобы оценить вклад смещения акцептора в вероятность $P(\rho = r, t)$, сравним ее с вероятностью в статическом случае $P_{st}(r, t) = \exp[-U(r)t]$. Пространственные зависимости этих вероятностей при фиксированном времени приведены на рис. 10. Рисунки иллюстрируют слабое вли-

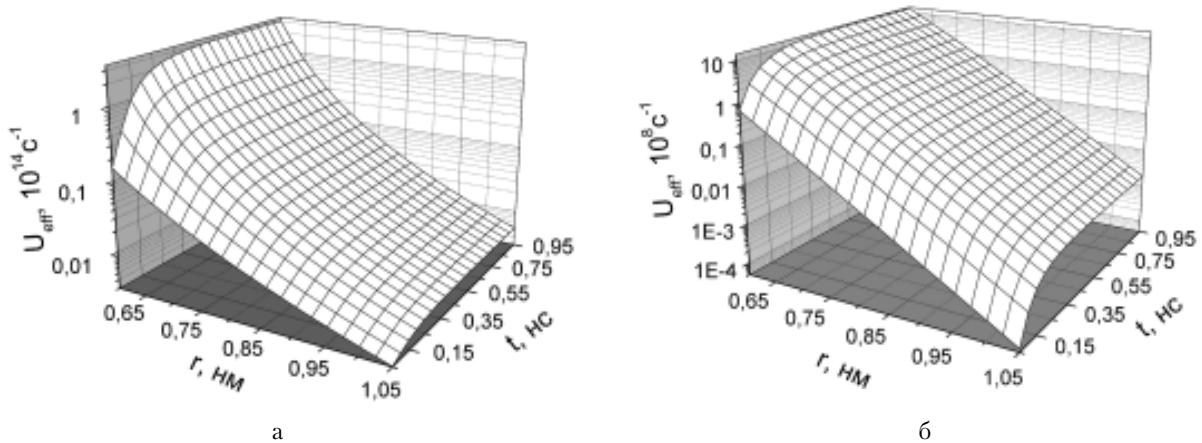


Рисунок 8. Пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии в случае индуктивно-резонансного механизма (а) и обменного механизма (б). Значения параметров модели: $U_0=10^8 \text{ c}^{-1}$, $R_F=4 \text{ нм}$, $r_0=0,5 \text{ нм}$, $L=0,1 \text{ нм}$, $r_m = 0,5 \text{ нм}$, $D=10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

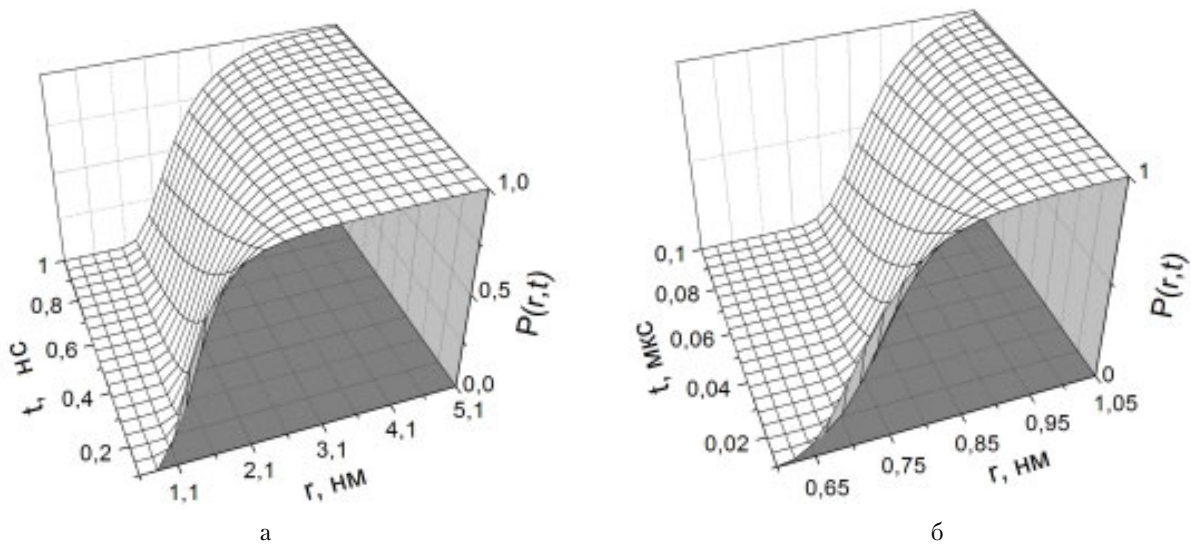


Рисунок 9. Пространственно-временные зависимости вероятности отсутствия переноса с донорного центра в случае индуктивно-резонансного (а) и обменного (б) механизма.

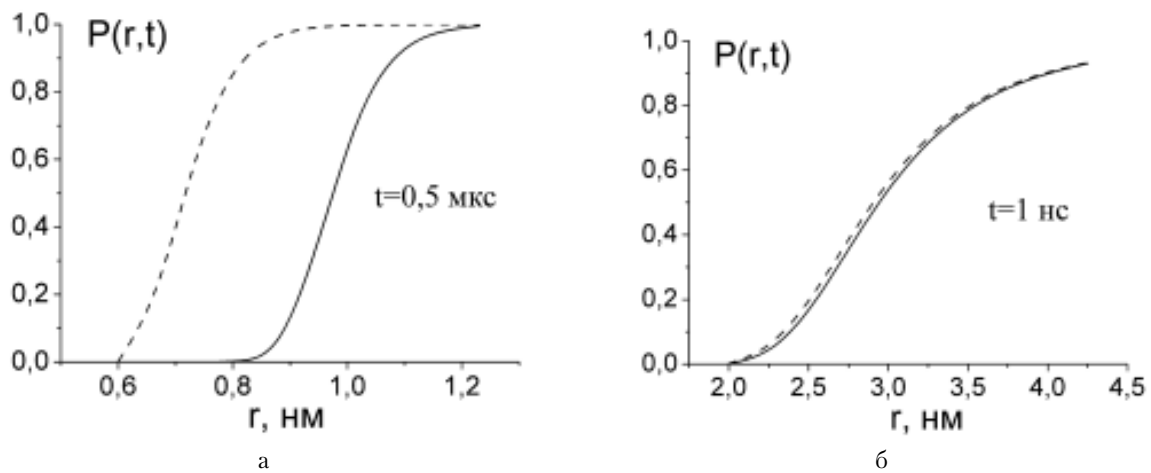


Рисунок 10. Пространственные распределения вероятностей отсутствия дезактивации донора с учетом смещения акцептора – сплошная кривая – и в статическом случае – штриховая кривая для индуктивно-резонансного механизма (а) и обменного механизма (б) передачи энергии. $r_m=0,5 \text{ нм}$.

яние смещения акцептора на вероятность $P(r, t)$ в случае индуктивно-резонансного механизма передачи энергии и существенное влияние при обменном механизме передачи. Смещение акцептора приводит к ускорению передачи энергии, поскольку эффективно увеличивается доля донор-акцепторных пар, удаленных друг от друга на меньшие расстояния, чем в случае «замороженной» конфигурации.

На рис. 11 представлены дистанционные зависимости вероятности $P(r, t)$ для различных значений коэффициента диффузии акцептора в потенциальном поле $V(r')$ типа сферической ямы с бесконечно высокими стенками и соответствующие кинетические кривые дезактивации возбужденных донорных центров, локализованных на поверхности сферической нанопоры. Для сравнения на этих рисунках представлены кривые для статического режима тушения, то есть при $D=0$. Как и следовало ожидать, увеличение мобильности акцептирующих звеньев макроцепи приводит к эффективному ускорению процесса дистанционного переноса энергии от донорных центров. Амплитуда смещения акцепторов относительно их равновесных положений для кривых рис. 11 уменьшена до 0,2 нм. Как было установлено в МД-симуляции, этому размаху колебаний отвечают относительно низкие температуры системы – около 300 К. Вклад малоамплитудных флуктуаций в формирование кинетического режима тушения, естественно, ниже, чем высокоамплитудных ($r_m=0,5$ нм для рис. 8-10). Тем не менее, для обменного процесса он все еще остается достаточно заметным и чувствительным к изменению коэффициента диффузии D .

Как видно из рисунков, зависимость от коэффициента диффузии проявляется в наносекундной области. При таких параметрах задачи влияние смещений акцептора на перенос энергии по Ферстеру пренебрежимо мало.

На этом же уровне сложности описания может быть реализована другая модель конформационной подвижности звеньев – в виде случайных блужданий акцепторной частицы на сфере. Этот режим миграции естественным образом связан с моделью свободно-сочлененной подвижности макроцепи. Функция Грина $G(\vartheta, t | \vartheta_0, t_0)$ для вращательного уравнения диффузии:

$$\frac{\partial G(\vartheta, t | \vartheta_0, t_0)}{\partial t} = (D_r / r_m^2) \nabla_\vartheta^2 G(\vartheta, t | \vartheta_0, t_0), \quad (9)$$

где $\nabla_\vartheta^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}$ – оператор Лапласа в сферической системе координат для аксиально-симметричных систем. Для начального условия в момент t_0 выполняется

$$G(\vartheta, t_0 | \vartheta_0, t_0) = (1/2\pi) \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta_0),$$

и тогда функция Грина $G(\vartheta, t | \vartheta_0, t_0)$ принимает вид:

$$G(\vartheta, t | \vartheta_0, t_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp\left[-\frac{D_r}{r_m^2} l(l+1)(t-t_0)\right] \cdot P_l(\cos \vartheta) P_l(\cos \vartheta_0). \quad (10)$$

Функция $P_l(\cos \vartheta)$ в данном выражении (10) – полином Лежандра степени l .

Полагая $\vartheta_0 = 0$ и $t_0 = 0$, приходим к плотности $g_0(\vartheta, t) = G(\vartheta, t | 0, 0)$:

$$g_0(\vartheta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp\left[-\frac{D_r}{r_m^2} l(l+1)t\right] P_l(\cos \vartheta). \quad (11)$$

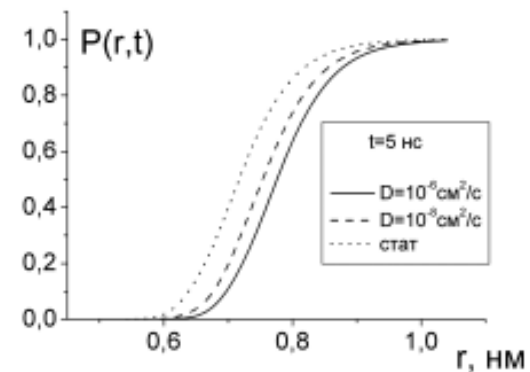
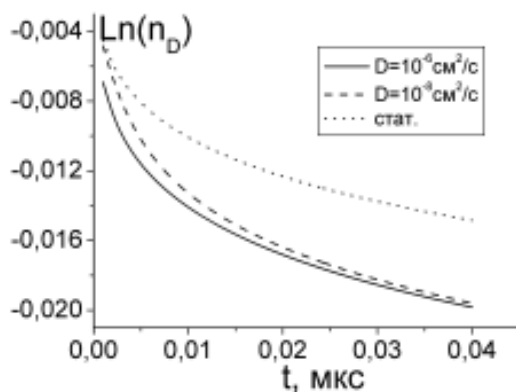


Рисунок 11. Графики временных зависимостей вероятности $P(r, t)$ и кинетики дезактивации донорных возбуждений $n_D(t)$ при различных коэффициентах диффузии центров тушения в случае обменного механизма переноса энергии при следующих параметрах: радиус зоны смещения акцептора $r_m=0,2$ нм; $U_0=10^{10} \text{с}^{-1}$; число акцепторов вблизи наночастицы $N_A=10$; радиус наночастицы $R=5$ нм.

Здесь $g_0(\vartheta, t)$ – решение аксиально-симметричного уравнения Фоккера – Планка, без реакционного слагаемого $U(|\mathbf{\rho} + \mathbf{r}_m|)g_0(\vartheta, t | r_m, \rho)$ с начальным условием в точке «ближнего полюса» $\theta_0 = 0$.

В этом варианте модели

$$U_{eff}(\rho, t) = 2\pi r_m^2 \int_0^\pi U(|\mathbf{\rho} + \mathbf{r}_m|)g_0(\vartheta, t | r_m, \rho) \sin \vartheta d\vartheta, (12)$$

$$|\mathbf{\rho} + \mathbf{r}_m| = \sqrt{\rho^2 + r_m^2 - 2\rho r_m \cos \vartheta}, \quad r_m = \text{const.}$$

$$U_F(\rho, \vartheta | r_m) = U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \left[1 + (r_m/\rho)^2 - 2(r_m/\rho) \cos \vartheta \right]^{-3}.$$

С точностью до членов порядка $(r_m/x)^2$ можем записать:

$$U(|\mathbf{\rho} + \mathbf{r}_m|) \approx U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \left[\left(1 + 5 \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 \right) P_0(\cos \vartheta) + 6 \left(\frac{r_m}{\rho} \right) P_1(\cos \vartheta) + 16 \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 P_2(\cos \vartheta) \right].$$

Тогда эффективная скорость ферстеровского переноса примет вид:

$$U_{eff}(\rho, t) = U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \left[1 + 5 \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 \pm 6 \left(\frac{r_m}{\rho} \right) * \exp \left(-2 \frac{D_r}{r_m^2} t \right) + 16 \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 \exp \left(-6 \frac{D_r}{r_m^2} t \right) \right]. (13)$$

Если стартовая точка для акцептора выбирается на противоположном, «дальнем полюсе» $\theta_0 = \pi$, для $U_{eff}(\rho, t)$ выбираем знак «минус» в третьем слагаемом. Тогда с течением времени $U_{eff}(\rho, t)$ будет *увеличиваться*, выходя на асимптоту $U_{eff}(\rho, \infty)$. При выборе стартовой позиции на «экваторе» ($\theta_0 = \pi/2$) слагаемое в $U_{eff}(\rho, t)$, пропорциональное (r_m/x) , исчезает:

$$U_{eff}(\rho, t) = U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \left[1 + \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 \left(5 - 8 \exp \left(-6 \frac{D_r}{r_m^2} t \right) \right) \right],$$

а эффективная скорость $U_{eff}(\rho, t)$ *также возрастает* до $U_{eff}(\rho, \infty)$.

На рис. 12 представлены временные зависимости фактора $U_{eff}(\rho, t) (\rho/R_f)^6$ для различных значений радиуса донор-акцепторной пары, рассчитанные в модели (13) с начальным условием в точке «ближнего полюса» $\theta_0 = 0$. Как и следует из этого варианта модели, временные зависимости эффективной скорости переноса имеют убываю-

щий характер, проявляющийся на временном масштабе порядка единиц наносекунд.

На рис. 13 представлены временные зависимости эффективного объема тушения $V(t)$ при различных значениях коэффициента вращательной диффузии $D_r = D$ акцептирующего сегмента и разных картинах радиального распределения звеньев макроцепей в сферической нанополости.

$$V(t) = \int_0^R f(r) \left[1 - \exp \left(- \int_0^t U_{eff}(\rho, t') dt' \right) \right] 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta. (14)$$

При интегрировании по объему поры в (14) область размещения донора окружалась «зоной недоступности», с тем чтобы не нарушалось неравенство $r_m/x < 1$.

При выборе конформационного потенциала в виде сферически симметричной параболической ямы $V(r) = Kr^2/2$ учитывается возвратный характер движения акцептирующего звена макроцепи в квазиупругом силовом поле. В то же время в этом случае температура системы включается в модель явным образом. Для одномерного уравнения Фоккера – Планка с параболическим потенциалом $V(x) = Kx^2/2$ известно его аналитическое решение (15), представимое в виде ряда по собственным функциям задачи – полиномам Эрмита $H_n(x)$. С целью его использования в рассматриваемом 1d-случае удобнее считать, что случайные перемещения относительно неподвижного донора осуществляет акцептор, удаленный от донора в среднем на расстояние r и смещающийся на x вдоль r .

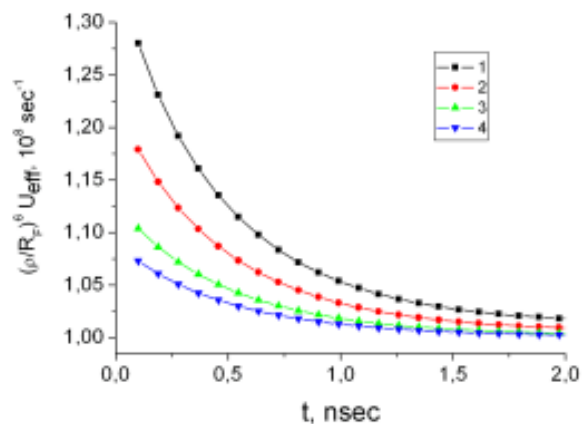


Рисунок 12. Графики временных зависимостей приведенной эффективной скорости $U_{eff}(\rho, t) (\rho/R_f)^6$ квазистатического дистанционного переноса энергии по дипольному механизму, при различных расстояниях между донором и акцептором $r_1=2 \cdot 10^{-7}$, $r_2=3 \cdot 10^{-7}$, $r_3=5 \cdot 10^{-7}$ и $r_4=7 \cdot 10^{-7}$ см.

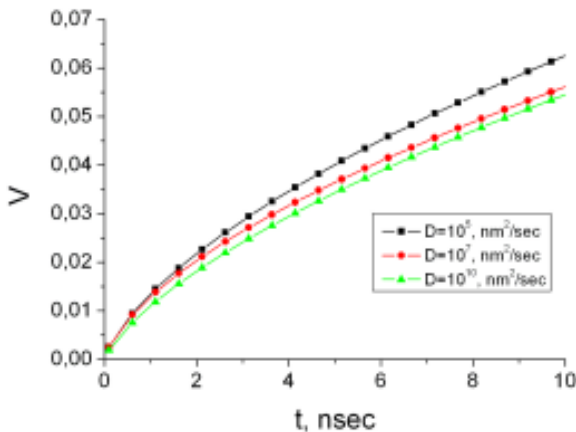
Текущее расстояние между молекулами люминофора и тушителя определяется как $r + x$. Для дистанционного тушения, ускоренного стохастическими осцилляциями частицы в донорно-акцепторной паре, достаточно типичной может оказаться ситуация, когда до совершения элементарного акта передачи энергии акцептор успевает осуществить многократные осцилляции в параболическом потенциале. Таким образом, осуществляется дистанционная передача энергии электронного возбуждения, а конформационные переходы макромолекулы лишь модулируют этот процесс. В нулевом порядке теории возмущений по скорости переноса $U(x)$, решение задачи для потенциала параболического типа может быть представлено в виде [14-15]:

$$g^{(0)}(x,t) = \sum_n \frac{q}{\sqrt{2^n n! \pi}} \exp(-q^2 x^2) H_n(qx) \exp(-nv t) A_n, \quad (15)$$

$$A_n = (2^n n!)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} g^{(0)}(x,0) H_n(qx) dx; \quad v = \frac{DK}{k_B T}; \quad q = \sqrt{\frac{K}{2k_B T}}.$$

При необходимости одномерный вариант решения (15) может быть обобщен на трехмерный случай, поскольку уравнение Фоккера - Планка с параболическим потенциалом $V(r) = Kr^2/2 = K(x^2 + y^2 + z^2)/2$ допускает разделение переменных в прямоугольных декартовых координатах. Для эффективной скорости переноса в этом случае получаем:

$$U_{eff}(\rho, t) = \iiint_{x,y,z} U(\sqrt{x^2 + y^2 + (\rho - z)^2}) g_0(x, y, z, t) dx dy dz. \quad (16)$$



Радиальное распределение звеньев макроцепи $f(r) = \frac{N}{2\pi R r^2} \sin^2\left(\pi \frac{r}{R}\right)$ при **отталкивании от стенок** и максимуме плотности акцепторов в центре сферической полости

Рисунок 13. Временные зависимости эффективного объема тушения $V(t)$ для различных значений коэффициента вращательной диффузии $D_r = D$ акцептирующего сегмента. Радиус поры $R = 8$ нм; ферстеровский радиус $R_f = 40$ А.

Кинетика квазистатического переноса при подвижном акцепторе в опущенном полимерном слое у поверхности наночастицы

В случае «внешней» задачи кинетика дезактивации донорных центров на поверхности сферической наночастицы с полимерными цепями, содержащими акцепторные сегменты, дается формулой:

$$n_D(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_0^{\theta_0} \int_R^\infty f(r') \left[1 - \exp\left(-\int_0^t U_{eff}(r, t') dt'\right)\right] r'^2 dr' \sin\theta d\theta\right], \quad (17)$$

$$r^2 = R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos\theta, \quad \cos\theta_0 = R/r'.$$

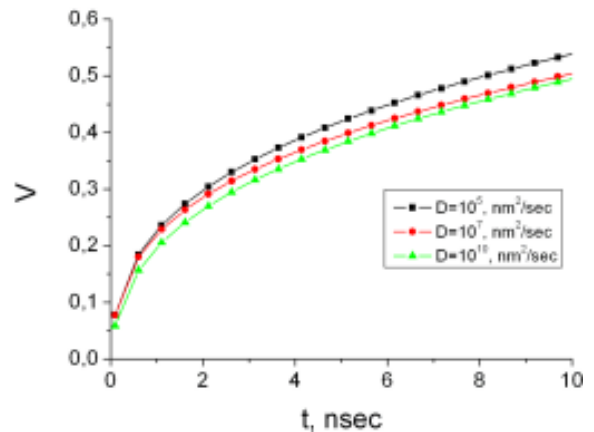
Геометрия задачи представлена на рис. 14.

Функция распределения звеньев в случае сферической частицы определяется следующими выражениями [12]:

$$f(r) = \psi^2(r), \quad \exp[-2q(r_c - R)] = 1 - \frac{a^2 k T q}{3\alpha},$$

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{A}{r} (e^{-qr} - e^{-2qR} e^{qr}), & R < r < r_c, \\ \frac{A}{r} (1 - e^{-2qR} e^{2qr_0}) e^{-qr}, & r > r_c, \end{cases}$$

где A – нормировочная постоянная.



Радиальное распределение звеньев макроцепи $f(r) = \psi^2(r)$ [10-11] в случае **притяжения к стенкам** полости и максимуме плотности акцепторов вблизи поверхности нанопоры

Результаты расчетов временной зависимости концентрации доноров, высаженных на поверхность сферической частицы, приведены на рис. 15, из которого видно ускорение тушения люминесценции донора при учете смещения акцепторов вследствие конформационных переходов в макромолекуле. Важно отметить, неэкспоненциальный характер временной зависимости, обусловленный слагаемым, отвечающим за квазистатическое тушение, в кинетическом уравнении (4). Расчеты показывают слабую зависимость кинетики люминесценции донора от коэффициента диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи.

На рис. 16 изображены временные зависимости кинетики тушения доноров при обменном взаимодействии с акцепторами для сферических наночастиц разного радиуса. Парамет-

ры модели такие же, как для рис. 15. Рисунок 16 показывает, что с ростом радиуса наночастицы тушение доноров происходит медленнее. Это связано с тем обстоятельством, что при неизменном количестве акцепторов N_A на полимерной цепи, после ее адсорбции на наночастице

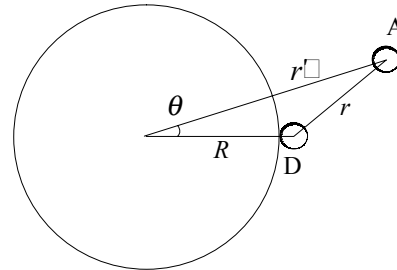
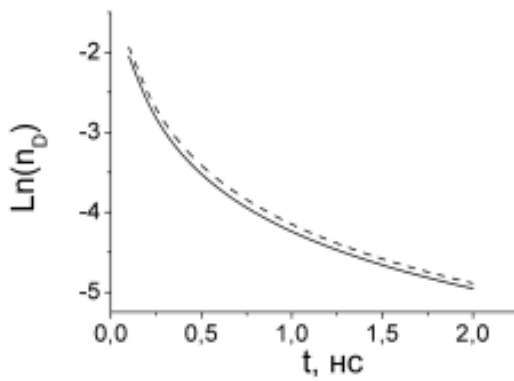
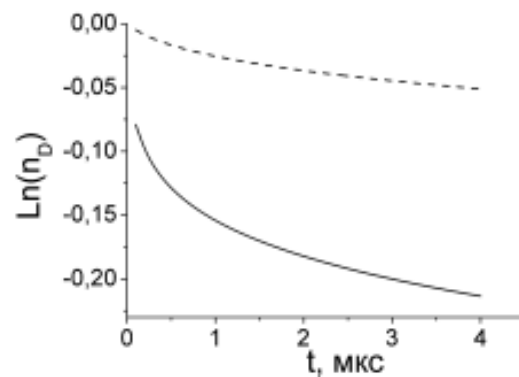


Рисунок 14. Относительное расположение молекул донора и акцептора на поверхности сферической наночастицы



а



б

Рисунок 15. Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае индуктивно-резонансного механизма передачи энергии (а) и в случае обменного механизма (б) с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) случайных смещений акцептора. Параметры модели: коэффициент диффузии $D = 10^{-5}$ см²/с, радиус частицы $R = 5$ нм, число молекул акцептора $N_A = 100$, $\tau_D = 10$ нс (а) и 1 мс (б)

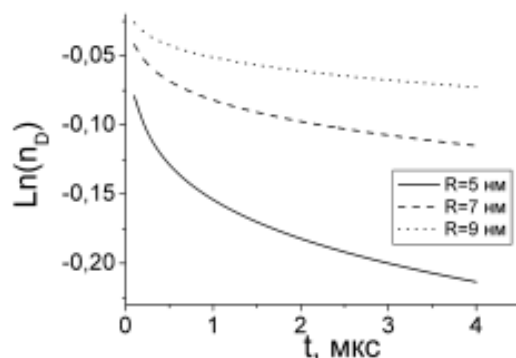


Рисунок 16. Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае обменного механизма передачи энергии для разных радиусов наночастиц.

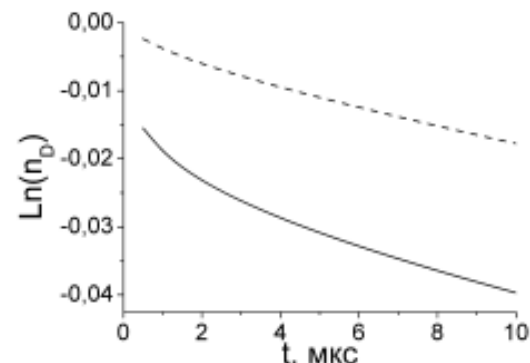


Рисунок 17. Временные зависимости логарифма концентрации доноров для обменного механизма передачи энергии с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) смещения акцептора.

меньшего радиуса концентрация акцепторов получается выше, чем при адсорбции на наночастице большего радиуса.

В случае наночастицы цилиндрической формы кинетика распада донорных центров на ее поверхности принимает вид

$$n_D(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - N_A \int_{R-\infty}^{\infty} \int_{-\theta_0}^{\theta_0} f(r') * \left(1 - \exp\left(-\int_0^t U_{eff}(r, \tau) d\tau\right)\right) r' dr' dz d\theta\right],$$

где $r^2 = r'^2 + R^2 - 2Rr' \cos \phi + z^2$, $\cos \theta_0 = R/r'$ и распределение звеньев определяется Ψ – функцией вида [12,16]

$$\Psi(r) = \begin{cases} A \left[I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & R \leq r \leq r_0, \\ AK_0(qr) \left[\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & r \geq r_0, \end{cases}$$

$$I_0(qr_0)K_0(qr_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}.$$

На рис. 17 представлены результаты расчетов временной зависимости концентрации доноров, высаженных на поверхность наночилиндра радиусом $R = 5$ нм и длиной $h = 20$ нм для обменного механизма передачи энергии. Параметры модели и обозначения такие же, как на рис. 15. В случае диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором влияние смещения акцептора на кинетику тушения акцептором мало, как и для сферических частиц (рис 6а).

Приложение 1.

Для диполь-дипольного механизма эффективная скорость передачи энергии имеет вид:

$$U_{eff}(\rho, t) = U_0 \frac{R_F^6}{(\rho^2 - r_m^2)^3} \left\{ 1 + \frac{1}{48r_m^3} \sum_k \exp[-\lambda_k^2 D t] \frac{1 + \lambda_k^2 r_m^2 (\rho^2 - r_m^2)^3}{\lambda_k} \times \left(-\frac{8\lambda_k r_m \cos(\lambda_k r_m)}{(\rho^2 - r_m^2)^2} + f(\rho; \lambda_k, r_m) + \frac{4[\lambda_k^2 r_m^4 + \rho^2 (\lambda_k^2 \rho^2 - 2) - 2r_m^2 (\lambda_k^2 \rho^2 + 3)] \sin(\lambda_k r_m)}{(\rho^2 - r_m^2)^3} \right) \right\},$$

где

$$f(\rho; \lambda_k, r_m) = \frac{\lambda_k^3}{\rho} \left\{ \exp(-i\lambda_k \rho) \left(\text{Ei}[-i\lambda_k (r_m + \rho)] - \text{Ei}[-i\lambda_k (r_m - \rho)] \right) + \exp(i\lambda_k \rho) \left(\text{Ei}[i\lambda_k (r_m + \rho)] - \text{Ei}[i\lambda_k (r_m - \rho)] \right) \right\},$$

$\text{Ei}(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$ – интегральная экспонента.

Для обменного механизма:

$$U_{eff}(\rho, t) = U_0 \frac{3L}{8\rho r_m^3} \exp[2r_0/L] \left\{ (L/4) \exp(-2\rho/L) \left[\exp(-2r_m/L) (3L^2 + 4r_m(r_m + \rho) + 2L(3r_m + r)) - \exp(2r_m/L) (3L^2 + 4r_m(r_m - \rho) - 2L(3r_m - \rho)) \right] + \frac{2}{3} \sum_k \exp(-\lambda_k^2 D t) \frac{(1 + \lambda_k^2 r_m^2) L \exp(-2\rho/L)}{\lambda_k (4 + \lambda_k^2 L^2)^2} \times \right. \\ \left. \times [\exp(2r_m/L) (\lambda_k L (8(\rho - r_m) + L(12 + \lambda_k^2 L(L - 2r_m + 2\rho))) \cos(\lambda_k r_m) + 4(4(L - r_m + \rho) + \lambda_k^2 L^2 (\rho - r_m)) \sin(\lambda_k r_m)) - (\lambda_k L (8(\rho + r_m) + L(12 + \lambda_k^2 L(L + 2r_m + 2\rho))) \cos(\lambda_k r_m) - 4(4(L + r_m + \rho) + \lambda_k^2 L^2 (r_m + \rho)) \sin(\lambda_k r_m)) \exp(-2r_m/L)] \right\}.$$

Список использованной литературы:

1. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир. 1986. – 496 с.
2. Секацкий С.К., Летохов В.С. Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбужденного центра // Письма в ЖЭТФ. 1996. -Т. 63. – Вып. 5. – С. 311-315.
3. Day Richard N., Periasamy Ammasi, Schaufele Fred Fluorescence Resonance Energy Transfer Microscopy of Localized Protein Interactions in the Living Cell Nucleus // METHODS. 2001. -V. 25. – P. 4–18.
4. Forster Th. Ann. Phys. 1948. -V. 2. -№1-2. – P. 55-75.
5. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. 1953. -V.21. -#5. -P. 836-850.
6. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // Ленинград: Наука. 1977. – 311 с.
7. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. -384 с.
8. Yokota M., Tanimoto O. J. Phys. Soc. Japan. 1967. -V. 22. – P. 779.
9. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Кислов Д.А., Игнатъев А.А., Кручинин Н.Ю. Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макромолекулами // Оптика и спектроскопия. 2009. Т.107. №3. С. 510-516
10. Kucherenko M. G., Izmodenova S. V., Kruchinin N. Yu., and Chmereva T. M. Change in the Kinetics of Delayed Annihilation Fluorescence During Rearrangement of Polymer-Chain Structure in a Nanocavity of a Solid Adsorbent // High Energy Chemistry. 2009. -Vol. 43. -No. 7. -P. 592–598.
11. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю. Влияние структуры полимерной цепи в кислородсодержащих нанополостях пористых сред на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей // Матер. междунард. Конфер. «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург: ОГУ. 2009. С. 26-28.
12. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю. Кинетика бимолекулярных диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое наночастиц // Матер. междунард. Конфер. «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург: ОГУ. 2009. С. 29-31.
13. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997, 386 с.
14. Кучеренко М.Г., Игнатъев А.А., Жолудь А.А. Люминесценция органических молекул, связанных с полимерными цепями в жидких растворах: кинетика переноса энергии к тушителям и квантовый выход свечения, управляемые конформационными переходами // Вестник ОГУ. 2004. -№4. –С. 121-131.
15. Кучеренко М.Г., Жолудь А.А., Игнатъев А.А. Учет конформационной подвижности макромолекул при анализе сигналов люминесцентных зондов // Биофизика. 2006. – Т. 51. -№1. –С. 44-56.
16. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента // Вестник ОГУ. 2008.-№9. -С. 177-184.

Авторы благодарны Т.Е. Лаганиной за помощь в проведении расчетов для модели случайных блужданий на сфере

Работа выполнена благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №08-02-99035-р_офи), а также Министерства образования и науки России (задание Рособразования №1.3.06)

Сведения об авторах: Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики, заведующий кафедрой радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: rphys@mail.osu.ru.

Кручинин Никита Юрьевич, ассистент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, e-mail: kruchinin_56@mail.ru.

Чмерева Татьяна Михайловна, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: clibf@mail.osu.ru
460018 Оренбург, пр-т Победы, 13, к. 16508, тел. (3532)364653, 372457

Kucherenko M.G., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.

Kinetics of the quasi-static quenching of excited centers, the surface layer of segments of macromolecular chains in nanopores and in the vicinity of nanoparticles

We studied the kinetics of the radiationless transfer of electronic excitation energy between molecules, located inside the spherical nanopore filled macromolecular chains. The case was studied where the donor centers are located on the surface of the cavity, and the acceptor molecules attached to the chain segments. We built a mathematical model that takes into account the random variation of the conformation of macromolecules, which lead to modulation of the radius of the donor-acceptor pair, supported by molecular dynamic calculations. We studied also the cases of systems «reverse geometry» in the deployment of macrochains and reagents on the outer surface of spherical and cylindrical nanoparticles.

Key words: energy transfer, nanocavity, nanoparticle, the conformation of macromolecules