

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО И ОБМЕННО-РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ДВУМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

М. В. Репич

Флуоресцентные методы широко применяются в биохимических, медицинских и химических исследованиях, благодаря присущим этим методам высокой чувствительности, а также удобному временному диапазону. [1] Возникает проблема адекватного анализа данных флуоресцентного эксперимента. Одним из наиболее перспективных методов интерпретации экспериментальных данных, представленных различным набором стационарных или разрешенных во времени оптических спектров, является метод имитационного моделирования [2]. Для построения имитационной модели сложной системы достаточно обладать информацией об элементарных процессах, происходящих в ней, и иметь представление о структуре системы, тогда как стандартное математическое моделирование предполагает наличие полного аналитического описания поведения системы и знание законов распределения всех стохастических параметров, используемых при моделировании, что редко осуществимо на практике. Так аналитическое описание процессов переноса энергии электронного возбуждения существует лишь для узкого круга идеализированных систем. Многие исследовательские группы занимаются разработкой алгоритмов имитационного моделирования таких процессов. Следует отметить, что зачастую рассматриваются лишь отдельные механизмы переноса энергии, в то время как в реальных системах присутствуют два и более. Целью данной работы является разработка алгоритмов имитационного моделирования переноса энергии электронного возбуждения в двумерных системах с использованием двух механизмов одновременно.

Перенос энергии от донора к акцептору происходит без промежуточного испускания и поглощения фотона. Осуществляется он по схеме $D^* + A \rightarrow D + A^*$, где D и A – молекулы донора и акцептора соответственно. Перенос возбуждения сопровождается уменьшением времени жизни и квантового выхода флуоресценции донора, для которого акцептор выступает в роли тушителя.

В зависимости от характера взаимодействия молекул осуществляются различные механизмы безизлучательного переноса энергии. Условно взаимодействие можно разделить на два класса: индуктивно-резонансное и обменно-резонансное. Индуктивно-резонансное взаимодействие представляет собой комбинацию дальнедействующего диполь-дипольного

переноса и близкодействующего мультипольного. Обменно-резонансное взаимодействие обусловлено перекрытием волновых функций, это только короткодействующее. В данной работе рассматривались обменно-резонансное взаимодействие и индуктивно-резонансное с диполь-дипольным механизмом переноса.

Впервые количественно индуктивно-резонансный механизм был описан Фёрстером в 1948 году. Модель основывалась на теории возмущений в адиабатическом приближении. Согласно теории Фёрстера скорость переноса энергии в данном случае зависит от степени перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора, взаимной ориентации дипольных моментов переходов, расстояния между взаимодействующими молекулами. Межмолекулярное расстояние не должно изменяться за время жизни возбужденного состояния донора. Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму определяется выражением

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6, \quad (1)$$

где τ_d – время жизни возбужденного состояния донора в отсутствии акцептора; r – расстояние между донором и акцептором; R_F – характеристическое расстояние (Фёрстеровский радиус), расстояние на котором константа скорости переноса энергии равна константе скорости флуоресценции донора в отсутствии акцептора. То есть при $r = R_F$ половина молекул дезактивирует за счет переноса энергии, а половина по обычным излучательным и безизлучательным механизмам.

Физическая причина обменно-резонансного взаимодействия заключается в перекрывании волновых функций донора и акцептора. Формально схему переноса можно представить в виде $D \uparrow\uparrow + A \uparrow\downarrow \rightarrow D \downarrow\uparrow + A \uparrow\uparrow$. Как видно, перенос происходит с одновременным изменением мультиплетности донора и акцептора и с сохранением суммарного спина системы. Взаимодействие происходит на расстояниях порядка длины химической связи (0,1–0,3 нм). Константа скорости по обменно-резонансному механизму задается выражением

$$k_{te} = \frac{2\pi}{\hbar} e^{-2r/L} \int F_d(E) \varepsilon_a(E) dE, \quad (3)$$

где r – расстояние между взаимодействующими молекулами, L – средний эффективный Борковский радиус (0,11–0,19 нм для ароматических молекул), $F_d(E)$ – нормированный спектр флуоресценции донора, $\varepsilon_a(E)$ – нормированный спектр поглощения акцептора.

В работе были рассмотрены две идеализированные молекулярные системы: в первой молекулы расположены в узлах двумерной квадратной решетки, во второй молекулы равномерно распределены на плоскости, причем и доноры и акцепторы имеют ненулевые размеры (запрещенные радиусы). В обеих системах наблюдается перенос и миграция энергии по диполь-дипольному и обменно-резонансному механизмам.

Для того чтобы избежать искажений в приграничных областях, использовались периодические краевые условия. Часть пространственного распределения молекул, расположенная на расстоянии меньше трех Ферстеровских радиусов от края смоделированной области, дублировалась с противоположной стороны области моделирования. В случае переноса энергии на одну из продублированных молекул, считалось, что энергия перенеслась на соответствующую ей молекулу, расположенную внутри области моделирования. Таким образом, область моделирования сворачивалась по всем направлениям.

Моделирование осуществлялось следующим образом:

1. Генерировалось пространственное распределение молекул в соответствии со следующими параметрами: число молекул, пространственные плотности доноров и акцепторов и их запрещенные радиусы.
2. Производилось дублирование молекул расположенных в приграничных областях на расстояниях меньше трех Ферстеровских радиусов от края области моделирования.
3. Для каждого донора вычислялось расстояние до всех молекул и вероятность переноса энергии с этого донора на каждую другую из них.
4. Случайным образом выбирался донор и по алгоритму Демидова [3] производилось моделирование переноса энергии. Это производилось для большого числа фотонов (порядка 104).

Шаги 1–4 повторялись многократно для получения статистически оправданного результата.

Для системы с равномерным распределением молекул на плоскости с некоторыми упрощениями существует аналитическое решение. Так считая, что в системе отсутствует миграция, перенос энергии осуществляется только по диполь-дипольному механизму, молекулы акцепторов не имеют размеров, а доноры расположены над плоскостью акцепторов на некотором расстоянии, можно получить аналитическое выражение для кривой затухания флуоресценции донора [4].

Результаты моделирования для случая равномерного распределения молекул на плоскости представлены на рис. 1. Ошибка моделирования составила порядка 10^{-3} .

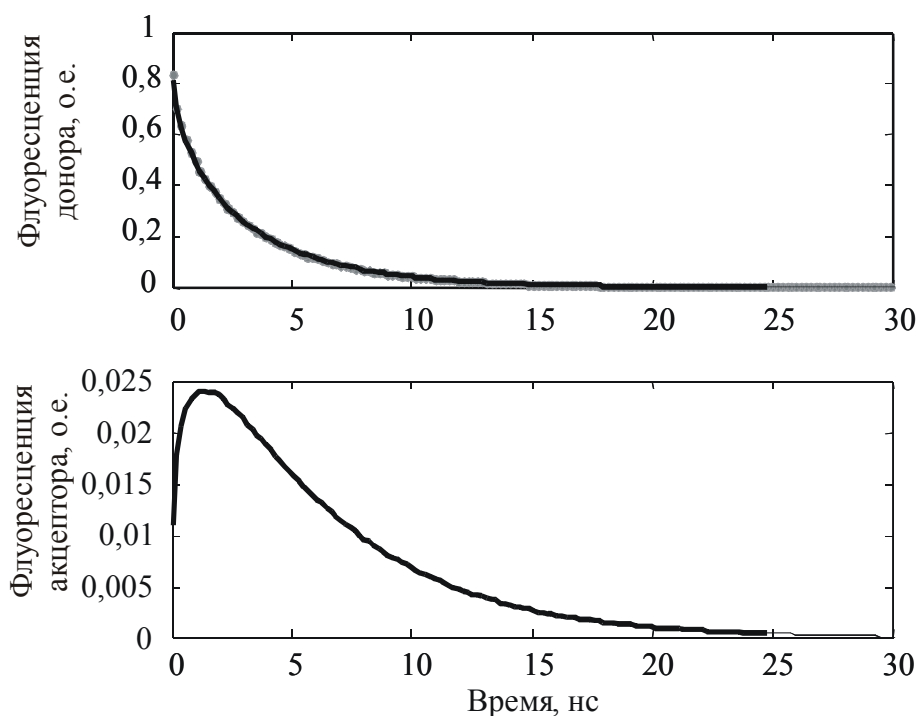


Рис. 1. Смоделированные кривые затухания флуоресценции донора (верхний график) и акцептора (нижний):

Серая кривая затухания флуоресценции донора получена путем моделирования.

Черная кривая рассчитана аналитическим путем

Разработанные имитационные модели переноса и миграции энергии в двумерных системах показали хорошее согласование с теорией. И могут быть использованы при идентификации параметров молекулярных систем в которых присутствует перенос энергии по диполь-дипольному и обменно-резонансному механизмам.

В дальнейшем предполагается рассмотрение трехмерных систем и включение других механизмов переноса энергии электронного возбуждения.

Литература

1. *Lakowicz J. R.* Principles of fluorescence spectroscopy// Kluwer Academic/Plenum Publishers. –New York, 1999.
2. *Flecher R.* Practical Methods of Optimisation// John Willey & Sons Inc., New York. 1987.
3. *David L. Andrews and Andrey A. Demidov.* Resonance Energy Transfer// John Wiley & Sons Ltd, 1999, P. 435–465.
4. *L. Davenport, etc.* Transverse location of the fluorescent probe 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene in model lipid bilayer membrane systems by resonance excitation energy transfer// Biochemistry. 1985. 4. P. 4097–4108.