

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА И РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕР- ГИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

В. В. Баранов

ВВЕДЕНИЕ

Процессы релаксации и безызлучательного переноса энергии в молекулярных системах играют главенствующую роль в функционировании природных и искусственных светособирающих антенн. Кроме того, без адекватных моделей описывающих эти процессы, невозможен анализ данных флуоресцентной спектроскопии при изучении сложных биомолекулярных объектов. К сожалению, в настоящее время не достаточно развиты модели, способные воспроизводить в деталях эффекты, происходящие при миграции энергии в системах флуорофоров с ловушками. Разработке таких моделей посвящена данная работа.

1. МЕХАНИЗМЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Рассмотрим молекулярную систему, состоящую из двух типов молекул – доноров и акцепторов. Доноры могут переходить на высшие энергетические уровни в результате поглощения фотонов и при переносе энергии с других доноров, а переход на нижние уровни может быть обусловлен взаимодействием с окружением (средой), переносом энергии к акцепторам или к донорам, излучением фотона, внутренними процессами в молекуле (переход из синглетного в триплетное состояние). Акцепторы могут возбуждаться в результате взаимодействия с донорами, а дезактивировать с излучением фотона, или безызлучательно [1, с. 34].

Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму определяется выражением

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (1)$$

где τ_D — время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора; R_0 — характеристическое расстояние (ферстеровский радиус), порядка 1–6 нм; r — расстояние между донором и акцептором [1, с. 247].

2. ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассмотрим вначале построение имитационной модели, описывающей поведение систем с переносом и миграцией энергии.

После предварительных манипуляций, необходимых для расчета (например, инициализация начальных данных, определение всех констант дезактивации) для каждого фотона выбирается донор, на который в начале попадет этот фотон, затем методом обратных функций моделируется время пребывания флуорофора в возбужденном состоянии, моделируется способ дезактивации, происходит обновление выходных данных или возвращение к этапу возбуждения донора (при миграции энергии).

На выходе программы реализующей модель, как и в результате флуоресцентного эксперимента методом счета фотонов, мы получаем гистограммы времен флуоресценции двух типов молекул.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Пусть задана система из n флуорофоров, из которых m доноров, $n-m$ акцепторов. Пронумеруем все молекулы так, чтобы доноры описывались номерами от 1 до m включительно, акцепторы — от $m+1$ до n , и зафиксируем их местоположение.

Пусть заданы также величины k_{Di} , $i = \overline{1, m}$, каждая из которых равна константе излучательной дезактивации i -ого донора; k_{Ai} , $i = \overline{m+1, n}$, каждая из которых равна константе излучательной дезактивации i -ого акцептора; k_{Alli} , $i = \overline{1, n}$, соответствующие суммарные константы дезактивации i -ой молекулы; k_{ij} , $i, j = \overline{1, n}$, каждая из которых равна скорости переноса энергии с i -й молекулы на j -ую. Положим $k_{ii} = 0$ для $i = \overline{1, n}$. Кроме того, разумеется, $k_{ij} = 0$, $i = \overline{m+1, n}$, $j = \overline{1, m}$ — так как акцепторы не могут передавать энергию другим молекулам, а могут лишь принимать ее от доноров.

Тогда для плотностей вероятности возбуждения каждой молекулы можно записать следующую систему дифференциальных уравнений [2]:

$$\frac{dy_i(t)}{dt} = -k_{Alli}y_i(t) + \sum_{j=1}^m k_{ji}y_j(t), \quad i = \overline{1, n}. \quad (2)$$

Систему (2) уже можно решать численно (например, методом Рунге-Кутты, Эйлера) как систему линейных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

Интенсивность флуоресценции доноров и акцепторов:

$$i_D(t) = \sum_{j=1}^m k_{Dj}y_j(t), \quad (3)$$

$$i_A(t) = \sum_{j=m+1}^n k_{Aj} y_j(t). \quad (4)$$

Систему (2) можно значительно упростить, если акцепторы идентичны. Тогда для описания акцепторов можно ввести лишь одну суммарную константу дезактивации k_{All_a} , одну константу излучательной дезактивации k_A , и систему (2) свести к следующей (сложив все уравнения для акцепторов, $i = \overline{m+1, n}$):

$$\begin{cases} \frac{dy_i(t)}{dt} = -k_{Alli} y_i(t) + \sum_{j=1}^m k_{ji} y_j(t), i = \overline{1, m} \\ \frac{dy_A(t)}{dt} = -k_{All_a} y_A(t) + \sum_{j=1}^m \left[y_j(t) \sum_{i=m+1}^n k_{ji} \right] \end{cases} \quad (5)$$

притом тогда

$$i_A(t) = k_A y_A(t). \quad (6)$$

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ МАРКОВСКИХ ПРОЦЕССОВ

Если интересоваться полной вероятностью того, что возбуждение сойдет с i -ой молекулы (сформируем из них вектор $\overline{^2 p}$), то с использованием теории марковских процессов [3, с. 109] можно получить формулу

$$\overline{^2 p} = (E - A)^{-1} B \overline{p}. \quad (7)$$

Вектор \overline{p} — вектор начального распределение вероятностей возбуждения молекул (последние $n-m$ элементов которого равны нулю (для акцепторов)), E — единичная матрица размерности n .

a_{ij} , b_{ij} рассчитываются по формулам:

$$a_{ij} = \frac{k_{ij}}{k_{Alli}}, \quad (8)$$

$$b_{ij} = \frac{k_{Di}}{k_{Alli}} \delta_{ij} \text{ (для доноров) или } b_{ij} = \frac{k_{Ai}}{k_{Alli}} \delta_{ij} \text{ (для акцепторов)}. \quad (9)$$

Если интересоваться плотностями вероятности того, что возбуждение сойдет с i -ой молекулы в момент времени t (сформируем из них вектор $\overline{^3 p(t)}$), то с использованием теории марковских процессов можно получить формулы, аналогичные (7)–(9):

$$\overline{^3 p(\omega)} = (E - \Gamma(\omega))^{-1} H(\omega) \overline{p}. \quad (10),$$

$$\text{где } \gamma_{ij}(t) = a_{ij} f_i(t), \quad h_{ij} = b_{ij} f_j(\omega), \quad (11)$$

$$f_i(t) = \frac{1}{k_{Alli}} e^{-k_{Alli} t}, \quad f_i(\omega) = \frac{k_{Alli}}{k_{Alli} + i\omega}. \quad (12)$$

Здесь под функциями от ω понимаются Фурье-образы соответствующих функций, зависящих от t , вычисляемые по формулам вида $f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$.

5. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Имитационное моделирование переноса энергии по механизму Ферстера показало соответствие теоретическим результатам.

При близком расположении доноров, когда миграция энергии интенсивна, имитационное моделирование требует большого количества времени и имеет невысокую точность, но время вычислений практически не изменяется при увеличении числа молекул. Решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений даже для матриц порядка 100 (во флуоресцирующих системах характерное число молекул $10^3 - 10^6$ [4], но для учета акцепторов необходима только одна строка в матрице системы, то есть размерность матрицы при одинаковом числе доноров и акцепторов будет $\sim 10^2 - 10^3$) работает за приемлемое время, притом с обеспечением несравненно большей точности, но ресурсоемкость метода быстро возрастает при увеличении числа молекул в системе. Что касается моделирования с использованием теории марковских процессов, по формуле (7), то при малом числе молекул они работают быстрее, чем методы имитационного моделирования, но вычислительная сложность быстро возрастает при увеличении системы. Моделирование с помощью (10) даже для небольших систем сопряжено со значительными затратами (поскольку обратные матрицы необходимо вычислять для разных частот), и со сложно учитываемыми погрешностями, появляющимися в связи с дискретизацией преобразования Фурье.

Литература

1. *Valeur B.* Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Weinheim, 2002, 399 p.
2. *Эльсгольц Л. Э.*, Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление, М.: Наука, 1969., 424 с.
3. *Гнеденко Б.В.* Курс теории вероятностей: Учебник, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988, 448 с.

4. *Calzaferri et al.* Supramolecularly organized luminescent dye molecules in the channels of zeolite L, *Adv. Photochem.*, 2002, 27, p. 1–50.