

## 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  $\tau_D$  — 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,  $i = \overline{m+1, n}$ ):

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

при этом 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  $\omega$  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.