

## РАЗДЕЛ III. АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО И ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА И МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

**Баранов В.В.**

*Белорусский государственный университет, г. Минск*

#### *Введение*

Процессы переноса и релаксации энергии в молекулярных системах играют большую роль в динамике этих систем, имеют широкое практическое применение и перспективы для будущих приложений. Природный и искусственный фотосинтез, органические светоизлучающие диоды, исследование биологических структур опираются именно на изучаемый феномен. К сожалению, в настоящее время не достаточно развиты аналитические модели, способные воспроизводить в деталях эффекты, происходящие при миграции энергии в системах флуорофоров с ловушками. Разработке таких моделей посвящена данная работа.

#### *1. Основы физики 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. Постановка задачи*

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  $n$ .

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,  $k_{ij} = 0$ ,  $i = \overline{m+1, n}$ ,  $j = \overline{1, n}$  — так как акцепторы не могут передавать энергию другим молекулам, а могут лишь принимать ее от доноров. Необходимо найти либо вероятности нахождения каждой из молекул в момент времени  $t$  в возбужденном состоянии, либо плотности вероятности того, что возбуждение покинет систему с  $i$ -ой молекулы в момент времени  $t$  (может быть возбуждена лишь одна молекула).

### 3. Общий случай: использование уравнений Колмогорова

Обозначим через  $P_{ij}(\tau, t)$ ,  $i, j = \overline{1, n}$ , условную вероятность нахождения  $j$ -ой молекулы в момент времени  $t$  в возбужденном состоянии, при условии, что в момент времени  $\tau$  возбуждена была  $i$ -ая молекула. Тогда сразу легко можно записать уравнение Колмогорова [2] в терминах нашей задачи для общего случая (когда все параметры системы зависят от  $t$ ):

$$\frac{\partial P_{ij}(\tau, t)}{\partial t} = -k_{Alli}(t)P_{ij}(\tau, t) + \sum_{k=1}^m k_{kj}(t)P_{ik}(\tau, t), \quad i = \overline{1, n}. \quad (2)$$

Естественно полагать  $\tau = 0$  и усреднять решения по начальным вероятностям состояния системы. Кроме того, в простейшем случае (при быстрой и изотропной реориентации дипольных моментов молекул либо в отсутствие движения молекул) все параметры системы можно считать постоянными (так и делается везде далее).

### 4. Аналитическое моделирование

Тогда для плотностей вероятности нахождения каждой из молекул в момент времени  $t$  в возбужденном состоянии можно записать следующую систему дифференциальных уравнений [3]:

$$\frac{dy_i(t)}{dt} = -k_{Alli}y_i(t) + \sum_{j=1}^m k_{ji}y_j(t), \quad i = \overline{1, n}. \quad (3)$$

Систему (3) уже можно решать численно как систему линейных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

Интенсивность флуоресценции доноров и акцепторов:

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

Если акцепторы идентичны, то для описания акцепторов можно ввести лишь одну суммарную константу дезактивации  $k_{All\_a}$ , одну константу излучательной дезактивации  $k_A$ , и систему (3) свести к следующей (сложив все уравнения для акцепторов,  $i = \overline{m+1, n}$ ):

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

притом тогда

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

### 5. Имитационное моделирование

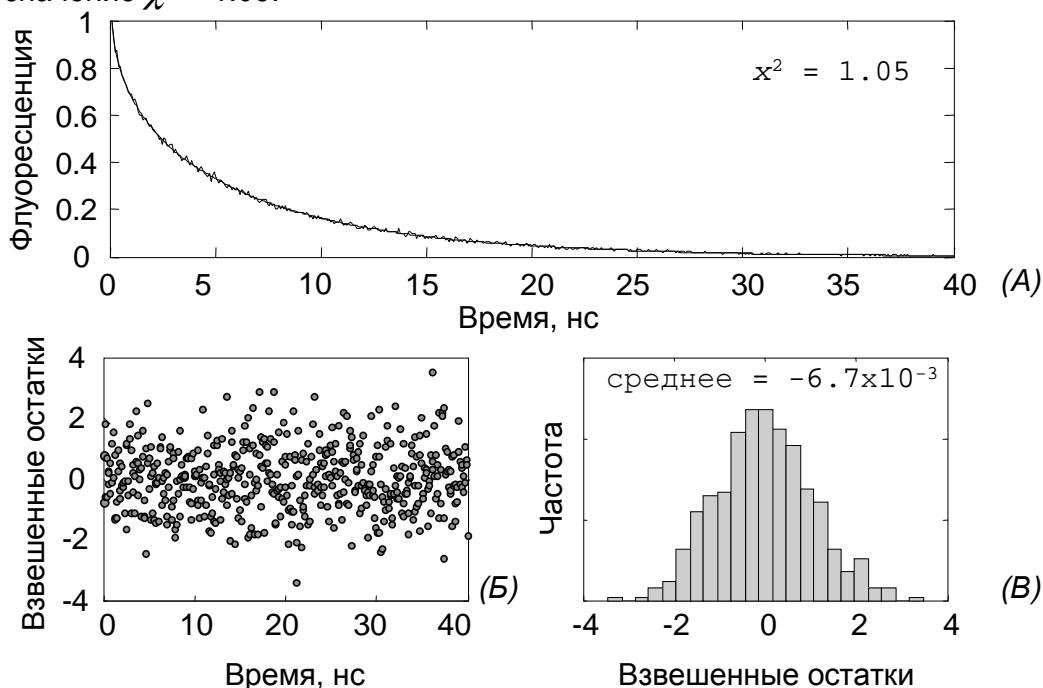
Рассмотрим построение имитационной модели, описывающей поведение систем с переносом и миграцией энергии.

После предварительных манипуляций, необходимых для расчета (например, инициализация начальных данных, определение всех констант дезактивации), для каждого фотона выбирается донор, на который вначале попадет этот фотон, затем методом обратных функций моделируется время пребывания флуорофора в возбужденном состоянии (время распределено по экспоненциальному закону), 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.

#### 6. Анализ полученных результатов

Оба способа моделирования переноса энергии по механизму Ферстера показали соответствие теоретическим результатам для простейших систем, а также друг с другом. На рис. 1 приведены результаты сравнения флуоресценции доноров для системы из 25 доноров, 25 акцепторов ( $k_D=10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_A=0.3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $R_0=10 \text{ \AA}$ , максимальное время измерения  $t_{\max}=40 \text{ нс}$ , количество фотонов  $10^5$ ). Среднее значение взвешенных остатков -  $6.74 \times 10^{-3}$ , значение  $\chi^2 = 1.05$ .



**Рис. 1. Результаты сравнения имитационной и аналитической моделей.**

(А) – кривая флуоресценции доноров и значение критерия качества  $\chi^2$ ,  
 (Б) – взвешенные остатки, (В) – распределение остатков и их среднее значение.

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  $10^3$ – $10^6$  [5], 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.

#### Литература

1. Valeur B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Weinheim, 2002, 399 p.
2. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения: Пер. с англ. - 3-е изд. - М.: Мир, 1984, т.1, - 498 с.
3. Эльсгольц Л. Э., Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. - М.: Наука, 1969. - 424 с.
4. Гнеденко Б.В. Курс теории вероятностей: Учебник, - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. - 448 с.
5. Calzaferri et al. Supramolecularly organized luminescent dye molecules in the channels of zeolite L, Adv. Photochem., 2002, 27, p. 1-50.