
«БЕЙСЫЗЫҚТЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ХАОС ЖӘНЕ РЕТТЕЛГЕН ҚҰРЫЛЫМ. ТЕОРИЯ ЖӘНЕ ТӘЖІРИБЕ» 7-ші ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҒЫЛЫМИ КОНФЕРЕНЦИЯНЫҢ АЛҚАЛЫҚ БАЯНДАМАЛАРЫ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 7-й МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХАОС И СТРУКТУРЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ. ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ»

УДК 535.37; 539.23

Квазистатический перенос энергии в композитных наноструктурах с флуктуирующими конфигурационными параметрами

Quasistatic energy transfer on composited nanostructures with fluctuated configuration parameters

Кучеренко М.Г.

*Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Россия
(e-mail: rphys@mail.osu.ru)*

Сфера пішіндес наноқуыстың бетінде не макромолекулалар тізбегінде орналасқан молекулалар электрондарының қозған күйлеріне сәйкесті энергияны тасымалдау кинетикасы зерттелген. Береген молекулалар макромолекулалар тізбегі сегментінде, ал алаған молекулалар наноқуыстың бетінде орналасқан деп есептелінген. Полимер тізбегінің екі түрлі орналасу жағдайлары: макромолекулалар тізбегі сегменті макронаноқуысқа тартылады не наноқуыстың беттерінен тебіліп оның центрінде орналасады деп санап, математикалық үлгілер жасалды, сәйкес тендеулер шешілді. Макромолекуланың конфигурациясы кездейсоқ өзгеруі наноқуыстағы береген және алаған қоспалар орналасқан төңіректің радиусының өзгеруіне әкелетіндігі ескерілген. Фрагменттердің конфигурациялық динамикасы қарапайым потенциалдың (сфера пішіндес тікбұрышты шұңқыр, сферадағы екіөлшемді ауытқу, парабола пішіндес шұңқыр) минимумы маңында макромолекулалар тізбегі бөлігінің диффузиясымен бейнеленген. Алаған қоспалардың қоршауында полимер тізбегінің діріл қағушы бөлігімен қоса тербелістігі қозған күйдегі береген қоспаның ыдырау кинетикасын сипаттау үшін энергияның тасымалдануының уақытқа тәуелді квазистатистикалық орташа жылдамдығы ұғымы енгізілген. Диполь-диполь әсерлесуі әсерінен пайда болатын тасымалдану мен алмасу арқылы әсерлесу нәтижесінде жүретін тасымалдану құбылыстары талданған. Береген қоспалардың наноқуыстың бетінде, ал алаған молекулалардың макромолекулалар тізбегінде орналасқан жағдайы да жеке талданған.

In this work we have compared the kinetic regimes of energy transfer bimolecular reactions in nanopores of different shapes containing macrochains with activated reaction centers for cases of different density distributions of chain units along the radius. We take into account an inhomogeneous distribution of polymer chain links and restricted random displacements of reaction centers. In addition, molecular dynamics simulation of the formation of the radial density profile of the species of a 70-unit lysozyme segment was performed for the purpose of comparison with the model analytical relationships. We have shown that the detailed description of the kinetics of bimolecular reactions proceeding in nanosystems with the aforementioned structure requires that the formed radial profile of polymer units and, hence, the profile of reaction centers, should be taken into account in an explicit form. Conformation dynamics of the adsorbed macrochain was presented by randomly walk in an effective potential $V(r)$ with simplest symmetry. Thus, a change in the radial distribution of the density of macrochain units and random displacements of links entails the appearance of the corresponding response in the kinetic regime of the bimolecular reaction in the nanopore, with the character of the response being sensitive not only to the size of the nanoreactor but also to its form.

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 ра-

диус R_F переноса составляет величину 4–5 нм для форстеровского механизма [4], основанного на межмолекулярном диполь-дипольном взаимодействии, и 0,7–1 нм — для обменного, декстеровского 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 нанообъекта. 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 адсорбированными 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 начальной 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 C720, 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 рисунке 1. 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 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 характери-

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

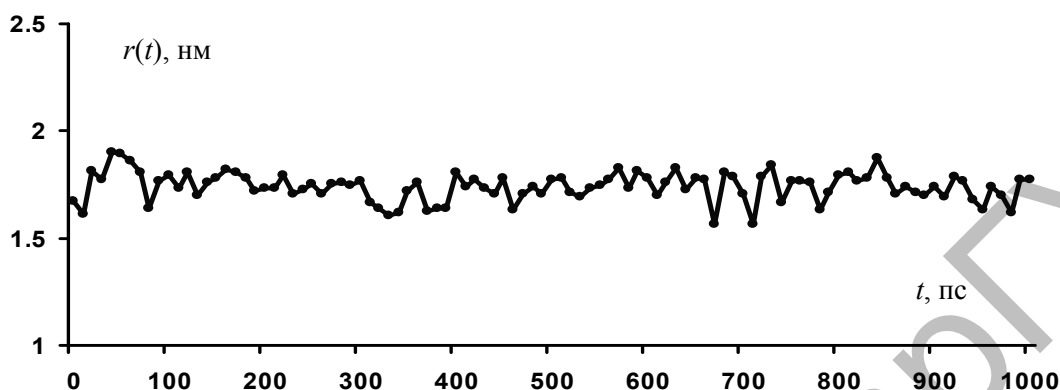


Рис. 1. Временная зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ, связанной с сегментом лизоцима, и молекулой Р6G, локализованной на поверхности полости оксидного адсорбента. На временном участке 100–1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t) = 1,74$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma =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

2. Внешняя задача

Лизоцим с молекулой МЗ, связанной макроцепью, размещался в клубковой стартовой конформации вблизи поверхности фуллерена C720 (диаметр около 2,5 нм), с адсорбированной на его поверхности молекулой Р6G (рис. 2). Как и в предыдущем случае внутримолекулярной 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 2000 пс из квазиравновесной начальной конфигурации белково-фуллеренового кластера.

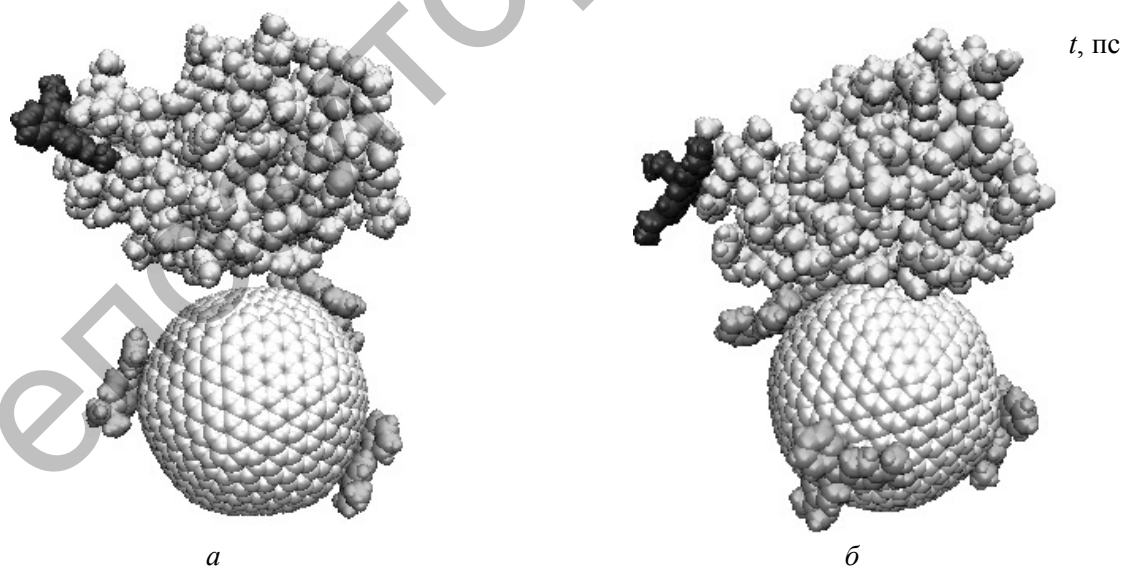


Рис. 2. Лизоцим в равновесной конформации, с адсорбированной на макромолекулярной цепи молекулой родамина 6G и тремя молекулами красителя (малахитовый зеленый) вблизи поверхности фуллерена C720 спустя 2 нс от начала моделирования: при температуре 300 К (а) и 400 К (б)

Картина временных модуляций размера $r(t)$ донор-акцепторной пары молекул красителей в кластере лизоцим-фуллерен аналогична рисунку 1. При температуре 300 К 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 финальном участках траектории, связаны с перемещениями больших фрагментов макроцепи белка и/или молекулы красителя на фуллерене. При увеличении температуры до 600 К наблюдался рост амплитуды флуктуаций $\delta r(t)$, 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 внутривещной 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. 3), 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 другом варианте, сегменты полимера сами являются тушителями возбуждений.

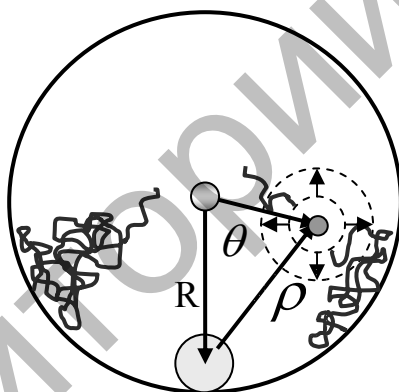


Рис. 3. Размещение донорных молекул на поверхности сферической нанопоры и подвижных акцепторных сегментов на полимерных цепях. Стрелками на пунктирной окружности показаны направления смещения молекулы-тушителя, приводящего к изменению межмолекулярного расстояния в донор-акцепторной паре

В случае учета флуктуационных смещений тушителей относительно их равновесных положений наблюдаемая 3d-кинетика квазистатической дезактивации доноров будет определяться выражением

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

$$\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}, \quad \int_{V_k} f(r) 4\pi r^2 dr = 1, \quad 0 \leq \rho \leq 2R.$$

Здесь функция $f(r)$ — радиальное, нормированное на 1 распределение звеньев макроцепи в сферической поре; $U(\rho)$ — скорость (с^{-1}) переноса энергии в донор-акцепторной паре; $N_A f(r) = n_A(r)$ — радиальное распределение концентрации акцепторов. При форстеровском 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 элек-

тронных оболочек взаимодействующих молекул и имеет величину $\sim 0,1$ нм; r_0 — минимальный радиус донор-акцепторной пары.

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

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

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

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:

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

Подынтегральная функция $g_0(r, t)$ плотности распределения в (3) получается как решение уравнения (2) в пренебрежении первым (реакционным) слагаемым $-U(|\rho + r|)g(r, \rho, \vartheta; t)$ 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

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

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, было использовано нами ранее в ряде работ для описания квазистатического тушения *вращающимся акцептором*.

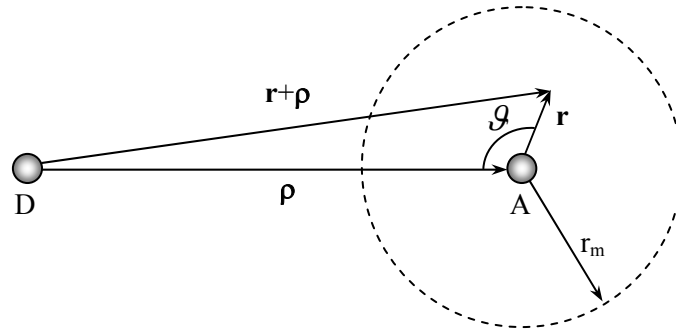


Рис. 4. Взаимное расположение молекул донора и акцептора с учетом смещения молекулы акцептора вследствие конформационных переходов макроцепи

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:

$$g_0(r, t) = \frac{3}{4\pi r_m^3} \left[1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\sin(\lambda_k r)}{\lambda_k r} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (5)$$

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

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

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

$$U_{\text{eff}}(\rho, t) = U_0 \left(\frac{R_f}{\rho} \right)^6 \left[1 + 3 \left(\frac{r_m}{\rho} \right)^2 + 20 \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 r_m^2) \frac{\cos \lambda_k r_m}{(\lambda_k \rho)^2} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right]. \quad (7)$$

На рисунке 5 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 $U_{\text{eff}}(\rho)$, по мере установления равновесного распределения $g_0(r, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} g_0^{\text{eq}}(r)$.

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 рисунке 6 приведены пространственно-временные зависимости вероятности $P(\rho, t)$, 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.

Как видно из рисунка 7, зависимость кинетики дезактивации донора от коэффициента ограниченной диффузии сегментов макроцепи проявляется в наносекундной области времен. При таких параметрах задачи влияние смещений акцептора на перенос энергии по Форстеру пренебрежимо мало.

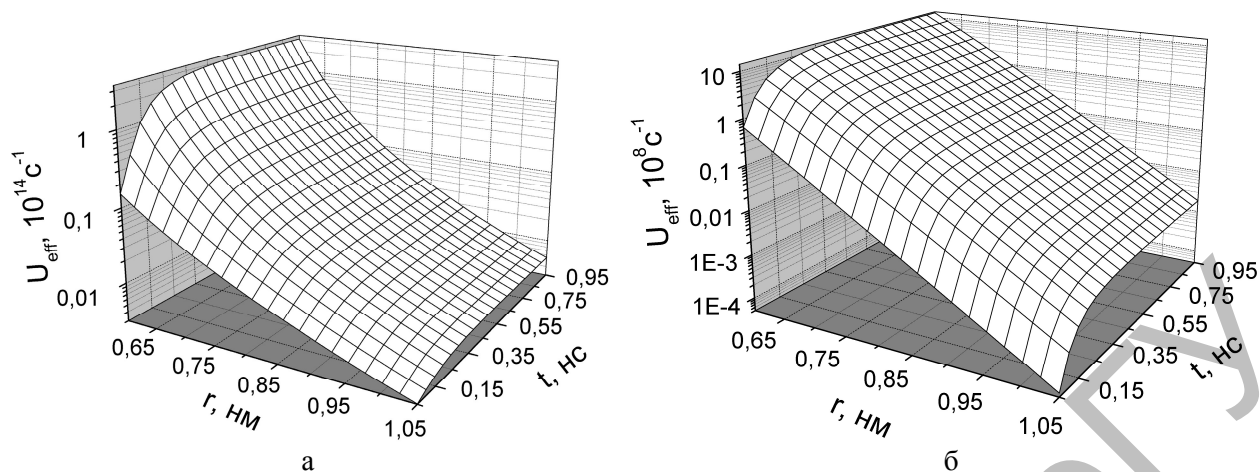


Рис. 5. Пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии в случае индуктивно-резонансного механизма (а) и обменного механизма (б). Значения параметров модели: $U_0 = 10^8 \text{ c}^{-1}$, $R_F = 4 \text{ нм}$, $r_0 = 0,5 \text{ нм}$, $L = 0,1 \text{ нм}$, $r_m = 0,5 \text{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

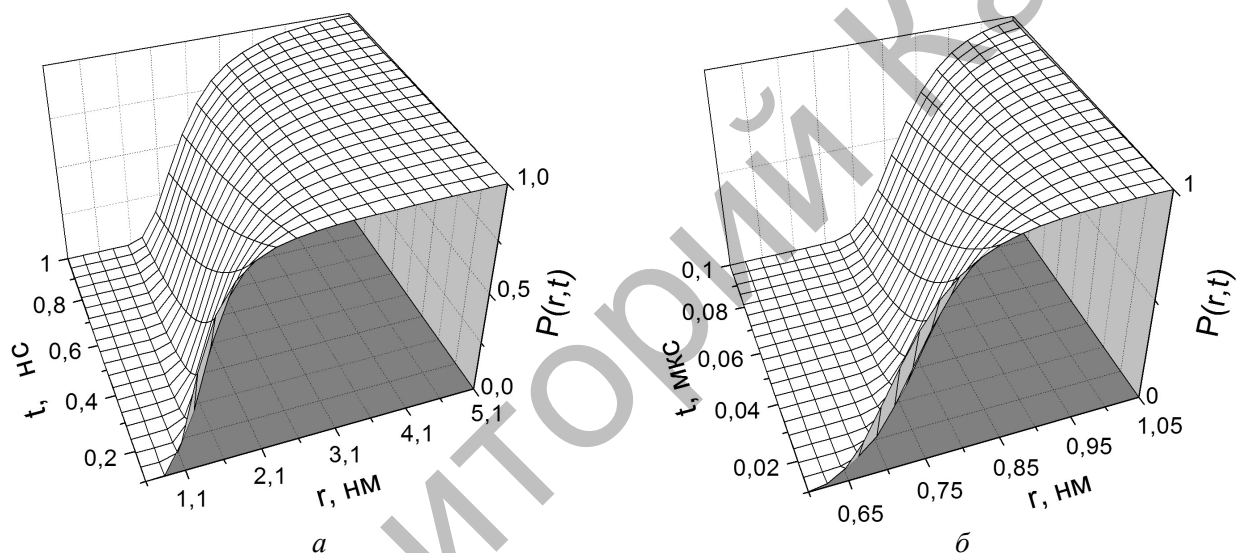


Рис. 6. Пространственно-временные зависимости вероятности отсутствия переноса с донорного центра в случае индуктивно-резонансного (а) и обменного (б) механизма

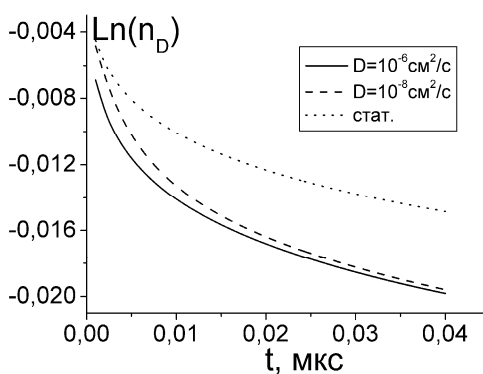


Рис. 7. Графики временных зависимостей плотности донорных возбуждений $n_D(t)$ при различных коэффициентах диффузии центров тушения в случае обменного механизма переноса энергии при следующих параметрах: радиус зоны смещения акцептора $r_m = 0,2 \text{ нм}$; $U_0 = 10^{10} \text{ c}^{-1}$; число акцепторов вблизи наночастицы $N_A = 10$; радиус наночастицы $R = 5 \text{ нм}$

Кинетика квазистатистического 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

$$n_D(t) = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_0^{\infty} \int_0^{\theta_0} f(r') \left[1 - \exp \left(-\int_0^t U_{eff}(r, t') dt' \right) \right] r'^2 dr' \sin \theta d\theta \right], \quad (8)$$

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

Геометрия задачи представлена на рисунке 8. 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.

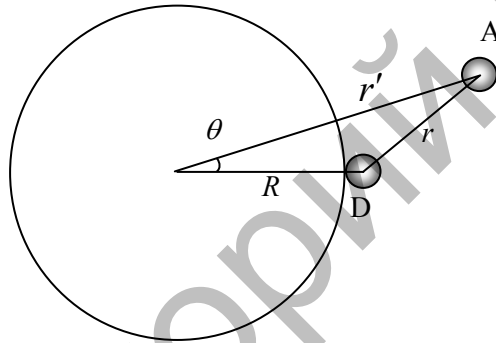


Рис. 8. Относительное расположение молекул донора и акцептора на поверхности сферической наночастицы

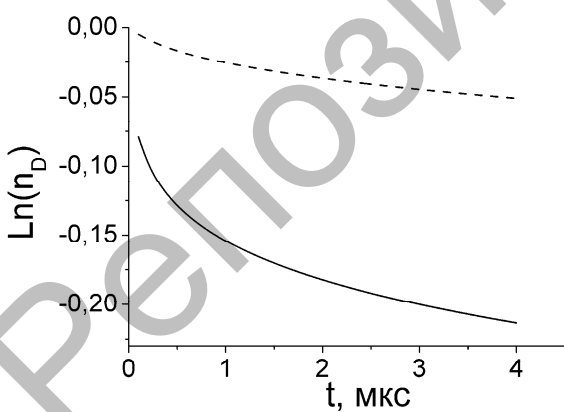


Рис. 9. Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае обменного механизма с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) случайных смещений акцептора. Параметры модели: коэффициент диффузии $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, радиус частицы $R = 5 \text{ нм}$, число молекул акцептора $N_A = 100$, $\tau_D = 1 \text{ мс}$

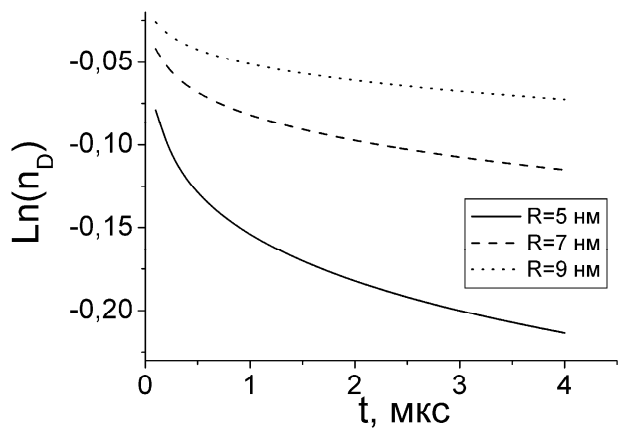


Рис. 10. Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае обменного механизма передачи энергии для разных радиусов наночастиц

Результаты расчетов временной зависимости концентрации доноров, высаженных на поверхность сферической частицы, приведены на рисунке 9, 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 (2). Расчеты показывают слабую зависимость кинетики люминесценции донора от коэффициента диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи.

На рисунке 10 изображены временные зависимости кинетики тушения доноров при обменном взаимодействии с акцепторами для сферических наночастиц разного радиуса. Параметры модели такие же, как для рисунка 9. Рисунок 10 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 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 $r^2 = r'^2 + R^2 - 2Rr' \cos \varphi + z^2$, $\cos \theta_0 = R/r'$ и распределение звеньев определяется функцией вида [12]

$$\psi(r) = \begin{cases} A \left[I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & R \leq r \leq r_0, \\ AK_0(qr) \left[\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & r \geq r_0, \end{cases} \quad I_0(qr_0)K_0(qr_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}.$$

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).

References

1. *Lakovich J.* Principles of fluorescence spectroscopy. — M.: World, 1986. — 496 p.
2. *Sekackii S.K., Letokhov V.S.* Scanning optical microscopy with nanometer resolution resonant excitation fluorescence of the samples from the single-atom excited center // *Pis'ma Zh.* — 1996. — Vol. 63. — No. 5. — P. 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. — Vol. 25. — P. 4–18.
4. *Forster Th.* // *Ann. Phys.* — 1948. — Vol. 2. — No. 1–2. — P. 55–75.
5. *Dexter D.L.* A theory of sensitized luminescence in solids // *J. Chem. Phys.* — 1953. — Vol. 21. — No. 5. — P. 836–850.
6. *Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shakhverdov T.A.* Nonradiative energy transfer of electronic excitation. — L.: Science, 1977. — 311 p.
7. *Agranovich V.M., Galanin M.D.* Electronic excitation energy transfer in condensed matters. — M.: Science, 1978. — 384 p.
8. *Yokota M., Tanimoto A.J.* *Phys. Soc. Japan.* — 1967. — Vol. 22. — P. 779.
9. *Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M., Kislov D.A., Ignatiev A.A., Kruchinin N.Ju.* Kinetics of photoreactions in the regular porous nanostructure with a cylindrical cell filled by aktivators containing macromolecules // *Optics and Spectroscopy.* — 2009. — Vol. 107. — No. 3. — P. 510–516.
10. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Ju., 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. *Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Ju.* Influence of the structure of the polymer chain in oxygen containing nanocavities of porous media on the kinetics of annihilation delayed fluorescence of dyes // *Mater. International Conf. «Photonics of molecular nanostructures».* — Orenburg: OSU, 2009. — P. 26–28.
12. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Ju.* The kinetics of bimolecular diffusion-controlled photoreactions in the surface layer of nanoparticles // *Mater. International. Conf. «Photonics of molecular nanostructures».* — Orenburg: OSU, 2009. — P. 29–31.