



М.Г. Кучеренко

ДИНАМИКА ФЛУКТУАЦИЙ ЧИСЛА МОЛЕКУЛ В НАНОЧАЙКАХ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ

Производится анализ флуктуационных эффектов кинетики реакций, протекающих в дисперсных средах и структурах с характерным масштабом неоднородности нанометрового размера. Предложена модель динамики числа частиц в микрореакторах, основанная на диффузионном механизме изменения населенности наночаевок. В качестве примеров рассмотрены фотореакции кислорода в открытых порах оксида алюминия, процессы межмолекулярной передачи энергии в водно-мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ и транспорт лигандов к активным центрам глобулярных белков. Показана возможность постановки общей флуктуационно-кинетической задачи для рассмотренных объектов различной физико-химической природы. Сформулированы математические модели, учитывающие молекулярно-кинетическую и структурную специфику анализируемых систем.

Бурное развитие нанотехнологий и связанных с ними направлений в естественных науках обострили интерес к процессам в гетерогенных структурированных средах с характерным масштабом дисперсных включений $\sim 1,10$ нм. В малых пространственных областях такого размера возможно формирование нетрадиционных кинетических режимов для молекулярных реакций. Это связано с рядом эффектов, возникающих именно на мезоскопической шкале расстояний. К их числу относятся граничные (размерные) эффекты, проявление которых в кинетике бимолекулярных фото процессов исследовалось в [1-3]. Кроме того, при размещении реагентов по наночайкам наиболее существенными для протекания реакций становятся флуктуации числа частиц в области их локализации и последующего взаимодействия. Рассмотрение эффектов такого рода производилось нами ранее в работах [4-6], а также авторами [7]. Так уже в [6] (см., также, [8]) рассматривалась ситуация, когда концентрация частиц в отдельной поре флуктуирует за счет броуновских блужданий этих частиц по системе перколяционно-связанных пор, и было показано, что это приводит к нетривиальным законам дезактивации локализованных возбужденных центров, взаимодействующих с мигрирующими тушителями. В [8] и [9] проведен анализ кинетики тушения возбуждений в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), в условиях миграции частиц между мицеллами. Очевидно, что приведенные примеры представляют собой частные

случаи общей задачи о кинетике реакций в дисперсной среде с произвольным типом организации (пористые стекла, мицеллярные растворы, растворы полимеров и коллоиды, белковые структуры), в условиях случайного притока (ухода) частиц в данную ячейку (пору) из однородной жидкой или газовой фазы, либо в результате перемещения частиц из других ячеек.

Если мигрирующие частицы выполняют функции тушителей локализованных возбужденных состояний (проблема мишени), и число таких тушителей не изменяется со временем, тогда в условиях термодинамического равновесия функция распределения тушителей по порам не изменяет своего вида, хотя в данной поре в ходе процесса число частиц флуктуирует со временем.

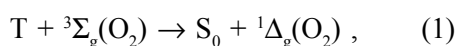
В данной работе мы рассмотрим проблему влияния флуктуаций числа миграционно-активных частиц на кинетику реакций с их участием, в случае дисперсной системы с характерным масштабом ячеек (включений) $\sim 1,10$ нм.

В качестве примеров таких систем мы выберем: (i) пористые оксидные слои анодированного алюминия с адсорбированными фотоактивными центрами в атмосфере O_2 ; (ii) водно-мицеллярные растворы ПАВ с сольбилизованными молекулами ароматических углеводов и молекулами O_2 ; (iii) системы глобулярных белков, содержащих активные центры и взаимодействующих с субстратом при условии проникновения его внутрь глобул.

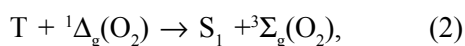
Перечисленные объекты имеют различную физико-химическую природу, однако их объединяет возможность постановки для таких систем общей флуктуационно-кинетической задачи - в универсальных терминах, использованных выше. В то же время, в каждом из случаев (i)-(iii), возникает своя специфика, находящая отражение в соответствующей математической модели процесса.

Фотореакции кислорода с молекулярными центрами, адсорбированными в открытых порах оксида алюминия

В структурном отношении поры оксидного слоя анодированного алюминия представляют собой систему узких, параллельных друг другу цилиндрических полостей, нормально ориентированных к поверхности образца (рис. 1). Пористая поверхность Al_2O_3 обладает сорбирующими свойствами, поэтому в ее порах легко размещаются молекулы органических красителей. При импульсном лазерном облучении поверхности наблюдается долговременное ($\sim 10^2, 10^3$ мкс) свечение адсорбированных центров, продолжительность которого определяется наличием (отсутствием) молекул O_2 в порах [10]. Тушение электронно-возбужденного триплетного (Т) состояния люминофора кислородом происходит по схеме



где S_0, S_1 - основное и первое возбужденное синглетные (по спиновой мультиплетности) состояния люминофора; ${}^3\Sigma_g$ - основное (триплетное) состояние молекулы O_2 . В ходе процесса (1) возникают электронно-возбужденные синглетные ${}^1\Delta_g$ -состояния молекул O_2 , которые часто коротко называют "синглетным кислородом". Таким образом, молекулярный кислород индуцирует безызлучательную дезактивацию молекул люминофора $T \rightarrow S_0$. Это проявляется в снижении интенсивности свечения, возникновение которого обусловлено Т-состоянием: фосфоресценции и замедленной флуоресценции (ЗФ). Однако часть ${}^1\Delta_g$ -возбуждений O_2 вступает во вторую реакцию с Т-центрами [6,10], избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе (1)



Процесс (2) в свою очередь сопровождается замедленной флуоресценцией, однако ее отличие от "обычной" ЗФ в том, что интенсивность первой I_{DF} , в силу неизбежности стадии (1), в большинстве случаев *увеличивается* с ростом концентрации кислорода в системе.

Применительно к случаю дисперсной среды парциальная интенсивность ЗФ $I_{DF}(t|i)$ от отдельной наноячейки i как функция времени t определяется локальными концентрациями $n_T(t|i)$, $n_D(t|i)$ Т- и ${}^1\Delta_g$ -состояний в данной i -ой поре, а наблюдаемая интенсивность $I_{DF}(t)$ - суммой парциальных сигналов $I_{DF}(t|i)$ от всех ячеек

$$I_{DF}(t) \propto \sum_i n_T(t|i)n_{\Delta}(t|i) \quad (3)$$

а наблюдаемая интенсивность фосфоресценции $I_{Ph}(t)$ - суммой локальных концентраций

$$I_{Ph}(t) \propto \sum_i n_T(t|i) \quad (4)$$

В начальный момент времени $t=0$ число Т-возбуждений в поре представляет собой случайную величину N_0 , которая может принимать произвольные значения от 0 до $\max\{N_0\}=V/V_0$, где V - объем поры; V_0 - объем, занимаемый одним Т-центром. В отсутствие миграции Т-возбуждений, с течением времени их число $N_T(t|i)$ в данной поре может лишь уменьшаться по закону

$$N_T(t|i) = N_T(t|i, N_0) = n_T(t|i, N_0)V.$$

В отличие от иммобилизованных люминофор-центров, число молекул кислорода N в порах может изменяться в результате броуновского движения молекул O_2 : $N=N(t)$. Если в начальный момент времени в данной наноячейке $N=N_{ox}$, то в дальнейшем, с ростом t , величина $N(t)$ может оказаться как больше, так и меньше N_{ox} . Реакции (1) и (2) обуславливают, таким образом, сложную зависимость $n_T=n_T[t|i, N_0, N(t)]$. Если обозначить через $P(N_0)$ вероятность обнаружения в данной поре при $t=0$ Т-центры числом N_0 , а через $P(N_{ox})$ - аналогичную вероятность для молекул O_2 , тогда выражения для суммарных интенсивностей кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ и фосфоресценции $I_{Ph}(t)$ могут быть записаны через усредненные по порам парциальные интенсивности

$$I_{DF}(t) \propto K_{\Delta} \sum_{N_0, N_{ox}} P(N_0)P(N_{ox})n_T(t|N_0, N_{ox})n_{\Delta}(t|N_0, N_{ox}) \quad (5)$$

$$I_{ph}(t) \propto \sum_{N_0, N_{ox}} P(N_0)P(N_{ox})n_T(t | N_0, N_{ox}). \quad (6)$$

Постоянный множитель КД в (5) - бимолекулярная константа скорости аннигиляции. Концентрации $n_T(t)$, $nD(t)$ определяются из решения кинетических уравнений, которые, в свою очередь, зависят от того, изменится ли число N молекул тушителей со временем (т.е. будет ли $N=N(t)$), или нет.

Положим, для определенности, что распределения вероятностей $P(N)$ в (5) и (6) имеют вид пуассоновских распределений. Эта конкретизация вида распределения частиц по ячейкам не является ограничением проводимого анализа, и пуассоновское распределение может быть заменено, при необходимости, биномиальным, гауссовым, или каким либо другим.

В условиях термодинамического равновесия, в процессе флуктуаций чисел $N(t)$ в порах, общий характер распределения $P(N)$ молекул O_2 по ячейкам не изменяется. Будут иметь место лишь различные реализации пуассоновского распределения в разные моменты времени. Однако флуктуации N вблизи среднего значения \bar{N} найдут отражение в кинетике процессов (1)-(2) с участием молекул кислорода (диаграмма на рис. 1).

Пренебрегая пространственными корреляциями реагентов в порах¹ можем записать точечные кинетические уравнения для среднеобъемных концентраций T- и $^1\Delta_g$ - возбуждений [11]

$$\frac{d}{dt} n_T = -\frac{1}{\tau_T} n_T(t) - K_{\Sigma} n_T(t) N(t) / V \quad (7a)$$

$$\frac{d}{dt} n_{\Delta} = -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(t) - (K_{\Sigma} + K_{\Delta}) n_T(t) n_{\Delta}(t) + K_{\Sigma} n_T(t) N(t) / V \quad (7б)$$

В этих уравнениях, по-прежнему, $N(t)$ - случайная величина, поскольку она параметрически зависит от случайной величины N_{ox} ; $KS(D)$ - бимолекулярные константы скорости реакций (1) и (2).

В результате интегрирования системы (7) получаем

$$n_T(t | N_0, N_{ox}) = \frac{N_0}{V} \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} - \frac{1}{V} \int_0^t K_{\Sigma} N(\tau | N_{ox}) d\tau \right\} \quad (8a)$$

$$n_{\Delta}(t | N_0, N_{ox}) = \frac{N_0}{V^2} \int_0^t K_{\Sigma} N(\tau | N_{ox}) \exp \left\{ -\left(\frac{\tau}{\tau_T} + \frac{1}{V} \int_0^{\tau} K_{\Sigma} N(\tau' | N_{ox}) d\tau' \right) + \frac{\tau-t}{\tau_{\Delta}} - \int_0^{\tau} (K_{\Sigma} + K_{\Delta}) n_T(\tau' | N_{ox}) d\tau' \right\} d\tau \quad (8б)$$

Выражения (8) определяют кинетику возбужденных состояний T- и $^1\Delta_g(O_2)$ в данной поре при реализованных значениях случайных величин N_0 и N_{ox} в начальный момент $t=0$. Как следует из выражений (8), динамика числа $N(t)$ молекул кислорода в ячейке находит отражение во временных зависимостях регистрируемых сигналов свечения, определяемых формулами (5), (6). В следующем пункте мы рассмотрим диффузионную модель динамики флуктуаций чисел $N(t)$ в порах, сообщающихся с равновесным резервуаром.

Диффузионно-релаксационная модель динамики флуктуаций

В простейшем варианте описание динамики флуктуаций может быть произведено на основе диффузионной модели. В ячейках с избыточным числом частиц $N > \bar{N}$ будет формироваться диффузионный поток “наружу”, т.е. в резервуар, а в ячейки с $N < \bar{N}$, наоборот, осуществляется приток частиц, так что $N \rightarrow \bar{N}$ с течением времени во всех порах. При этом “колокол” кривой статистического распределения $P(N) = P_N(t)$ с ростом t будет становиться все более узким, “подтягиваясь” к точке максимума $N = \bar{N}$. Другими словами, в таком упрощенном подходе имеет место лишь релаксационное выравнивание числа частиц в порах до уровня \bar{N} . Источник генерации флуктуаций отсутствует. Абсолютно “инертными” в этом случае остаются ячейки с $N = \bar{N}$ (доля которых наиболее велика), т.к. диффузионные потоки в них отсутствуют. Тем не менее, модель генерации флуктуаций, и соответственно “активизации” ячеек с $N = \bar{N}$, может быть развита в рамках диффузионного подхода. Для построения такой модели достаточно заметить, что в равновесной ситуации деформация кривой распределения P_N не должна иметь места - переток подвижных частиц из одних ячеек в другие не выводит систему из равновесного состояния. Иначе говоря, если распределение P_N было пуассоновским в начальный момент, то оно оста-

¹ При необходимости можно устранить это ограничение

ется таким же в ходе всего процесса. Изменяются лишь реализации пуассоновского распределения по ячейкам. Тогда изменение числа частиц в порах с $N = \acute{a} N \grave{n}$ должно в точности соответствовать диффузионному выравниванию $N \textcircled{R} \acute{a} N \grave{n}$ в ячейках с $N^1 \acute{a} N \grave{n}$, так чтобы картина распределения P_N не нарушалась в целом.

Определим, теперь, временную зависимость $N(t|\acute{a} N \grave{n})$ для ячеек с числом частиц $N = \acute{a} N \grave{n}$ в начальный момент времени, через временные зависимости $N(t|N_{ox})$, обусловленные диффузионным механизмом в ячейках с начальным числом молекул $N(0) = N_{ox}$. Если бы число подвижных частиц в ячейках с $N = \acute{a} N \grave{n}$ оставалось неизменным, распределение $P_N(t)$ “стягивалось” бы в δ - символ в точке $N = \acute{a} N \grave{n}$

$$P_N(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \begin{cases} 1 & N = \langle N \rangle \\ 0 & N \neq \langle N \rangle \end{cases} \quad (9)$$

Функция с таким асимптотическим поведением и диффузионной динамикой может быть сконструирована в виде

$$P_{N_{ox}}(t) = P_{N_{ox}} \cdot \frac{N(t|N_{ox}) - \langle N \rangle}{N_{ox} - \langle N \rangle}; \quad N_{ox} \neq \langle N \rangle \quad (10)$$

Заметим, что функция (10) всегда положительна, как при $N_{ox} > \acute{a} N \grave{n}$ так и при $N_{ox} < \acute{a} N \grave{n}$. Эта функция представляет собой вероятность обнаружения в данной поре N_{ox} молекул в момент времени t , если в начальный момент $t=0$ там находилось также N_{ox} молекул. Таким образом, $P_N(t)$ в виде (10) определяет кинетику убыли доли ячеек с $N^1 \acute{a} N \grave{n}$ (рис. 2). Из условия нормировки

$$\sum_N P_N(t) = 1 \quad (11)$$

можно определить величину $P_{\acute{a} N \grave{n}}(t)$, которая не может быть вычислена на основе (10). Рост относительного числа экстремальных ячеек (т.е. ячеек с $N = \acute{a} N \grave{n}$) должен тогда осуществляться по закону

$$P_{\langle N \rangle}(t) = 1 - \sum_{N_{ox} \neq \langle N \rangle} P_{N_{ox}} \cdot \frac{N(t|N_{ox}) - \langle N \rangle}{N_{ox} - \langle N \rangle} \quad (12)$$

Однако и в ячейках с $N = \acute{a} N \grave{n}$ есть флуктуации, поэтому увеличение $P_{\acute{a} N \grave{n}}(t)$ до 1 как предписывает (12) не имеет места. Кинетика изменения числа частиц в экстремальных ячейках может быть определена в рамках

диффузионной модели флуктуаций на основе следующего равенства

$$\sum_N N(t|N_{ox}) P_{N_{ox}} = \langle N \rangle \quad (13)$$

Вероятности P_N в сумме (13) - обычные, не зависящие от времени пуассоновские факторы. При $t=0$ выполнение равенства (13) очевидно, а при $t \textcircled{R} \textcircled{Y}$ оно справедливо, поскольку во всех ячейках устанавливается число $N = \acute{a} N \grave{n}$. Полагая, что ситуация не изменяется и при произвольном t , приходим к (13). Тогда изменение населенности экстремальных ячеек будет определяться выражением

$$N(t|\langle N \rangle) = \langle N \rangle + P_{\langle N \rangle}^{-1} \sum_{N_{ox}=0}^{\langle N \rangle - 1} [N_{ox} - N(t|N_{ox})] P_{N_{ox}} + P_{\langle N \rangle}^{-1} \sum_{N_{ox}=\langle N \rangle + 1}^{\infty} [N_{ox} - N(t|N_{ox})] P_{N_{ox}} \quad (14)$$

При $t > 0$ первая сумма в правой части (14) всегда положительна, а вторая - отрицательна. Асимметрия пуассоновского распределения должна обеспечивать превалирование первой суммы над второй.² Другими словами, отток частиц из экстремальных ячеек будет более частым событием, чем увеличение в них населенности N . На больших временах t населенности в ячейках с $N^1 \acute{a} N \grave{n}$ выравниваются к значению $\acute{a} N \grave{n}$, однако для флуктуационной кинетики (8) фотореакций (1)-(2) это несовершенство диффузионной модели уже не имеет решающего значения, в связи с конечным временем жизни Т-центров в ячейках. На основе заранее определенных функций $N(t|N_{ox}^1 \acute{a} N \grave{n})$ по формуле (14) определяется временная зависимость населенности тушителей в ячейках с начальным числом $N = \acute{a} N \grave{n}$. Подстановка всех известных функций $N(t|N_{ox})$ в (8) позволяет получить информацию о локальной кинетике в отдельных порах. Усредненные по системе пор наблюдаемые временные зависимости сигналов люминесценции определяются выражениями (5) и (6).

Закон диффузионного сглаживания флуктуаций

Краевая задача для уравнения диффузии в поре при совмещении начала отсчета оси x с дном поры имеет вид

¹Это предположение должно быть подвергнуто расчетной проверке

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} N(x,t) \quad (15)$$

$$\begin{aligned} N(l,t) &= \langle N \rangle & 0 < x < l \\ N(x,0) &= N_{ox}(x) & 0 < t < \infty \\ \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=0} &= 0 & N(x,t) = n(x,t) V \end{aligned} \quad (16)$$

Решение задачи (15)-(16) может быть представлено в квадратурах через соответствующую функцию Грина $G(x, x | t)$ в виде

$$N(x,t) = \int_0^l N_{ox}(\xi) G(x, \xi | t) d\xi - D \langle N \rangle \int_0^l \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_l d\xi \quad (17)$$

где

$$G(x, \xi | t) = \frac{2}{l} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}} \cos \frac{(2n+1)\pi \xi}{2l} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (18)$$

После простых преобразований формула (17) сводится к следующему виду

$$N(x,t) = \langle N \rangle + \sum_{n=0}^{\infty} \left(a_n - \frac{4}{\pi} \frac{\langle N \rangle}{(2n+1)} \right) (-1)^n e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (19)$$

где

$$a_n = \frac{2}{l} \int_0^l N_{ox}(\xi) \cos \frac{(2n+1)\pi \xi}{2l} d\xi; \quad N_{ox}(\xi) = n_{ox}(\xi) V \quad (20)$$

В простейшем варианте постоянной по длине поры концентрации $n_{ox}(x) = \text{const}$ для коэффициентов a_n из (20) получаем $a_n = (-1)^N (N_{ox}/\pi) 4/(2n+1)$ и формула (19) принимает вид

$$N(x,t) = \langle N \rangle + (N_{ox} - \langle N \rangle) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (21)$$

Кинетику средней по длине поры населенности $N(t)$ получаем интегрированием (21) по координате x

$$N(t) = \langle N \rangle + (N_{ox} - \langle N \rangle) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \quad (22)$$

Для анализа асимптотического поведения решений (19)-(22), то есть при $t \gg l^2/D$ из суммы по n можно оставить лишь одно слагаемое с $n=0$, убывающее со временем с наи-

меньшей скоростью. Тогда из (22) получаем

$$N(t) \xrightarrow{t \gg l^2/D} \langle N \rangle + \frac{8}{\pi^2} (N_{ox} - \langle N \rangle) \exp \left[-\frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right] \quad (23)$$

При малых t удобнее использовать альтернативное представление функции Грина $G(x, x | t)$ в виде

$$G(x, \xi | t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n \left[e^{-\frac{(x-\xi+2nl)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+\xi-2nl)^2}{4Dt}} \right] \quad (24)$$

В нулевом приближении, когда частица "не чувствует" влияния дна поры функция $G(x, x | t)$ совпадает с функцией Грина для полупрямой

$$G(x, \xi | t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}} \right] \quad (25)$$

В следующих приближениях учитываются члены с $n = \pm 1$ и т.д.

Межмицеллярный обмен тушителями

В случае, когда раствор поверхностно-активных веществ организован в систему с шаровыми или цилиндрическими мицеллами, солубилизирующими люминофор-центры и тушители в виде молекул O_2 , мы опять приходим к сформулированной в предыдущем разделе флуктуационно-кинетической проблеме. Молекулы кислорода, распределенные по мицеллярным агрегатам по закону Пуассона, могут покидать одни мицеллы и проникать в другие, участвуя в процессах (1)-(2) и трансформируя локально-ячеичную кинетику. Данная ситуация отличается от предыдущей (поры оксидного слоя) пространственной размерностью ($d=3$ вместо $d=1$ для узких пор) и наличием сферической, либо цилиндрической симметрии. Ограничимся здесь рассмотрением мицеллярных глобул. Сферическая симметрия задачи дает возможность построения компактной математической модели диффузионно-флуктуационной кинетики межмицеллярного обмена частицами через резервуар-растворитель. Специфической рассматриваемой проблемы является и то, что в данном случае нельзя игнорировать различную растворимость для O_2 в глобулах ПАВ и в жидкой фазе. Условие равновесия для концентраций растворенных молекул-

тушителей выражаются равенством: $\dot{a}l\dot{n}_m = \dot{a}l\dot{n}_S$, где $\dot{a}l\dot{n}_m, \dot{a}l\dot{n}_S$ - среднеобъемные концентрации O_2 в мицеллах и в раствори- теле. Для водно-мицеллярных растворов $h > l$ [12].

Решение уравнения диффузии для ша- ровой области $\theta = r = R$ с граничным услови- ем $N(R, t) = \dot{a} N \dot{n}$, где $\dot{a} N \dot{n} = \dot{a} n \dot{n}_g V, V = 4/3\dot{s}R^3$, и однородным начальным распределением $N(R, 0) = N_{ox}$ имеет вид (ср. с (21))

$$N(r, t | N_{ox}) = \langle N \rangle + (N_{ox} - \langle N \rangle) \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}} \sin \frac{n \pi r}{R} \quad (26)$$

Кинетика изменения интегральной насе- ленности молекул кислорода в глобуле

$$N(t | N_{ox}) = \langle N \rangle + (N_{ox} - \langle N \rangle) \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2} \right] \quad (27)$$

В рассматриваемой проблеме описа- ния кинетики *внутримицеллярных* реакций при *межмицеллярном* обмене молекулами O_2 , возможна ситуация, когда скорости входа- выхода частиц в мицеллы достаточно высо- ки, чтобы модулировать временные режимы процессов (1)-(2). Вместе с тем, миграция мо- лекул O_2 внутри мицелл может оказаться “замороженной”. Другими словами, частицы тушителей быстро сорбируются ячейкой (и так же быстро способны покидать ее), но ос- таются внутри нее практически immobili- зованными до акта десорбции. Реализуется режим статического тушения-аннигиляции возбуждений в мицеллах по схеме (1)-(2). В этом варианте реакций кинетические урав- нения (7) претерпевают изменения в том пла- не, что константы скорости KS, KD стано- вятся времязависящими величинами $KS(t), KD(t)$ [6,13]. Соответственно в решениях (8) они не могут быть вынесены за знак интег- рала. При статическом механизме реагиро- вания функции $KS(D)(t)$ имеют вид [6]

$$K_{\Sigma(\Delta)}(t) = \int_0^R \int_0^\pi U_{\Sigma(\Delta)}(\rho) \exp[-U_{\Sigma(\Delta)}(\rho)t] 2\pi \sin \theta d\theta r^2 dr, \quad (28)$$

$$\rho = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}.$$

Функция $U(r)$ в (28) представляет собой скорость (вероятность в единицу времени) осуществления элементарного акта обменно-

го процесса с характерными параметрами длины r_0 и L

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L]$$

Однако если считать, что углеводород- ные цепи молекул ПАВ ядра мицеллы пред- ставляют собой не слишком вязкую среду для молекул O_2 , для функций $KS(D)(t)$ спра- ведливы выражения теории диффузионно- контролируемых реакций

$$K_{\Sigma(\Delta)}(t) = 4\pi r_{\Sigma(\Delta)} D_{\Sigma(\Delta)} \left(1 + \frac{r_{\Sigma(\Delta)}}{\sqrt{\pi D_{\Sigma(\Delta)} t}} \right), \quad (29)$$

где $r_{\Sigma(D)}$ - эффективный радиус реакции (1) или (2).

Диффузионный транспорт в белковых глобулах

Размер белковой глобулы составляет 30 и более А в диаметре, а масштаб ее актив- ного центра - 4÷6 Å ? этот центр окружен не- полярными пептидными группами. Гидро- фильные же звенья макромолекулы распола- гаются на поверхности [14,15]. Таким образом, глобулярный белок представляет собой нано- структуру, напоминающую сферическую мицеллу, но, в отличие от последней, он со- стоит из единой макромолекулярной цепи. В силу этой особенности белковая глобула име- ет более сложную форму, чем сфера [15], од- нако это обстоятельство не имеет принципи- ального значения для рассматриваемых в дан- ной статье задач. Гораздо более важным в нашем случае является наличие в глобуляр- ном белке достаточно жесткого каркаса, об- разованного полипептидной цепью [16]. Эле- менты этого каркаса формируют транспорт- ный канал, по которому движутся молекулы субстрата (лиганда), при миграции их к ак- тивному центру (фермент-субстратное взаи- модействие). В ходе *тепловых* флуктуаций структуры белка сечения каналов изменяют свою форму и размеры. Для эффективной миг- рации лигандов в белковой среде броуновс- кие прыжки частиц должны совпадать с рас- крытием щелей, ведущих в транспортные ка- налы. Моделью такой системы может служить сфероид нанометрового радиуса, поверхность которого покрыта “дышащими” входными проемами. Эта особенность динамики проход-

ных путей в белковой глобуле безусловно оказывает влияние на транспорт субстрата к активному центру. Так в работе [16] движение элементов структуры каркаса представлено в виде броуновского блуждания в потенциальном поле $U(x)$, где x - ширина раскрытия щели, модулирующей пропускание лигандов в канале. Таким образом, в рассматриваемой системе можно выделить два диффузионных процесса: случайные блуждания в поле $U(x)$ - как модель конфигурационных флуктуаций структуры, и собственно миграцию частиц в этой структуре.

Введем корреляционную функцию $f(x, r, t)$, определяющую локальную концентрацию лиганда в момент t на расстоянии r от центра глобулы, при условии, что размер проема в транспортном канале (ширина раскрытия щели в объеме или на поверхности глобулы) при этом равен x . Кинетическое уравнение для функции $f(x, r, t)$ содержит оператор Смолуховского по координате x : $S_x = \tilde{N}_x G(x) [\tilde{N}_x + \tilde{N}_x U / (2kT)]$, где $G(x)$ - коэффициент диффузии воображаемой броуновской частицы в потенциальной яме $U(x)$; k - постоянная Больцмана; T - температура. Оператор S_x используется для описания случайных пульсаций стенок канала [16]. Кроме него в уравнение следует включить диффузионный оператор $D(x, r) \tilde{N}_r^2$ по радиальной переменной r , соответствующий случайным перемещениям лиганда из раствора в глобулу и наоборот. Коэффициент диффузии $D(x, r)$ как функция переменной r представляет собой кусочно-постоянную функцию: внутри глобулы он сохраняет зависимость от x $D(r=R) = D_1(x)$, а вне ее является истинной константой $D(r > R) = D_2$.

Уравнение для $f(x, r, t)$ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} G(x) \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2kT} \frac{\partial U}{\partial x} \right) f(x, r, t) + \frac{D(x, r)}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} f(x, r, t). \quad (30)$$

Список использованной литературы

1. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Nonlinear Luminescence Quenching in Restricted Geometries // J. Chem. Phys. 1992. -V. 96. -N12. -P. 4766-4768.
2. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Charge Transfer in Restricted Geometries: Binary Approximation // J. Chem. Phys. 1994. -V. 98. -N33. -P. 8114-8117.
3. Хайрутдинов Р.Ф., Рубцова Н.А. Границы применимости классических уравнений химической кинетики для описания процессов на поверхности наночастиц // Хим. физика. 1998. -Т. 17. -№6. 0С. 108-117.
4. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах // Коллоид. журнал. 1998. - Т. 60. - №3. - С. 380-388.

Динамика просачивания лиганда сквозь щель упрощенно представлялась в [16] двузначной функцией $P(x, t)$, определяющей положение частицы перед щелью ($P_1(x, t)$) и за ней ($P_2(x, t)$). Вместо (30) в этом случае получается система из двух уравнений для функций $P_1(x, t)$ и $P_2(x, t)$, а диффузионное слагаемое $D(x, r) \tilde{N}_r^2$ заменяется суммой $l_1(x) P_1(x, t) - l_2(x) P_2(x, t)$, где $l_1(x)$, $l_2(x)$ - частотные факторы перескоков сквозь щель. Авторы [16] моделировали поле $U(x)$ потенциалом гармонического осциллятора. В качестве начальных условий выбирались следующие: $P_1(x, 0) = P_{eq}(x)$, $P_2(x, 0) = 0$, где $P_{eq}(x)$ - равновесная функция распределения для величины раскрытия щели.

Локальная концентрация $n(r)$ лиганда в глобуле определяется интегралом по x

$$n(r, t) = \int_0^{\infty} f(x, r, t) dx$$

а населенность глобулы частицами субстрата - интегралом по r

$$N(t) = \int_0^R n(r, t) 4\pi r^2 dr$$

Таким образом, мы вновь можем говорить о динамике флуктуаций населенности $N(t)$ относительно среднего значения \bar{N} в белковой структуре. Отличие диффузионно-флуктуационной задачи для белковых глобул от аналогичной проблемы для наночастиц с "обычным" типом миграции частиц заключается в специфическом механизме транспорта в структурированной наносистеме.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32264 а) и Минобрания России (программа "Университеты России").

5. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Кецле Г.А., Летута С.Н. Селективное лазерное усиление флуктуаций скорости реакции $A+B \rightarrow 0$ // Изв. РАН. Серия физическая. 1993. -Т. 57. -№12. С. 175-180.
6. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. - Оренбург: ОГУ. 1998. 386 с.
7. Надточено В.А., Рубцов И.В. Стохастическое описание кинетики тушения триплетного феофитина в липосомах // Хим. физика. 1988. -Т. 7.- №9. -С. 1208-1214.
8. Barzykin A.V., Tachiya M. Luminescence Quenching in Micellar Clusters as a Random Walk Problem // Phys. Rev. Lett. 1994. -V. 73.- N25. P. 3479-3482.
9. Брюханов В.В., Лауринас В.Ч. Исследование фотопроцессов в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ // Ж. прикл. спектр. 1991. -Т. 55. -№2. -С. 275-281.
10. Kucherenko M.G., Ketsle G.A. Kinetics of Oxygen-Induced Luminescence of Adsorbates on Aluminium Oxide Films // Functional Materials. 1996.- V.3. N4. -P. 449-455.
11. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Якупов Р.М. Кинетика люминесценции аннигилирующих центров в полимерах // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1990. -Т. 54. -№3. -С. 489-495.
12. Matheson F.V., King A.D. // J. Colloid Interfase Sci. 1978.- V. 66.- N1.- P. 46.
13. Кучеренко М.Г., Кецле Г.А. Подавление генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом // Изв. РАН. Серия физическая. 1999. -Т. 63. -№6. С. 1149-1154.
14. Ляхно В.Д., Чуев Г.Н. Перенос электрона на большие расстояния в глобулярных белках посредством поляронных возбуждений // Биофизика. 1997. -Т. 42. -№2. -С. 313-319.
15. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. -М.: Наука. 1989. - 344 с.
16. Шайтан К.В., Упоров И.В. К теории диффузии в структурированных средах // Хим. физика. 1984. -Т. 3. -№10. -С. 1416-1426.

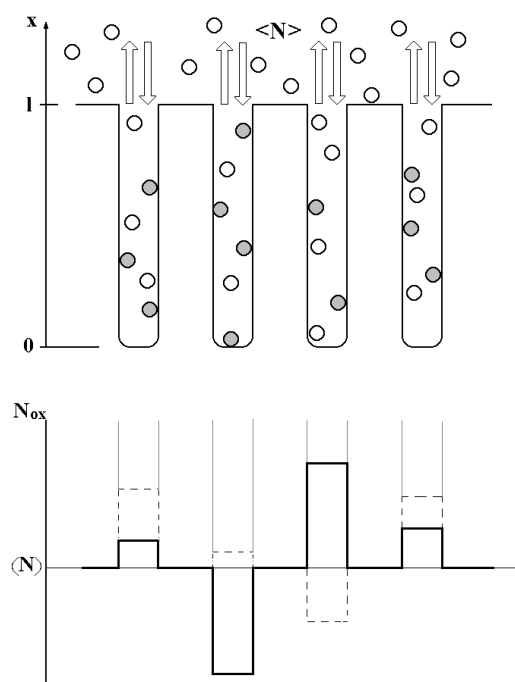


Рис. 1. Структура пористого оксидного слоя, образующегося при анодировании алюминиевой пластины. Характерный диаметр пор - 10 нм, их глубина l может достигать 10^4 нм - в зависимости от режима электрохимической обработки. В ходе фотореакций молекулы O_2 (белые кружки) способны покидать сообщающиеся с атмосферой поры, или, наоборот, поступать в них из газовой фазы. На диаграмме внизу показаны населенности N_{ox} кислорода в порах для двух различных моментов времени.

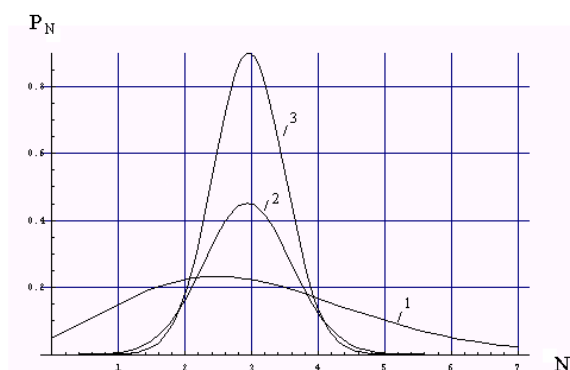


Рис. 2. Динамика относительного числа пор, содержащих N частиц, в случае диффузионно-релаксационного механизма флуктуаций (формулы (10),(12)), при $bNc=3$. Распределения 1-3 последовательно формируются с течением времени t , отражая закон $N \sim bNc$ для всех ячеек. Кривая 1 отвечает пуассоновскому распределению, имевшему место в начальный момент.