

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, СВЯЗАННЫХ С ПОЛИМЕРНЫМИ ЦЕПЯМИ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ: КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ К ТУШИТЕЛЯМ И КВАНТОВЫЙ ВЫХОД СВЕЧЕНИЯ, УПРАВЛЯЕМЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

Исследованы особенности переноса энергии электронного возбуждения между молекулярными зондами, сорбированными на полимерной цепи в жидком растворе. Описание кинетики процесса произведено с учетом стохастических изменений конформации макромолекулы. Приведены результаты численного моделирования задачи, а также аналитические выражения, полученные в рамках теории возмущений для случая малой скорости переноса и/или быстрого конформационного движения макроцепи. Рассмотрен канал нелинейной (по накачке) дезактивации в результате парной аннигиляции близкорасположенных возбужденных центров. Получены выражения для эффективной скорости взаимного тушения и аннигиляционной замедленной флуоресценции зонда, представлены расчетные графики временных зависимостей характерных люминесцентных сигналов, параметрические кривые относительного квантового выхода свечения, а также результаты экспериментов по тушению флуоресценции окрашенных водных растворов синтетических полимеров и белков.

Люминесцентные методы зондирования структуры и мониторинга динамики биополимерных образований давно входят в арсенал молекулярной биологии и биофизики [1-3]. При этом широко используются сенсбилизация свечения зондов, примесное тушение специально введенными добавками и другие процессы, основанные на межмолекулярной передаче энергии электронного возбуждения. Характерный радиус переноса имеет масштаб 0,5-5 нм, что совпадает по порядку величины с размером биополимерной субъединицы, и позволяет рассматривать макромолекулу как наноструктуру с внедренными в нее малыми молекулами зонда и тушителя.

В том случае, когда электронно-возбужденные молекулы – центры люминесценции адсорбированы вместе с центрами тушения на стенках наноячеек, возникают нетрадиционные кинетические режимы дезактивации возбужденных состояний. Это связано с флуктуационными эффектами заполнения нанопор реагентами [4-5], а также дисперсией размеров ячеек [6], что находит проявление в статическом дистанционном реагировании молекул, размещенных в структурированной матрице. Особый вариант кинетического режима передачи энергии электронного возбуждения возникает в том случае, когда фотоактивные молекулы не покидают мест адсорбции на сегменте наноструктуры, однако подвижными являются сами фрагменты ее скелета или стенок полости. Очевидно, что кинетически существенными будут лишь достаточно высокоамплитудные смещения элементов каркаса гетероструктуры. Это накладывает четкие ограничения на выбор реальной системы, динамика структурных элементов которой будет определять кинетику переноса и аннигиляции возбуждений в ней. Амплитуда смещений

атомов в твердом теле составляет величину порядка 10^{-2} нм. Такой масштаб изменения расстояний слишком мал, чтобы сколь-нибудь существенно влиять на скорость передачи энергии электронного возбуждения. В жидкой фазе относительные изменения местоположений низкомолекулярных реагентов складываются во взаимную диффузию, и этот случай достаточно детально освещен в литературе. Промежуточное положение между двумя этими крайними вариантами занимают *системы с ограниченной диффузией*. Структурные элементы таких систем могут испытывать высокоамплитудные пространственные перемещения со специфическими свойствами, не типичными для обычной диффузии. В качестве подходящего примера может быть рассмотрен раствор полимерных цепей в клубковых или глобулярных состояниях с молекулами органических соединений (люминофоров и тушителей), связанных с сегментами макромолекул. Конформационная подвижность фрагментов клубков аналогична стохастическим перемещениям стенок наноячеек. Такое – относительно медленное – движение будет модулировать кинетику квазистатического тушения-аннигиляции, если характерная частота конформационных переходов Ω существенно ниже скорости w формирования величины вероятности $U(r)$ элементарного акта переноса возбуждения между реагентами по Ферстеру – Галанину [7]. Тогда для описания кинетики процесса можно использовать представление о вероятности $U(r)$ в общепринятом варианте [7-8]. При $\Omega \geq w$ изменяется характер протекания элементарного акта [9], что требует построения соответствующего данному случаю варианта теории, который будет изложен в более поздних публикациях.

В данной работе мы ограничимся анализом ситуации адиабатически медленного (в указанном выше смысле) конформационного движения звеньев макроцепи, рассматриваемого как диффузия в некотором эффективном потенциальном поле $V(r)$, отражающем характеристики полимерной молекулы и растворителя. При таком подходе описание стохастической динамики макроцепей сводится к задаче для уравнения Фоккера – Планка в конфигурационном пространстве (уравнения Смолуховского), дополненном реакционным слагаемым с фактором $U(r)$, вид которого не зависит от движения элементов каркаса.

Смещения фрагментов полимерных цепей в растворах макромолекул, включая и биологические, могут достигать величины $\sim 0,1$ нм и даже превышать ее (Шайтан, Гольданский, Рубин, 1987). Существенного увеличения со временем многошагового результирующего смещения – как в случае свободной броуновской частицы – не происходит, поскольку пространственная зона, охваченная конформационными переходами, ограничена. Однако при переносе энергии электронного возбуждения, например по обменному механизму, изменение расстояния между реагентами на несколько ангстрем будет существенно влиять на кинетику процесса, а при индуктивно-резонансном переносе этот эффект будет, по крайней мере, заметным. Высота барьера между конформационными состояниями типична для многих макромолекул синтетических и биологических полимеров: ее значение варьируется в диапазоне 40-50 кДж/моль (0,4-0,5 эВ), что составляет 16-20 $k_B T$ при температуре $T=300$ К. Так потенциал внутреннего вращения вокруг единичных связей аминокислотного остатка оценивается в 40 кДж/моль (0,4 эВ). Однако эта цифра не является универсальной – барьеры вращения ΔE в боковых цепях пептида зависят от природы атомных групп. Для алифатических групп $\Delta E \approx 0,13$ эВ, а для фенильной группы в боковой цепи ΔE составляет всего лишь 0,026 эВ (Г. Шерага, 1968), что совпадает с тепловой энергией $k_B T$. В другом примере, поли- L-аланина, квантовохимические расчеты показывают, что конформационные минимумы левых и правых α -спиралей имеют энергию 29,4 кДж/моль (А.Г. Walton, J. Blackwell, 1973; Е.М. Понов, 1981).

Математическая модель

Будем проводить анализ, рассматривая два случая эффективной пространственной размерности задачи $d=3$ и $d=1$. В трехмерном вариан-

те будет подразумеваться сферически-симметричное окружение донорного центра сегментами макромолекулярной цепи, с локализованными на них акцепторными молекулами. Может реализоваться случай, когда функцию стоков энергии (тушителей возбуждений) выполняют мономерные звенья определенного сорта, например в белковой глобуле, или клубке синтетического сополимера. Будем считать, что конформационные переходы в таком сфероиде радиуса R не нарушают симметрии системы, и можно ограничиться рассмотрением лишь радиальных степеней свободы. Например, акцепторный слой радиуса $\rho \leq R$ совершает колебания с текущей координатой r и смещением $r - \rho$ (рис. 1). При однородном распределении донорных центров по объему глобулы сложно учитывать в полной мере эффекты поверхности [10]. Однако при размещении донора в центре сфероида влияние его границ может быть просто, но корректно отражено в математической формулировке задачи.

Ограничимся анализом именно этого, упрощенного варианта. Тогда для радиальной функции $g(r, \rho; t)$ донор-акцепторного распределения в полимерной глобуле можем записать уравнение Фоккера – Планка, дополненное реакционным слагаемым, учитывающим передачу энергии от донорных молекул в ядре (центральной части свернутой цепи) к акцепторам во внутренних слоях $\rho \leq R$ сфероида и на его поверхности

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

$$g(r, \rho; 0) = g_{eq}(r, \rho), \quad 0 < r, \rho < \infty, \quad t = 0$$

$$g(r, \rho; t) |_{r=\rho \rightarrow \infty} = 0, \quad 0 < r, \rho < \infty, \quad 0 < t < \infty. \quad (2)$$

$$g(r, \rho; t) < \text{const}, \quad 0 < r, \rho < \infty \quad 0 < t < \infty$$

В начальный момент времени t , по завершении дельта-импульсного возбуждения системы, распределение в ансамбле глобул будет следовать равновесному закону $g_{eq}(r, \rho) = C \exp[-V(r)/k_B T]$, где C – нормировочная постоянная

$$1/C = \int_0^\infty \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr. \quad (3)$$

В результате донор-акцепторного переноса энергии со скоростью $U(r)$ распределение $g_{eq}(r, \rho)$ перестает быть равновесным и релаксирует к новому, истинно равновесному, устойчивому состоянию $g_{eq}^*(r, \rho) = 0$. Распределение акцепторов по

радиальной координате ρ может быть введено в итоговых выражениях, представляющих наблюдаемую интенсивность люминесценции донора $I(t)$ как среднее по ансамблю глобул.

В другом типичном случае, когда сферическая симметрия не характерна для системы (низкая плотность акцепторов в глобуле, выделенная «мягкая» степень свободы для конформационной координаты, селективной по направлению, углу и т. п.), может быть использована альтернативная одномерная модель

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x, X; t) = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} V(x - X) \right] g(x, X; t) - U(x)g(x, X; t), \quad (4)$$

$$g(x, X; 0) = g_{eq}(x, X), \quad 0 < x, X < \infty, \quad t = 0$$

$$g(x, X; t) |_{|x-X| \rightarrow \infty} = 0, \quad 0 < x, X < \infty, \quad 0 < t < \infty$$

$$g(x, X; t) < \text{const}, \quad 0 < x, X < \infty \quad 0 < t < \infty. \quad (5)$$

Для проведения анализа необходимо конкретизировать вид потенциала поля $V(r)$ ($V(x)$), в котором происходят конформационные переходы макромолекулы, и выражение для скорости переноса энергии $U(r)$ ($U(x)$). Далее будем записывать координатнозависимые функции через аргумент r , имея в виду и одномерный вариант задачи. Для трехмерного случая мы осуществим численное интегрирование базовых уравнений (1)-(2), а одномерный вариант модели (4)-(5) используем для построения аналитической теории в предельном случае малых возмущений. Ограничения такого подхода частично компенсируются наглядностью итоговых выражений модели и прозрачным физическим смыслом.

Модели конформационного потенциала

В работе [11] обобщены результаты моделирования процесса донор-акцепторного переноса энергии электронного возбуждения в параболическом потенциале $V(r) \sim r^2$. Эта ситуация отвечает несвободному диффузионному движению полимерных звеньев в диапазоне энтропийной упругости макромолекулы, отвечающей закону Гука. Реальная динамика звеньев управляется многоямным конформационным потенциалом, учитывающим и объемные взаимодействия фрагментов макроцепи. Качественная картина влияния конформационных переходов на передачу энергии к акцептору может быть представлена на примере двоямного потенциала, широко используемого в задачах химической кинетики и фигурирующего в классической модели Крамерса [12]. Тогда конформационная динамика мак-

роцепи, а значит и стохастическое изменение радиуса донор-акцепторной пары будет представляться междуямными перескоками изображающей точки. Обеднение населенности донора в ближней к акцептору яме индуцирует поток в нее из ямы удаленной. Аналитические решения уравнений Фоккера-Планка – Крамерса со степенными (и более общего вида) потенциалами с более высоким показателем, чем $n=2$ сопряжены с существенными трудностями [13]. По этой причине в первой части данной работы мы сосредоточим усилия на построении численных решений уравнения (1), не заботясь об упрощающих мерах для формы потенциала.

В ряде случаев потенциал $V(r)$ выбирался в виде сопряжения прямоугольной и параболической ям равной глубины

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r_0 \leq r \leq r_b \\ A(r - r_m)^2 & r_b \leq r \end{cases}. \quad (6)$$

Изменение расстояния $r_m - r_b$ автоматически изменяет высоту барьера $V(r_b)$ в таком потенциале. Например, фиксируя параметр r_b и удаляя точку r_m минимума потенциала, одновременно увеличиваем высоту и ширину барьера. В области прямоугольной ямы звенья цепи свободно диффундируют между стенками, а переход через барьер переводит систему в режим броуновского осциллятора.

Из широкого семейства гладких, экспоненциально-степенных потенциалов для рассматриваемой задачи был выбран потенциал «параболических огибающих»:

$$V(r) = A(r - r_0)^2 \{ \exp[-q(r - r_0)] + B \}; \quad B < 1. \quad (7)$$

В отличие от (6) дно удаленной ямы потенциала (7) находится выше уровня абсолютного минимума (7) при $r = r_0$. Для такого потенциала квазиосцилляторный режим имеет место в обеих конформациях.

Высокосимметричный степенной потенциал Крамерса [13-14] $V(x) = V_0(x^4 - 2x^2)$ содержит лишь один параметр V_0 , в силу чего в нашем случае он менее удобен для намеченных исследований.

Если рассматриваемая подсистема представляет собой наноячейку со средним диаметром R , стенки которой стохастически колеблются с амплитудой $a < R$ (рис. 1), потенциал $V(r)$ следует заменить на $V(r-R)$, как это и сделано в уравнениях (1) и (4) при постановке задачи.

Заметим, что в случаях (6) и (7) переход $V(r) \rightarrow V(r - R)$ может быть осуществлен простой заменой параметра r_0 на $r_0 + R$.

Результаты численного интегрирования

Система (1)-(2) решалась численно для модельных конформационных потенциалов (6) и (7). Для реализации неявной шеститочечной конечно-разностной схемы использовался итерационный метод Зайделя. В результате для радиальной функции $g(r, \rho; t)$ донор-акцепторного распределения в глобуле получены двумерные графики $y = g(r, t)$ (рис. 2-3), отображающие кинетику дистанционного тушения донорного центра в полимерной глобуле при стохастическом изменении положений акцепторов из-за конформационных переходов макроцепи. Была исследована

зависимость распределений $g(r, t)$ от параметров потенциала, начального распределения реагентов, температуры и коэффициента диффузии D , определяющего интенсивность случайного процесса изменения конформаций. На рис. 2-3 показаны изменения кинетики тушения возбуждений при трехкратном увеличении D для случая, когда в начале процесса имела место локализация донорных центров в удаленной яме (конформация цепи с амплитудным разнесением пар донор – акцептор). На фронтальной координатной плоскости изображен двукратный потенциал параболических огибающих (7). С уве-

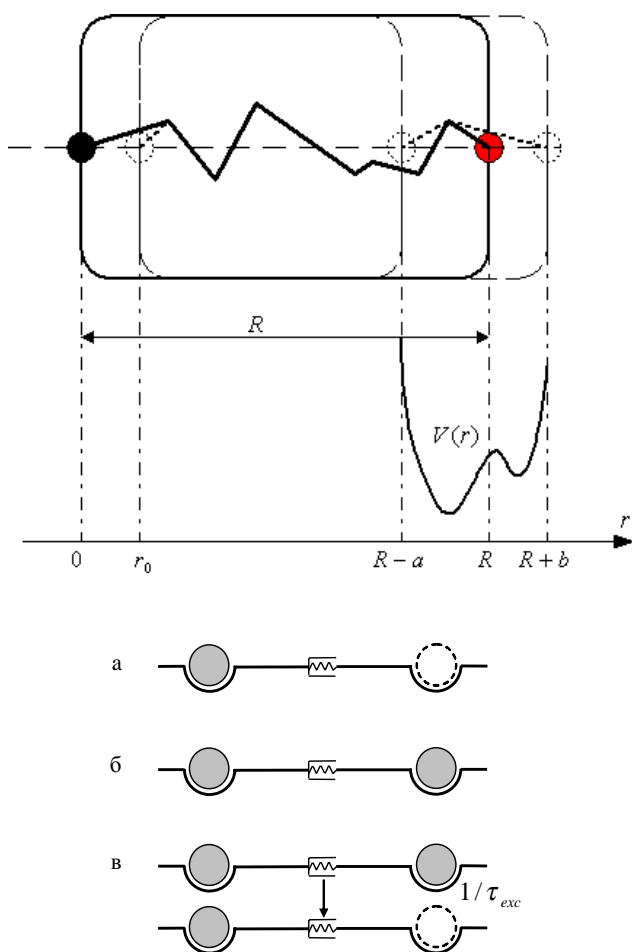


Рисунок 1. Стохастическое движение стенок наноячейки или изменение конформации фрагмента макромолекулярной цепи, приводящее к изменению расстояния R между молекулами в донорно-акцепторной паре.

На графике показан вид потенциального поля барьерного типа, в котором движется сегмент с закрепленной молекулой акцептора в системе координат, связанной с донором.

Варианты (а)-(в) относятся к случаю бинарной дезактивации, когда рассматривается пара одинаковых возбужденных молекул.

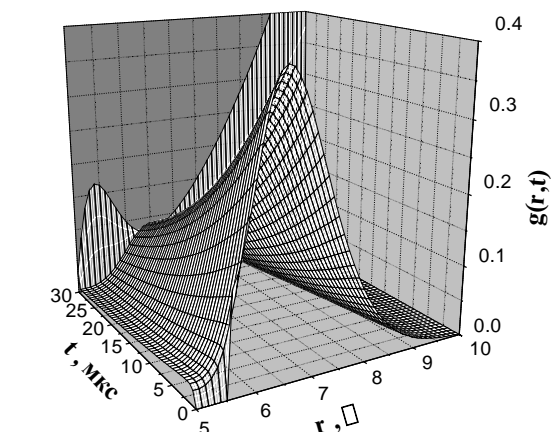


Рисунок 2. Эволюция донор-акцепторного распределения $g(r, t)$ для сферически симметричной белковой структуры в барьерном потенциальном поле $V(r)$ «параболических огибающих» (7) с параметрами: $A=23.7 \text{ Дж/м}^2$, $B=1/210$, $r_0 = 5 \text{ \AA}$, $q = 5.3 \text{ \AA}^{-1}$. Коэффициент «диффузии» звеньев макроцепи $D = 0.3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Параметры обменного взаимодействия: $L = 1.2 \text{ \AA}$, $U_0 = 1.3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Температура $T = 300 \text{ К}$.

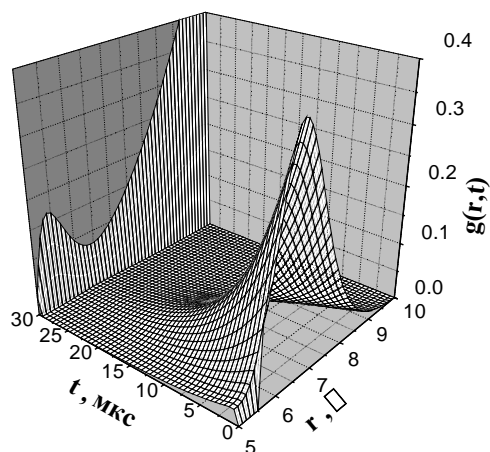


Рисунок 3. Эволюция донор-акцепторного распределения $g(r, t)$ для сферически симметричной белковой структуры в барьерном потенциальном поле $V(r)$ «параболических огибающих» (7). Коэффициент «диффузии» звеньев макроцепи $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Остальные параметры совпадают с рис. 2.

личением высоты барьера переходы в ближайшую к акцептору яму, в которой реализуется сильное тушение, затруднены, и наблюдается замедленный режим дезактивации возбуждений. К такому же результату приводит понижение температуры и уменьшение коэффициента диффузии. Интенсивность люминисценции донора, представляющая собой интеграл по радиальной переменной r от функции $g(r, \rho; t)$, проявляет схожие зависимости от рассмотренных параметров. Для сопряженного потенциала (6) наблюдается аналогичное поведение распределения $g(r, \rho; t)$ и интенсивности свечения донора.

*Кинетика тушения возбужденных центров при стохастическом 1d-движении в поле параболического потенциала.
Теория возмущений в пределе быстрой диффузии*

Для одномерного уравнения Фоккера – Планка с параболическим потенциалом $V(x) = Kx^2/2$ известно аналитическое решение (8), представимое в виде ряда по собственным функциям задачи – полиномам Эрмита $H_n(x)$. С целью его использования в рассматриваемом в данном разделе 1d-случае удобнее считать, что случайные перемещения относительно неподвижного акцептора осуществляет донор, удаленный от тушителя в среднем на расстояние X . Текущее расстояние между молекулами люминофора и тушителя $X-x(t)$. Для дистанционно-го тушения, ускоренного стохастическими осцилляциями частицы в донорно-акцепторной паре, достаточно типичной может оказаться ситуация, когда безразмерный параметр $\xi = a^2 U_x / D$ является малым: $\xi \ll 1$. Выполнение этого условия означает, что до совершения элементарного акта передачи энергии на акцептор донор успевает осуществить многократные осцилляции в параболическом потенциале. Структурные ограничения для движения фрагментов макроцепи не позволяют донор-акцепторной паре сблизиться на расстояние, меньшее, чем X . Таким образом, осуществляется дистанционная передача энергии электронного возбуждения, а конформационные переходы макромолекулы лишь модулируют этот процесс. Наличие малого параметра ξ позволяет произвести построение теории возмущения (ТВ) для рассматриваемой реакции. В нулевом порядке ТВ, т. е. когда $U(x)=0$, решение задачи (4)-(5) может быть представлено в виде [14-15]

$$g^{(0)}(x, t) = \sum_n \frac{q}{\sqrt{2^n n! \pi}} \exp(-q^2 x^2) H_n(qx) \exp(-nv t) A_n; \quad (8)$$

$$A_n = (2^n n!)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} g^{(0)}(x, 0) H_n(qx) dx;$$

$$v = \frac{DK}{k_B T}; \quad q = \sqrt{\frac{K}{2k_B T}}.$$

Опираясь на известный набор собственных функций $H_n(qx)$ невозмущенной задачи и базовый спектр $\epsilon_n = nv$ оператора Фоккера – Планка $\hat{L}(x)$, можем определить уточненные собственные функции и собственные значения оператора $\hat{L}(x) - U(x)$, используя стационарную теорию возмущений Релея – Шредингера [16]. Тогда решение задачи (4)-(5), с точностью до членов второго порядка включительно, можно записать в виде

$$g(x, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi}} \sum_n C_n \exp(-\tilde{\epsilon}_n t) \exp(-q^2 x^2) \cdot \left[H_n(qx) + \sum_{k \neq n} a_{kn}^{(1)} H_k(qx) + \psi_n^{(2)} \right], \quad (9)$$

где $\tilde{\epsilon}_n$ – новые, «возмущенные» собственные значения, а второе и третье слагаемые в квадратных скобках (9) представляют собой поправки первого и второго порядка соответственно к «базовым» собственным функциям $H_n(qx)$:

$$a_{kn}^{(1)} = \langle k | U | n \rangle / (\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}),$$

$$\psi_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_s \frac{\langle n | U | s \rangle^2}{(\epsilon_s^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})^2} H_n(qx) + \tilde{\psi}_n^{(2)},$$

$$\tilde{\psi}_n^{(2)} = -\sum_s \frac{\langle n | U | n \rangle \langle s | U | n \rangle}{(\epsilon_s^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})^2} H_s(qx) + \sum_k \sum_1 \frac{\langle n | U | 1 \rangle \langle 1 | U | k \rangle}{(\epsilon_k^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}) (\epsilon_1^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})} H_k(qx),$$

где матричные элементы $\langle k | U | n \rangle$ оператора возмущения $U(x)$ определяются интегралами

$$\langle k | U | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} H_k(qx) U(x) H_n(qx) \exp(-q^2 x^2) dx.$$

Примем, что при $t=0$ распределение $g(x, 0)$ отвечало равновесному – бальцмановскому состоянию $g_{eq}(x)$ с гауссовым профилем

$$g_{eq}(x) = \frac{q}{\sqrt{\pi}} \exp(-q^2 x^2). \quad (10)$$

По заданному начальному состоянию (10) стандартными методами определяем коэффициенты C_n из (9)

$$C_0 = 1 - \frac{1}{2} \sum_{m=1} \frac{\langle 0 | U | m \rangle^2}{4m^2 D^2 q^4}, \quad C_n = \frac{\langle 0 | U | n \rangle}{2n D q^2}, \quad n > 0. \quad (11)$$

Поправки к 1 для C_0 в (11) имеют второй порядок малости. Поправки к C_n при $n>0$ имеют первый порядок. Аналогичным образом возмущенный спектр $\{\tilde{\epsilon}_n\}$ вычисляется с точностью до второго порядка для $\tilde{\epsilon}_0$

$$\tilde{\epsilon}_0 = \langle 0|U|0\rangle - \sum_{m=1} \frac{|\langle 0|U|m\rangle|^2}{2mDq^2} \quad (12)$$

и с точностью до первого порядка для всех $\tilde{\epsilon}_n$ с $n>0$

$$\tilde{\epsilon}_n = 2nDq^2 + \langle n|U|n\rangle \quad (12')$$

Повышенная точность расчета $\tilde{\epsilon}_0$ связана с двумя обстоятельствами.

1. Поскольку $\epsilon_0^{(0)} = 0$, зависимость $\tilde{\epsilon}_0$ от D является лишь в поправках второго порядка.

2. Наименьшее собственное значение $\tilde{\epsilon}_0$ из спектра $\{\tilde{\epsilon}_n\}$ определяет временную асимптотику $g(x, t)$.

Поправки второго порядка к $\tilde{\epsilon}_0$ отрицательны [16], то есть с ростом коэффициента диффузии D в (12) скорость затухания плотности $g(x, t)$ (9) увеличивается, по крайней мере на асимптотической стадии процесса.

Временная зависимость интенсивности $I(t)$ наблюдаемой люминесценции донора выражается через интеграл от функции $g(x, t)$

$$I(t) = \varphi n_0 \exp(-t/\tau_D) \left[(1-p) + p \int_{-\infty}^{\infty} g(x, t) dx \right] \quad (13)$$

или

$$I(t) = \varphi n_0 \exp(-t/\tau_D) \cdot$$

$$\left[(1-p) + p \left(C_0^2 \exp(-\tilde{\epsilon}_0 t) + \sum_{n=1} C_n^2 \exp(-\tilde{\epsilon}_n t) \right) \right], \quad (13')$$

где φ – квантовый выход люминесценции донора; n_0 – начальная концентрация центров свечения; τ_D – собственное (мономолекулярное) время жизни возбужденного состояния донора; p – вероятность заполнения акцептором «посадочного места» – определенного участка на макромолекулярной цепи. Если число таких участков в единице объема раствора c_p , а c_A – концентрация молекул акцептора, то при условии их обязательной сорбции на полимерной цепи получаем $p = c_A / c_p$. При $c_A > c_p$ $p = 1$.

На асимптотической стадии кинетика $I(t)$ из многоэкспоненциальной переходит в биекспоненциальную (скорости $1/\tau_D$ и $1/\tau_D + \tilde{\epsilon}_0$), а в случае насыщения зон адсорбции акцептором ($q > 1$) – в моноэкспоненциальную с константой скорости $w = 1/\tau_D + \tilde{\epsilon}_0$. Тогда зависимость w от стохастических конформационных перескоков

участков макроцепи будет определяться диффузионным параметром D_0 , присутствующим в поправках второго порядка в выражениях для $\tilde{\epsilon}_0$. Таким образом, на смену (13) приходит более простое выражение

$$I(t) = \varphi n_0 \exp(-t/\tau_D) [(1-p) + pC_0^2 \exp(-\tilde{\epsilon}_0 t)], \quad (14)$$

где C_0 определено формулой (11).

Относительный квантовый выход люминесценции при дельта-импульсной инициации системы

Относительный квантовый выход η одноцентровой люминесценции представляется следующим отношением светосумм [7]

$$\eta = \int_0^{\infty} I(t) dt / \int_0^{\infty} I_0(t) dt,$$

где $I_0(t) = I_0(0) \exp(-t/\tau_D)$ – интенсивность люминесценции донора в отсутствие тушителя. Если учитывать акцепторы лишь ближайшего «посадочного места», заселяемого молекулами тушителя с вероятностью p , относительный квантовый выход люминесценции η (флуоресценции или фосфоресценции), инициируемой мгновенно действующим (дельта-импульсным) источником, будет определяться следующим выражением, вытекающим из (13)

$$\eta = (1-p) + p \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(x, t) \exp(-t/\tau_D)}{\tau_D} dx dt. \quad (15)$$

При $p \rightarrow 1$ наступает насыщение по концентрации n_A акцептора. В этом случае закон Штерна – Фольмера утрачивает силу. Наоборот, при $p < 1$ можно переписать (15) в штерн-вольмеровской форме $\eta = (1 + n_A Q)^{-1} \approx 1 - n_A Q$, где Q – константа тушения, а фактор тушения $n_A Q$ полагается малым $n_A Q \ll 1$:

$$\eta = 1 - n_A Q = 1 - p \left[1 - \frac{1}{\tau_D} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(x, t) \exp(-t/\tau_D) dx dt \right]. \quad (15')$$

В анализируемом нами случае важно установить зависимость квантового выхода η от коэффициента диффузии D или – в трактовке стохастических уравнений ланжевеновского типа – мощности флуктуаций. Величина η в соответствии с (15) и (15') содержит параметр D как в коэффициентах C_n функции $g(x, t)$, так и во времязависящих показателях экспоненты $\{\tilde{\epsilon}_n\}$. В результате интегрирования по времени в (15) получаем

$$\int_0^{\infty} \exp(-t/\tau_D - \tilde{\epsilon}_n t) dt = \frac{\tau_D}{1 + \tilde{\epsilon}_n \tau_D}. \quad (16)$$

С ростом возмущенных собственных значений $\tilde{\epsilon}_n = 2nDq^2 + \langle n|U|n \rangle$ квантовый выход η уменьшается. Таким образом, увеличение мощности флуктуаций D должно приводить к возрастанию тушения возбужденных состояний, если влияние факторов (16) будет решающим. Вполне очевидно уменьшение η с ростом скорости переноса U .

Из (15) следует также, что в результате интегрирования по x вклад в η дает лишь нулевой член разложения (9) с коэффициентом C_0 , как и в случае асимптотики (14), а также «примеси» первого порядка к полиному Эрмита H_0 . Разбивая эти вклады на две части, можем записать

$$\eta = 1 - p \left[1 - \left(\frac{\tilde{C}_0^2}{1 + \tilde{\epsilon}_0 \tau_D} + \sum_{n>0} \frac{\tilde{C}_n^2}{1 + \tilde{\epsilon}_n \tau_D} \right) \right]. \quad (17)$$

Легко заметить, что параметр D входит в коэффициенты C_n таким образом, что лишь усиливает зависимость, устанавливаемую факторами (16). Однако скорости переноса энергии U в коэффициентах C_n дают вклад в общую зависимость η от U , противоположный вкладу факторов (16). Расчеты показывают, что вклад (16) является определяющим.

При возбуждении системы продолжительным действующим источником может оказаться важным учет возникающих со временем пространственных корреляций в расположении реагентов, который оказывает влияние на величину квантового выхода η , измеряемого в таких условиях [17].

Обменное и индуктивно-резонансное тушение люминисценции молекулярных зондов

В данном разделе мы рассмотрим примесное тушение донорных центров на цепи, осуществляемое в результате обменного и диполь-дипольного взаимодействия молекул. Так, если электронно-возбужденное состояние донора является спиновым триплетом, безызлучательная передача энергии на акцептор осуществляется по обменному механизму [8]. Следуя Декстеру, дистанционную зависимость скорости $U_{exc}(x)$ обменного переноса энергии можно представить в виде

$$U_{exc}(x) = U_{x_0} \exp\left[-\frac{2(X_0 - x)}{L}\right] = U_0 \exp(2x/L), \quad (18)$$

где U_{x_0}, U_0, L – постоянные. Тогда матричные элементы

$$\langle m | U_{exc} | n \rangle =$$

$$= U_0 \exp(\eta_0^2) \int_{-\infty}^{\infty} H_m(y) H_n(y) \exp[-(y - \eta_0)^2] dy \quad (19)$$

выражаются [21] через обобщенные полиномы Лаггера $L_n^k(\chi)$ от параметра $\chi = -2\eta_0^2 = -4k_B T / (KL^2) = -2 / (qL)^2$

$$\langle m | U_{exc} | n \rangle = U_0 \exp(\eta_0^2) 2^n \pi^{1/2} m! \eta_0^{n-m} L_n^{n-m}(-2\eta_0^2); \quad (20)$$

$$L_n^k(\chi) = \frac{n!}{(n-k)!} \exp(\chi) \frac{d^n}{d\chi^n} \exp(-\chi) \chi^{n-k}.$$

Для наиболее важного частного случая

$$\langle 0 | U_{exc} | 0 \rangle = U_0 \pi^{1/2} \exp(\eta_0^2)$$

$$\langle 0 | U_{exc} | n \rangle = U_0 \pi^{1/2} (2\eta_0)^n \exp(\eta_0^2). \quad (21)$$

Безызлучательный перенос энергии между синглетными состояниями донора и акцептора обусловлен диполь-дипольным взаимодействием между молекулами [7, 8]. Для скорости $U_{ind}(x)$ такого процесса, часто называемого индуктивно-резонансным, характерна ферстеровская – степенная дистанционная зависимость вида

$$U_{ind}(x) = U_0 \frac{X_0^6}{(X_0 - x)^6}. \quad (22)$$

Матричные элементы $\langle m | U_{ind} | n \rangle$ для степенной функции $U_{ind}(x)$ не вычисляются в аналитическом виде. Однако аналитическое представление возможно при разложении (22) в ряд по степеням x . Учитывая, что $x \ll X_0$, в аппроксимации ряда можно ограничиться небольшим числом первых членов

$$\frac{X_0^6}{(X_0 - x)^6} \approx 1 + 6 \frac{x}{X_0} + 21 \left(\frac{x}{X_0}\right)^2 + 56 \left(\frac{x}{X_0}\right)^3 + \dots \quad (23)$$

Тогда матричные элементы $\langle m | U_{ind} | n \rangle$ выражаются через интегралы [21]

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_k(x) H_m(x) H_n(x) \exp(-x^2) dx = \frac{2^{(k+m+n)/2} \pi^{1/2} k! m! n!}{(s-k)!(s-m)!(s-n)!}, \quad (24)$$

причем $2s = k + m + n$, а s – целое. В частном случае

$$\langle 0 | U_{ind} | 0 \rangle = U_0 \pi^{1/2} \left[1 + \frac{21}{2(qX_0)^2} \right];$$

$$\langle 0 | U_{ind} | 1 \rangle = U_0 \pi^{1/2} 6 / (qX_0). \quad (25)$$

Характерный масштаб амплитуды a колебаний молекулы в параболической яме определяется параметром $1/q = \sqrt{2k_B T / K}$. Тогда произведение $qX_0 \sim X_0/a \gg 1$. Типичные значения величин $X_0 \sim 10 \text{ \AA}$, $a \sim 1 \text{ \AA}$. Недиагональные матрич-

ные элементы $\langle m | U_{ind} | n \rangle$ имеют порядок малости a/X_0 против 1 для диагональных.

Формулы (20) для обменного процесса переноса энергии и формулы (23)-(24) для индуктивно-резонансного делают завершенными полученные в предыдущих разделах выражения для времязависящей интенсивности люминесценции донора и относительного квантового выхода свечения.

На рис. 4 представлены кинетические кривые затухания интенсивности флуоресценции донора при различных температурах. Расчеты произведены на основе выражений (13) с использованием

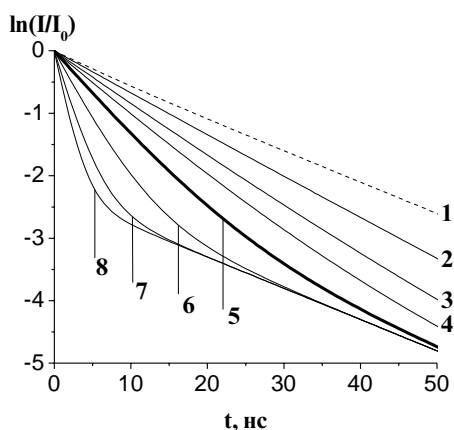


Рисунок 4. Кинетические кривые импульсной флуоресценции донора в режиме индуктивно-резонансного тушения, рассчитанные по теории возмущений для случаев:

$p=0,1$ (1) и $p=0,9$ (2-8) при различных амплитудах скорости переноса энергии: $U_0 = 10^7$ (2), $2 \cdot 10^7$ (3), $3 \cdot 10^7$ (4), $5 \cdot 10^7$ ($U_0 = 1/\tau_D$) (5), 10^8 (6), $2 \cdot 10^8$ (7) и $3 \cdot 10^8$ (8) c^{-1} . Значения других параметров $X_0 = 15 \text{ \AA}$, $T = 330 \text{ }^\circ\text{K}$, $K = 8,28 \text{ Дж/м}^2$, $\tau_D = 20 \text{ нс}$, $D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

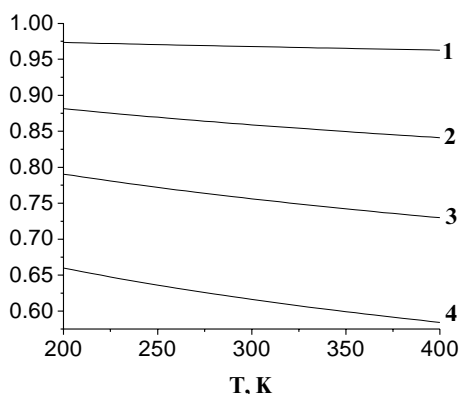


Рисунок 5. Температурные зависимости относительного квантового выхода η флуоресценции донора при дельта- импульсной инициации системы для различных амплитуд скорости индуктивно-резонансного переноса энергии:

$U_0 = 10^6$ (1), $5 \cdot 10^6$ (2), 10^7 (3), $2 \cdot 10^7$ (4) c^{-1} . $p = 0,9$. Значения других параметров – такие же как и для рис. 4.

пользованием матричных элементов (24)-(25), индуктивно-резонансного взаимодействия (22)-(23), ответственного за перенос энергии в случае активизации в ходе процесса состояний одинаковой спиновой мультиплетности (синглетной). С ростом температуры полимерного раствора конформационные переходы в макромолекулах становятся более частыми, что способствует повышению эффективности тушения – увеличению скорости дезактивации возбужденных состояний донорных центров. Несмотря на расчеты эффекта в рамках теории возмущений, он проявляется достаточно отчетливо при вероятности p акцепторной оккупации, близкой к единице ($p=0,9$). При неизменных значениях других параметров, указанных в подписи к рис. 4, но $p=0,1$ эффект тушения перестает быть заметным при всех температурах. Однако даже при $p=0,9$ зависимость скорости дезактивации донорных центров от коэффициента диффузии D не проявляется. С ростом параметра p кинетика распада возбужденных все сильнее отклоняется от экспоненциального закона.

На рис. 5 представлены температурные зависимости относительного квантового выхода флуоресценции донора, рассчитанные на основе выражения (15), для индуктивно-резонансного тушения при различных значениях параметра частоты конформационных переходов D . Зависимости $\eta(T)$ имеют нелинейный характер, ярче выражены при малых коэффициентах диффузии D , и в диапазоне от 200 до 400 К относительные изменения квантового выхода составляют величину $\sim 10\%$.

Кинетика парной аннигиляции возбужденных центров, локализованных на фрагментах макроцепи

В случае, когда в зоне адсорбции зондов вместо молекулы акцептора оказывается еще одна возбужденная молекула донора, возможна взаимная дезактивация возбужденных донорных состояний, аналогичная экситон-экситонной аннигиляции в кристаллах. Проблемы аннигиляции односортовых возбуждений в системах с ограниченной геометрией и пониженной пространственной размерностью рассматривались также в работах [6, 10, 18-20].

Рассмотрим фрагмент макромолекулярной цепи с двумя близкорасположенными «посадочными местами» – центрами молекул зондов (рис. 1). При этом расстояние X между точками локализации примеси, как и в рассмотренном ра-

нее случае донор-акцепторных пар, может меняться в результате конформационного движения полимерной цепи. Иначе, образно говоря, между выделенными молекулами располагается шарнирное сочленение звеньев либо, более того, места ближайшей парной адсорбции находятся на несоседних мономерных участках, и число «шарнирных сочленений» превышает единицу. Величина $W(t)$

$$W(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x, t) dx = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^2 \exp(-\tilde{\epsilon}_n t) \quad (18)$$

определяет вероятность отсутствия переноса энергии с центра на центр, но тем самым в данном случае и вероятность избежать аннигиляции в паре таких центров к моменту времени t .

Поскольку рассматриваемая система представляет собой совокупность двуместных «посадочных блоков», кинетика дезактивации возбужденных центров формируется тремя следующими различными локальными режимами.

1. В зону двуместной адсорбции попадает лишь один возбужденный центр (рис. 1а). В этом случае получаем простой экспоненциальный закон дезактивации с собственным временем жизни τ_{exc} (тушение акцепторами не учитывается): $\rho_1(t) = \exp(-t/\tau_{exc})$.

2. Оба «посадочных места» заняты возбужденными центрами (рис. 1б). Тогда, учитывая, что вероятность отсутствия распада пары из-за спонтанной дезактивации одного из партнеров определяется фактором $\exp(-2t/\tau_{exc})$, полная вероятность $\rho_2(t)$ консервации исходного двухчастичного возбуждения к моменту t принимает вид:

$$\rho_2(t) = \exp(-2t/\tau_{exc}) W(t).$$

3. Вначале заняты оба «посадочных места», но в момент $t' < t$ происходит спонтанная дезактивация одного из центров со скоростью $1/\tau_{exc}$ (рис. 1 в). После этого оставшееся одиночное возбуждение подчинено моноцентровому закону распада $\rho_1(t)$ на отрезке $[t', t]$. Тогда результирующая кинетика выживания $\rho_{21}(t)$ в данном режиме

$$\rho_{21}(t) = \int_0^t W(t') \exp(-2t'/\tau_{exc}) \cdot \exp[-(t-t')/\tau_{exc}] (2/\tau_{exc}) dt' \quad (19)$$

Объединяя три рассмотренных кинетических режима в один с соответствующими статистическими весами $(1-p)$, p и $p/2$, для наблюдаемого закона распада $\rho(t)$ получаем

$$\rho(t) = (1-p)\rho_1(t) + p[2\rho_2(t) + \rho_{21}(t)]/2 \quad (20)$$

Теперь в (20) $p = (n_0/c_p)^2$. При быстрой мо-

ноцентровой дезактивации $1/\tau_{exc} \gg \dot{W}(t)$ и из (20) следует $\rho(t) = \exp(-t/\tau_{exc})$. Если же скорость аннигиляции высока $1/\tau_{exc} \ll \dot{W}(t)$ и $\rho(t)$ сводится к простой сумме $\rho(t) = (1-p)\rho_1(t) + p\rho_2(t)$.

В общем случае необходимо использовать выражение (20). Вычисляя интеграл (19), для вероятности $\rho_{21}(t)$ получаем

$$\rho_{21}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exc}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\tilde{C}_n^2}{(\tilde{\epsilon}_n \tau_{exc} + 1)} - \exp\left(-\frac{2t}{\tau_{exc}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\tilde{C}_n^2}{(\tilde{\epsilon}_n \tau_{exc} + 1)} \exp(-\tilde{\epsilon}_n t) \quad (21)$$

Тогда результирующий закона распада $\rho(t)$ принимает вид

$$\rho(t) = [1 - p(1-A)] \exp(-t/\tau_{exc}) + p[W(t) - B(t)] \exp(-2t/\tau_{exc}), \quad (22)$$

где $A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tilde{C}_n^2}{(\tilde{\epsilon}_n \tau_{exc} + 1)},$

$$B(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tilde{C}_n^2}{(\tilde{\epsilon}_n \tau_{exc} + 1)} \exp(-\tilde{\epsilon}_n t) \quad (23)$$

Из вышеприведенных выражений для коэффициента A и функции $B(t)$ следуют очевидные неравенства $0 < A < 1$, $0 < B(t) < W(t)$. С течением времени весовая доля второго слагаемого (22) уменьшается (эффект аннигиляции пар). Учитывая, что при $t \rightarrow \infty$ функции $W(t), B(t) \rightarrow 0$, в асимптотике для $\rho(t)$ получаем моноэкспоненциальный закон распада в виде первого слагаемого (22). При этом весовая доля pA отражает вклад от подсистемы пар, избежавших аннигиляции, но испытавших моноцентровую дезактивацию одной из молекул пары. Сравнение с (17) позволяет записать $\rho(t > \tau_{exc})$ в виде $\rho(t) = \eta \exp(-t/\tau_{exc})$, где η – квантовый выход свечения люминофора в режиме самотушения (самоаннигиляции возбуждений [17]).

Интенсивность $I(t)$ одноцентрового свечения связана с (22) простым соотношением $I(t) = \phi n_0 \rho(t)$. Однако если возбужденные состояния молекул-зондов на полимерной цепи являются триплетными, возможна аннигиляционная замедленная флуоресценция метки [6-7, 10, 20], интенсивность $I_{DF}(t)$ которой пропорциональна скорости парной аннигиляции T -возбуждений $K(t) = -\partial W_{TT}(t)/\partial t$ и относительной концентрации T - T -пар $\rho_2(t)$ в момент времени t :

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} \phi p_s p K(t) \rho_2(t) \quad (24)$$

Множитель p_s в (24) – вероятность рождения локального S-возбуждения в акте слияния двух T-возбуждений. Скорость парной аннигиляции $K(t)$ определяется следующим интегральным соотношением

$$K(t) = -\frac{\partial}{\partial t} W_{TT}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} U(x)g(x, t)dx. \quad (25)$$

Подставляя $g(x, t)$, определенную выражением (9), в (25), получаем

$$K(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_n \tilde{C}_n \exp(-\tilde{\epsilon}_n t) \times \left\{ \left[1 - \frac{1}{2} \sum_s \frac{|\langle n|U|S \rangle|^2}{(\epsilon_s^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})^2} \right] \langle 0|U|n \rangle + \sum_{k \neq n} a_{kn}^{(1)} \langle 0|U|k \rangle \right\}, \quad (26)$$

где коэффициенты C_n определены формулами (11), а

$$a_{kn}^{(1)} = \langle k|U|n \rangle / (\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}).$$

Из (26) следует монотонное затухание со временем до нуля скорости $K(t)$ бимолекулярной аннигиляции, что характерно для систем с неподвижными, дистанционно-взаимодействующими реагентами. В асимптотике $K(t)$ выходит на одноэкспоненциальный режим распада с показателем $\tilde{\epsilon}_0$, определяемым выражением (12).

Триплет-триплетная аннигиляция электронных возбуждений осуществляется по обменно-

резонансному механизму, поэтому матричные элементы $\langle k|U|n \rangle$ в (26) определяются выражениями (19-20).

Осуществляя перегруппировку множителей в (24), получаем

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2c_p^2} \phi p_s K(t) n_0^2 \exp(-2t / \tau_T) W(t). \quad (24')$$

В таком виде выражение для интенсивности замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ соответствует наиболее распространенной форме.

На рис. 6 представлены кинетические кривые затухания интенсивности «быстрой» (а) и замедленной (б) флуоресценции донора после импульсной инициации системы. Расчет закона распада быстрой компоненты свечения произведен на основе выражения (22), учитывающего эффект бинарного самотушения возбужденных синглетных центров по диполь-дипольному механизму. Неэкспоненциальный участок кривых дезактивации приходится на отрезок от 0 до 20 нс, причем изменение коэффициента «диффузии» D не влияет на кинетику свечения.

На рис. 6б отражены временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции, возникающей при взаимной аннигиляции возбужденных триплетных состояний. Для расчетов использовались выражения (24)-(26). Наблюдается зависимость кинетики свечения от температуры, но практически отсутствует зависимость ее от коэффициента D .

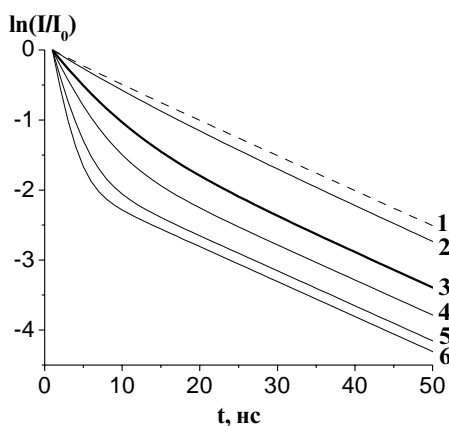


Рисунок 6. Временные зависимости интенсивности флуоресценции зондов в условиях аннигиляционного самотушения синглет-возбужденных центров по индуктивно-резонансному механизму (формулы (22)-(23)) для случаев: $p=0,1$ (1) и $p=0,99$ (2-6) и различных амплитуд скорости аннигиляции: $U_0 = 10^7$ (2), $5 \cdot 10^7$ ($U_0 = 1/\tau_D$) (3), 10^8 (4), $2 \cdot 10^8$ (5) и $3 \cdot 10^8$ (6) c^{-1} . Значения других параметров: $\tau_D = 20$ нс, $K = 8,28$ Дж/м², $T = 330$ К, $X_0 = 15$ Å, $D = 0,9 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Эксперименты по тушению люминесценции окрашенных полимерных растворов

Экспериментальные измерения относительного квантового выхода свечения водно-полимерных растворов красителя родамин 6Ж с эозином (эритрозином) в качестве тушителя обнаружили эффект роста интенсивности свечения донора с увеличением концентрации полимерного компонента. «Разгорание» люминесценции родамина наблюдалось как в случае использования синтетического полимера (поливиниловый спирт), так и биологического (лизозим, инсулин). Добавленные в раствор макромолекулы не обладают заметной собственной люминесценцией, однако существенно влияют на свечение кооперативной системы. Наблюдалось длинноволновое смещение спектров поглощения, что вместе с увеличением квантового выхода свечения донора указывало на «замораживание» некоторых степеней свободы красителя, а также свидетельствовало о возникновении пространственных корреляций в донор-акцеп-

торном распределении, индуцированном полимерными цепями в растворе. Эффект разгорания люминесценции говорит о пространственном разнесении фотоактивных молекул, приводящем к эффективному снижению тушения возбужденных состояний донора.

Проблема люминесцентного зондирования наноструктур, к числу которых относятся и растворы макромолекул, не может рассматриваться на основе упрощенных представлений об усредненных по объему системы характеристиках. Огрубленное описание приводит

к существенному искажению истинной картины, представления о которой дает нам сигнал от люминесцентных зондов, но расшифровка этого сигнала должна производиться с привлечением детализированных теорий, учитывающих мезоскопические особенности его формирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №02-03-96467-р2002 Урал), а также Минобразования России (проект Е02-3.2-339).

Список использованной литературы:

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука. 1989. – 277 с.
2. Эфтинк М.Р. Использование флуоресцентных методов для изучения разворачивания белков // Биохимия. 1998. – Т. 63. – Вып. 3. – С. 327-337.
3. Шишков А.В. Биополимеры в химии // Вестник РФФИ. 2001. – №1. – С. 1-17.
4. Кучеренко М.Г. Динамика флуктуаций числа молекул в наноячейках и кинетика реакций в дисперсных средах // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2000. №2(5). – С. 57-64.
5. Кучеренко М.Г. Флуктуационная кинетика фотореакций в системе перколяционно-связанных наноячеек // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2001. №2(8). – С. 89-95.
6. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2003. №2. – С. 51-57.
7. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. – 384 с.
8. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука. 1977. – 311 с.
9. Михелашвили М.С. О переносе энергии электронного возбуждения в жидкости // Оптика и спектр. 1971. Т. 30. №2. – С. 623-268.
10. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. – №3. – С. 398-406.
11. Берберан-Сантос М.Н., Бодунов Е.Н., Мартино Ж.М.Г. Кинетика люминесценции хромофоров, прикрепленных к концам гибкой полимерной цепи // Опт. и спектр. 2000. – Т. 89. – №6. – С. 953-960.
12. Kramers H. // Brownian motion in field of force and the diffusion model of chemical reactions // Physica. 1940. V. 7. №4. – P. 284-304.
13. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир. 1987. – 384 с.
14. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир. 1986. – 586 с.
15. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир. 1998. – 440 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. М.: Наука. 1974. – 752 с.
17. Кучеренко М.Г. Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник ОГУ. 2002. №2. – С. 176-184.
18. Соколов И.М. Бимолекулярные реакции в критических перколяционных системах // Физика тв. тела. 1989. – Т. 31–№6. – С. 57-59.
19. Vitukhnovsky A.G., Kiriakova N.V., Sokolov I.M. The A+A->0 reaction on a critical percolation system // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 173. №5-6. – P. 521-523.
20. Onipko A.I., Zozulenko I.V. Kinetics of incoherent excitation annihilation in nonideal one-dimensional structures // J. Luminescence. 1989. V. 43. – P. 173-184.
21. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука. 1971. – 1108 с.