

## КИНЕТИКА БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ

В работе рассмотрена проблема кинетики диффузионно-контролируемого тушения люминесцентного сигнала подвижных молекулярных зондов, взаимодействующих с ловушками-стоками, закрепленными на макромолекулярной цепи, находящейся в клубковом или глобулярном состоянии. Решение этой задачи произведено с учетом эффектов неоднородного пространственного распределения звеньев цепи и ловушек. Кроме того, построена математическая модель кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на фрагментах макромолекулы и свободно диффундирующих в растворе молекулах  $O_2$ .

Реакции между малыми молекулами в жидких растворах, содержащих макромолекулярные цепи могут иметь кинетический режим, существенно отличающийся от случая гомогенного раствора [1-2]. Это связано с тем, что нитеобразные молекулы полимеров, образуют в той или иной степени компактную конфигурацию, запутываясь в клубок, или, сверх того, коллапсируя в более плотное образование, называемое глобулой [3-5]. Молекулы-реагенты попадая в области пространства, занятые макромолекулой испытывают влияние ее структуры: возникает эффект экранирования, а транспортные характеристики мобильных частиц существенно снижаются. Неоднородное пространственное распределение звеньев цепи в области клубка или глобулы формирует аналогичную картину и для частиц адсорбированных цепью. При однородном линейном размещении их вдоль нити полимера величины радиальной плотности звеньев и примесных включений становятся пропорциональными друг другу. Знание функции пространственного распределения реагентов позволяет учесть влияние неоднородности на формирование кинетического режима молекулярных реакций [6-8]. Особую важность детальный анализ кинетики процессов в растворах полимеров приобретает в связи с постановкой новых проблем молекулярной биофизики [9], включая энзимологию и протеомику.

### *Локальная плотность звеньев цепи в клубковом и глобулярном состоянии*

В разбавленном растворе полимерные цепи обособлены, так что их влияние друг на друга становится минимальным. Можно рассматривать отдельную макромолекулу и решать задачу о радиальном распределении локальной плотности звеньев цепи относительно ее центра масс. Вид функции распределения зависит от растворителя, температуры, характера объем-

ных взаимодействий между мономерами. В клубковом состоянии в наиболее простом случае, не учитывающем объемных взаимодействий, приходим к гауссовой модели цепи, для которой объемная плотность  $P_K(r)$  вероятности обнаружить звено с номером  $K$  на расстоянии  $r$  от первого звена, помещенного в начало координат, определяется выражением [1, 3-4]

$$P_K(r) = \left(2\pi Ka^2/3\right)^{-3/2} \exp\left[-3r^2/(2Ka^2)\right], \quad (1)$$

где  $a$  – размер мономера в модели свободносочлененной цепи или персистентная длина для макромолекул с соответствующим механизмом гибкости. Радиальное распределение плотности  $n(r)$  звеньев относительно начала координат можно записать в виде

$$n(r) = \left\langle \sum_{K=1}^N \delta(r - \rho_K) \right\rangle = \int \sum_{K=1}^N \delta(r - \rho_K) P_K(\rho_K) d\rho_K = \sum_{K=1}^N P_K(r). \quad (2)$$

$N$  – общее число звеньев полимерной цепи.

Заменяя сумму в (2) интегралом приходим к выражению [3-4]

$$n(r) = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} a^{-3} N^{-1/2} \int_0^1 q^{-3/2} \exp\left[-\frac{3\xi^2}{2q}\right] dq. \quad (3)$$

Введенные в (3) безразмерные параметры  $\xi^2 = r^2/(Na^2)$  и  $q=K/N$ . Выполняя в (3) тождественные преобразования для локальной плотности звеньев  $n(r)$  в гауссовом клубке получаем

$$n(r) = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{a^2|r|} \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{r}{aN^{1/2}}\right],$$
$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt. \quad (4)$$

При  $\xi \ll 1$  получаем гиперболический закон уменьшения концентрации звеньев  $n(r) \sim (a^2|r|)^{-1}$ , а при  $\xi \gg 1$ , учитывая асимптотику функции  $\operatorname{erfc}(x)$  в (4) – еще более быстрый закон убывания

$$n(r) \sim \frac{N^{1/2}}{a|r|^2} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{|r|^2}{a^2 N}\right). \quad (5)$$

Подчеркнем, что распределение (5) следует понимать как среднее по различным клубкам распределение звеньев, а не распределение в отдельном клубке. На это указывает сама процедура усреднения, проведенная в (2). Таким образом, учитывая зависимости (4)-(5) в кинетических задачах мы фактически производим построение модели в духе теории среднего поля.

Распределение (4) для звеньев гауссова клубка получается и в том случае, когда начало координат выбирается в центре масс цепи [1].

Если же полимерная цепь находится в глобулярном состоянии, то в простейшей модели прямоугольной ямы пространственная локальная концентрация звеньев цепи  $n(r) = n_g(r)$  имеет вид [4] (Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю, Хохлов А.Р., 1979):

$$n_g(r) = \left(\frac{N}{2\pi R_0 r^2}\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{R_0} r\right), \quad (6)$$

где  $R_0$  – радиус глобулы.

Таким образом, для макроцепи в растворе в клубковом или глобулярном состоянии реализуется неоднородное распределение плотности звеньев, определяемое зависимостями вида (4) или (6).

При равномерном высаживании на цепь малых молекул сорта А, выполняющих функцию ловушек для электронных возбуждений молекул сорта В, свободно диффундирующих в растворе, возникает распределение стоков  $n_q(r) = \eta n(r)$ , где  $\eta \leq 1$  – постоянная, имеющая смысл вероятности заполнения посадочного места на цепи молекулами-ловушками.

#### Кинетика реакции $A+B \rightarrow A$

Далее будем рассматривать реакцию тушения возбуждений, в которой при диффузионной встрече свободно мигрирующей частицы В с ловушкой А на цепи происходит уничтожение В:  $A+B \rightarrow A$ .

Мигрирующая в растворе частица В может погибнуть на различных ловушках, пространственное распределение которых определяется видом функции  $n_q(r)$ , из разных сферических слоев клубка. Для частиц проникающих в клубок молекулы – ловушки сорта А, расположенные на внешних «слоях» клубка, частично экранируют внутренние слои, более насыщенные тушителями возбуждений.

Описание кинетики будем производить используя в качестве базовой функции распределенную концентрацию  $\rho(r, t)$  возбужденных молекул В. При рассмотрении объема конечной величины и соответствующей нормировке функция  $\rho(r, t)$  пропорциональна объемной плотности вероятности обнаружить возбужденную молекулу В в момент времени  $t$  на расстоянии  $r$  от центра клубка (глобулы), т. е. в сферическом слое радиуса  $r$ . Очевидно, что функция  $\rho(r, t)$  удовлетворяет кинетическому уравнению с диффузионным оператором  $D\nabla^2\rho(r, t)$ , управляющим межслойным обменом частицами В

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(r, t) = D\nabla^2\rho(r, t) - \frac{1}{\tau_B}\rho(r, t) - 4\pi D_m r_0 n_q(r)\rho(r, t). \quad (7)$$

$$\rho(r, 0) = \rho_0, \quad \rho(\infty, t) = \rho_0 \exp(-t/\tau_B).$$

Здесь  $D_m$  – локальный (микроскопический) коэффициент диффузии частицы В в малой области клубка (глобулы), т. е. в пространстве между звеньями макроцепи в пределах слоя. Очевидно, что он может существенно отличаться от эффективного коэффициента диффузии  $D$ , отвечающего крупномасштабной миграции диффузанта на расстояния порядка  $R$ . Слагаемое  $D\nabla^2\rho(r, t)$  соответствует именно такой – мезоскопической – миграции и описывает изменение локальной концентрации частиц В за счет их диффузионного движения «сквозь клубок». Параметр  $\tau_B$  – собственное время жизни возбужденного состояния активных молекул, так что слагаемое  $-\rho(r, t)/\tau_B$  в (7) описывает их убыль по мономолекулярному каналу. Реакционное слагаемое  $4\pi D_m r_0 n_q(r)\rho(r, t)$  представлено моделью Смолуховского, где  $r_0$  – радиус контактной реакции тушения;  $\rho_0 = \text{const}$ .

Люминесцентный сигнал от рассматриваемой системы формируется за счет свечения дезактивирующихся молекул сорта В. Его кинетика после дельта-импульсного инициирования люминофора определяется функцией  $\rho(r, t)$ . В разбавленном полимерном растворе вероятность  $W(t)$  выживания к моменту  $t$  мигрирующей возбужденной молекулы В определяется двумя слагаемыми, одно из которых отвечает нахождению активированной частицы в области пространства занятой клубком, а другое – в чистом растворителе, не содержащем звеньев макроцепи, а значит и центров тушения

$$W(t) = \left(1 - \frac{4}{3} \pi \langle R^2 \rangle^{3/2} n_{\text{chain}}\right) \exp(-t/\tau) + \frac{4}{3} \pi \langle R^2 \rangle^{3/2} n_{\text{chain}} P(t), \quad (8)$$

где  $n_{\text{chain}}$  – концентрация полимерных цепей в растворе,  $\langle R^2 \rangle = Na^2 = (R_c)^2$ ,  $R_c$  – среднеквадратичный радиус клубка. Весовые коэффициенты в (8) определяются среднеквадратичным объемом клубка, причем множитель  $\exp(-t/\tau_B)$  описывает гибель по мономолекулярному каналу, а фактор

$$P(t) = \exp(-t/\tau_B)w(t), \quad w(t) = \exp\left[-\frac{12\pi r_0 D_m}{\rho_0 R_c^3} \int_0^t \int_0^{R_c} n(r)\tilde{\rho}(r,t')r^2 dr dt'\right] \quad (9)$$

– вероятность выживания для возбуждения, мигрирующего в области клубка. Запись ее в виде  $P(t) = w(t)\exp(-t/\tau_B)$  подчеркивает смысл функции  $w(t)$ , представляющей собой вероятность молекуле В избежать тушения при нахождении ее в объеме, занятом макромолекулой с тушителями А.

Уравнение (7) представляет собой дифференциальное уравнение с переменными коэффициентами, точное решение которого получить проблематично. В связи с этим сосредоточим усилия на построении приближенного аналитического решения, а также проведении вычислений решеточной функции  $\rho(r_k, t_i)$  на базе численных методов.

Формальное решение (7) можно записать, полагая последнее слагаемое в правой части уравнения известной функцией стока  $Q(r, t) = 4\pi D_m r_0 n_q(r)\rho(r, t)$ , и используя сферическую функцию Грина  $G(r, \tilde{r}, t - \tau)$  для уравнения диффузии с граничными условиями первого рода

$$G(r, \tilde{r}, t - \tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D(t-\tau)}} \frac{1}{r\tilde{r}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-\tilde{r})^2}{4D(t-\tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(r+\tilde{r})^2}{4D(t-\tau)}\right] \right\} = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D(t-\tau)}} \frac{1}{r\tilde{r}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r^2 + \tilde{r}^2)}{4D(t-\tau)}\right] 2\text{sh}\left[\frac{r\tilde{r}}{2D(t-\tau)}\right] \right\} \quad (10)$$

Для функции  $\tilde{\rho}(r, t) = \rho(r, t)\exp(t/\tau_B)$  получаем

$$\tilde{\rho}(r, t) = \rho_0 - 4\pi r_0 D_m \int_0^t \tilde{\rho}(\tilde{r}, \tau) d\tau \int_0^{R_c} n_q(\tilde{r}) G(r, \tilde{r}, t - \tau) 4\pi \tilde{r}^2 d\tilde{r}. \quad (11)$$

Соотношение (11) представляет собой перевод (7) в интегральное уравнение. Заменяя неизвестную функцию  $\tilde{\rho}(r, t)$  под знаком интеграла известным выражением  $\tilde{\rho}^{(0)}(r, t)$ , получаем приближенное решение (11) на первом шаге итерационной процедуры. Нулевое приближение выбираем в виде  $\tilde{\rho}^{(0)}(r, t) = \rho_0$ , что отвечает

картине распределения концентрации возбуждений на периферии клубка, т. е. при низкой плотности стоков. Оценочные вычисления<sup>1</sup> интегралов в (11) при одношаговой итерации  $\rho^{(1)}(r, t)$  приводят к следующему выражению для функции  $\tilde{\rho}(x, t) \approx \tilde{\rho}^{(1)}(r, t)$ , удобному для практического использования:

$$\tilde{\rho}^{(1)}(r, t) = \rho_0 \left\{ 1 - 6 \frac{r_0 r}{a^2} \frac{D_m}{D} \left[ 1 - \frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}} \left[ \frac{1}{r} \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) - \text{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] \right] \right\} \beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{a_0}{a\sqrt{N}}. \quad (12a)$$

Грубость одношагового приближения (12a) приводит к тому, что пользоваться им для описания кинетики тушения имеет смысл лишь на временном отрезке конечной длины, пока правая часть (12a) неотрицательна ( $\tilde{\rho}(x, t) \geq 0$ ). Продолжительность этой стадии оцениваем, рассматривая гибель подвижных частиц в центре клубка

$$\tilde{\rho}^{(1)}(0, t) = \rho_0 \left\{ 1 - 6 \frac{r_0}{a^2} \frac{D_m}{D} \left( 1 - \frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}} \right) \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} \right\}.$$

Тогда (12a) можно пользоваться при  $t \leq t_0$ , где

$$t_0 = \frac{1}{144} \frac{\pi}{D} \left( \frac{a^2}{r_0} \right)^2 \left( \frac{D}{D_m} \right)^2 \left( 1 - \frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}} \right)^{-2}.$$

Отметим, что формула (11) остается верной и в случае глобулярного состояния макромолекулы. Осуществляя преобразование подынтегральной функции в (11) с функцией  $n(r)$  вида (6) с учетом значений интеграла [10]

$$\int_0^\infty \exp(-px^2) \sin^2 \alpha x dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} [1 - \exp(-\alpha^2/p)],$$

получим следующее выражение для функции  $\rho(r, t)$ , описывающей локальную концентрацию активных молекул В в глобуле:

$$\rho(r, t) \exp(t/\tau_B) = \rho_0 \times \left\{ 1 - \frac{2D_m r_0 N}{R} \int_0^t \exp\left[-\frac{r^2}{4D(t-\tau)}\right] \times \left[ \frac{1 - \exp\left[-(2\pi/R)^2 4D(t-\tau)\right]}{D(t-\tau)} \right] d\tau \right\}. \quad (12b)$$

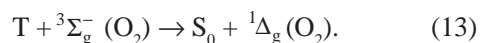
Расчеты распределений  $\rho(r, t)$  на основе выражений (12a) и (12b) для клубка и глобулы соответственно, а также прямое численное интег-

рирование уравнения (7) с функцией  $n(r)$  в виде (4) и (6) показывают на качественно схожее поведение функций  $\rho(r, t)$  во времени и с изменением параметров  $D, D_m, r_0$  и  $a$ . На рис. 1 изображен график  $\rho(r, t)$  построенный на основе численного решения уравнения (7) для клубковой конформации макромолекулы. Графики функции (12а) качественно подобны рис. 1 на временном интервале валидности аналитического решения. На рис. 2 представлены графики функций  $w(t)$  в логарифмическом масштабе на различных временных стадиях для клубкового и глобулярного состояний макроцепи при десятикратном превышении скорости микродиффузии над скоростью мезодиффузии ( $D_m = 10D$ ). Число тушителей в двух этих случаях не менялось, поэтому концентрация частиц  $A$  резко возрастала при коллапсе молекулы полимера. В силу этой очевидной причины выживаемость активированной молекулы  $B$  при ее нахождении в области клубка существенно превышает (за счет уменьшения скорости тушения в  $\mu = 250-300$  раз) аналогичную характеристику в глобуле. При этом следует помнить, что для раствора в целом показательной является формула (8), в которой фигурирует объем, занятый макромолекулой. Уменьшение этого объема при переходе в глобулярную фазу компенсирует рост скорости тушения в клубке за счет увеличения концентрации тушителей. По этой причине на графиках рис. 2 кинетические кривые для клубка представлены с масштабным множителем  $\mu$ . На основе приведенных данных можно констатировать существование неэкспоненциального режима гибели подвижных частиц – возбуждений в системе неоднородно распределенных центров тушения. Экспоненциализация кинетики тушения в глобулах наступает раньше чем в клубках, соответственно и замедление скорости реакции в глобулах ярче выражено на начальном этапе. В случае приближенного равенства концентрации тушителей в клубках и глобулах можно наблюдать двукратное пересечение кинетических кривых, соответствующих разным конфигурационным состояниям макроцепи. На первом этапе  $t \sim 10^{-2} \tau_D$ , где  $\tau_D = r_0^2 / D$ , скорость тушения выше в глобулах (рис. 2а), затем, при  $t \sim 10^{-1} \tau_D$ , мигрирующие возбуждения эффективнее дезактивируются в клубках (рис. 2б), наконец, на заключительной стадии  $t \sim \tau_D$ , скорость тушения в глобулах опять выше, чем в клубках (рис. 2в). Столь непростая

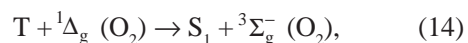
картина кинетики гибели частиц, блуждающих в структурах макроцепей, предостерегает от неоправданно поспешных выводов при интерпретации результатов экспериментов с люминесцентными зондами в растворах полимеров. Особенно неубедительными в этом свете выглядят сообщения о штерн-вольмеровском поведении интенсивности свечения, типичном для гомогенных растворов. Представление результатов люминесцентных экспериментов с макроцепями структурами безусловно нуждается в иной параметризации и использовании иной терминологии.

*Кинетика кросс-аннигиляции  $T + {}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow 0$  в клубках и глобулах*

В данном разделе рассмотрим кинетику двухстадийной реакции с участием электронных возбуждений двух сортов. Пусть, теперь, на макроцепи адсорбированы фотоактивные молекулы и при электронном возбуждении часть из них трансформируется в триплетные (Т) состояния. Будем говорить о них как о Т-центрах, радиальное распределение  $n_T(r, t)$  концентрации которых следует закону  $n_T(r, t) = \eta \times f(t) n(r)$ , где  $f(t)$  – временной фактор дезактивации Т-состояний. Пусть, также, в растворе свободно диффундирует молекулярный кислород, взаимодействующий с Т-центрами по схеме [11-12]



где  $S_0$  – основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора;  ${}^3\Sigma_g^-$  – основное (триплетное) состояние молекулы  $O_2$ . Таким образом, на стадии (13) имеет место тушение Т-возбуждений кислородом. В ходе процесса (13) возникают электронно-возбужденные синглетные  ${}^1\Delta_g$  – состояния молекул  $O_2$ , некоторые из которых вступают в реакцию с Т-центрами, избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе (13)



Здесь  $S_1$  – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным». Благодаря этому процесс (14) сопровождается замедленной флуоресценцией (ЗФ) сенсibilизатора. Реакцию (14) принято называть кросс-аннигиляцией электронных возбуждений (синглет-триплетной аннигиляцией). Двухэтапный процесс (13)-(14) имеет и более сложную по сравнению с одностадийными реакциями кинетику. В рассматриваемом случае

ее формирование зависит и от неоднородного пространственного распределения партнеров по аннигиляции.

Уравнение для концентрации  $n_{\Delta}(r, t)$  дельта-кислорода может быть записано в виде [11]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, t) = D_{\Delta} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r n_{\Delta}(r, t) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, t) + 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_0 D_m^{\Delta} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t) \quad (15)$$

Различные коэффициенты диффузии в (15) снабжены индексами электронных состояний молекул  $O_2$  и символом  $m$ , указывающим на микроскопический масштаб случайных блужданий кислорода в малых областях полимерной структуры. Последний член в (15) определяет мощность кросс-аннигиляционной дезактивации. При низком уровне накачки им можно пренебречь в нулевом приближении. Тогда соответствующая задача для  $n_{\Delta}^{(0)}(r, t)$  имеет аналитическое решение, удобное для качественного исследования особенностей кинетики и проведения ускоренных расчетов. В общем случае, с учетом аннигиляционного слагаемого, определение  $n_{\Delta}(r, t)$  возможно лишь численными методами, которые будут востребованы здесь для установления уровня накачки, при котором нелинейный режим кинетики становится существенным.

Аннигиляционное слагаемое в (15) определяет форму импульса  $I_{DF}^{\Delta}(t)$  кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции

$$I_{DF}^{\Delta}(t) = \varphi_{SP\Delta} 4\pi r_0 D_m^{\Delta} \int_0^{\infty} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t) 4\pi r^2 dr \quad (16)$$

Построение функции  $n_{\Delta}^{(0)}(r, t)$  нулевого приближения и использование его в (16) эквивалентно учету первого приближения для записи  $I_{DF}^{\Delta}(t)$ . Решение  $n_{\Delta}^{(0)}(r, t)$  удобно представить с помощью сферической функции Грина  $G(r, \tilde{r}, t - \tau)$ , аналогичной формуле (9), но с заменой коэффициентов диффузии  $D \rightarrow D_{\Delta}$

$$G(r, \tilde{r}, t - \tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D_{\Delta}(t - \tau)}} \frac{1}{r\tilde{r}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - \tilde{r})^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(r + \tilde{r})^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] \right\}, \quad (17)$$

$$n_{\Delta}^{(0)}(r, t) = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} \int_0^t n_T(\tilde{r}, \tau) \exp\left(-\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}}\right) \times \times d\tau \int_0^{\infty} n_{ox}(\tilde{r}) G(r, \tilde{r}, t - \tau) 4\pi \tilde{r}^2 d\tilde{r}$$

Пространственно-временное распределение концентрации  $n_T(r, t) = \eta \times f(t) n(r)$  Т-центров подчиняется закону Смолуховского, а ра-

диальный профиль следует картине размещения звеньев цепи

$$n_T(r, t) = \eta n(r) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} \left(t + 2r_0 \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^{\Sigma}}}\right)\right\} \quad (18)$$

Решение  $n_{\Delta}^{(0)}(r, t)$  на основе (17) справедливо как для клубковой, так и для глобулярной фаз полимерного раствора. Различие кинетических режимов в двух этих случаях связано с особенностями пространственно-временного распределения концентрации  $n_T(r, t) = \eta \times f(t) n(r)$  Т-центров в объеме, занятом макроцепью. Представление решений в виде (17) подразумевает неизменность коэффициента мезодиффузии  $D_{\Delta}$  в областях занятых макромолекулами и свободных от них, независимо от того в клубковом или глобулярном состоянии находятся цепи. В определенных случаях это допущение может не выполняться. В следующем пункте рассматривается именно такая – особая ситуация, допустимая для глобулярных систем.

*Кинетика генерации синглетного кислорода и кросс-аннигиляции возбуждений в «непрозрачных» глобулах*

В случае малой растворимости кислорода в чистом растворителе (без полимерных глобул) граничное условие к уравнению (5) представляет собой равенство нулю градиента плотности на поверхности глобулы. Все молекулы  $O_2$  оказываются в этом случае заключенными в микрообъемах сколлапсированных цепей. Решение уравнения (15) тогда находим методом разложения искомой функции по собственным функциям краевой задачи (конечная пространственная область). Действуя стандартными методами для функции  $n_{\Delta}(r, t)$  получаем

$$n_{\Delta}(r, t) = \frac{4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} N_0}{(4/3)\pi R^3} \left\{ \frac{[\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})]}{1/\tau_{\Delta} - \alpha} + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_n \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \times \times \frac{\{\exp(-\alpha t) - \exp[-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t]\} \sin(\lambda_k r)}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta} - \alpha} \frac{\sin(\lambda_k r)}{r} \right\} \quad (19)$$

где  $C_n = 4\pi \cdot R \int_0^1 \sin^2 \frac{\pi \cdot r}{R} \cdot \frac{\sin(\lambda_n \cdot r)}{r} d(r/R)$ , а  $\lambda_k > 0$  – собственные значения задачи, являющиеся корнями уравнения  $\text{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$ . Постоянные параметры в (19):  $\alpha = 1/\tau_T + K_{\Sigma n_{ox}}$  – константа скорости дезактивации Т-центров в глобуле, при

наличии там молекул  $O_2$ ;  $N_0 = \eta \times f(0)N$  – начальное число Т-центров.

Первое слагаемое правой части (19), отвечающее собственному значению  $\lambda_0 = 0$ , в точности совпадает с решением рассматриваемой задачи, построенным на основе формально-кинетического подхода [10]

$$n_{\Delta}^{fk}(t) = \frac{K_{\Sigma} n_{ox} n_0}{(1/\tau_{\Delta} - \alpha)} \left[ \exp(-\alpha t) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\Delta}}\right) \right]. \quad (20)$$

В общем решении (19) осуществляется адекватное описание особенностей динамики пространственного распределения реагентов. В случае эффективной диффузии, при выполнении неравенства  $\lambda_1^2 D_{\Delta} \gg |1/\tau_{\Delta} - \alpha|$  распределение синглетного кислорода в поре становится близким к однородному, и для населенности  $n_{\Delta}(t)$  можно использовать формально-кинетическое решение (7).

#### Результаты и обсуждение

На рис. 3 проиллюстрирована кинетика радиального распределения концентрации синглетного кислорода относительно центра макромолекулярного клубка. График построен на основе численного решения базового уравнения (15). На правом рисунке показана «топография рельефа» – срезы графика плоскостями постоянного уровня. Из графиков видно, что максимум концентрации нестабильных частиц в сферических слоях большого радиуса формируется в более позднее время. Для глобулярных состояний качественный вид графиков схож с приведенными распределениями рис. 3, хотя значения характерных параметров изменяются. Типичное значение радиуса  $R$  клубка принималось равным  $R = 50$  нм, глобулы –  $R_g = 5$  нм.

На рис. 4 представлены расчетные временные зависимости интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекулярного зонда на макроцепи в клубковой рис. 4а и глобулярной рис. 4б конформациях для различных концентраций  $n_{ox}$  кислорода в растворе. Несмотря на совпадение диапазона ( $n_{ox} \sim 10^{16}-10^{17}$  см<sup>-3</sup>) варьируемых плотностей  $O_2$ , кинетика свечения люминофора различна для разных конформаций полимера. В клубке характерное время выхода кинетических кривых на максимум больше чем в глобуле и составляет 11-12 мкс, против 6 мкс в глобуле. В указанном интервале концентраций кислорода кинетика замедленной флуоресценции зонда малочувствительна к

изменениям параметра  $n_{ox}$ . С ростом концентрации молекул  $O_2$  интенсивность свечения зонда возрастает, а кинетика сигнала испытывает незначительные изменения: время выхода на амплитудное значение сокращается на величину меньшую 1 мкс.

Иначе обстоит дело, когда плотность молекул  $O_2$  в растворе изменялась в диапазоне  $n_{ox} \sim 10^{18}-10^{19}$  см<sup>-3</sup>. На рис. 5 представлены кинетические кривые замедленной флуоресценции кислородонасыщенных полимерных растворов с двумя различными конформационными состояниями макроцепей. Временные зависимости люминесцентных сигналов *существенно* видоизменяются с варьированием параметра  $n_{ox}$  в этом случае. В то же время, характерные различия кинетики для клубковой и глобулярной фаз сохраняют прежнюю тенденцию, обнаруженную в слабонасыщенных кислородом растворах: в глобулах характерные времена кинетических стадий короче, чем в клубках. В концентрированных системах этот эффект выражен ярче. Помимо сказанного, в кислородонасыщенном растворе наблюдается эффект концентрационного «насыщения» интенсивности люминесцентного сигнала.

Простое объяснение наблюдаемым зависимостям можно было бы дать, относя концентрационные изменения в кинетике на счет аннигиляционного механизма (последнее – нелинейное – слагаемое в правой части (15)). Однако, все расчеты наблюдаемой  $I_{DF}^{TA}(t)$ , представленные графиками рис. 4 и 5, проведены в линейном приближении, то есть на основе выражения (17). Вклад нелинейного слагаемого становится ощутимым при увеличении интенсивности накачки, т. е. концентрации *возбуждений*. В отношении невозбужденной формы молекул резкие концентрационные изменения кинетики  $I_{DF}^{TA}(t)$  связаны со следующими причинами. При низкой плотности  $O_2$  время жизни Т-состояний сенсibilизатора слабо изменяется с вариацией  $n_{ox}$ . При возрастании этого параметра увеличивается число дельта-возбуждений в системе, и вместе с ним – интенсивность сигнала кросс-аннигиляционной ЗФ (рис. 4а и 4б). В кислородонасыщенном растворе рост числа тушителей Т-центров резко изменяет их эффективное время жизни (см. (18)). Это сказывается на генерации дельта-кислорода, «компрессии» кинетики ЗФ в сторону начала процесса и объясняет наблюдаемое концентрационное насыщение (рис. 5а и 5б).

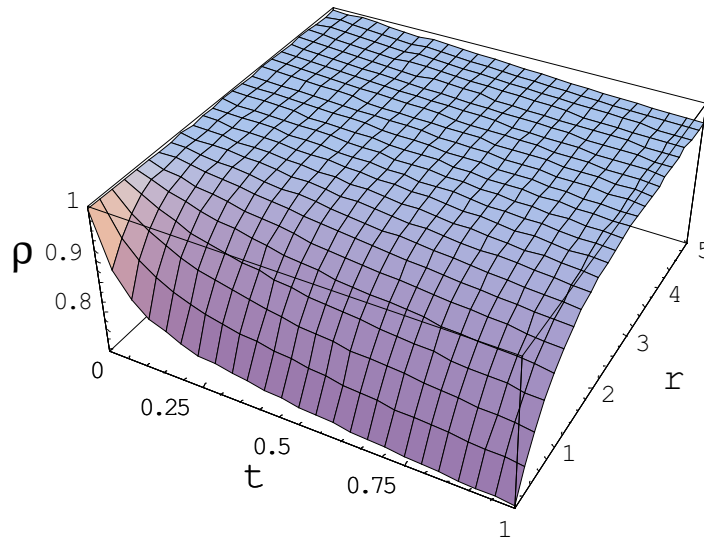


Рисунок 1. Кинетика радиального распределения приведенной концентрации диффузионно подвижных возбужденных молекул относительно центра полимерного клубка с встроенными в цепь центрами тушения. Значения параметров:  $4\pi(D_m/D)r_0^3n_0=0,7$ ;  $r_0^2/(D\tau_B)=0,03$ . Время  $t$  выражено в единицах  $r_0^2/D$ , радиус  $r$  – в единицах  $r_0$ .

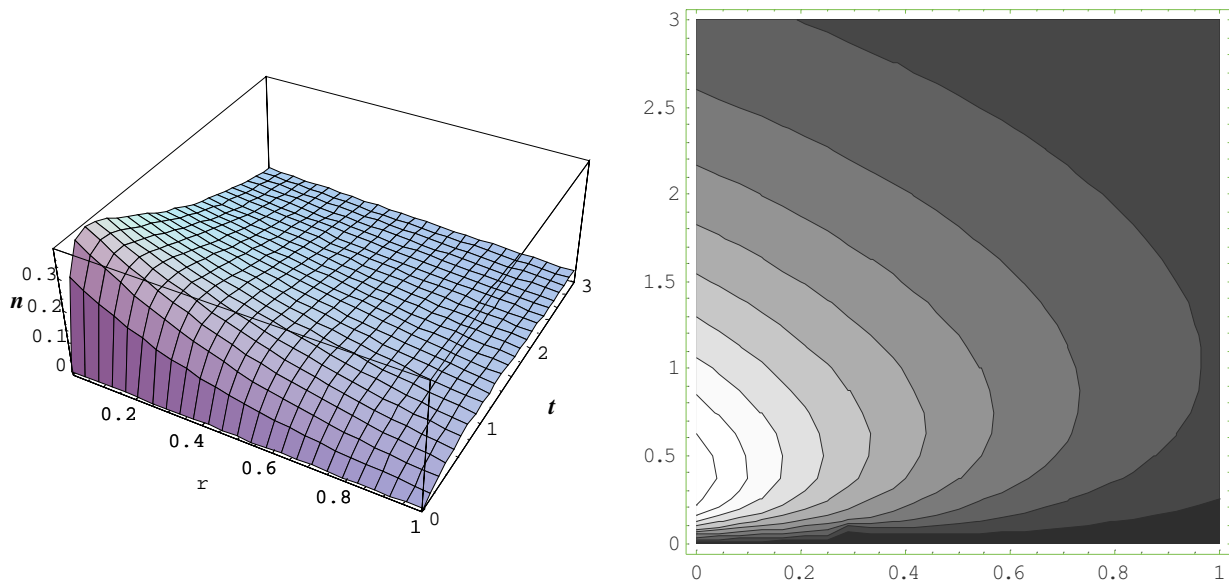


Рисунок 2. Графики функции  $w(t)$  – вероятности «выживания» возбужденной броуновской частицы в логарифмическом масштабе на различных временных стадиях для клубкового (штриховая линия) и глобулярного (сплошная линия) состояний макроцепи. Кинетические кривые для клубка представлены с масштабным множителем  $\mu=300$ . Численное интегрирование базового уравнения (7) при десятикратном превышении скорости микродиффузии над скоростью мезодиффузии ( $D_m=10D$ ). Значения других параметров:  $a=1$ ;  $N=10^3$ .

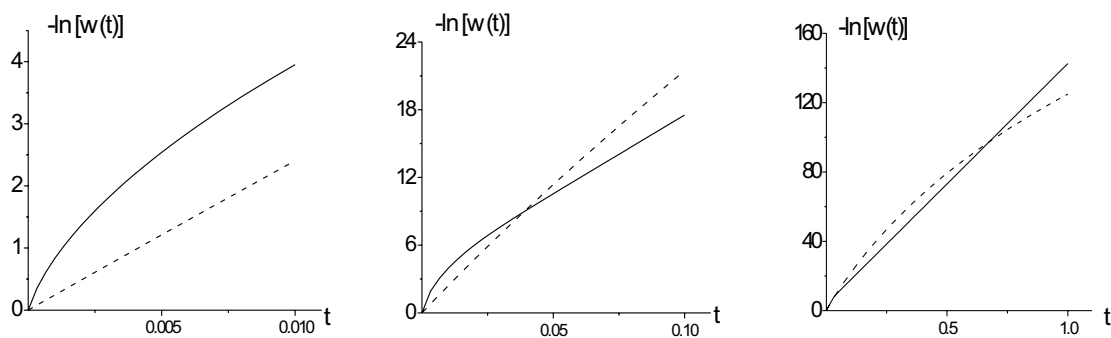


Рисунок 3. Кинетика радиального распределения концентрации синглетного кислорода относительно центра макромолекулярного клубка. На правом рисунке показаны срезы графика плоскостями постоянного уровня. На больших радиусах максимум концентрации формируется в более позднее время.  
 Значения параметров:  $4\pi D_m^\Delta r_0 n_0 \tau_\Delta = 0.7$ ;  $D_\Delta / D_m^\Delta = 0.13$ ;  $r_0^2 / (D_m^\Delta \tau_\Delta) = 0.33$ .  
 Время  $t$  выражено в единицах  $r_0^2 / D_m^\Delta$ , радиус  $r$  – в единицах  $r_0$ .

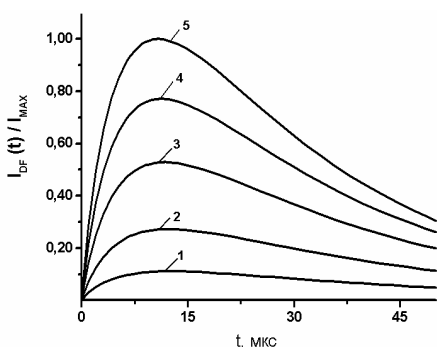


Рисунок 4а. Временные зависимости интенсивности  $I_{DF}$  замедленной флуоресценции красителя, высаженного на макромолекулярной цепи в растворе в форме клубка. Характерный радиус клубка  $R = 50$  нм. Графики приведены для различных концентраций кислорода  $n_{ox}$ :  $10^{16}$  (1);  $2.5 \cdot 10^{16}$  (2);  $5 \cdot 10^{16}$  (3);  $7.5 \cdot 10^{16}$  (4) и  $10^{17}$   $см^{-3}$  (5). Значения других параметров:  $D_\Delta = 10^{-8}$   $см^2/с$ ,  $D_m^\Delta = D_m^\Sigma = 10^{-7}$   $см^2/с$ ,  $r_0 = 5$  А,  $N=10^3$ ,  $\eta = 10^{-2}$ .

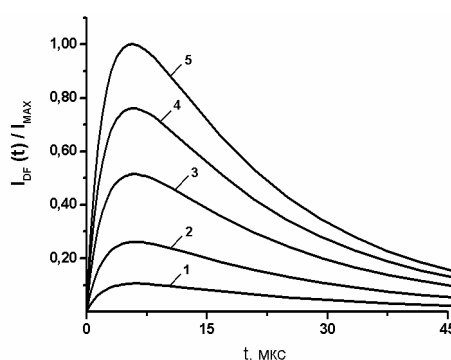


Рисунок 4б. Временные зависимости интенсивности  $I_{DF}$  замедленной флуоресценции красителя, высаженного на макромолекулярной цепи в растворе в форме глобулы. Характерный радиус глобулы  $R = 5$  нм. Графики приведены для различных концентраций кислорода  $n_{ox}$ :  $10^{16}$  (1);  $2.5 \cdot 10^{16}$  (2);  $5 \cdot 10^{16}$  (3);  $7.5 \cdot 10^{16}$  (4) и  $10^{17}$   $см^{-3}$  (5). Значения других параметров:  $D_\Delta = 10^{-8}$   $см^2/с$ ,  $D_m^\Delta = D_m^\Sigma = 10^{-7}$   $см^2/с$ ,  $r_0 = 5$  А,  $N=10^3$ ,  $\eta = 10^{-2}$ .

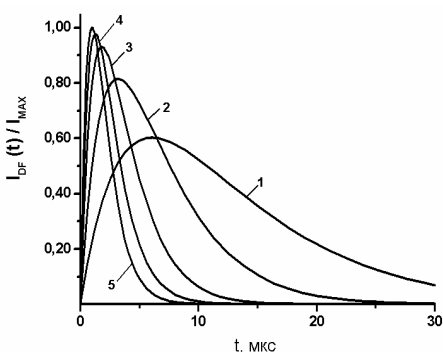


Рисунок 5а. Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции зонда, размещенного в клубке макромолекулярной цепи для больших концентраций кислорода  $n_{ox}$ :  $10^{18}$  (1);  $2.5 \cdot 10^{18}$  (2);  $5 \cdot 10^{18}$  (3);  $7.5 \cdot 10^{18}$  (4) и  $10^{19}$   $см^{-3}$  (5). Характерный радиус клубка  $R = 50$  нм. Значения других параметров:  $D_\Delta = 10^{-8}$   $см^2/с$ ,  $D_m^\Delta = D_m^\Sigma = 10^{-7}$   $см^2/с$ ,  $r_0 = 5$  А,  $N=10^3$ ,  $\eta = 10^{-2}$ .

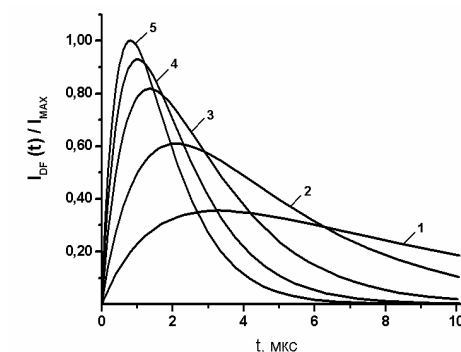


Рисунок 5б. Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции зонда, размещенного в полимерной глобуле для больших концентраций кислорода  $n_{ox}$ :  $10^{18}$  (1);  $2.5 \cdot 10^{18}$  (2);  $5 \cdot 10^{18}$  (3);  $7.5 \cdot 10^{18}$  (4) и  $10^{19}$   $см^{-3}$  (5). Характерный радиус глобулы  $R = 5$  нм. Значения других параметров:  $D_\Delta = 10^{-8}$   $см^2/с$ ,  $D_m^\Delta = D_m^\Sigma = 10^{-7}$   $см^2/с$ ,  $r_0 = 5$  А,  $N=10^3$ ,  $\eta = 10^{-2}$ .



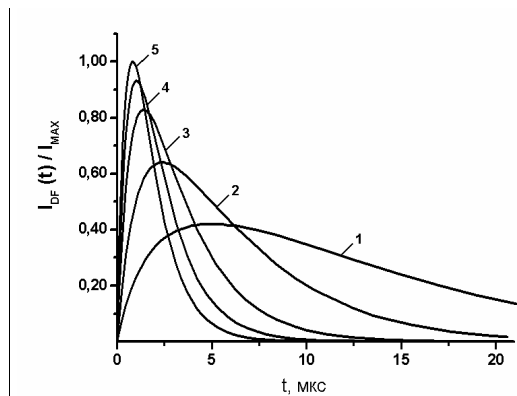


Рисунок 6а. Временные зависимости интенсивности кросс- аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул красителя, высаженных на макромолекулярной цепи в сферической поре радиусом  $R=5$  нм при различных концентрациях  $n_{O_2}$  кислорода:  $10^{16}$  (1),  $2,5 \cdot 10^{16}$  (2),  $5 \cdot 10^{16}$  (3),  $7,5 \cdot 10^{16}$  (4) и  $10^{17}$  (5)  $см^{-3}$ .  
Значения других параметров:  
 $D_{\Delta} = 10^{-8} см^2/с$ ;  $D_M^{\Delta} = D_M^{\Sigma} = 10^{-7} см^2/с$ ;  $r_0 = 5$  А;  $N=10^3$ ;  
 $\eta = 10^{-2}$ .

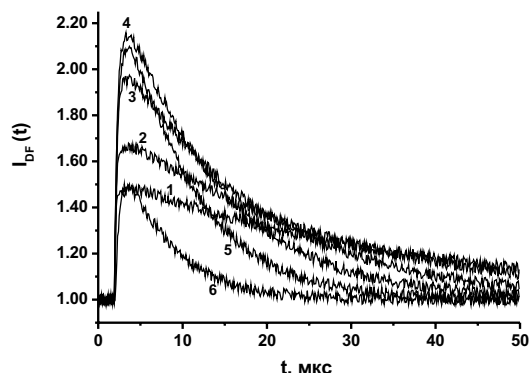


Рисунок 6б. Экспериментальные временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции эритрозина в пористом силихроме с макромолекулами поливинилбутирала, при различных давлениях воздуха в ячейке с образцом (Параметры лазерного импульса (6 мДж, 10 нс).

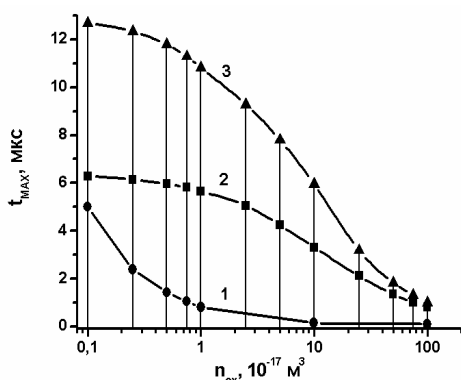


Рисунок 7. Зависимости времен  $t_{max}$  нарастания интенсивности замедленной флуоресценции от концентрации кислорода.  
(1) – полимерные цепи в малых сферических порах твердой матрицы;  
(2) – раствор полимерных цепей в глобулярной фазе;  
(3) – раствор полимерных цепей в клубковой фазе.  
Радиусы поры и глобулы: 5 нм, характерный радиус клубка: 50 нм.  
 $D_{\Delta} = 10^{-8} см^2/с$ ,  $D_m^{\Delta} = D_m^{\Sigma} = 10^{-7} см^2/с$ ,  
 $r_0 = 5$  А,  $N=10^3$ ,  $\eta = 10^{-2}$ .

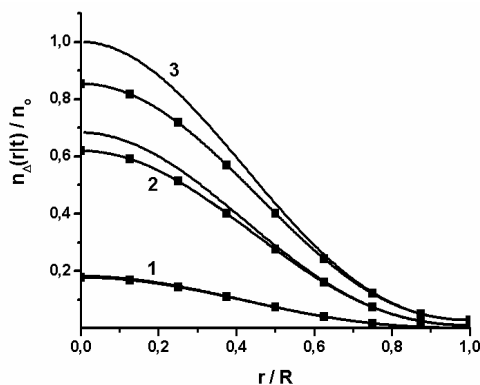


Рисунок 8. Сравнение точного решения (точечные кривые) кинетического уравнения, с учетом аннигиляционного слагаемого, с аналитическим решением линеаризованного уравнения (сплошные кривые).  
Случай малых концентраций кислорода (сильное неравенство  $n_{\Delta} \ll n_{O_2}$  не выполняется)

Радиальные профили представлены в моменты времени  $t$ :  
1 мкс (1); 5 мкс (2) и 10 мкс (3).

Достаточно неожиданными оказались концентрационные изменения кинетики кросс-аннигиляционной ЗФ в случае «кислородонепроницаемых» глобул (рис. 6а.). При низкой плотности в них молекул  $O_2$  ( $n_{ox} \sim 10^{16}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) временные зависимости интенсивности  $I_{DF}^{\Delta}(t)$  свечения демонстрировали поведение, типичное для случаев высоких концентраций (рис. 5): резкое «сжатие» кинетических кривых в область малых времен и эффект «насыщения» амплитуды сигнала. Очевидно, что это является следствием нулевого граничного условия для потока молекул синглетного кислорода на поверхности глобулы (поры). В случае  $O_2$ -проницаемой глобулы высока вероятность необратимого ухода  $^1\Delta_g(O_2)$  – возбуждений из реакционного микрообъема. По этой причине эффективное число частиц, принимающих участие в процессе кросс-аннигиляции, снижается. Если зона реакции диффузионно замкнута, отток возбуждений из нее отсутствует, и все генерируемые в глобуле  $^1\Delta_g(O_2)$  – частицы остаются потенциальными партнерами по аннигиляции с Т-сайтами цепи.

Для экспериментальной проверки выводов теории нами были проведены измерения интенсивности времяразрешенных сигналов замедленной флуоресценции эритрозина в пористом силихроме, сорбиравшем предварительно окрашенные макромолекулы поливинилбутирала, при различных давлениях воздуха в ячейке с образцом. Сферообразные поры с внедренными полимерными цепями могут рассматриваться как модельная система «непроницаемых» макромолекулярных глобул в жидком растворе. На рис. 6б показаны кинетические кривые свечения кислородсодержащей композитной системы при иницировании ее импульсом (12 нс) излучения неодимового лазера (532 нм, 6 мДж). Наблюдается качественное подобие расчетных (рис. 6а) и экспериментальных (рис. 6б) кривых. Отсутствие «горбообразной» формы у экспериментальных люминесцентных сигналов в случае низкой плотности кислорода связано с термоактивационным происхождением замедленного свечения эритрозина. Эффект концентрационного насыщения в серии кривых рис. 6б не только достигает своего предела, но и трансформируется в инверсную фор-

му – наблюдается спад пиковых значений интенсивности ЗФ красителя при больших давлениях воздуха в системе. Это подтверждает сделанное выше предположение о природе эффекта концентрационного насыщения амплитудной интенсивности свечения.

На рис. 7 приведены графики зависимостей характерного времени  $t_{max}$  выхода на максимум сигнала ЗФ  $I_{DF}^{\Delta}(t)$  от концентрации молекул  $O_2$  в полимерных растворах различной организации: с клубковой конформацией макроцепей, «открытой» (для  $O_2$ ) глобулярной конформацией и системой диффузионно непроницаемых глобул. Наряду с отмеченными ранее различиями числовых характеристик для клубковой и глобулярной фаз, обращает на себя внимание «прогиб» концентрационной зависимости  $t_{max}$  в случае локализации молекул  $O_2$  в замкнутых микрообъемах с отражающей границей.

Для оценки точности линейного приближения в кинетике кросс-аннигиляционных реакций в полимерных глобулах производилось сравнение аналитического решения для локальной плотности  $n_{\Delta}(r, t)$  с соответствующим численным решением исходного кинетического уравнения (15) с учетом аннигиляционного слагаемого. На рис. 8 представлена динамика радиальных зависимостей концентрации  $n_{\Delta}(r, t)$  синглетного кислорода для двух указанных вариантов. В показательном случае высоких уровней накачки расхождение точного решения с его линейно аппроксимированным аналогом нарастает со временем (до 10 мкс), но не выходит за пределы 10% погрешности. При низких интенсивностях возбуждения системы точность линейного приближения улучшается.

Таким образом, в рамках проведенного исследования показано, что кинетика бимолекулярных фотореакций в полимерных растворах различной структурной организации весьма чувствительна к особенностям конформационного строения макроцепей. Это может быть использовано в качестве индикатора фазового состояния макромолекулярных систем, тем более, что информативным сигналом, как в рассмотренном здесь случае, может служить легко регистрируемая люминесценция малых молекулярных зондов, внедренных в структуру цепи.

**Список использованной литературы:**

1. Бурлацкий С.Ф., Опшанин Г.С., Лихачев В.Н. Диффузионно– контролируемые реакции с участием полимерных цепей // Химическая физика. 1988. –Т.7. –№7. – С. 970-978.
2. Burlatsky S.F., Osharin G.S. Diffusion-controlled reactions with polymers // Phys. Letters. A. 1990. –V. 145. – #1. – P. 61-65.
3. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р. Объемные взаимодействия в статистической физике полимерной макромолекулы // Успехи физических наук. 1979. –Т. 127. – №3. – С. 353-389.
4. Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. 1989. – 344 с.
5. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир. 1998.– 440 с.
6. Кучеренко М.Г., Степанов В.Н. Экситонные процессы в полимерных цепях. Оренбург: ОГУ. 2005. -160 с.
7. Кучеренко М.Г., Игнатъев А.А., Жолудь А.А. Люминесценция органических молекул, связанных с полимерными цепями в жидких растворах: кинетика переноса энергии к тушителям и квантовый выход свечения, управляемые конформационными переходами // Вестник ОГУ. 2004. –№4. –С.121-131.
8. Кучеренко М.Г. Перенос энергии электронного возбуждения между фрагментами полимерной цепи в пределе быстрых конформационных переходов // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2005. -№5. – С.90-97.
9. Крупянский Ю.Ф., Гольданский В.И. Динамические свойства и энергетический ландшафт простых глобулярных белков // Успехи физ. наук. 2002. –Т.172. —№11. –С.1247-1269.
10. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и их произведений. М.: Наука. 1971. –1108 с.
11. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Кинетика кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра– Блоджетт // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002.– №3(13). – С. 159-165.
12. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. Влияние индуцированной фононами десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов // Оптика и спектр. 2005. –Т. 99. -№5. С. 804-809.