

## **КИНЕТИКА ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОГО БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МАЛЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ИОНАМИ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Исследован процесс передачи энергии от малых электронно-возбужденных ионов к ионам, адсорбированным на поверхности заряженной макромолекулярной цепи в растворе. Произведено обобщение метода Смолуховского – Дебая для описания кинетики бимолекулярных реакций между сферообразными ионами в растворах на случай электростатического поля линейного полииона. Получены аналитические и численные решения уравнения Смолуховского для случая поля равновесного полиэлектролита.**

**Ключевые слова:** полиэлектролит, ДНК, диффузия молекул.

Кинетика диффузионно-контролируемой передачи энергии электронного возбуждения между молекулярными ионами в растворах электролитов изучена достаточно полно [1-3]. Соответствующие теоретические модели процесса учитывают относительное движение заряженных молекул в самосогласованном электростатическом поле электролита, которое предполагается сферически-симметричным [2-3].

Однако в растворах полиэлектролитов (заряженных полимерных цепей) ситуация существенно иная [4]. Вблизи однородно заряженного линейного полимера (полииона) симметрия поля скорее аксиальная, чем центральная [5]. Это обстоятельство хорошо известно и принимается во внимание, например, при разработке полиэлектролитной модели ДНК [6]. При адсорбции одного из компонентов донорно-акцепторной системы на полимерной цепи молекулы второго компонента в ходе диффузионного перемещения в зону реакции испытывают на себе действие поля макроиона. Очевидно, что это сказывается на кинетике передачи энергии в донор-акцепторной подсистеме, которая в силу данного обстоятельства может рассматриваться в качестве бимолекулярного зонда (2М-зонда), отражающего конформационное состояние макроионов электролита. Важно отметить, что состояния самого 2М-зонда легко идентифицируются по специфическим изменениям характеристик люминесценции одного из компонентов [7-9] или даже того и другого вместе [10]. Таким образом, при исследовании свойств растворов ДНК или им подобных полиэлектролитов методами оптической спектроскопии

и флуориметрии важно иметь в распоряжении адекватную модель процессов передачи энергии электронного возбуждения в растворах макромолекулярных ионов. В данной работе производится построение такой модели на основе уравнения Смолуховского для потенциального аксиально симметричного поля отдельного полианиона ДНК.

В некоторых экспериментах [10] рассматривался водно-солевой раствор ДНК с люминесцентным бимолекулярным зондом. В качестве 2М-зонда использовалась пара из катионного (родамин 6G) и анионного (эритрозин) органических красителей. При активации системы электромагнитным излучением происходит перенос энергии электронного возбуждения от родамина 6G, который в рассматриваемой ситуации является донором энергии, к эритрозину – акцептору. На заряженную цепь молекулы ДНК из раствора будет «высаживаться» катионный краситель, молекулы-анионы цепью не адсорбируются [11-13], а находятся в растворе, сохраняя возможность лишь дистанционной передачи энергии между донором и акцептором.

При добавлении в раствор дополнительных ионов должны происходить определенные структурные изменения системы. Так, в работе [10] в окрашенные водные растворы ДНК добавлялась одновалентная соль NaCl. Проводился мониторинг изменения спектров флуоресценции приготовленных образцов при увеличении концентрации соли в водном растворе. Полученные графики представлены на рис. 1 и 2. Концентрация (по нуклеотидам) ДНК в растворах составляла  $10^{-4}$  моль/л, а концент-

рация NaCl соответственно: 1 –  $8 \cdot 10^{-2}$ ; 2 – 0,16; 3 – 0,24; 4 – 0,32; 5 – 0,4; 6 – 0,48; 7 – 0,56 моль/л. Сделано предположение о том, что «разгорание» свечения красителей ( $10^{-4}$  (рис. 1) и  $10^{-5}$  (рис. 2) моль/л) в коротковолновой области спектра, наблюдаемое при увеличении концентрации солевых ионов, связано с их «конкуренцией» со свободными катионами родамина 6G за «посадочные места» на полианионе. Подвижные ионы Na нейтрализуют макромолекулу ДНК, предотвращая адсорбцию красителя на ее поверхности.

Таким образом, наличие зарядов у молекул люминофора, присутствие солевых ионов в растворе, а также соотношения катион-анионных концентраций существенно влияют на характеристики свечения молекулярных компонентов, приводя к перераспределению энергии возбуждения между ними.

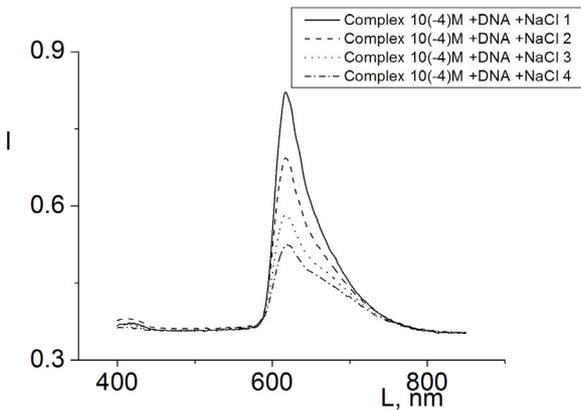


Рисунок 1. Спектры флуоресценции многокомпонентных водных солевых растворов ДНК-краситель (родамин 6G – эритрозин – ДНК) для различных концентраций NaCl

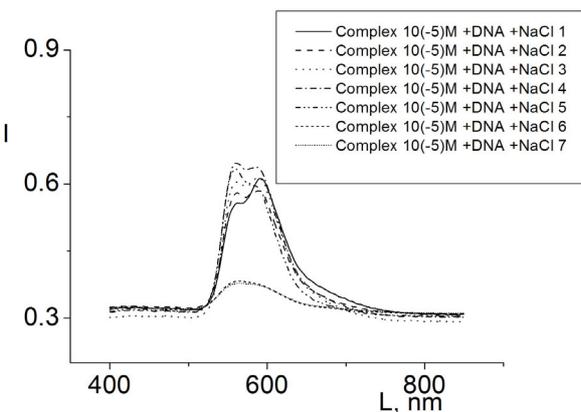


Рисунок 2. Спектры флуоресценции многокомпонентных солевых растворов ДНК-краситель (малые плотности Р-6G и эритрозина) для различных концентраций NaCl

### Потенциал электростатического поля полиэлектролита в окрестности прямолинейного участка макроцепи

Потенциал  $\varphi$  электростатического поля, создаваемого отдельной заряженной полимерной цепью с достаточно большой персистентной длиной и малыми ионами соли в растворе электролита определяется аксиально-симметричным уравнением Пуассона – Больцмана [6]

$$u''(r) + r^{-1}u'(r) = \kappa^2 \text{sh } u(r). \quad (1)$$

Здесь  $u(r) = e\varphi(r) / k_B T$  – безразмерная потенциальная энергия заряда  $e$  в рассматриваемом поле,  $k_B T$  – тепловая энергия иона. Постоянная  $\kappa = r_D^{-1}$  имеет размерность обратной длины, а  $r_D = (8\pi n_0 e^2 / \epsilon k_B T)^{1/2}$  – дебаевский радиус в растворителе с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и концентрацией  $n_0$  ионов соли с зарядами одного знака. Количество последних в растворе предполагается настолько большим, что концентрацией собственных противоионов полимерной цепи пренебрегают. Если отождествить поперечный радиус  $R$  цепи (двунитевой спирали – у молекулы ДНК) с радиусом цилиндра, то напряженность поля на его поверхности представляет собой граничное условие для уравнения (1)

$$u'(R) = \frac{2\eta}{R}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – заряд цилиндра в расчете на единицу его длины. На больших расстояниях от цилиндрической поверхности полииона обычно полагают потенциал  $\varphi(\infty)$  равным нулю [6]. Однако для длинного цилиндра в пространстве без малых ионов потенциал  $\varphi(r \rightarrow \infty)$  логарифмически растет. В постановке (1)-(2) заряд полииона остается в целом нескомпенсированным, поэтому ограниченность величины  $\varphi(\infty)$  представляется спорной. В развиваемых ниже представлениях равенство нулю потенциала  $\varphi(\infty)$  не будет использовано. Достаточным условием является спад на больших расстояниях от полииона *напряженности* электростатического поля.

В противоположном случае разбавленного по соли раствора, в присутствии лишь собственных нейтрализующих противоионов уравнение (1) принимает вид

$$u''(r) + r^{-1}u'(r) = -(\kappa_c^2/2) \exp[-u(r)]. \quad (3)$$

Постоянная  $\kappa_c = (8\pi n_{\text{cont}} e^2 / \epsilon k_B T)^{-1/2}$  в (3) содержит теперь не концентрацию ионов

соли, как в (1), а концентрацию  $n_{\text{contr}}$  противоположно.

Нелинейное уравнение Больцмана – Пуассона (3) имеет аналитическое решение [14] логарифмического типа

$$u(r) = 2 \ln \left( \kappa_c^2 r^2 - \frac{1}{16} \right) \quad (4)$$

Тогда на больших расстояниях от оси цилиндра, таких что  $r \gg \kappa_c^{-1}/4$ , получаем  $u(r) \approx 4 \ln(\kappa_c r) - 1/(8\kappa_c^2 r^2)$ , или без малого второго слагаемого – логарифмический потенциал:

$$u(r) = 4 \ln(\kappa_c r). \quad (5)$$

Этот результат легко понять, поскольку с быстрым ростом потенциала  $u(r)$  по модулю правая часть уравнения (3) быстро затухает. Уравнение Пуассона превращается в уравнение Лапласа, логарифмический вид решения которого вытекает из структуры двумерного лапласиана. Другой отличительной особенностью потенциала (5) является независимость величины его амплитуды от радиуса  $R$  цилиндра.

Значительное упрощение ситуации имеет место в случае, когда в любой точке  $r$  раствора выполняется условие  $|u(r)| \ll 1$ . При этом уравнение (1) линеаризуется

$$u''(r) + r^{-1}u'(r) = \kappa^2 u(r) \quad (6)$$

и его решение может быть представлено в виде

$$u(r) = -2q[\kappa a K_1(\kappa a)]^{-1} K_0(\kappa r). \quad (7)$$

Функции  $K_m(\kappa r)$  в (7) представляют собой модифицированные функции Бесселя порядка  $m$ . В области малых расстояний  $\kappa r \ll 1$  главная часть потенциала (7) представляется логарифмическим членом

$$u(r \ll \kappa^{-1}) = 2q[\kappa a K_1(\kappa a)]^{-1} \ln(\kappa r / 2). \quad (8)$$

Таким образом, логарифмический вид потенциала  $u(r)$  электростатического поля распределенной аксиально-симметричной системы зарядов представляется достаточно типичным для целого ряда случаев ((5), (8) и поле заряженного цилиндра в среде без противоположно ионов соли). Это обстоятельство является существенным для построения кинетической модели ионных реакций, как в стационарном ее варианте, так и учитывающем временные изменения межмолекулярного распределения.

### Стационарная кинетика реакций молекулярных ионов на заряженной цилиндрической поверхности

Уравнение Смолуховского для времязависимой функции  $f(r, t)$  плотности радиального распределения мобильных ионов в электростатическом поле  $U(r) = u(r)k_B T$  с осевой симметрией записывается в виде [2-3]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) f(r, t) \right) \right]. \quad (9)$$

Постоянная  $D$  в (9) представляет собой коэффициент диффузии таких ионов-реактивов в растворе. Собственно реакция (энерготенерос) с адсорбированными ионами противоположного знака, учитывая короткий радиус ее действия, происходит на граничной цилиндрической поверхности. Рассмотрим вначале стационарный случай, когда убыль возбужденных ионов в зоне реакции восполняется диффузионным потоком их из удаленных областей

$$\frac{d}{dr} \left[ r \left( \frac{df}{dr} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{dU}{dr} \right) f(r) \right) \right] = 0. \quad (10)$$

Граничные условия для функции  $f(r)$  записываются в виде  $f(\infty) = 1$ ,  $f(R) = 0$ .

Используя соотношение  $(\beta^{-1} = k_B T)$  [2]

$$\nabla f + f \beta \nabla U = e^{-\beta U} \nabla (f e^{\beta U}),$$

можно представить решение уравнения (10) в виде

$$f(r) = J e^{-\beta U(r)} \int_r^\infty \frac{e^{\beta U(r')}}{r'} dr' + C e^{-\beta U(r)}. \quad (11)$$

Постоянные интегрирования  $J$  и  $C$  в (11) находим из граничных условий  $f(\infty) = 1$ ,  $f(R) = 0$ . Тогда решение (11) принимает вид

$$f(r) = \exp \left[ -\frac{U(r)}{k_B T} \right] \left[ 1 - \frac{S(r)}{S(R)} \right], \quad (12)$$

где функция  $S(r)$  (не имеющая физической размерности)

$$S(r) = \int_r^\infty \frac{e^{\beta U(r')}}{r'} dr'. \quad (13)$$

Эффективную константу  $K_{\text{eff}}$  скорости реакции определяем через величину диффузии-

онного потока на цилиндрическую поверхность шириной  $b$

$$K_{eff} = 2\pi R b D \left( \frac{df}{dr} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{dU}{dr} \right) f(r) \right)_{r=R}. \quad (14)$$

Вычисляя производные в последнем выражении, получаем простую формулу для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции на заряженной цилиндрической поверхности радиуса  $R$

$$K_{eff} = 2\pi b D S^{-1}(R). \quad (15)$$

Таким образом, рассматриваемая кинетическая задача имеет замкнутую постановку в стационарном варианте, если, конечно, интеграл (13) существует. Основная сложность заключается в вычислении потенциала осесимметричного поля, однако по крайней мере в двух рассмотренных выше случаях известно аналитическое решение для такого потенциала в виде логарифмической функции. В зависимости от знака заряда мобильного иона-реагента потенциала  $U(r)$  ведут себя по-разному.

Для затухающих на больших расстояниях потенциалов  $U(r)$  интеграл  $S(r)$  расходится логарифмически. Для потенциалов  $U(r)$ , возрастающих с расстоянием по степенному закону, интеграл  $S(r)$  расходится на верхнем пределе экспоненциально. Казалось бы, это обстоятельство лишает смысла изложенный выше подход. Однако существует класс логарифмических потенциалов, вид которых был обоснован выше для системы «полианион – противоионы». Для несколько экзотической ситуации, когда в растворе присутствуют не противоионы, а малые ионы с тем же знаком заряда, что у полианиона, формализм расчета эффективной стационарной константы скорости реакции приобретает вполне определенный смысл. Запишем такой потенциал в виде

$$U(r) = -U_0 \ln(r/a), \quad U_0 > 0. \quad (16)$$

Т. е. отрицательная константа при логарифмической функции означает, что малый ион-реагент испытывает отталкивание от заряженного цилиндра-полианиона (а значит, сам является анионом).

Тогда интеграл (13) сходится на верхнем пределе

$$S(r) = \int_r^\infty \frac{e^{-\beta U_0 \ln(r'/a)}}{r'} dr' = \frac{1}{\beta U_0} \left( \frac{r}{a} \right)^{-\beta U_0}. \quad (17)$$

Для эффективной константы скорости бимолекулярной реакции на заряженной цилиндрической поверхности получаем

$$K_{eff} = 2\pi b D S^{-1}(a) = 2\pi b D (U_0 / k_B T). \quad (18)$$

Для системы «полианион-противоионы»  $U_0 < 0$  и интеграл (17) расходится на верхнем пределе, что формально означает обращение в нуль эффективной константы скорости (15). В другой интерпретации: для системы заряженный цилиндр с точечными зарядами противоположного знака в объеме не существует стационарного режима кинетики.

Таким образом, логарифмический вид потенциала электростатического поля распределенной аксиально симметричной системы зарядов приводит к разумному результату, хотя бы и в одном, специфическом случае полимерных и малых ионов одного знака. Формирование же электростатического поля аксиально симметричной системы как поля с логарифмическим потенциалом представляется достаточно типичным вариантом. Это дает основания для использования потенциала этого типа и в дальнейших модельных построениях, проведенных в следующем разделе и акцентированных на анализе *нестационарной* кинетической задачи.

### Нестационарная кинетика реакций молекулярных ионов на цилиндрической поверхности заряженной цепи полимера

Уравнение Смолуховского для радиального распределения концентрации  $n_B(r, t)$  подвижных молекул (солевых ионов) в электростатическом поле  $U(r)$  с осевой симметрией

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B(r, t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r, t) \right) \right] \quad (19)$$

Начальное и граничные условия для плотности  $n_B(r, t)$  запишем в виде

$$n_B(r, 0) = n_0 \exp[-U(r)/kT].$$

$$2\pi R L D \left[ \frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r, t) \right]_{r=R} = k_r n_B(R, t) \quad (20)$$

$$n_B(\infty, t) = n_0 \exp[-U(r_\infty)/kT].$$

Постоянная  $k_r$  в (20) – «истинная» константа скорости реакции.

Введем функцию

$$n(r, t) = n_B(r, t) \exp[U(r)/k_B T]. \quad (21)$$

Уравнение для  $n(r, t)$  получаем из (19)

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right) \frac{\partial n}{\partial r} \right], \quad (22)$$

а краевые условия (20) трансформируются следующим образом

$$\begin{aligned} n(r, 0) &= n_0. \\ \left[ \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{k_r}{2\pi RLD} n(r, t) \right]_{r=R} &= 0 \quad (20^*) \end{aligned}$$

$$n(\infty, t) = n_0.$$

Заметим, что для всех потенциалов степенного типа  $U \sim r^{-\alpha}$ ,  $\alpha > 0$  убывание радиальной производной

$$\frac{\partial U}{\partial r} \sim r^{-(1+\alpha)}$$

происходит быстрее, чем  $1/r$ . Поэтому при больших  $r$  вторым слагаемым в круглых скобках правой части (22) можно пренебречь по сравнению с  $1/r$ . Задача сводится тогда к уравнению диффузии в полярных координатах, и при соответствующем выборе граничных условий для скорости  $K(t)$  бимолекулярного реагирования можно получить следующий результат

$$K(t) = \frac{K_0}{\ln(Dt/R^2)} \exp[-U(R)/kT]. \quad (23)$$

Другими словами, скорость  $K(t)$  остается времязависимой функцией на всех кинетических стадиях, включая и асимптотическую. Учет поля сводится к несущественному ехр-множителю в (23), который может быть включен в константу  $K_0$ . Этот результат обусловлен пренебрежением полевым членом в (22) на больших  $r$ , хотя расчет потока частиц (23) на цилиндрическую поверхность производится на радиусе  $R$ . По этой причине необходимо сохранить информацию о характеристиках потенциала в уравнении (22). Тогда решение для функции  $n(r, t)$  может быть получено либо численным методом, либо аналитически для потенциалов специального вида.

Рассмотрим потенциал логарифмического типа, обоснование использования которого было произведено в предыдущем разделе

$$U(r) = U_0 \ln(r/a), \quad U_0 > 0. \quad (24)$$

Запись потенциала макроиона в виде (24) означает рассмотрение системы с малыми ионами-реагентами, знак заряда которых противо-

положен знаку заряда полииона. Другая молекула-реагент, адсорбированная на макроцепи, может быть электронейтральной, но со статическим электродипольным моментом, обеспечивающим адсорбцию на полимере.

В этом случае из уравнения (22) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( \frac{1-2\tilde{\beta}}{r} \right) \frac{\partial n}{\partial r} \right], \quad (25)$$

где безразмерный параметр

$$\tilde{\beta} = \frac{U_0}{2kT}$$

определяется потенциалом на поверхности полииона и температурой раствора.

Для уравнения (25) известно [15-16] решение первой краевой задачи при  $0 < \tilde{\beta} < 1$ , которое может быть использовано для анализа поставленной кинетической задачи (19)-(20).

Тогда для функции  $n(r, t)$  можем записать (знак тильды у параметра  $\tilde{\beta}$  опускаем)

$$\begin{aligned} n(r, t) &= \frac{r^\beta}{2Dt} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{r^2 + \rho^2}{4Dt}\right] I_\beta\left(\frac{\rho r}{2Dt}\right) f(\rho) \rho^{1-\beta} d\rho + \\ &+ \frac{r^{2\beta}}{2^{2\beta} \Gamma(\beta)} \int_0^t \exp\left[-\frac{r^2}{4D(t-\tau)}\right] \frac{g(\tau)}{[D(t-\tau)]^{1+\beta}} d\tau. \quad (26) \end{aligned}$$

Где  $I_\beta(x)$  – функция Бесселя мнимого аргумента порядка  $\beta$ ;  $\Gamma(\beta)$  – гамма-функция. Функции  $f(r)$ ,  $g(t)$  определяют, соответственно, начальное распределение  $n(r, 0) = f(r)$  и временное поведение  $n(r, t)$  на оси цилиндра  $n(0, t) = g(t)$ .

На рис. 3 и 4 представлены результаты расчетов временной зависимости радиального распределения плотности молекулярных катионов, полученные на основе квадратурной формулы (26), с последующим восстановлением решения  $n_B(r, t)$  по (21) для различных начальных радиальных распределений молекул реагента относительно оси полианиона. При бальцмановском начальном распределении реагента в потенциальном поле (24) наибольшее число молекулярных катионов сосредоточено вначале у поверхности макроцепи. В ходе реакции со временем их число убывает с наибольшей скоростью, поэтому через время порядка 1 нс (для  $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) обогащенная реагентом приповерхностная зона обедняется. Сказанное остается справедливым и для динамики радиально-

го распределения, отображенной на рис. 5 и 6. На рис. 5, 6 показана та же функция  $n_B(r, t)$ , но вычисленная прямым численным интегрированием дифференциального уравнения (25). Наблюдается хорошее совпадение квадратурного решения (26) с прямым численным решением уравнения (25). Уменьшение коэффициента диффузии на три порядка от  $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$  до  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  переводит кинетический режим

обеднения из наносекундного диапазона времен в микросекундный. Вид графиков рис. 3 и рис. 5, 6 остается при этом неизменным. Увеличение параметра  $\beta$  до значения  $\beta = 0.5$  (рис. 6) приводит к большему радиальному градиенту плотности катионов и соответственно к более быстрому протеканию реакции, чем в случае  $\beta = 0.2$  (рис. 3 и 5). При однородном начальном распределении малых молекул относительно заряженного цилиндра

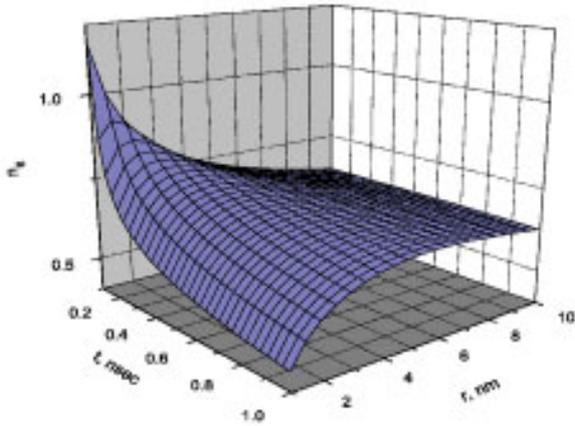


Рисунок 3. График эволюции радиального распределения плотности молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи для функции  $n_B(r, t)$ . Квадратурное аналитическое решение (26). Начальное условие  $n_B(r, 0) = n_0 \cdot \exp[-U(r)/kT]$ . Параметры:  $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $\beta = 0.2$ ,  $a = 2 \text{ nm}$ .

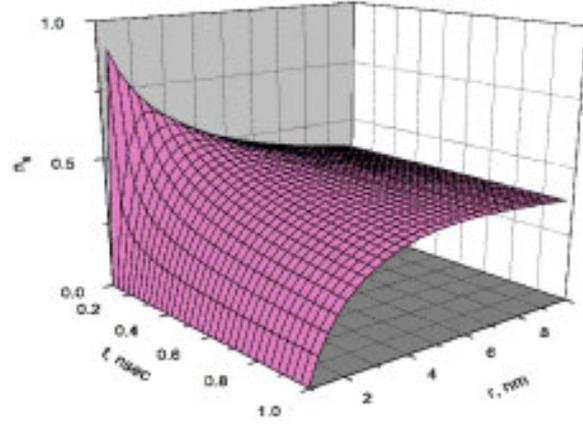


Рисунок 5. Графики эволюции радиального распределения плотности молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи для функции  $n_B(r, t)$ . Прямое численное интегрирование уравнения (25). Начальное условие  $n_B(r, 0) = n_0 \cdot \exp[-U(r)/kT]$ . Параметры:  $\beta = 0.2$ ,  $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $a = 2 \text{ nm}$ .

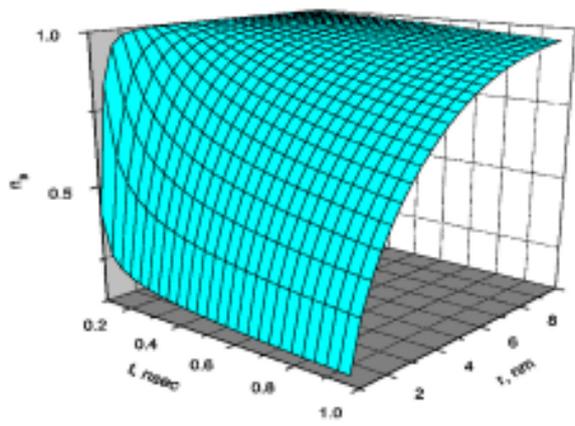


Рисунок 4. График эволюции радиального распределения плотности  $n_B(r, t)$  молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи. Квадратурное аналитическое решение (26). Однородное начальное распределение ( $f(r) = 1$ ).  $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $a = 2 \text{ nm}$ .

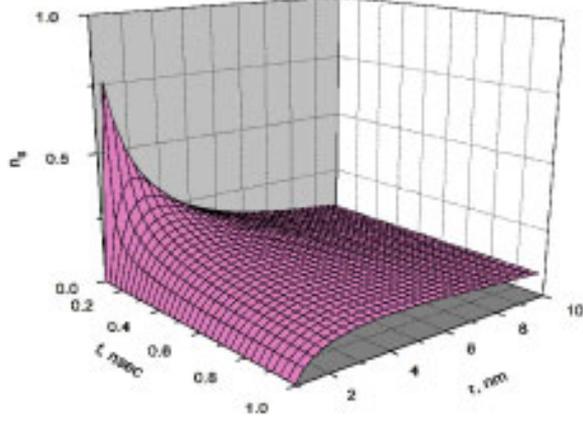


Рисунок 6. Численное решение  $n_B(r, t)$  ур. (25), полученное непосредственно без промежуточных квадратурных формул для начального бoльцмановского распределения

$$n_B(r, 0) = n_0 \cdot \exp[-U(r)/kT], \beta = \frac{U_0}{2kT} = 0.5$$

$$D \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}, a = 2 \text{ nm}$$

дра-полианиона, которое, безусловно, является неравновесным, наблюдается иная картина (рис. 4).

Ступенчатый радиальный профиль  $f(r)$  сглаживается в приповерхностной зоне за характерное время порядка  $a^2 / D$  – как и в случае равновесного начального состояния системы. Скорость опустошения реакционной зоны при однородном распределении (рис. 4) практически не отличается от таковой для случаев рис. 3, 5, 6.

Уменьшением коэффициента диффузии легко осуществить переход кинетики из наносекундного в микро- и даже в миллисекундный диапазон.

Таким образом, уравнение (25) было решено двумя независимыми способами: численным интегрированием и методом получения квадратурного выражения (26). Решения получены для различных начальных условий при постоянных параметрах  $D \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ,  $a = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ . В качестве граничного условия использовалось приближение абсолютно поглощающей цилиндрической поверхности. Результаты моделирования представлены на рис. 3-6.

В частном, но достаточно важном случае постоянных значений  $n(r,0) = f(r) = n_0$  и  $n(0,t) = g(t) = n_{\text{axis}} = \text{const}$  получаем автомодельное аналитическое решение [15]

$$n(r,t) = \frac{n_0 - n_{\text{axis}}}{\Gamma(\beta)} \gamma\left(\tilde{\beta}, \frac{r^2}{4Dt}\right) + n_{\text{axis}} \quad (27)$$

где  $\gamma(\tilde{\beta}, z) = \int_0^z \xi^{\tilde{\beta}-1} \exp(-\xi) d\xi$  – неполная гамма-

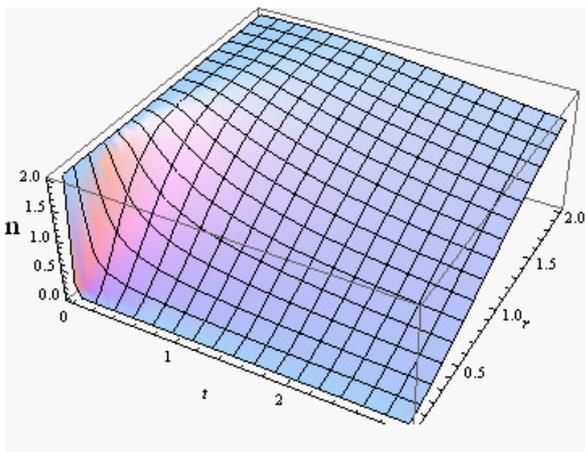


Рисунок 7. График эволюции радиального распределения приведенной плотности  $n(r,t)$  молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи. Автомодельное аналитическое решение (27). Начальное условие  $n(r,0) / n_0 = 2$ . Параметры:  $\beta = 0.7$ ,  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ .

функция. График приведенной плотности  $n(r,t)$ , вычисленной на основе (27), представлен на рис. 7. Наблюдается хорошая корреляция с графиком рис. 8, полученным в результате использования квадратурного выражения (26) при схожих значениях параметров задачи.

Удельная скорость реакции  $K(t)$  при постановке нулевого граничного условия отождествляется с диффузионным потоком на цилиндрическую поверхность радиуса  $R = a$

$$K(t) = 2\pi a L D \left[ \frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r,t) \right]_{r=a} = 2\pi a L D \exp\left[-\frac{U(a)}{kT}\right] \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_a \quad (28)$$

Вычисляя радиальную производную в точке  $R = a$  на основе (27) получаем

$$K(t) = \frac{4\pi L D}{\Gamma(\beta)} \exp\left[-\frac{U(a)}{kT}\right] \left[ \frac{a^2}{4Dt} \right]^\beta \exp\left(-\frac{a^2}{4Dt}\right) \quad (29)$$

Выражение (29) получено в условиях равенства нулю плотности  $n(0,t) = n_{\text{axis}} = 0$  на оси цилиндра. Физически это можно трактовать как реакцию с молекулами, интеркалированными в ДНК-цепь, а не расположенными на ее поверхности.

Скорость (29) бимолекулярной реакции на заряженной поверхности цилиндра нанометрового радиуса как функция времени  $t$  увеличивается от нуля до максимального своего значения

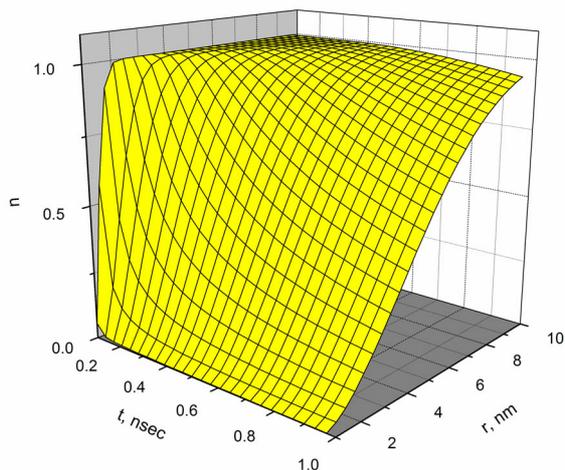


Рисунок 8. Численное интегрирование квадратурного решения (26) для однородного начального распределения  $n_B(r,0) \square n_0 \square \text{const}$ ,  $D \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ,  $\square \square \frac{U_0}{2kT} \square 0.8$

$K(t_m)$ , а затем уменьшается до нуля по закону  $K(t) \sim t^{-\beta}$ . Таким образом, при  $U_0 > 0$  реакция нестационарна при любых временах  $t$ . В то же время, как было показано ранее, при  $U_0 < 0$  имеет место стационарный режим. Продолжительность этапа выхода на максимум скорости (29) определяется выражением  $t_m = a^2 / (4D\beta)$ .

Отметим, что наряду с постановкой граничного условия первого рода в краевой задаче для кинетики в цилиндрической области имеет смысл условие равенства нулю радиальной производной на оси. Если реакция между молекулами происходит внутри цилиндра с зависящей от радиуса скоростью  $W(r)$ , вместо уравнения (21) можем записать

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = D \left[ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right) \frac{\partial n}{\partial r} \right] - W(r)n(r, t), \quad (30)$$

а в качестве граничного и начального условия

$$r^{1-2\beta} \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_a = 0 \text{ и } n(r, 0) = f(r) = n_0.$$

В простой модели реагирования можно положить

$$W(r) = \begin{cases} W_0, & 0 \leq r < a \\ 0, & r > a \end{cases}.$$

Тогда решение краевой задачи с граничным условием второго рода и «неоднородностью»  $-W(r)n(r, t)$  может быть записано в виде [15-16]

$$n(r, t) = \frac{r^\beta}{2Dt} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{r^2 + \rho^2}{4Dt}\right] I_{-\beta}\left(\frac{\rho r}{2Dt}\right) f(\rho) \rho^{1-\beta} d\rho + \frac{r^\beta}{2} \int_0^t \frac{1}{[D(t-\tau)]} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{r^2 + \rho^2}{4D(t-\tau)}\right] I_{-\beta}\left(\frac{\rho r}{2Dt}\right) - W(\rho)n(\rho, \tau) \rho^\beta d\rho d\tau \quad (31).$$

Конечно, выражение (31) представляет собой не решение в строгом смысле, а интегральное уравнение для неизвестной функции  $n(r, t)$ , однако приближенное решение на его основе нетрудно получить в результате использования итерационной процедуры. Так, внутри цилиндра предполагается однородное радиальное распределение подвижных ионов. Физически в рассматриваемой модели предполагается интеркаляция малого иона во внутреннюю об-

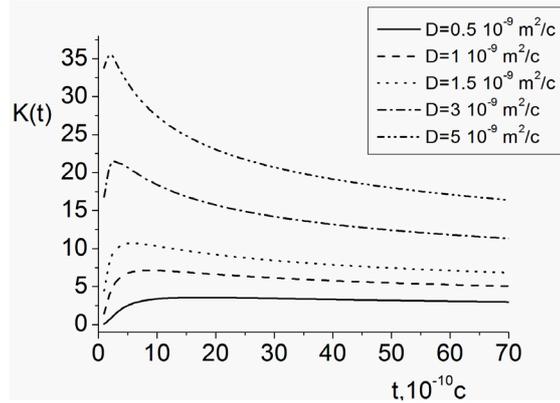


Рисунок 9. Зависимость скорости  $K(t | D)$  бимолекулярного реагирования от коэффициента диффузии  $D$  малых молекул катионов.

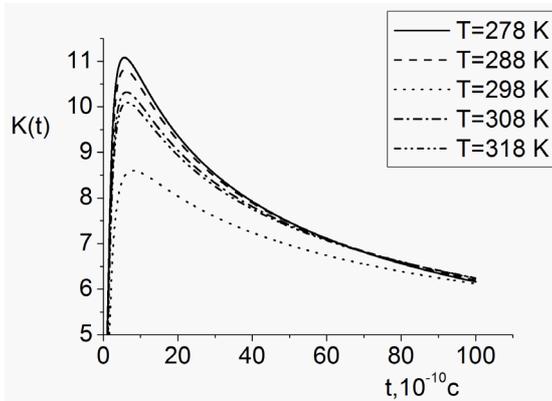


Рисунок 10. Зависимость скорости  $K(t) \sim t^{-\beta}$  бимолекулярного реагирования малых ионов от температуры раствора.

ласть макроцепи, где и осуществляется реакция тушения возбуждения со скоростью  $W(r)$ .

Моделирование свойств полиэлектролитных систем по-прежнему производится в работах многих авторов [17-20], что подтверждает сохранение интереса к проблеме. Достаточно часто в качестве конкретного объекта расчетов фигурирует молекула ДНК или ее аналоги. В данной работе нами было произведено построение математической модели бимолекулярной реакции в случае, когда один из реагентов адсорбирован поверхностью заряженной макроцепи с большой персистентной длиной, а другой является подвижным молекулярным ионом. Показано, что для такой системы может быть использована логарифмическая аппроксимация потенциала электростатического поля в окрестности макромолекулы и получены простые аналитические выражения для бимолекулярной скорости реакции, сохраняющие параметрические зависимости от ки-

нетических температурных и силовых констант. Радиальные распределения реагентов, представленные в аналитическом виде, под-

тверждаются прямым численным интегрированием исходного уравнения Смолуховского - Фоккера - Планка.

**Список использованной литературы:**

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука. 1977. – 311 с.
2. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия. 1986. – 288 с.
3. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики М.: Мир. 1983. -528 с.
4. Rice S.A., Nagasawa M. Polyelectrolyte Solutions. – New York: Academic Press, 1977.
5. Ramanathan G.V. // J. Chem. Phys. 1983. –V. 78. – P. 3223.
6. Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич В.В., Лукашин А.В. Полиэлектrolитная модель ДНК // Успехи физ. наук – 1987. – Т. 151, вып. 4. – С. 595-618.
7. Young-Jun Yu, Young-Wan Kwon, Kyu-Nam Kim, Eui-Doo Do, Dong-Hoon Choi, and Jung-Il Jin Highly Fluorescing Solid DNA-Cationic Polyelectrolyte Complexes Prepared from a Natural DNA and a Poly(fluorenevinylene-alt-phenylene) Bearing Quaternary Ammonium Pendants // Macromolecular Research. 2009. Vol. 17. -No. 4. -P. 245-249.
8. Yashchuk V.M., Yarmoluk S.M., Kudrya V.Yu., Losytsky M.Yu., Tokar V.P., Kravchenko V.M., Kovalska V.B., Balanda A.O., Kryvorotenko D.V. Optical biomedical diagnostics: sensors with optical response based on two-photon excited luminescent dyes for biomolecules detection // Advances in Optical Technologies. 2008.
9. Emil P. Kartalov, Marc A. Unger, and Stephen R. Quake Polyelectrolyte Surface Interface for Single-Molecule Fluorescence Studies of DNA Polymerase // BioTechniques 2003. -Vol. 34. -No. 3. -P. 505-510.
10. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Сизова М.С. Кинетика бинарной реакции молекулярных ионов в поле линейного полииона // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». 51-я научная конференция МФТИ. 2008.
11. Olena V. Zribi, Hee Kyung, Ramin Golestanian, Tanniemola B. Liverpool and Gerard C. L. Wong. Condensation of DNA-actin polyelectrolyte mixtures driven by ions of different valences // Physical Review E 73. 031911. 2006.
12. Ломзов А. А., Пышный Д. В. Расчет температуры плавления нативных и модифицированных комплексов ДНК при различных концентрациях катионов металлов с помощью расширенной модели конденсации противоположно заряженных ионов // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2008. –Т. 3. –Вып. 2. –С. 61-75.
13. Dominic Stoerkle, Sabrina Duschner, Nils Heimann, Michael Maskos, and Manfred Schmidt. Complex Formation of DNA with Oppositely Charged Polyelectrolytes of Different Chain Topology: Cylindrical Brushes and Dendrimers // 7998 Macromolecules 2007. -V. 40. –P. 7998-8006.
14. Полянин А.Д., Зайцев В.Ф. Справочник по нелинейным уравнениям математической физики: Точные решения. М.: Физматлит. 2002. – 432 с.
15. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. М.: Факториал. 1998. – 368 с.
16. Sutton W.G.L. On the equation of diffusion in a turbulent medium. Proc. Royal Soc. A. 1943. -V. 182. – № 988. -P. 48-75.
17. Kegler K., Konieczny M., Dominguez-Espinosa G., Gutsche C., Salomo M., Kremer F. and Likos C.N. Polyelectrolyte-Compression Forces between Spherical DNA Brushes // Physical Review Letters. 2008. PRL 100. 118302.
18. Гуськова О.А., Рябова О.А., Павлов А.С. Моделирование заряженных полимерных систем 1 // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. X. Ч. 1. С. 269-272.
19. Воробьев Е.А., Нечипуренко Ю.Д. Границы применимости приближения «бесконечного полимера» в теории адсорбции // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». 51-я научная конференция МФТИ. 2008.
20. Хохлов А. Р., Дормидонтова Е. Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // Успехи физ. наук. 1997. -Т. 167. -С. 113.

**Работа выполнена благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-02-99035-р\_офи), а также Министерства образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).**

Сведения об авторах:

Кучеренко Михаил Геннадьевич, директор Центра лазерной и информационной биофизики  
Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники,  
доктор физ.-мат. наук, профессор  
460018, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 560529, 364653, 372457, e-mail: rphys@mail.osu.ru

Кислов Денис Алексеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники  
Оренбургского государственного университета  
460018, пр-т Победы, 13, тел.: 37-24-57, e-mail: R-Fizik@yandex.ru

**Kucherenko M.G., Kislov D.A.  
KINETICS OF THE DIFFUSION CONTROLLED NONRADIATIVE TRANSFER OF ENERGY AMONG SMALL MOLECULAR IONS IN POLYELECTROLYTE SOLUTIONS**

The paper focuses on the transfer of energy from small electron-excited ions to ions adsorbed on the surface of the charged macromolecular chain in the solution. Generalization of Smolukhovsky-Debai method was done for description of the kinetics of biomolecular reactions among sphere-like ions in solutions for the case of electrostatic field of linear poly ion. The analytical and numerical solutions of Smolukhovsky equation were obtained for the case of the balanced polyelectrolyte field.

Key word: polyelectrolyte, DNA, molecule diffusion.