

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет радиофизики и электроники

Кафедра системного анализа

**ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕНОСА И МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В СЛОЖНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

Дипломная работа студентки 5 курса
РЕПИЧ Марины Владимировны

Руководитель: науч. сотр. кафедры
системного анализа ЯЦКОВ Н. Н.

Рецензент: ст. преподаватель кафедры
кибернетики ЩЕРБАК И. Н.

Допустить к защите
зав. кафедрой

доктор физ.-мат. наук, профессор _____/Апанасович В. В./
«___» _____ 2004г.

Минск, 2004

РЕФЕРАТ

Дипломная работа: 38 страниц, 22 рисунка (схемы, графики), 2 таблицы, 13 источников, 2 приложения.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ, ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, ОБМЕННО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, ЗАТУХАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Объектом исследования являются сложные молекулярные системы, в которых присутствует перенос и/или миграция энергии по нескольким механизмам. Цель данной работы – разработка и реализация имитационной модели переноса и миграции энергии в идеализированной донорно-акцепторной системе.

Рассмотрены основы флуоресцентной спектроскопии, переноса и миграции энергии, существующие алгоритмы имитационного моделирования переноса и миграции энергии. Разработаны модификации алгоритмов переноса энергии применительно к рассматриваемой задаче и улучшенный алгоритм моделирования миграции энергии.

Исследовано четыре идеализированных донорно-акцепторных систем. Для двух из них получены точные аналитические выражения и проведен анализ качества моделирования с использованием критерия хи-квадрат.

Предполагается, что разработанные алгоритмы могут быть использованы для расчета параметров сложных молекулярных систем, в которых присутствуют одновременно индуктивно-резонансный и обменно-резонансный механизмы переноса энергии.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1. Основные принципы методов флуоресцентной спектроскопии, механизмов переноса и миграции энергии электронного возбуждения в веществе и организация вычислительного эксперимента	6
1.1. Основные принципы флуоресцентной спектроскопии	6
1.1.1. Молекулярные спектры.	6
1.1.2. Время жизни возбужденного состояния и квантовый выход флуоресценции.	8
1.1.3. Экспериментальные способы измерения флуоресценции.	10
1.2. Механизмы переноса и миграции энергии электронного возбуждения в молекулярных системах.	11
1.2.1. Индуктивно-резонансный перенос энергии.	13
1.2.2. Обменно-резонансный перенос энергии.	14
1.3. Принципы организации вычислительного эксперимента.	15
2. Разработка алгоритма моделирования переноса энергии	20
2.1. Описание моделей исследуемых систем.	20
2.2. Имитационные модели исследуемых систем.	23
3. Результаты исследования	26
3.1. Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в донорно-акцепторной системе (система №1).	26
3.2. Результаты сравнения двух механизмов переноса энергии электронного возбуждения в системе донор-акцептор.	28
3.3. Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в системе донор-акцептор при ненулевой вероятности обратного переноса (система №2).	28

3.4. Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в системе, представляющей собой цепочку однотипных молекул (система №3).	30
3.5 Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в системе однотипных молекул с ловушкой энергии (система №4).....	32
4. Анализ полученных результатов.....	34
Заключение	36
Список использованных источников.....	37
Приложение А. Решение дифференциальных уравнений.	39
Приложение Б. Листинг программ пакета Matlab, моделирующих перенос энергии	40
Б 1. Программа моделирования переноса энергии в системе донор-акцептор.	40
Б 2. Программа моделирования переноса энергии в системе донор-акцептор с ненулевой вероятностью обратного переноса энергии.	41
Б 3. Программа моделирования переноса энергии в системе, представляющей собой цепочку однотипных молекул.	42
Б 4. Программа моделирования переноса энергии в системе однотипных молекул с ловушкой энергии.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Перенос энергии от возбужденной молекулы (донора) к невозбужденной (акцептору) – широко распространенное в природе явление. Примерами может служить тушение или наоборот сенсibilизация флуоресценции (флуоресценция молекул ранее не возбужденных). Один из наиболее важных процессов передачи энергии осуществляется в фотосинтезе. [1] При исследовании переноса энергии используют методы флуоресцентной спектроскопии. Это обусловлено присущим этим методам высоким временным разрешением. Времена затухания флуоресценции порядка 10^{-9} сек, позволяют судить о процессах протекающих в молекулах в наносекундном диапазоне. [2]

Сложность исследуемых молекулярных систем приводит иногда к невозможности получения для некоторых из них точных аналитических выражений. В этом случае приходится использовать всевозможные упрощения и допущения. Что сказывается на качестве анализа. Универсальным методом для исследования систем практически любой сложности является метод имитационного моделирования. [3]

В настоящее время используется несколько подходов к моделированию процессов переноса энергии. [4,5] Все они, однако, используют только один механизм переноса энергии. Целью данной работы является разработка алгоритмов моделирования процессов переноса энергии с использованием индуктивно-резонансного и обменно-резонансного механизмов одновременно.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДОВ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА И МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ И ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Основные принципы флуоресцентной спектроскопии

Флуоресцентная спектроскопия получила широкое распространение благодаря высокому временному разрешению, хорошей чувствительности к изменению состава образца. [1,2] Явление флуоресценции используется в люминесцентном анализе, сцинтилляционных счетчиках, дефектоскопии, микробиологии, медицине, биофизике.

1.1.1. Молекулярные спектры.

Флуоресценция¹ – явление свечения вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения и затухающее сразу после прекращения возбуждения. [6]

В химии и биофизике наибольшее значение имеет фотолюминесценция (флуорофор возбуждается светом). Спектральные данные обычно представляются в виде спектров поглощения и испускания (спектров флуоресценции). Два типичных спектра испускания флуоресценции приведены на рисунке 1. [2] Характеристиками флуоресценции так же являются время жизни возбужденного состояния, степень поляризации и анизотропия флуоресценции, энергетический и квантовый выходы. Максимум спектра флуоресценции обычно сдвинут в длинноволновую область по сравнению с максимумом спектра поглощения (Стоксов сдвиг). [7] Спектры поглощения и флуоресценции в шкале частот приблизительно зеркально симметричны (правило зеркальной симметрии), смотри рисунок 1.

¹ От названия минерала флюорит у которого впервые было обнаружено это явление, и латинского –escent – суффикс, означающий слабое действие.

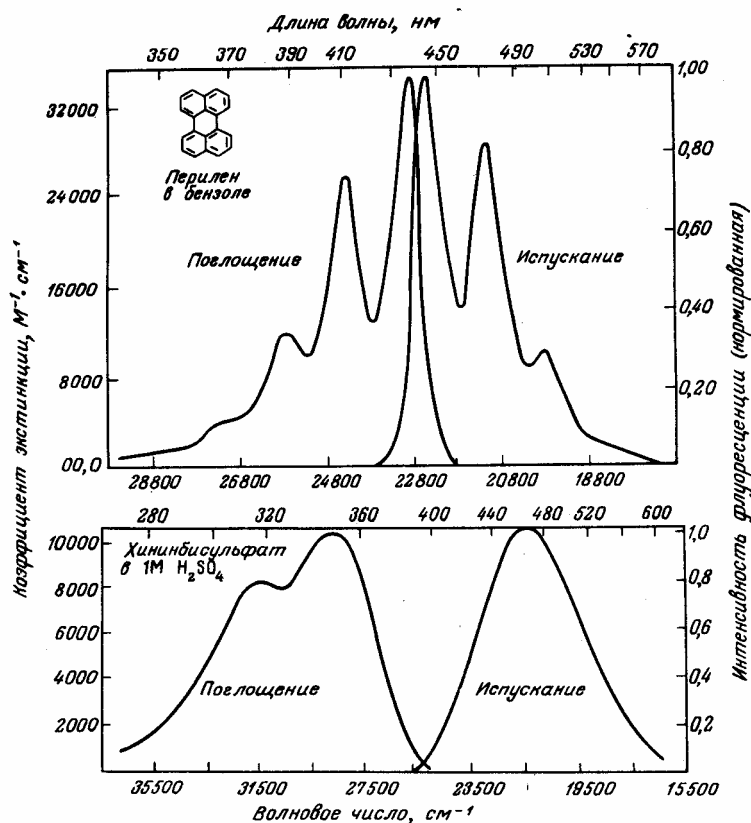
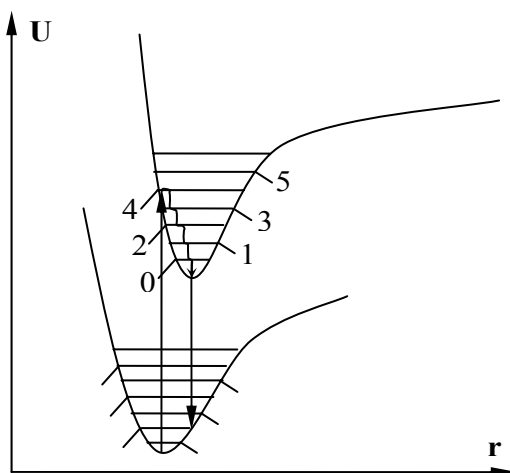


Рисунок 1. Спектры поглощения и испускания флуоресценции перилена и хинина.

Поглощение кванта света молекулами переводит их в возбужденное состояние в результате перехода электрона на более высокий энергетический уровень. На рисунке 2 изображены кривые потенциальной энергии основного (S_0) и первого возбужденного (S_1) состояний. [1]

Поглощение света (переход $S_0 \rightarrow S_1$) происходит за время $10^{-15} - 10^{-16}$ сек. За это время ядра молекул не успевают изменить своих положений и скоростей (принцип Франка-Кондона). [1] При этом переходе повышается запас внутренней колебательной и потенциальной электронной энергии. Это происходит из-за того, что первоначальное межъядерное расстояние (r) для состояния (S_0) соответствует более высоким колебательным подуровням состояния (S_1). Далее происходит колебательная релаксация за время $10^{-12} - 10^{-11}$ сек. Система приходит в термически равновесное возбужденное состояние, из которого и происходит переход в основное состояние (S_0) с испусканием кванта света, то есть флуоресценция. Запас колебательной

энергии при этом переходе опять возрастает с последующей релаксацией за $10^{-12} - 10^{-11}$ сек.



U – потенциальная энергия; r – межъядерное расстояние; 0-5 – колебательные подуровни ядерных состояний.

Рисунок 2. Кривые потенциальной энергии основного (S_0) и первого возбужденного (S_1) состояний двухатомной молекулы

Помимо испускания света состояние (S_1) может дезактивировать и другими путями. Возможные варианты возбуждения и дезактивации хорошо иллюстрируются с помощью диаграммы Яблонского [1,2], представленной на рисунке 3.

Повышение вероятности безызлучательных переходов влечет за собой тушение флуоресценции.

1.1.2. Время жизни возбужденного состояния и квантовый выход флуоресценции.

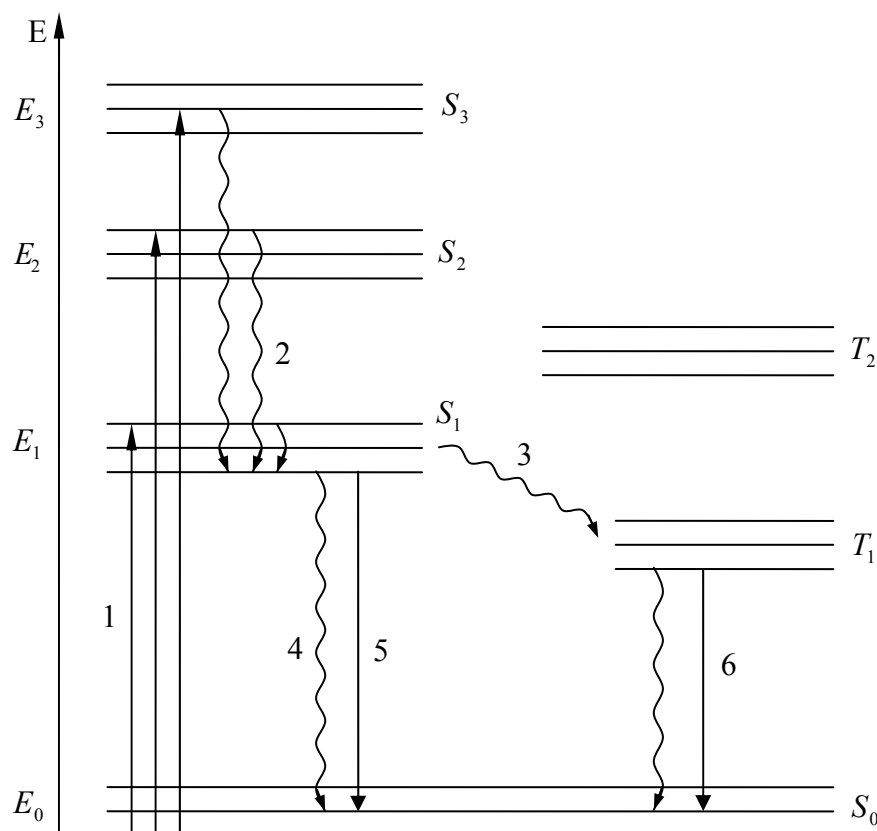
Время жизни τ возбужденного состояния определяется суммарной вероятностью его дезактивации

$$\tau = 1/(1/k + 1/r + 1/\Gamma), \quad (1)$$

где k – константа скорости безызлучательной дезактивации (переходы 4 на рисунке 3);

r – константа скорости конверсии в триплетное состояние (переходы 3);

Γ – константа скорости излучательной дезактивации (переходы 5).



S_0 - основное состояние; $S_1, S_2, \dots, S_n$ - система синглетных возбужденных уровней; $T_1, T_2, \dots$ - система триплетных уровней; 1 – поглощение света; 2 – внутренние конверсия; 3 – интеркомбинационная конверсия; 4 – безызлучательная дезактивация; 5 – флуоресценция; 6 – безызлучательная дезактивация из триплетного состояния и фосфоресценция.

Рисунок 3. Диаграмма Яблонского

Высокие значения скоростей дезактивации возбужденного состояния приводят к временам затухания флуоресценции порядка 10^{-8} сек.

Время жизни возбужденного состояния в отсутствие безызлучательных процессов, называется собственным временем жизни. [2]

$$\tau_0 = 1/\Gamma, \quad (2)$$

Квантовый выход флуоресценции определяется как отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных.

$$Q = \Gamma / (\Gamma + k), \quad (3)$$

Очевидно, что квантовый выход стремиться к единице, когда константа скорости безызлучательной дезактивации стремиться к нулю. Энергетический выход из-за стоксовых потерь всегда меньше единицы. С учетом равен-

ства (2) соотношение между квантовым выходом и временем жизни выглядит следующим образом

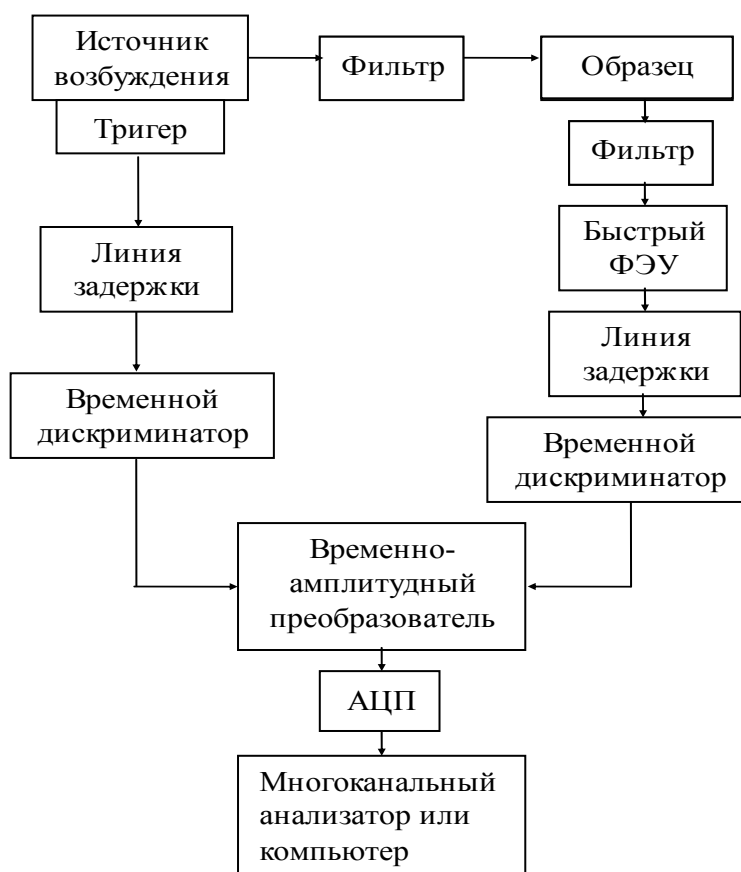
$$Q = \tau / \tau_0, \quad (4)$$

1.1.3. Экспериментальные способы измерения флуоресценции.

Существуют две группы методов измерения времени жизни флуоресценции: фазово-модуляционный и импульсный. [2] В фазово-модуляционном методе образец возбуждается синусоидально модулированным светом. Для расчета времени затухания используются фазовый сдвиг и степень демодуляции испускания флуоресценции по отношению к падающему свету. В импульсном методе образец возбуждается короткими световыми импульсами и измеряется зависимость интенсивности флуоресценции от времени.

Время между двумя последующими импульсами должно превышать время затухания, чтобы не возникло перекрытия сигналов от двух разных импульсов. Затухание флуоресценции регистрируется стробоскопическим методом либо методом счета фотонов.

Более широкое распространение получил метод счета фотонов. Схема метода представлена на рисунке 4. [8] В этом методе измеряется промежуток времени между импульсом возбуждения и приходом первого фотона. Измерения проводятся для большого числа фотонов. Интенсивность света подбирается таким образом, чтобы на 20 импульсов наблюдалось не более одного фотона. Это необходимо для того, чтобы избежать попадания на детектор 2-х и более фотонов после каждого импульса. Если же пришедших фотонов много, то полученная кривая не будет отражать действительный закон затухания, т.к. в данном случае нужно фиксировать среднее время прихода фотонов, а не время прихода первого фотона. [2]

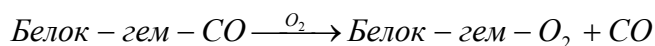


ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; АЦП – аналого-цифровой преобразователь.

Рисунок 4. Схема метода счета фотонов.

1.2. Механизмы переноса и миграции энергии электронного возбуждения в молекулярных системах.

Перенос энергии от донора к акцептору происходит без промежуточного испускания и поглощения фотона. Осуществляется по схеме $D^* + A \rightarrow D + A^*$, где D и A – молекулы донора и акцептора соответственно. Перенос возбуждения сопровождается уменьшением времени жизни и квантового выхода флюоресценции донора, для которого акцептор выступает в роли тушителя. Одним из первых сообщений о переносе энергии электронного возбуждения в белках были опыты по диссоциации карбомиоглобина – комплекса СО-миоглобина (А. Касперс, М. Бюхнер, 1947). Под действием света в присутствии кислорода происходило отщепление СО от карбомиоглобина с образованием оксимиоглобина.



Разрыв связи гемм-СО, происходящий вследствие фотодиссоциации, эффективен при длинах волн около 410 нм. Однако, в области 280 нм, где до 40% энергии поглощают ароматические группы белка, происходит такой же эффективный распад связи гемм-СО. Это свидетельствует о переносе энергии с белка на гем, где она растрачивается на фотохимическое отщепление СО. [1]

Миграция энергии – это процесс переноса энергии возбуждения по однотипным молекулам до тех пор, пока не встретится ловушка энергии либо до тех пор, пока вероятность испускания кванта света не превысит вероятность дальнейшего переноса. [8] Каждая молекула в такой цепочке выступает сначала как акцептор, а затем как донор. Данное явление может быть использовано для передачи сигнала в молекулярной электронике. [8]

В зависимости от характера взаимодействия молекул донора и акцептора осуществляются различные механизмы переноса энергии. Взаимодействие можно разделить на 2 класса: индуктивно-резонансное и обменно-резонансное взаимодействие. Индуктивно-резонансное взаимодействие представляет собой комбинацию дальнегодействующего диполь-дипольного переноса и ближнегодействующего мультипольного. Обменно-резонансное взаимодействие обусловлено перекрытием волновых функций это только короткодействующее. [9] В биологических системах важное значение имеют индуктивно-резонансный, обменно-резонансный и экситонный механизмы.

Помимо диполь-дипольный перехода, перенос энергии может быть связан с взаимодействием мультиполей (например, мультиполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное взаимодействие). Для диполь-квадрупольного взаимодействия константа скорости переноса энергии определяется следующей формулой [10]:

$$k_{dq} = \frac{135\pi\hbar c^8}{4\tau_d\tau_a R^8} \int F_d(\omega) F_a(\omega) \frac{d\omega}{\omega^8}, \quad (5)$$

где τ_d - время жизни возбужденного состояния донора в отсутствии акцептора;

τ_a - время жизни акцептора;

$F_d(\omega), F_a(\omega)$ - нормированный спектр поглощения донора и акцептора соответственно;

В случае, когда энергия взаимодействия молекул порядка 100 см^{-1} ($0,01 \text{ эВ}$) возбуждение охватывает одновременно несколько молекул – образуется экситон. Возбуждение перемещается по верхним колебательным подуровням взаимодействующих молекул, не успевая локализоваться на каждой в отдельности. Такой тип миграции энергии называется экситонным. [1]

В данной работе рассматриваются обменно-резонансное взаимодействие и индуктивно-резонансное с диполь-дипольным механизмом переноса.

1.2.1. Индуктивно-резонансный перенос энергии.

Впервые количественно индуктивно-резонансный механизм был описан Фёрстером в 1948 году. Модель основалась на теории возмущений в адиабатическом приближении. [10] Согласно теории Фёрстера скорость переноса энергии в данном случае зависит от степени перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора, взаимной ориентации дипольных моментов переходов, расстояния между взаимодействующими молекулами. Межмолекулярное расстояние не должно изменяться за время жизни возбужденного состояния донора. Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму определяется выражением

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6, \quad (6)$$

где τ_d – время жизни возбужденного состояния донора в отсутствии акцептора;

R_F – характеристическое расстояние (Фёрстеровский радиус), расстояние на котором константа скорости переноса энергии равна константе скорости флуоресценции донора в отсутствии акцептора. Таким образом,

при $r = R_F$ половина молекул дезактивирует за счет переноса энергии, а половина по обычным излучательным и безызлучательным механизмам;
 r – расстояние между донором и акцептором.

Фёрстеровский радиус определяется выражением

$$R_F^6 = \frac{9000(\ln 10)k^2 Q_d}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty \frac{F_d(\bar{\nu}) \varepsilon_a(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}, \quad (7)$$

где k^2 – фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора;

Q_d – квантовый выход донора в отсутствии акцептора;

N_A – число Авогадро;

n – показатель преломления среды

$F(\bar{\nu})$ – нормированная интенсивность флуоресценции донора в шкале волновых чисел в диапазоне от $\bar{\nu}$ до $\bar{\nu} + \Delta\bar{\nu}$;

$\varepsilon(\bar{\nu})$ – коэффициент экстинкции акцептора, соответствующий числу $\bar{\nu}$.

Теория Фёрстера дает хорошее согласование с экспериментом в тех случаях, когда выполнены условия ее применимости. Общим критерием применимости теории является условие слабого взаимодействия и быстрой релаксации. На расстояниях в 5–10 раз меньше R_F условие слабого взаимодействия уже не выполняется.

1.2.2. Обменно-резонансный перенос энергии.

Физическая причина обменно-резонансного взаимодействия заключается в перекрывании волновых функций донора и акцептора. Формально схему переноса можно представить в виде $D \uparrow\uparrow + A \uparrow\downarrow \rightarrow D \downarrow\uparrow + A \uparrow\uparrow$. Как видно, перенос происходит с одновременным изменением мультиплетности донора и акцептора и с сохранением суммарного спина системы. Взаимодействие происходит на расстояниях порядка длины химической связи (0,1–0,3 нм). Константа скорости по обменно-резонансному механизму задается выражением [1]

$$k_{ie} = \frac{2\pi}{\hbar} e^{-2r/L} \int F_d(E) \varepsilon_a(E) dE, \quad (8)$$

где r – расстояние между взаимодействующими молекулами;

L – средний эффективный Боровский радиус (0,11–0,19 нм для ароматических молекул);

$F_d(E)$ – нормированный спектр флуоресценции донора;

$\varepsilon_a(E)$ – нормированный спектр поглощения акцептора.

1.3. Принципы организации вычислительного эксперимента.

Сложные молекулярные системы можно исследовать с помощью различных типов математических моделей; в основном аналитических и имитационных. В аналитических моделях поведение системы описывается математическими выражениями. Полное исследование можно провести только в том случае, когда получены явные зависимости, связывающие искомые величины с параметрами системы и начальными условиями. [11] Однако этого удастся достичь только для сравнительно небольшого круга систем. В случае сложных молекулярных систем зачастую приходится идти на упрощения и всевозможные допущения.

Когда аналитическая модель становится слишком грубым приближением используется имитационное моделирование. В имитационной модели поведение компонентов системы описывается алгоритмами, которые затем реализуют ситуации, возникающие в системе. [11]

Создание имитационной модели системы начинается с разработки ее математической модели, при построении которой выделяют три этапа: создание содержательного описания системы, построение формализованной схемы, на основании которой и разрабатывается математическая модель.

Содержательное описание вытекает из изучения реальной системы. В него включаются структурная организация, принципы функционирования отдельных подсистем, их взаимосвязи друг с другом и внешней средой и т.д.

При создании формализованной схемы определяются элементарные подсистемы, дальнейшая детализация которых не целесообразна. Полученные физические объекты представляются в виде абстрактных математических структур. Задаются зависимости, определяющие функционирование подсистем.

Математическая модель системы представляет собой набор соотношений, связывающих характеристики состояния системы и выходные сигналы с входными сигналами, параметрами системы и характеристиками системы в предыдущие моменты времени. При имитационном моделировании не обязательно представлять математическую модель в виде каких-то уравнений. Нужно преобразовать ее в моделирующий алгоритм, который является промежуточным этапом между математической моделью и программной реализацией. А так как части системы работают параллельно, то приходится решать задачу имитации параллельного и согласованного взаимодействия частей системы при помощи последовательного алгоритма. [3]

Рассмотрим некоторые методы моделирования случайных величин [3] и существующие методы моделирования переноса и миграции энергии [4,5] .

1. Метод обратных функций.

Если необходимо получить величину y , имеющую наперед заданную функцию распределения $F(y)$, то алгоритм получения этой величины следующий: генерируется случайная величина ξ , равномерно распределенная от нуля до единицы; случайная величина y находится из соотношения

$$y = F^{-1}(\xi) . \quad (9)$$

2. Метод суперпозиции.

Если функция распределения случайной величины x представима в виде

$$F(x) = \sum_{k=1}^m C_k F_k(x) , \quad (10)$$

где $\sum_{k=1}^m C_k = 1$, $C_k > 0$, а $F_k(x)$ - функции распределения случайных величин. Алгоритм получения x следующий: вводится случайная величина η принимающая значения от 1 до m с вероятностями $C_1, \dots, C_m$ соответственно; генерируется две случайные величины ξ_1, ξ_2 , равномерно распределенные от нуля до единицы; с помощью ξ_1 разыгрывается значение случайной величины $\eta = \kappa$, а с помощью ξ_2 методом обратных функций получают значение случайной величины x

$$x = F_k^{-1}(\xi_2). \quad (11)$$

3. Метод Неймана.

Если случайная величина y имеет плотность распределения вероятности $f(x)$ $a < x < b$, то алгоритм получения этой величины следующий: вводится константа $C > f(x) \forall x \in (a, b)$; генерируется две случайные величины ξ_1, ξ_2 , равномерно распределенные от нуля до единицы; вычисляются следующие величины

$$\varsigma = a + \xi_1(b - a) \text{ и } \eta = C\xi_2. \quad (12)$$

Если $\eta < f(\varsigma)$, то $y = \varsigma$ и будет реализацией случайной величины. Иначе нужно повторить шаги алгоритма начиная с генерации ξ_1 и ξ_2 .

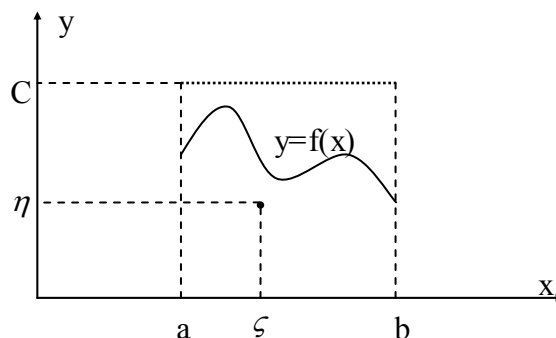


Рисунок 5. Иллюстрация моделирования случайной величины методом Неймана

Очевидно, что некоторая часть генераций происходит вхолостую. Поэтому важной характеристикой метода Неймана является его эффективность. Эффективность метода определяется как отношение полезных генераций к

общему числу выполненных (отношение площади под кривой $f(x)$ к площади под кривой $C = const$ (см. рисунок 5).

4. Метод моделирования переноса энергии.

Можно выделить два подхода к моделированию процессов переноса энергии, описанных в [4, 5]. В данной работе используется метод основанный на поиске минимума [5]. Суть его состоит в следующем: возбужденная молекула может дезактивировать несколькими способами (испустив квант света или посредством переноса энергии по любому из представленных в системе механизмов). Моделируются значения времен происхождения всех рассматриваемых процессов дезактивации и находится минимальное. Процесс, соответствующий минимальному времени, считается произошедшим.

5. Метод моделирования миграции энергии.

Существующий метод моделирования предполагает миграцию энергии по однотипным молекулам до тех пор, пока вероятность испускания кванта света не превысит вероятность дальнейшего переноса. Как будет показано ниже, кривая затухания флуоресценции в этом случае представляется собой флуоресценцию одиночного донора. На использовании этого факта и основан метод. Моделируется время флуоресценции одиночного донора. Затем моделируются переносы энергии в цепочке молекул до тех пор, пока их суммарное время не превысит время флуоресценции одиночного донора.

6. Критерии качества моделирования.

Для оценки качества моделирования могут быть использованы различные статистические критерии. Наиболее используемые: критерий хи-квадрат, критерий Колмогорова–Смирнова, график остатков и автокорреляционная функция.

6.1. Критерий хи-квадрат. [12]

Данный критерий представляет собой меру отклонения экспериментальных данных от теоретических и определяется следующим соотношением

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^m \frac{(\nu_k - I_k)^2}{I_k}, \quad (13)$$

где N - число измерений;

m - количество интервалов разбиения;

ν_k - теоретическое число событий, попавших в k -ый интервал разбиения;

I_k - экспериментальное число событий, попавших в k -ый интервал разбиения.

Статистическая интерпретация критерия следующая: значение $\chi^2 < 0.8$ указывает на слишком малый объем данных; $\chi^2 > 1.2$ свидетельствует о значительном расхождении анализируемых теоретических и экспериментальных данных.

6.2. График взвешенных остатков.

Взвешенные остатки вычисляются для каждого интервала разбиения по следующей формуле

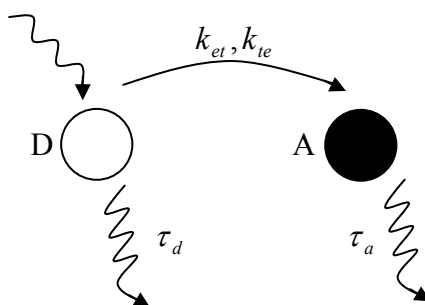
$$\rho_k = \frac{\nu_k - I_k}{I_k}. \quad (14)$$

Отложив по оси x время, а по оси y ρ_k , получим график взвешенных остатков.

2. РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

2.1. Описание моделей исследуемых систем.

В данной работе рассматриваются четыре системы (рисунки 6-9). Расстояние между молекулами считается неизменным за время жизни возбужденного состояния донора. Предполагается, что кроме передачи энергии и флуоресценции нет ни каких других процессов.



D – донор; A – акцептор; k_{et}, k_{te} – переноса энергии по индуктивно-резонансному и обменно-резонансному механизмам с соответствующими константами скорости; τ_d, τ_a – флуоресценция донора и акцептора соответственно.

Рисунок 6. Система №1

Сам по себе акцептор не флуоресцирует, т.е. в отсутствии переноса энергии наблюдается только флуоресценция донора. Система облучается потоком фотонов. Возбуждение происходит на длине волны поглощения донора. Возбужденная молекула донора может дезактивировать двумя путями: с испусканием кванта света (флуоресценция донора) либо передав энергию акцептору, который в свою очередь дезактивирует с излучением (флуоресценция акцептора). Таким образом, закон затухания флуоресценции донора зависит от времени жизни донора и констант скорости переноса энергии, а затухание флуоресценции акцептора так же и от времени жизни акцептора (рисунок 6).

Возбуждение флуорофора производится бесконечно коротким импульсом (δ -импульс). Первоначальную заселенность возбужденных состояний донора обозначим N_0 . Изменение числа возбужденных состояний задается уравнением

$$\frac{dN_d(t)}{dt} = -(\Gamma_d + k_{et} + k_{te})N_d(t), \quad (15)$$

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = -\Gamma_a N_a(t) + (k_{te} + k_{et})N_d(t), \quad (16)$$

где $N_d(t), N_a(t)$ – соответственно число возбужденных доноров и акцепторов спустя время t после начала возбуждения, при $t = 0$ $N_d(t) = N_0$ $N_a(t) = 0$;

Γ_d, Γ_a – константа скорости испускания фотонов доноров и акцепторов соответственно;

k_{et} – константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму;

k_{te} – константа скорости переноса энергии по обменно-резонансному механизму.

Решение дифференциальных уравнений приведено в приложении А. Конечный же вид формул следующий

$$I_d(t) = \frac{N_0}{\tau_d} e^{-(1/\tau_d + k_{et} + k_{te})t}, \quad (17)$$

$$I_a(t) = \frac{(k_{et} + k_{te})N_0\tau_d}{\tau_d - \tau_a - (k_{et} + k_{te})\tau_a\tau_d} \left(e^{-(1/\tau_d + k_{et} + k_{te})t} - e^{-t/\tau_a} \right). \quad (18)$$

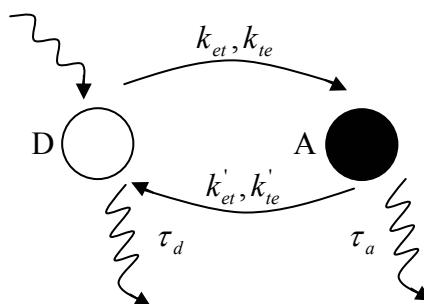
Система, изображенная на рисунке 7 отличается от представленной выше только наличием ненулевой вероятности обратного переноса энергии. Кривые затухания обоих молекул в данном случае зависят от одних и тех же переменных.

Третья система (рисунок 8) представляет собой цепочку одинаковых молекул. Энергия возбуждения в ней передается до тех пор, пока вероятность флуоресценции какой-нибудь из них не превысит вероятность переноса энергии. Кривая затухания флуоресценции представляется собой кривую затуха-

ния одиночного донора в отсутствии акцептора. Это можно легко показать, составив уравнение изменения числа возбужденных состояний

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{et} + k_{te})N(t) + (k_{et}' + k_{te}')N(t) = -\frac{N(t)}{\tau}. \quad (19)$$

Решением данного уравнения является одноэкспоненциальный закон затухания люминесценции.



k_{et}', k_{te}' – обратный перенос энергии с акцептора на донор по двум механизмам с константами скорости в несколько раз меньше констант скорости прямого переноса.

Рисунок 7. Система №2



Рисунок 8. Система №3

В следующей системе возбуждение существует пока не встретиться с ловушкой, после чего происходит испускание кванта света.



Рисунок 9. Система №4

2.2. Имитационные модели исследуемых систем.

Простейший закон затухания флуоресценции – одноэкспоненциальный (характерен для однокомпонентных веществ).

$$I(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}. \quad (20)$$

Моделируется он методом обратных функций

$$\Delta t = -\tau \ln z. \quad (21)$$

Повторив процедуру нужное количество раз, на выходе получим набор данных, представляющих собой не что иное как спектр флуоресценции.

Рассмотрим алгоритмы моделирования систем №1. Для наглядности используем блок-схемы.

На рисунке 10 представлен алгоритм моделирования переноса энергии в системах №1 и №2 (блоки, выделенные пунктиром, присутствуют только в системе №2).

Блок 1: задается количество разыгрываемых возбуждений N , Фёрстеровский радиус R_F и расстояние между молекулами. Блок 2: вычисляются константы скоростей переноса энергии по двум механизмам (для системы №2 вычисляются кроме этого и константы скоростей обратного переноса). В блоке 3(8) производится вычисление времени флуоресценции донора (акцептора), времени перехода по индукционно-резонансному и обменно-резонансному механизмам в прямом (обратном) направлении. В блоках 4 и 9 находится минимум из вычисленных выше времен и осуществляется переход к соответствующему процессу. В блоках 5 и 10 вычисляются время флуоресценции донора и акцептора соответственно (с учетом времен переноса энергии в случае системы №2). Блоки 6,7,11,12 моделируют перенос энергии по соответствующим механизмам. В блоке 13 проверяется, все ли возбуждения были промоделированы. Выходные данные представляют собой спектры затухания флуоресценции донора и акцептора.

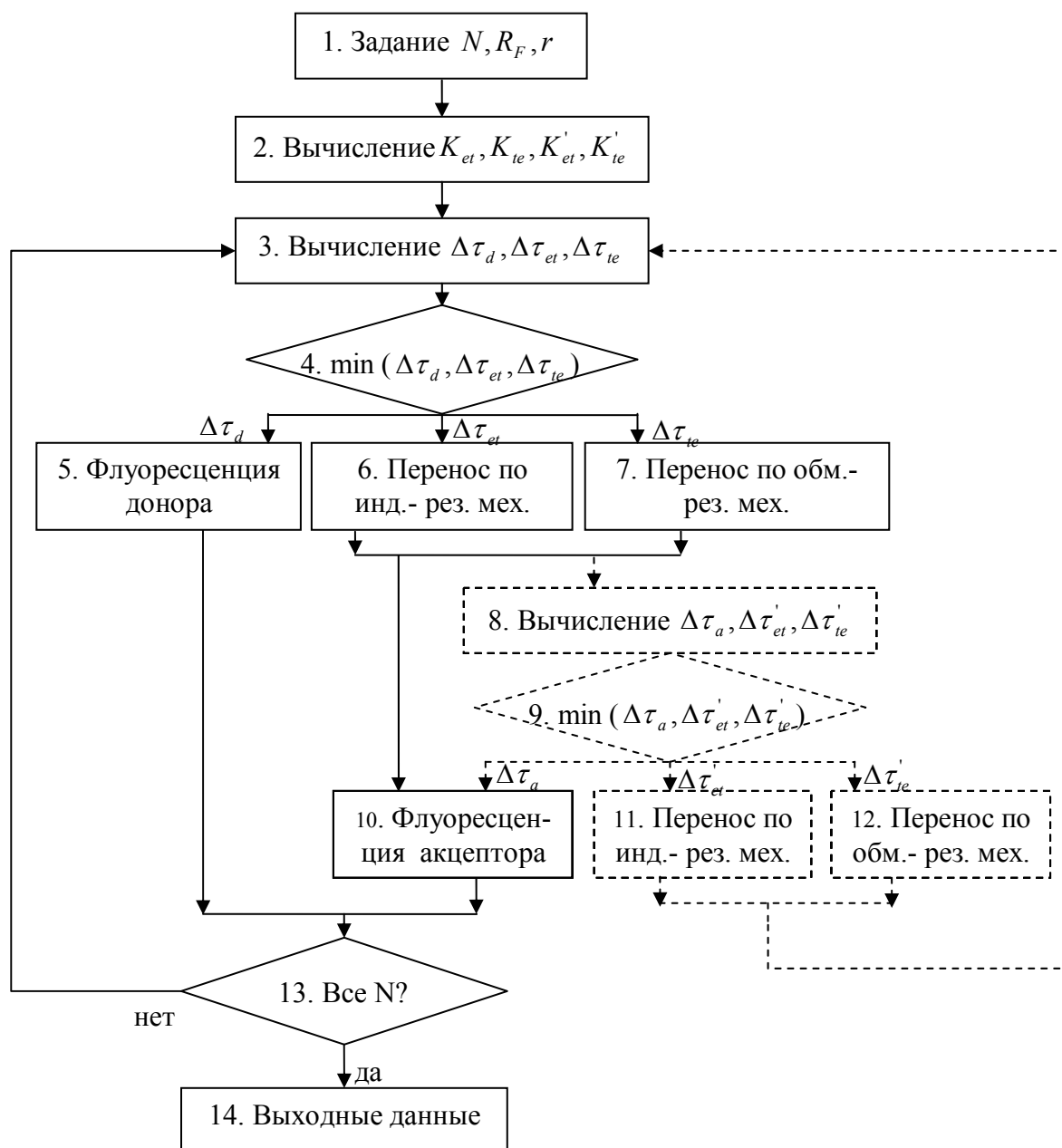


Рисунок 10. Блок-схема алгоритма моделирования систем №1 и №2

Модифицированный алгоритм моделирования миграции энергии (система №3) следующий. Моделируется событие переноса энергии. Вычисляется разница между временем флуоресценции отдельного донора и суммарным временем переноса энергии. Пока эта разница уменьшается с каждым следующим шагом – в системе происходит миграция энергии. Как только значение разницы стало больше чем на предыдущем шаге – происходит испускание кванта света. Таким образом, время испускания совпадает со временем миграции возбуждения в системе.

Алгоритм моделирования миграции энергии в системе №4 отличается от описанного выше тем, что в случае переноса энергии на ловушку (акцептор), происходит испускание кванта света, вносящего вклад во флуоресценцию акцептора.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование времени затухания флуоресценции донора и акцептора с двумя механизмами переноса энергии электронного возбуждения проводилось в соответствии с предположениями сделанными в разделе 2.1.

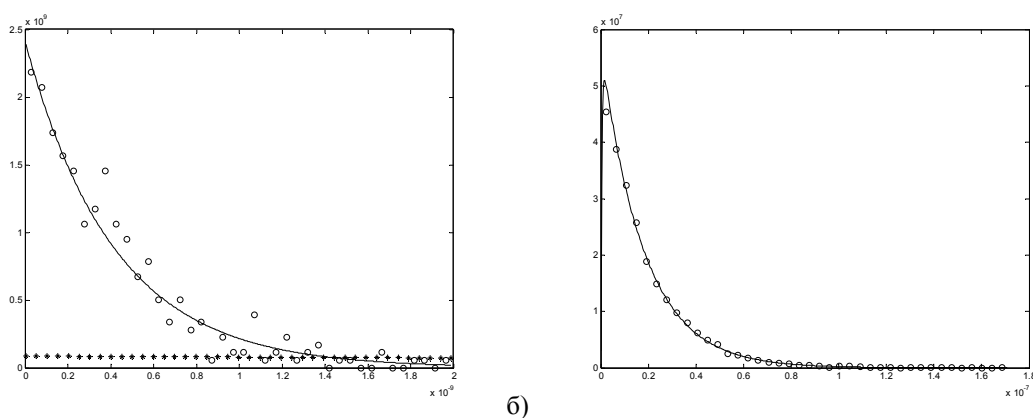
3.1. Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в донорно-акцепторной системе (система №1).

Для системы получены точные аналитические выражения (формулы 17, 18). Целью данного этапа являлись одновременно анализ соответствия предложенной модели теоретическому решению и исследование переноса энергии при различных расстояниях между молекулами (рисунки 11 - 14). Параметры системы: $\tau_d = 11.5 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_a = 17.9 \cdot 10^{-9}$ сек, $R_F = 30 \text{ \AA}$.

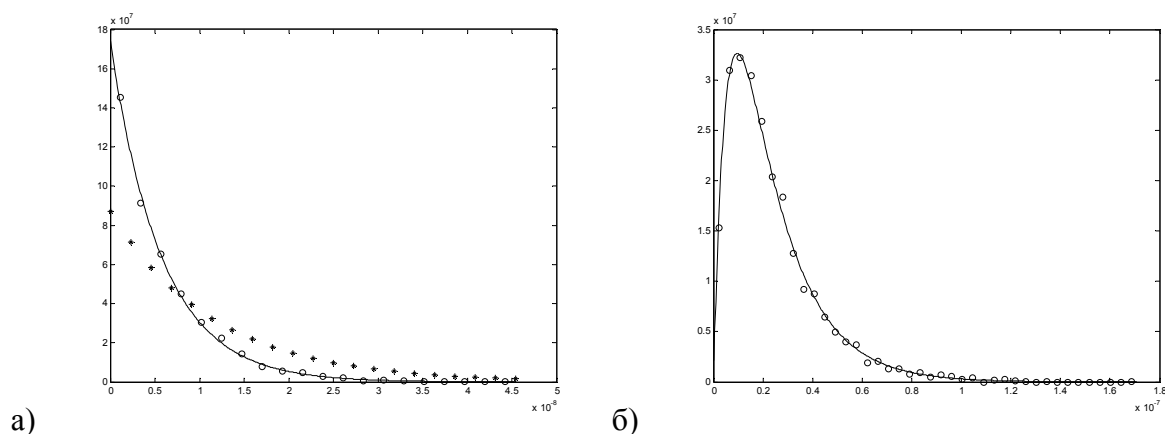
Значения χ^2 для кривых интенсивности донора и акцептора при различных расстояниях между молекулами приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения χ^2 для кривых интенсивности донора и акцептора при различных расстояниях между молекулами

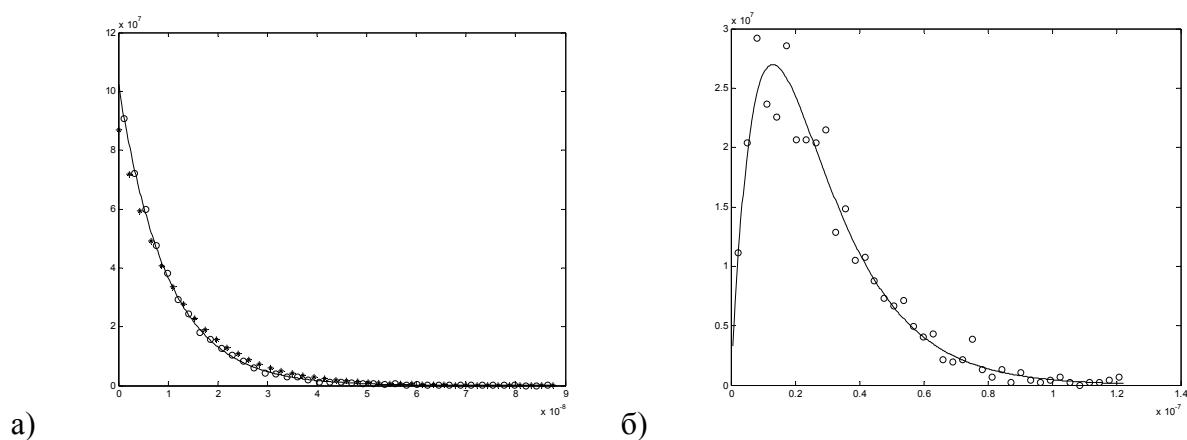
Расстояние	Молекула	1	2	3	4	5	Среднее
20 $\text{\AA}$	Донор	0,8039	0,7365	0,5978	0,7086	0,8234	0,7340
	Акцептор	0,9140	0,9642	1,0117	1,1387	0,9550	0,9967
30 $\text{\AA}$	Донор	1,1481	1,0245	0,9854	1,0309	0,9895	1,0357
	Акцептор	1,0547	0,9407	1,0797	1,0620	1,2454	1,0765
40 $\text{\AA}$	Донор	0,9120	1,0444	1,0281	1,1039	1,1009	1,0379
	Акцептор	1,0254	0,9820	0,9841	0,9094	1,1405	1,0083
50 $\text{\AA}$	Донор	1,0162	0,9701	1,1106	1,0295	0,9619	1,0177
	Акцептор	0,7501	0,6116	0,6848	0,6137	0,5829	0,6486



а) б)
По оси X – время, по оси Y – интенсивность флуоресценции. Аналитические кривые флуоресценции построены сплошной линией; о о о – практические кривые флуоресценции, полученные на основе смоделированных данных; * * * – теоретическая кривая флуоресценции донора при отсутствии переноса энергии.
Рисунок 11. Кривые интенсивности затухания донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами 20 Å



а) б)
Рисунок 12. Кривые интенсивности затухания донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами 30 Å



а) б)
Рисунок 13. Кривые интенсивности затухания донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами 40 Å

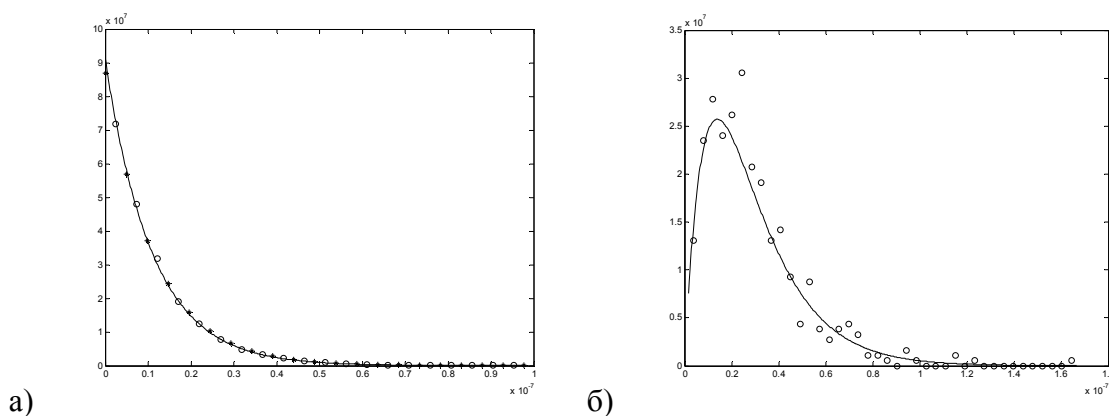


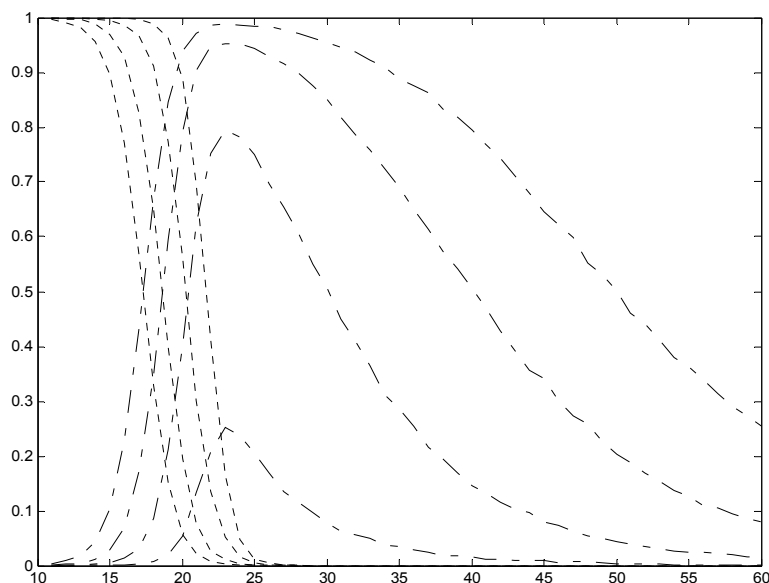
Рисунок 14. Кривые интенсивности затухания донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами $50 \text{ \AA}$

3.2. Результаты сравнения двух механизмов переноса энергии электронного возбуждения в системе донор-акцептор.

На основе системы №1 исследовалась зависимость взаимной интенсивности переноса энергии по двум механизмам от расстояния между молекулами для различных значений Фёрстеровского радиуса. Параметры системы: $\tau_d = 11.5 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_a = 17.9 \cdot 10^{-9}$ сек. Результаты приведены на рисунке 15.

3.3. Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в системе донор-акцептор при ненулевой вероятности обратного переноса (система №2).

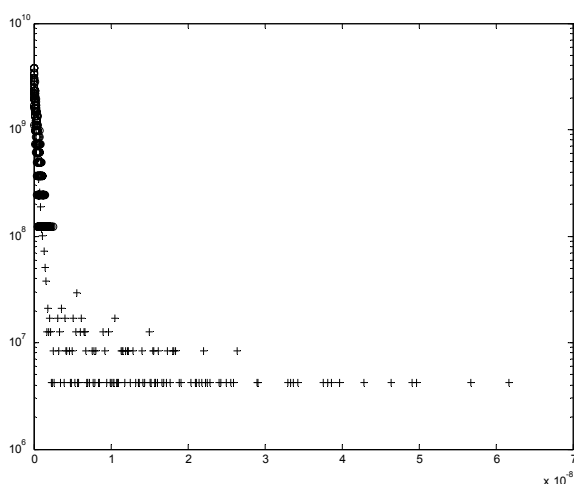
Исследовалась зависимость флуоресценции донора от наличия в системе ненулевой вероятности обратного переноса энергии от акцептора к донору. Параметры системы: $\tau_d = 2 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_a = 10 \cdot 10^{-9}$ сек, $R_F = 52 \text{ \AA}$, вероятность переноса в обратном направлении для двух механизмов в 10^3 раз меньше вероятности переноса в прямом направлении. На рисунках 16, 17 представлена флуоресценция донора при расстоянии между молекулами меньше Фёрстеровского радиуса ($r = 40 \text{ \AA}$, рисунок 16) и равном ему ($r = R_F$, рисунок 17).



По оси X – расстояние между молекулами; по оси Y – относительное число актов переноса энергии к числу всех разыгранных возбуждений.

- - - перенос энергии по обменно-резонансному механизму; - · - · - перенос энергии по индуктивно-резонансному механизму. Кривые 1 соответствуют значению Фёрстеровского радиуса $R_F = 20 \text{ Å}$, кривые 2: $R_F = 30 \text{ Å}$, кривые 3: $R_F = 40 \text{ Å}$, кривые 4: $R_F = 50 \text{ Å}$.

Рисунок 15. Зависимость относительного числа переходов по двум механизмам переноса энергии от расстояния между донором и акцептором для различных значений Ферстеровского радиуса (R_F)



По оси X – время; по оси Y – интенсивность флуоресценции в логарифмическом масштабе. o o o - флуоресценция донора при отсутствии обратного переноса энергии; + + + - флуоресценция донора при ненулевой вероятности обратного переноса энергии.

Рисунок 16. Флуоресценция донора при ненулевой вероятности обратного переноса энергии (от акцептора к донору) при расстоянии между молекулами меньше Ферстеровского радиуса

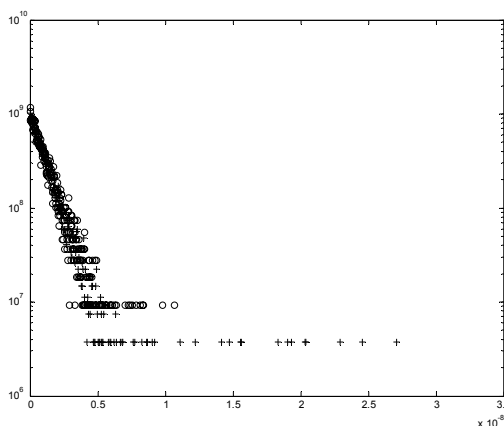
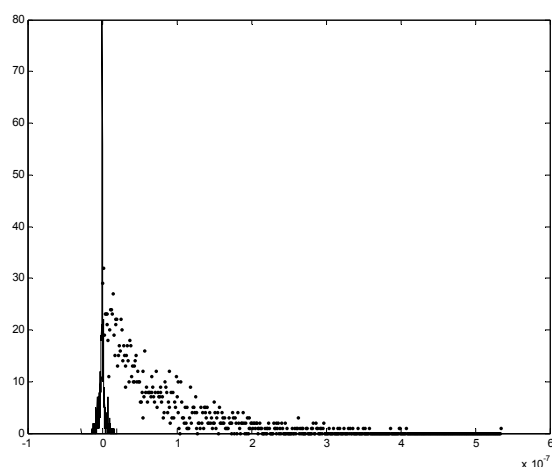


Рисунок 17. Флуоресценция донора при ненулевой вероятности обратного переноса энергии (от акцептора к донору) при расстоянии между молекулами равном Фёрстеровскому радиусу

3.4. Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в системе, представляющей собой цепочку однотипных молекул (система №3).

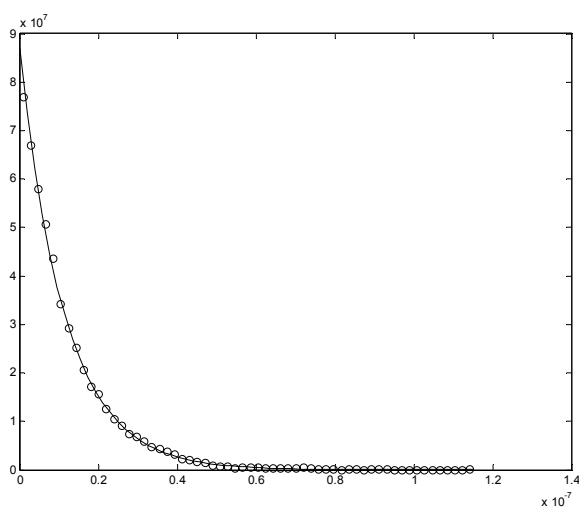
Кривая затухания флуоресценции данной системы представляется собой кривую затухания одиночного донора в отсутствии акцептора (см. раздел 2.1). Анализ рассмотренного в разделе 1.3 алгоритма моделирования показал неудовлетворительный результат (значение χ^2 порядка четырех). Была разработана его модификация. Ошибки моделирующего алгоритма вычислялись как отклонения, получаемые в результате моделирования переноса энергии вдоль цепочки однотипных молекул, от моделирования флуоресценции одиночного донора. Графики ошибок рассмотренного в разделе 1.3 и модифицированного алгоритмов представлены на рисунке 18. На рисунке 19 представлены теоретическая и практическая кривые затухания флуоресценции данной системы, полученные с помощью аналитических выражений и путем моделирования. Значения χ^2 приведены в таблице 2. Параметры системы: $\tau_d = 11.5 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_a = 17.9 \cdot 10^{-9}$ сек, $R_F = 30$ Å. Молекулы в цепочке находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Моделирование проводилось

для различных значений расстояния (от 30 до 50 Å). Что позволило установить обратную зависимость длины цепочки от расстояния между молекулами.



По оси X – время (нулю соответствует время флуоресценции одиночного донора в отсутствии акцептора); по оси Y – количество ошибок в соответствующем временном кармане. Сплошная кривая – ошибки модифицированного алгоритма; – ошибки алгоритма представленного в разделе 1.3.

Рисунок 18. Ошибки моделирования переноса энергии в системе идентичных молекул



По оси X – время; по оси Y – интенсивность флуоресценции. Аналитическая кривая построена сплошной линией; о о о – практическая кривая, полученная на основе смоделированных данных.

Рисунок 19. Кривая интенсивности затухания флуоресценции цепочки однотипных молекул

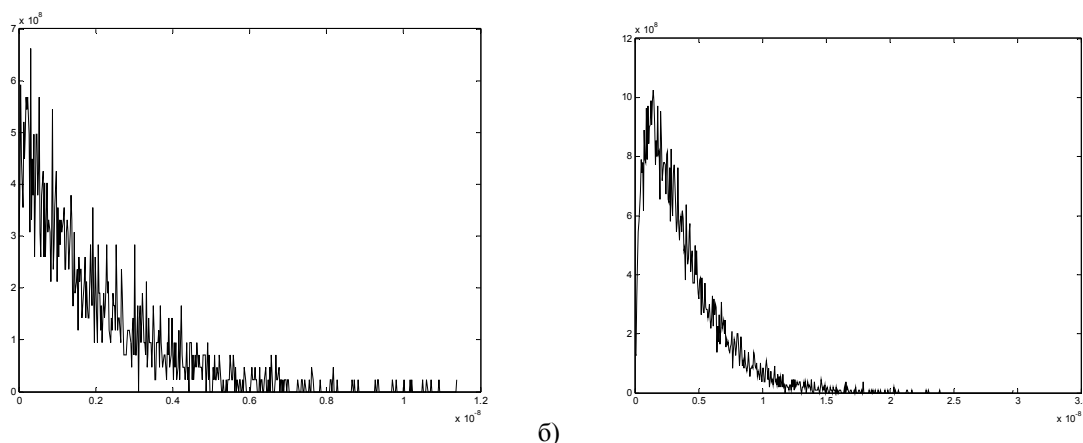
Таблица 2. Значения χ^2 для кривой интенсивности затухания флуоресценции цепочки однотипных молекул

1	2	3	4	5	Среднее
----------	----------	----------	----------	----------	----------------

0,8511	0,9935	1,3961	0,8936	1,1214	1,0511
--------	--------	--------	--------	--------	--------

3.5 Результаты имитационного моделирования процессов переноса энергии в системе однотипных молекул с ловушкой энергии (система №4).

Исследовалась зависимость флуоресценции донора и акцептора в такой системе от расстояния между молекулами цепочки. Как и в рассмотренной выше системе молекулы в цепочке находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Параметры системы: $\tau_d = 11.5 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_a = 17.9 \cdot 10^{-9}$ сек, $R_F = 30 \text{ \AA}$. Флуоресценция донора и акцептора при различных расстояниях между молекулами цепочки представлена на рисунках 20 – 22.



а) По оси X – время; по оси Y – интенсивность флуоресценции.

Рисунок 20. Флуоресценция донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами цепочки $20 \text{ \AA}$

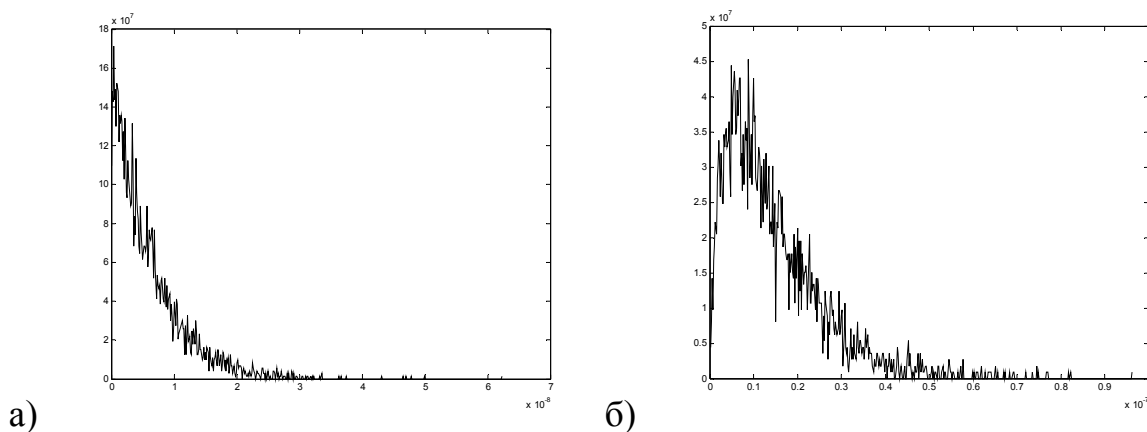


Рисунок 21. Флуоресценция донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами цепочки 30 Å

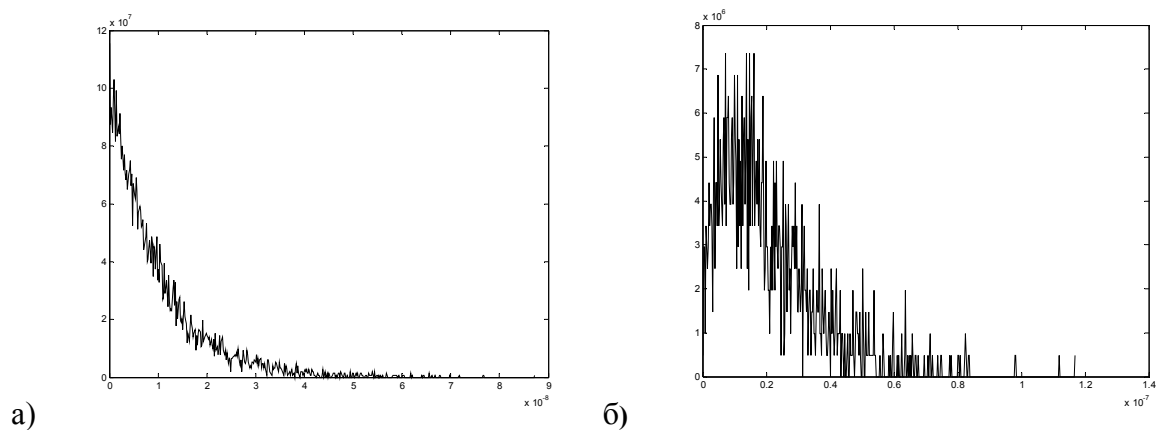


Рисунок 22. Флуоресценция донора (рис. а) и акцептора (рис. б) при расстоянии между молекулами цепочки 40 Å

4. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверка имитационной модели донорно-акцепторной системы показала соответствие теоретическим результатам. Значения χ^2 для кривых флуоресценции донора и акцептора при расстоянии между молекулами в 30 и 40 Å близки к единице.

Для донора при расстоянии 20 Å и акцептора при расстоянии 50 Å значение χ^2 меньше 0,8, что свидетельствует о недостаточности статистических данных. Таким образом, с уменьшением расстояния увеличивается часть возбуждения переносимого на акцептор благодаря увеличению значению константы скорости переноса. Аналогично при увеличении расстояния увеличивается часть энергии возбуждения остающаяся на доноре и вносящая вклад в его флуоресценцию. Как следствие для кривой флуоресценции акцептора на больших расстояниях не хватает статистических данных. Кривая затухания флуоресценции донора при этом приближается к кривой затухания флуоресценции донора в отсутствии акцептора.

Исследование зависимости эффективности двух механизмов переноса энергии от значения Фёрстеровского радиуса (раздел 3.3) показал следующий результат: при увеличении значения Фёрстеровского радиуса уменьшается расстояние, на котором перенос энергии по обменно-резонансному механизму эффективнее переноса по индуктивно-резонансному. На рисунке 15 так же хорошо виден физический смысл Фёрстеровского радиуса. При Расстоянии между молекулами $r = R_F$ 50 % разыгрываемого возбуждения переносится по индуктивно-резонансному механизму на акцептор.

Если в системе донор-акцептор не равна нулю вероятность обратного переноса энергии, то время флуоресценции донора размывается. Однако, при увеличении расстояния между молекулами вклад обратного переноса уменьшается (за счет уменьшения значения констант скоростей переноса как в прямом так и в обратном направлении).

Модифицированный алгоритм моделирования миграции энергии показал лучшее соответствие с теорией: значения χ^2 для кривой затухания флуоресценции порядка 1, максимальная ошибка уменьшилась на порядок (см. рис. 18).

Исследование зависимости флуоресценции донора и акцептора в системе однотипных молекул при наличии ловушки энергии от расстояния между молекулами, показало те же результаты, что первые три системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработанные алгоритмы моделирования процессов переноса и миграции энергии (индуктивно-резонансного и обменно-резонансного механизмов) в идеализированных молекулярных системах доноров и акцепторов хорошо согласуются с теорией.
2. В качестве альтернативы получения спектров флуоресценции донора и акцептора посредством аналитических выражений успешно применено имитационное моделирование.
3. Исследование зависимости переноса энергии от расстояния между молекулами показало согласование моделей с теорией.
4. Предполагается, что разработанные алгоритмы могут быть использованы при расчете параметров сложных молекулярных систем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рубин А. Б. Биофизика: В 2-х кн.: Учеб. для биол. спец. вузов. Кн. 1. Теоретическая биофизика.—М.: Высш. шк., 1987.—319 с.
2. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. — М.: Мир, 1986. — 496 с.
3. Апанасович В. В., Тихоненко О. М. Цифровое моделирование стохастических систем: Учеб. пособие для ун-тов по спец. «Радиофизика и электроника».— Мн.: изд-во «Университетское», 1986.—127 с.: ил.
4. Resonance Energy Transfer. Edited by David L. Andrews and Andrey A. Demidov. John Wiley & Sons Ltd, 1999, 435– 465.
5. Principles of Monte Carlo simulations in physical chemistry: luminescence of organized dye molecules /M. M. Yatscou, A. Kavalenka, V. V. Apanasovich, G. Calzaferri //Modelling and Simulation: Proceedings of International Conference, - Minsk, 2004, 368–372.
6. Физический энциклопедический словарь/Гл. ред. А. М. Прохоров, Ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов и др.— М.: Сов. энциклопедия, 1983–928 с.
7. Химия: Энциклопедия/Под ред. И. Л. Кнунянц.—М.: Большая Российская энциклопедия, 2003.—972 с.
8. K. P. Chigginio, T. R. Smith, Prog. Reaction Kinetics, 18 (1993) 375-436.
9. Electronic coupling responsible for energy transfer in columnar liquid crystals / D. Markovitsi, S. Marguet, L. K. Gallos, H. Sigal, P. Millie, P. Argyrakis, H. Ringsdorf, S. Kumar // Ch. Ph. Letters 306 (1999) 163-167.
10. В. М. Агранович, М. Д. Галанин Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 384 с.
11. Максимей И. В. Имитационное моделирование на ЭВМ.—М.: Радио и связь, 1988. — 232 с.

12. Д. Кнут. Искусство программирования для ЭВМ. – М.: Мир, 1977 – Т.2.

13. Матвеев Н. М. Сборник задач и упражнений по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Изд. 5-е, испр. и доп. Минск, «Вышэйш. школа», 1977. – 416 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ.

Уравнение (15) является обыкновенным дифференциальным уравнением первого порядка, разрешенным относительно производной. Вместе с начальными условиями представляет собой задачу Коши, которая по теореме Пикара имеет единственное решение. Решается методом разделения переменных с последующим интегрированием. [13]

$$\int \frac{dN_d(t)}{N_d(t)} = -\int (\Gamma_d + k_{et} + k_{te}) dt, \quad (\text{A. 1})$$

$$\ln N_d(t) = C_1 - (\Gamma_d + k) t, \quad (\text{A. 2})$$

$$N_d(t) = C e^{-(\Gamma_d + k)t}, \quad (\text{A. 3})$$

Коэффициент C находим из начальных условий. Учитывая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна числу возбужденных молекул и соотношение (2), окончательно получаем

$$I_d(t) = \frac{N_0}{\tau_d} e^{-(1/\tau_d + k_{et} + k_{te})t}, \quad (\text{A. 4})$$

Подставляя полученный результат в (16) получаем линейное неоднородное уравнение вида $y' + ay = f(x)$

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = -\Gamma_a N_a(t) + (k_{et} + k_{te}) N_0 e^{-(\Gamma_d + k_{et} + k_{te})t}, \quad (\text{A. 5})$$

Метод Лагранжа дает решение вида $y = C e^{-ax} + \left(\int e^{ax} f(x) dx \right) e^{-ax}$

$$N_a(t) = c e^{-\Gamma_a t} + \frac{(k_{et} + k_{te}) N_0}{\Gamma_a - \Gamma_d - k_{et} - k_{te}} e^{-(\Gamma_d + k_{et} + k_{te})t}, \quad (\text{A. 6})$$

Коэффициент C опять же находим из начальных условий, с учетом формулы (2) проводим небольшие преобразования, и в итоге получаем

$$N_a(t) = \frac{(k_{et} + k_{te}) N_0 \tau_a \tau_d}{\tau_d - \tau_a - (k_{et} + k_{te}) \tau_a \tau_d} \left(e^{-(1/\tau_d + k_{et} + k_{te})t} - e^{-t/\tau_a} \right), \quad (\text{A. 7})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ЛИСТИНГ ПРОГРАММ ПАКЕТА MATLAB, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

Б 1. Программа моделирования переноса энергии в системе донор-акцептор.

```

R0=30; % Фёрстеровский радиус в ангстремах
L=1.5; % Средний эффективный борковский радиус в ангстремах
r=20; % Расстояние между молекулами в ангстремах
Td=11.5e-9; % Время жизни донора в секундах
Ta=17.9e-9; % Время жизни акцептора в секундах
h=1.05e-34; % Постоянная Планка ħ
integral=8.5e-15; % Интеграл перекрытия спектров
Ket_F=1/Td*((R0/r)^6); % Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму
Ket_D=2*pi*integral*exp(-2*r/L)/h; % Константа скорости переноса энергии по обменно-резонансному механизму
N=10000; % Количество фотонов
r1=rand(1,N); r2=rand(1,N); r3=rand(1,N); j=0; k=0;
for i=1:N,
    dTd=-Td*log(r1(i));
    dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
    dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
    min1=min(dTd,dTet_F);
    min2=min(dTd,dTet_D);
    minD=min(min1,min2);
    if minD==dTd j=j+1; tD(j)=dTd;
    else dTa=-Ta*log(rand); k=k+1; tA(k)=minD+dTa;
    end;
end;

naD=min(tD);
nlD=max(tD);
binsD=500;
stepD=(nlD-naD)/binsD;
z=naD+stepD/2:stepD:nlD-stepD/2;
ID=hist(tD,z);
%Критерий хи-квадрат для донора
KD=0; binsNe0D=0;
for i=1:binsD,
    if ID(i)~=0
        PD(i)=exp(-Id0*i*stepD)*(exp(Id0*stepD)-1);
        KD=KD+(ID(i)-j*PD(i))^2/ID(i);
        binsNe0D=binsNe0D+1;
    end;
end
hiD=KD/(binsNe0D-1)

naA=min(tA);
nlA=max(tA);
binsA=500;
stepA=(nlA-naA)/binsA;
y=naA+stepA/2:stepA:nlA-stepA/2;
IA=hist(tA,y);
%Критерий хи-квадрат для акцептора
KA=0; binsNe0A=0;
for i=1:binsA,
    if IA(i)~=0
        PA(i)=Ia0*(Ta*(exp(-i*stepA/Ta)-exp(-(i-1)*stepA/Ta))-(exp(-Id0*i*stepA)-exp(-Id0*(i-1)*stepA))/Id0);
        KA=KA+(IA(i)-k*PA(i))^2/IA(i);
    end;
end

```

```

binsNe0A=binsNe0A+1;
end;
end
hiA=KA/(binsNe0A-1)

```

Б 2. Программа моделирования переноса энергии в системе донор-акцептор с ненулевой вероятностью обратного переноса энергии.

```

R0=52; % Фёрстеровский радиус в ангстремах
r=40; % Расстояние между молекулами в ангстремах
Td=2e-9; % Время жизни донора в секундах
Ta=10e-9; % Время жизни акцептора в секундах
L=1.5; % Средний эффективный Боровский радиус в ангстремах
h=1.05e-34; % Постоянная Планка ħ
integral=8.5e-15; % Интеграл перекрытия спектров
KetF=1/Td*((R0/r)^6); % Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму
KetD=2*pi*integral*exp(-2*r/L)/h; % Константа скорости переноса энергии по обменно-резонансному механизму
KteF=KetF/1000; % Константа скорости обратного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму
KteD=KetD/1000; % Константа скорости обратного переноса энергии по обменно-резонансному механизму
N=10000; % Количество фотонов
r1=rand(1,N); r2=rand(1,N); r3=rand(1,N); j=1; k=1;
for i=1:N,
    dTd=-Td*log(r1(i));
    dTet_F=-(log(r2(i)))/KetF;
    dTet_D=-(log(r3(i)))/KetD;
    min1=min(dTd,dTet_F);
    min2=min(dTd,dTet_D);
    minD=min(min1,min2);
    if minD==dTd
        tD(j)=dTd; j=j+1;
    elseif minD==dTet_F
        dTa=-Ta*log(rand);
        dTte_F=-(log(rand))/KteF;
        dTte_D=-(log(rand))/KteD;
        min1F=min(dTa,dTte_F);
        min2F=min(dTa,dTte_D);
        minF=min(min1F,min2F);
        if minF==dTa
            tA(k)=dTet_F+dTa; k=k+1;
        else dTd=-Td*log(rand); tD(j)=dTet_F+minF+dTd; j=j+1;
        end;
    else
        dTa=-Ta*log(rand);
        dTte_F=-(log(rand))/KteF;
        dTte_D=-(log(rand))/KteD;
        min1D=min(dTa,dTte_F);
        min2D=min(dTa,dTte_D);
        minDD=min(min1D,min2D);
        if minDD==dTa
            tA(k)=dTetD+dTa; k=k+1;
        else dTd=-Td*log(rand); tD(j)=dTet_D+minDD+dTd; j=j+1;
        end;
    end;
end;
j=j-1;
k=k-1;

```

Б 3. Программа моделирования переноса энергии в системе, представляющей собой цепочку однотипных молекул.

```

R0=30; % Фёрстеровский радиус в ангстремах
L=1.5; % Средний эффективный Боровский радиус в ангстремах
r=40; % Расстояние между молекулами в ангстремах
Td=11.5e-9; % Время жизни донора в секундах
Ta=17.9e-9; % Время жизни акцептора в секундах
h=1.05e-34; % Постоянная Планка ħ
integral=8.5e-15; % Интеграл перекрытия спектров
Ket_F=1/Td*((R0/r)^6); % Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму
Ket_D=2*pi*integral*exp(-2*r/L)/h; % Константа скорости переноса энергии по обменно-резонансному меха
N=10000; % Количество фотонов
r1=rand(1,N); r2=rand(1,N); r3=rand(1,N);
for i=1:N,
    dTd=-Td*log(r1(i));
    dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
    dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
    dT_1=min(dTet_F,dTet_D);
    if dTd<dT_1 k=0; tD(i)=dTd;
    else
        k=1;
        dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
        dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
        dT_2=dT_1+min(dTet_F,dTet_D);
        delta_1=abs(dTd-dT_1); % Разница на предыдущем шаге
        delta_2=abs(dTd-dT_2); % Разница на следующем шаге
        while delta_2<delta_1,
            k=k+1;
            delta_1=delta_2;
            dT_1=dT_2;
            dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
            dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
            dT_2=dT_1+min(dTet_F,dTet_D);
            delta_2=abs(dTd-dT_2);
        end;
        tD(i)=dT_1;
    end;
end;

naD=min(tD);
nlD=max(tD);
binsD=500;
stepD=(nlD-naD)/binsD;
z=naD+stepD/2:stepD:nlD-stepD/2;
ID=hist(tD,z);
%Критерий хи-квадрат
KD=0;
binsNe0D=0;
for i=1:binsD,
    if ID(i)~=0
        PD(i)=exp(-i*stepD/Td)*(exp(stepD/Td)-1);
        KD=KD+(ID(i)-N*PD(i))^2/ID(i);
        binsNe0D=binsNe0D+1;
    end;
end
hiD=KD/(binsNe0D-1)

```

Б 4. Программа моделирования переноса энергии в системе однотипных молекул с ловушкой энергии.

```

R0=30; % Фёрстеровский радиус в ангстремах
L=1.5; % Средний эффективный Борковский радиус в ангстремах
r=30; % Расстояние между молекулами в ангстремах
Td=11.5e-9; % Время жизни донора в секундах
Ta=17.9e-9; % Время жизни акцептора в секундах
h=1.05e-34; % Постоянная Планка ħ
integral=8.5e-15; % Интеграл перекрытия спектров
Ket_F=1/Td*((R0/r)^6); % Константа скорости переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму
Ket_D=2*pi*integral*exp(-2*r/L)/h; % Константа скорости переноса энергии по обменно-резонансному меха
N=10000; % Количество фотонов
r1=rand(1,N);
r2=rand(1,N);
r3=rand(1,N);
sA=0;
sD=0;
flag=0;
for i=1:N,
    dTd=-Td*log(r1(i));
    dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
    dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
    dT_1=min(dTet_F,dTet_D);
    if dTd<dT_1 k=0; sD=sD+1; tD(sD)=dTd;
    else
        k=1;
        dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
        dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
        dT_2=dT_1+min(dTet_F,dTet_D);
        dTa=-Ta*log(rand);
        delta_1=abs(dTd-dT_1); % Разница на предыдущем шаге
        delta_2=abs(dTd-dT_2); % Разница на следующем шаге
        if dTa<dT_2 sA=sA+1; tA(sA)=dTa+dT_1;
        else
            while delta_2<delta_1,
                k=k+1;
                delta_1=delta_2;
                dT_1=dT_2;
                dTet_F=-(log(r2(i)))/Ket_F;
                dTet_D=-(log(r3(i)))/Ket_D;
                dT_2=dT_1+min(dTet_F,dTet_D);
                dTa=-Ta*log(rand);
                delta_2=abs(dTd-dT_2);
                if dTa<dT_2 sA=sA+1; tA(sA)=dTa+dT_1; flag=1; break; end;
            end;
            if flag==1 flag=0; else sD=sD+1; tD(sD)=dT_1; end;
        end;
    end;
end;
end;

```

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

-
1. Рубин А. Б. Биофизика: В 2-х кн.: Учеб. для биол. спец. вузов. Кн. 1. Теоретическая биофизика.—М.: Высш. шк., 1987.—319 с.
 2. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. — М.: Мир, 1986. — 496 с.
 3. Апанасович В. В., Тихоненко О. М. Цифровое моделирование стохастических систем: Учеб. пособие для ун-тов по спец. «Радиофизика и электроника».— Мн.: изд-во «Университетское», 1986.—127 с.: ил.
 4. Resonance Energy Transfer. Edited by David L. Andrews and Andrey A. Demidov. John Wiley & Sons Ltd, 1999, 435– 465.
 5. Principles of Monte Carlo simulations in physical chemistry: luminescence of organized dye molecules /M. M. Yatscou, A. Kavalenka, V. V. Apanasovich, G. Calzaferri //Modelling and Simulation: Proceedings of International Conference, - Minsk, 2004, 368–372.
 6. Физический энциклопедический словарь/Гл. ред. А. М. Прохоров, Ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов и др.— М.: Сов. энциклопедия, 1983–928 с.
 7. Химия: Энциклопедия/Под ред. И. Л. Кнунянц.—М.: Большая Российская энциклопедия, 2003.—972 с.
 8. K. P. Chiggino, T. R. Smith, Prog. Reaction Kinetics, 18 (1993) 375-436.
 9. Electronic coupling responsible for energy transfer in columnar liquid crystals / D. Markovitsi, S. Marguet, L. K. Gallos, H. Sigal, P. Millie, P. Argyrakis, H. Ringsdorf, S. Kumar // Ch. Ph. Letters 306 (1999) 163-167.
 10. В. М. Агранович, М. Д. Галанин Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 384 с.
 11. Максимей И. В. Имитационное моделирование на ЭВМ.—М.: Радио и связь, 1988. — 232 с.

12. Д. Кнут. Искусство программирования для ЭВМ. – М.: Мир, 1977 – Т.2.

13. Матвеев Н. М. Сборник задач и упражнений по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Изд. 5-е, испр. и доп. Минск, «Вышэйш. школа», 1977. – 416 с.