

Плазмонное управление люминесценцией молекул в структуре адсорбированной полимерной цепи на поверхности заряженной сферической наночастицы

© М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Н.Ю. Кручинин

Оренбургский государственный университет,
Оренбург, Россия

e-mail: sano232@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

В окончательной редакции 28.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Рассмотрено образование стабильной конформационной структуры полиамфолитной макромолекулы при ее адсорбции на поверхности плазмонной наночастицы. Показано, что размещение на наночастице дополнительного электрического заряда изменяет архитектуру полимерной надстройки, степень ее рыхлости и вследствие этого порядок дистанцирования (локализацию) связанных с макроцепью молекул люминофора. Это приводит к изменению излучательной способности системы из-за смены режима плазмонного ассистирования радиационных переходов. Такой эффект позволяет рассматривать передачу заряда наночастице как фактор надмолекулярного структурного управления излучательными свойствами гибридных металл-полимерных композитов в функциональных наноустройствах различного предназначения. Проведенное молекулярно-динамическое моделирование некоторых полиамфолитных полипептидов на заряженной металлической наночастице демонстрирует набухание полимерной оболочки, которая структурируется по слоям в зависимости от знака заряда аминокислотного остатка, а ее толщина зависит от расстояния между заряженными звеньями в макромолекуле.

Ключевые слова: люминесценция молекул, полипептид, адсорбция, металлическая наночастица, плазмонный резонанс, полиамфолит.

DOI: 10.61011/OS.2024.05.58465.6310-24

Введение

Плазмонные наночастицы (НЧ) с адсорбированными на их поверхности полимерными цепями биологического происхождения широко используются в качестве нанозондов в биомедицине, а также в различных химических сенсорах и чувствительных элементах устройств наноэлектроники [1–8]. При этом особый интерес вызывает контролируемое изменение характеристик таких наносистем для создания люминесцентных сенсоров с регулируемыми параметрами. В качестве одного из механизмов надмолекулярного структурного управления свойствами наноустройств различного предназначения может рассматриваться воздействие электрических зарядов, распределенных по поверхности НЧ, на электрические диполи звеньев полиамфолитов.

Так, при помещении дополнительного электрического заряда на НЧ или при ее поляризации во внешнем статическом или переменном электрическом поле на поверхности частицы формируются области с зарядами одного или разных знаков. Электрическое взаимодействие данных областей поверхностного заряда с полиамфолитными или полиэлектролитными макроцепями будут существенно изменять форму и плотность обволакивающей НЧ полимерной опухи (короны) [9–

14]. Для металлических НЧ с различным электрическим зарядом как по величине, так и по знаку будут формироваться различные конформационные структуры адсорбированных полиамфолитных макроцепей, в которые легко внедряются малые функциональные молекулы и атомные группы с нужными электронными и оптоэлектронными характеристиками [15,16]. Если в качестве таких включений выбрать молекулы органических красителей, то структурные вариации макромолекулярной опухи будут изменять как расстояние между самими молекулами, так и дистанцию между молекулами и плазмонной НЧ. Так как различные каналы дезактивации электронного возбуждения фотоактивных молекул существенно зависят от пространственного расположения молекул относительно НЧ [17,18], следовательно, вызывающее перестройку структуры цепи формирование заряда на поверхности НЧ можно рассматривать как способ управления эффективностью люминесцентного сигнала данной гибридной наносистемы.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование изменений спектрально-люминесцентных характеристик двухчастичной системы „молекула–НЧ“ в зависимости от электрического заряда плазмонной НЧ, на которой адсорбирована полиамфолитная макроцепь, содержащая в своей структуре фотоактивные молекулы.

Адсорбция полиамфолита на заряженной сферической НЧ

Притяжение полимерной цепи к поверхности электронейтральной НЧ осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил. Потенциальная энергия взаимодействия звена цепи с незаряженной сферической НЧ радиуса R (в случае исходного парного потенциала 6–12 Леннарда-Джонса для межмолекулярного взаимодействия между атомами звена и НЧ) записывается в виде ($r > R$) [1]

$$V_{9-3}(r) = \frac{\pi D n_0 r_m^6}{6r} \left(\frac{r_m^6}{60} \left[\frac{9R+r}{(R+r)^9} - \frac{9R-r}{(R-r)^9} \right] - \left[\frac{3R+r}{(R+r)^3} - \frac{3R-r}{(R-r)^3} \right] \right). \quad (1)$$

Здесь D и r_m — параметры потенциала 6–12 Леннарда-Джонса, n_0 — концентрация атомов металла НЧ.

В случае заряженной НЧ со сферически-симметрично распределенным зарядом Q и полиамфолитной цепи с дипольным моментом \mathbf{p} ее звена к адсорбционному потенциалу (1) добавляется потенциал взаимодействия мономера макроцепи

$$V_{pQ}(r) = -(\mathbf{pr})Q/r^3$$

с кулоновским полем заряженной НЧ:

$$V_{9-3}^{pQ}(r) = V_{9-3}(r) + V_{pQ}(r) = V_{9-3}(r) - Q \frac{(\mathbf{pr})}{r^3}. \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что с увеличением заряда НЧ от 0 до $9e$ минимум потенциала V_{\min} незначительно сдвигается к поверхности НЧ, при этом глубина потенциальной ямы увеличивается. Это приводит к увеличению амплитуды радиального распределения звеньев цепи вблизи поверхности НЧ. Расчет плотности звеньев в этом случае наиболее просто может быть выполнен в больцмановском приближении,

$$n(r) \sim \exp[-V_{9-3}^{pQ}(r)/kT].$$

на основе потенциала $V_{9-3}^{pQ}(r)$, определенного выражением (2). Однако такой подход не учитывает многие важные свойства полимера, например размеры звена цепи, связанность звеньев первичной структуры и прочие, определяющие энтропийные эффекты в формировании конформаций.

В работах [19,20] предложен подход для описания равновесной структуры адсорбированной макроцепи со звеньями длиной a при абсолютной температуре T на основе конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$, удовлетворяющей уравнению, изоморфному нелинейному уравнению Шредингера,

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

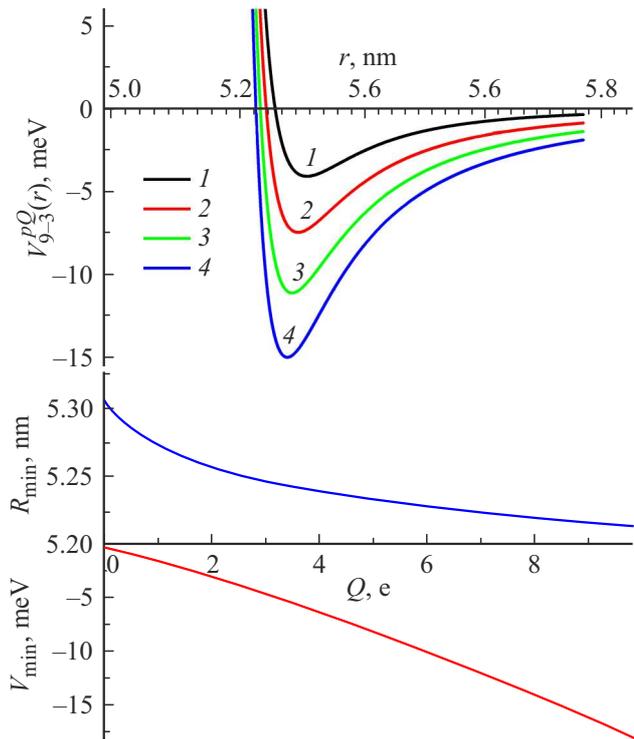


Рис. 1. Радиальное распределение потенциала нейтральной (1) и заряженной (2–4) НЧ при различных величинах модуля ее заряда Q : 2 — $3e$, 3 — $6e$, 4 — $9e$ и зависимость положения минимума R_{\min} и глубины V_{\min} потенциальной ямы при увеличении заряда НЧ. $R_{NP} = 5$ nm, $D = 0.2kT$, $r_m = 0.4$ nm.

Пространственное распределение локальной плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев цепи в подходе [19] определяется квадратом конформационной функции $\psi_0(\mathbf{r})$, отвечающей минимальному собственному значению ε_0 дискретного спектра $\{\varepsilon_n\}$: $n(\mathbf{r}) = \psi_0^2(\mathbf{r})$.

Как и в работах [21,22], в случае незаряженной сферической НЧ потенциал $V_{9-3}(r)$ (1) заменим простым модельным потенциалом $V_{\alpha\delta}^\infty(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ „твердая стенка–дельта-функциональная яма“ (рис. 2) [21,22], в котором точка r_0 локализации дельта-функциональной ямы совпадает с радиусом дна потенциальной ямы (1), а параметр модельного потенциала α пропорционален глубине потенциала $V_{9-3}(r_0)$ в его минимуме. В этом случае радиальные функции $\psi(\mathbf{r}) = F_0(r)$ определены внутри сферического слоя $R < r < r_0$ и в сопряженной с ним области $r > r_0$:

$$\begin{cases} F_0^I(r) = A_0 \left[\frac{I_{1/2}(q_0 r)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{1/2}(q_0 R)}{K_{1/2}(q_0 R)} \frac{K_{1/2}(q_0 r)}{\sqrt{r}} \right], & R < r < r_0, \\ F_0^{II}(r) = A_0 \left[\frac{I_{1/2}(q_0 r_0)}{K_{1/2}(q_0 r_0)} - \frac{I_{1/2}(q_0 R)}{K_{1/2}(q_0 R)} \right] \frac{K_{1/2}(q_0 r)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (4)$$

где $I_{1/2}(q_0 r)$ и $K_{1/2}(q_0 r)$ — модифицированные функции Бесселя первого и второго рода с полуцелым индексом и собственным значением $q_0^2 = -\frac{6\varepsilon_0}{a^2 kT}$.

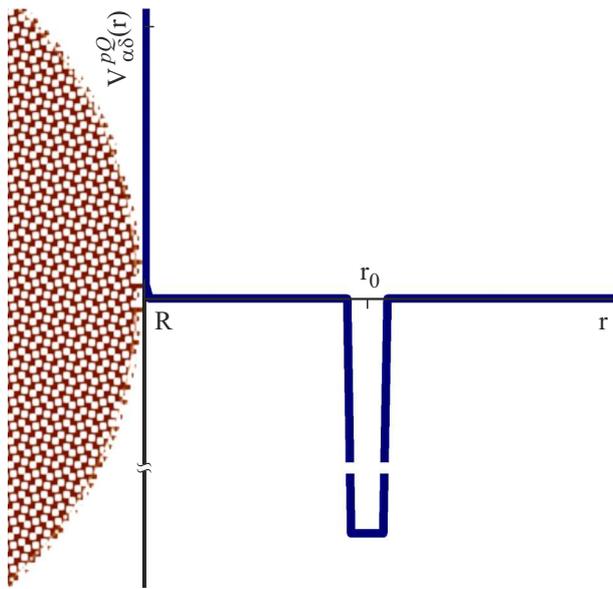


Рис. 2. Вид модельного адсорбционного потенциала поверхности НЧ, аппроксимируемого дельта-функцией Дирака.

Трансцендентное уравнение

$$\frac{a^2 k T}{6 a r_0} = I_{1/2}(q_0 r_0) K_{1/2}(q_0 r_0) - K_{1/2}^2(q_0 r_0) \frac{I_{1/2}(q_0 R)}{K_{1/2}(q_0 R)} \quad (5)$$

позволяет определить собственное значение q_0 , а вместе с ним и единственный дискретный уровень спектра ε_0 .

Добавление в композицию (2) потенциала заряженной НЧ $V_{pQ}(r) = -(\mathbf{pr})Q/r^3$ приводит к модельному потенциалу

$$V_{\alpha\delta}^{pQ}(r) = V_{\alpha\delta}^{\infty}(R) - \alpha\delta(r - r_m) - pQ/r^2,$$

для которого можно получить аналитическое решение уравнения Гроссберга-Хохлова, записанное для конфигурационной функции $F_0(r) \sim \psi_0(r)$ как, например, в [12].

В сферически симметричном случае, когда дипольные моменты звеньев цепи в равновесии выстраиваются вдоль вектора напряженности $\mathbf{E} = \mathbf{r}Qr^{-3}$ электрического поля, потенциал

$$V_{\alpha\delta}^{pQ}(r) = V_{\alpha\delta}^{\infty}(r) - pQ/r^2$$

утрачивает зависимость от угла ориентации диполя. Вводя новую радиальную функцию $\chi(r)$ подстановкой $F_0(r) = \chi(r)/\sqrt{r}$, получаем для нее уравнение

$$\chi'' + \frac{1}{r} \chi' - \left(q_0^2 + \frac{(1/4 - \gamma)}{r^2} \right) \chi(r) = 0, \quad (6)$$

где

$$q_0^2 = -\frac{6|\varepsilon_0|}{a^2 k T}, \quad \gamma = -\frac{6p(|Q|)}{a^2 k T}.$$

Замечаем, что уравнение (6) представляет собой уравнение Бесселя, и тогда его решение

$$\chi(r) = AI_{\nu}(q_0 r) + BK_{\nu}(q_0 r)$$

может быть представлено набором модифицированных функций Бесселя первого $I_{\nu}(q_0 r)$ и второго $K_{\nu}(q_0 r)$ рода с индексом $\nu = \sqrt{1/4 - \gamma}$. Радиальные функции $F_0^I(r)$, $F_0^{II}(r)$ для двух областей (приповерхностной $R < r < r_0$ и периферийной $r > r_0$) будут определены выражениями, аналогичными формулам (4) для незаряженной сферической НЧ, но с индексом бесселевых функций $\nu = \sqrt{1/4 - \gamma}$ — величины, отражающей степень взаимодействия заряда НЧ с диполем звена полиамфолита:

$$\begin{cases} F_0^I(r) = A \left[\frac{I_{\nu}(q_0 r)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{\nu}(q_0 R)}{K_{\nu}(q_0 R)} \frac{K_{\nu}(q_0 r)}{\sqrt{r}} \right], & R < r < r_0, \\ F_0^{II}(r) = A \left[\frac{I_{\nu}(q_0 r_0)}{K_{\nu}(q_0 r_0)} - \frac{I_{\nu}(q_0 R)}{K_{\nu}(q_0 R)} \right] \frac{K_{\nu}(q_0 r)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (7)$$

Нетрудно заметить, что при $\gamma \rightarrow 0$, $\nu = 1/2$ формулы (7) переходят в найденные нами ранее выражения (4) для незаряженной сферической НЧ.

Общее трансцендентное уравнение для собственных значений q_l

$$\frac{a^2 k T}{6 a r_0} = I_{l+1/2}(q_l r_0) K_{l+1/2}(q_l r_0) - K_{l+1/2}^2(q_l r_0) \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)}, \quad (8)$$

позволяет определить q_l для каждого целого индекса l , а вместе с ним и единственный дискретный уровень спектра ε_l в дельта-функциональной яме.

Квадрат радиальной функции $F_0(r)$ определяет плотность звеньев $n(r) = F_0^2(r)$. Сравнение распределений (рис. 3, a–c), рассчитанных по разным моделям, показывает их хорошее согласие во внешней части потенциальной ямы (при $r > r_0$) и ожидаемые отличия во внутренней ее части ($r \leq r_0$) из-за различного вида используемого в этих моделях потенциала. Из расчетов по обеим моделям видно, что с увеличением заряда на НЧ распределение звеньев полиамфолитной цепи становится более компактным и локализуется в минимуме потенциальной ямы. При этом в больцмановском приближении свободных точечных звеньев наблюдается смещение максимума распределения звеньев ближе к поверхности НЧ, связанное со сдвигом минимума потенциала $V_{9-3}^{pQ}(r)$ (рис. 1, 2), а аналитическая модель полимерной цепи, приводящая к выражениям (6)–(8), данный эффект практически не учитывает.

Для учета сдвига распределения плотности в аналитической модели предложен формальный подход, в котором для случая заряженной НЧ производится расчет точки минимума r_0 потенциала

$$V_{9-3}^{pQ}(r) = V_{9-3}(r) + V_{pQ}(r),$$

а уже затем в эту точку помещается дельта-функция из комбинации потенциалов

$$V_{\alpha\delta}^{\infty}(r) = V_{\alpha\delta}^{\infty}(R) - \alpha\delta(r - r_0)$$

„твердая стенка–дельта-функциональная яма“. Изменение величины заряда Q НЧ приводит к смещению точки

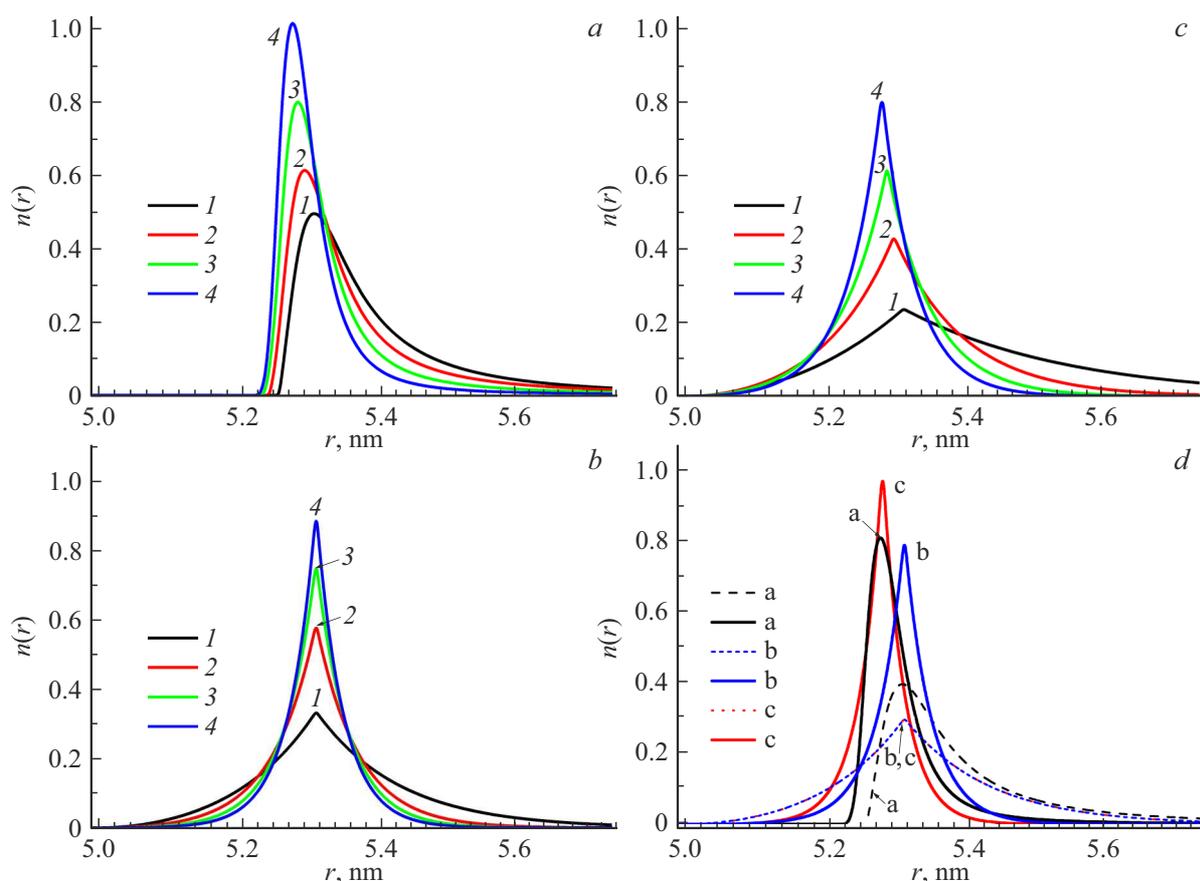


Рис. 3. Радиальное распределение звеньев полиамфолитной цепи на поверхности нейтральной (1) и заряженных НЧ при различных величинах модуля ее заряда Q : 2 — $3e$, 3 — $6e$, 4 — $9e$. (a) Больцмановское приближение, (b) модель по формулам (7), (c) формальная модель по формулам (4), (d) сравнение моделей для заряда НЧ: $9e$ (сплошные кривые) и нулевого заряда (штриховые кривые). $R_{\text{NP}} = 5 \text{ nm}$, $D = 0.2kT$, $r_m = 0.4 \text{ nm}$.

минимума потенциала и увеличению его глубины, эта информация включается в параметры r_0 и α модельного потенциала. При этом радиальные конформационные функции $F_0^I(r)$, $F_0^{II}(r)$ используются в виде (4), а не (7). На рис. 3, d показано хорошее соответствие расчетов, сделанных в больцмановском приближении и по формальной аналитической модели.

Молекулярно-динамическое моделирование конформационных изменений полиамфолитов на поверхности заряженной металлической НЧ

Было произведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности заряженной золотой НЧ радиусом 1.5 nm с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [23]. Атомы НЧ в процессе моделирования оставались зафиксированными. Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [24], а взаимодействие с

золотой НЧ описывалось потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [25]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 nm с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 nm . Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 nm , для больших дистанций использовался метод „частица–сетка“ Эвальда (PME) [26] с шагом сетки 0.11 nm . Вся молекулярная система была помещена в куб с ребрами 20 nm , заполненный молекулами воды TIP3P [27].

Были рассмотрены следующие полиамфолитные полипептиды:

- 1) полипептид P1 — $(\text{ADA}_2\text{RA})_{50}$, состоящий из 300 аминокислотных остатков с 200 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 50 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 50 звеньями Arg (R, заряд $+1e$);
- 2) полипептид P2 — $(\text{A}_2\text{DA}_4\text{RA}_2)_{30}$, состоящий из 240 звеньев Ala, 30 звеньев Asp и 30 звеньев Arg;
- 3) полипептид P3 — $(\text{A}_4\text{R}_2\text{A}_8\text{D}_2\text{A}_4)_{20}$, состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 парами звеньев Asp и 20 парами звеньев Arg;

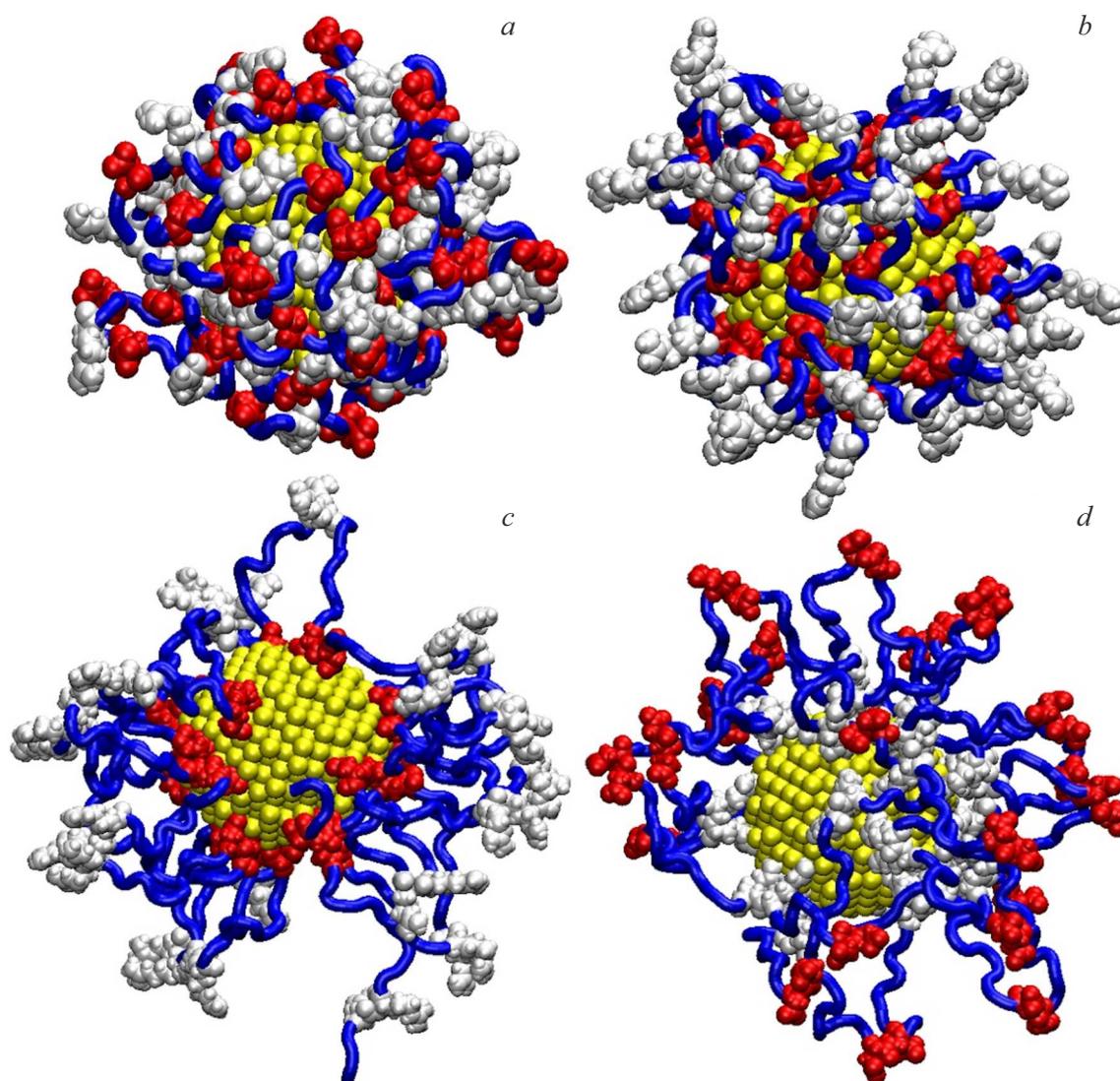


Рис. 4. Полипептиды P1 (*a, b*) и P3 (*c, d*) после МД-моделирования на нейтральной (*a*), а также заряженной золотой НЧ с поверхностной плотностью заряда $\sigma_{+0.2}$ (*b, c*) и $\sigma_{-0.2}$ (*d*) соответственно (синяя трубка — звенья Ala, белым цветом изображены звенья Arg, красным — Asp, а желтым — НЧ).

4) полипептид P4 — $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_8A_8$, состоящий из 304 аминокислотных остатков с 272 звеньями Ala с равномерно распределенными 8 парами звеньев Asp и 8 парами звеньев Arg.

МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена) в течение нескольких наносекунд: сначала температура устанавливалась равной 900 К, а на конечном участке траектории — 300 К. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

На первом этапе были получены по три равновесные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида на поверхности незаряженной НЧ, которые в дальнейшем были использованы в качестве

стартовых при МД-моделировании на поверхности заряженной золотой НЧ. Поверхность НЧ заряжалась путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда сферической НЧ: $\sigma_{\pm 0.05} \approx \pm 1e/nm^2$, $\sigma_{\pm 0.1} \approx \pm 2e/nm^2$, $\sigma_{\pm 0.15} \approx \pm 3e/nm^2$, $\sigma_{\pm 0.2} \approx \pm 4e/nm^2$. При этих значениях поверхностной плотности заряда атомы на поверхности НЧ имели парциальные заряды $\pm 0.05e$, $\pm 0.1e$, $\pm 0.15e$ и $\pm 0.2e$ соответственно. По результатам МД-моделирования на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептида с дифференциацией по типам звеньев.

На рис. 4, *a* изображена конформационная структура полипептида P1 на поверхности сферической нейтральной

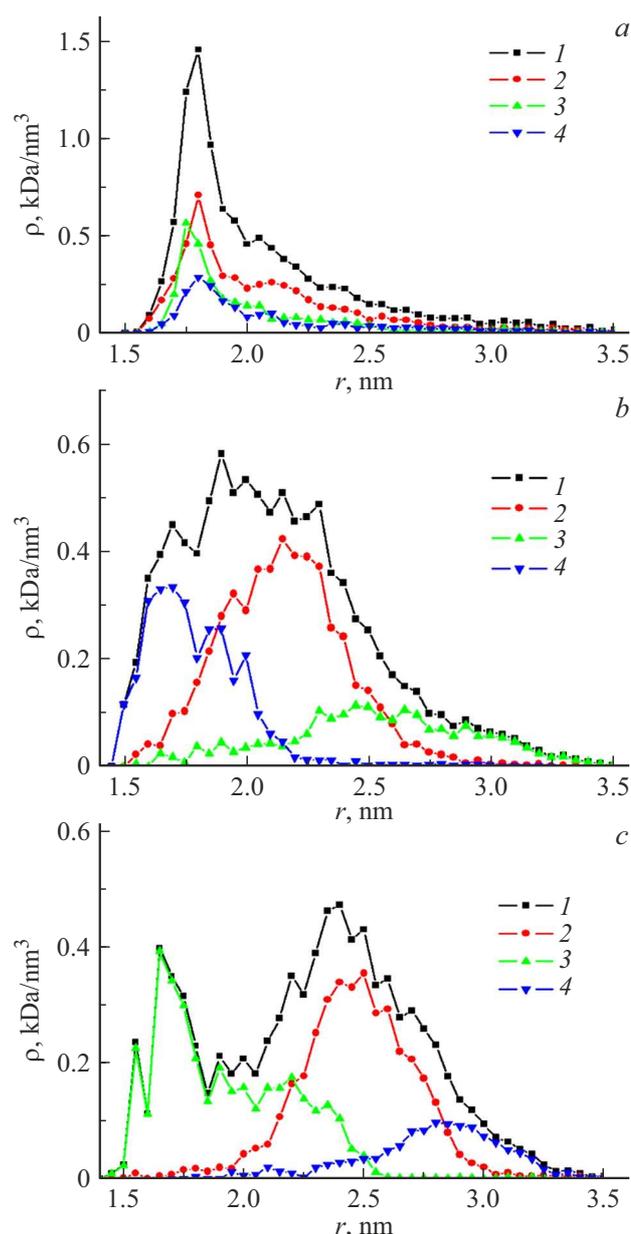


Рис. 5. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида P1 на нейтральной (a), положительно и отрицательно заряженной сферической золотой НЧ с поверхностной плотностью заряда $\sigma_{+0.2}$ (b) и $\sigma_{-0.2}$ (c). 1 — зависимость средней плотности по всем атомам полипептида; 2, 3 и 4 — усредненные плотности по типам аминокислотных остатков Ala, Arg и Asp.

ной золотой НЧ. Видно, что на поверхности НЧ образуется плотная обволакивающая всю НЧ полиамфолитная опушка с адсорбцией на поверхности аминокислотных остатков полипептида вне зависимости от их типа. Схожая картина наблюдалась и для других рассмотренных полипептидов. На рис. 5, a изображены радиальные распределения средней плотности атомов полипептида P1 на поверхности нейтральной НЧ с дифференциацией по типам звеньев. Сформировались характерные ради-

альные распределения средней плотности атомов полипептида с пиком радиальной плотности у поверхности НЧ для всех аминокислотных остатков.

На рис. 4, b–d изображены конформационные структуры полиамфолитных полипептидов P1 и P3, полученные по результатам МД-моделирования на поверхности заряженной сферической золотой НЧ. При увеличении абсолютной величины поверхностной плотности электрического заряда на поверхности НЧ структура полиамфолитной опушки, обволакивающей сферическую НЧ, значительно изменялась. Звенья полиамфолита с противоположным знаком заряда по отношению к заряду НЧ располагались на поверхности, а звенья с одинаковым знаком с поверхностью по мере увеличения поверхностной плотности заряда все сильнее отдавались на периферию. Начиная со значений поверхностной плотности заряда $\sigma_{\pm 0.15}$ и $\sigma_{\pm 0.2}$ все одноименно заряженные по отношению к поверхности НЧ аминокислотные остатки были максимально смещены от НЧ на расстояние, которое определялось числом нейтральных звеньев между разноименно заряженными звеньями в макроцепи. Происходило существенное увеличение объема, занимаемого полиамфолитной опушкой.

При максимальных рассмотренных значениях поверхностной плотности заряда на поверхности заряженной металлической НЧ формировалась упорядоченная конформационная структура адсорбированного полиамфолита, состоящая из трех слоев: двух разноименно заряженных и нейтрального, который располагался между ними. Это видно на радиальных зависимостях средней плотности атомов полипептида P1 при поверхностных плотностях заряда $\sigma_{+0.2}$ (рис. 5, b) и $\sigma_{-0.2}$ (рис. 5, c) НЧ. Видно, что профили радиальных распределений средней плотности атомов различных аминокислотных остатков смещены относительно друг друга, а сами радиальные распределения средней плотности значительно отличаются от случая нейтральной поверхности (рис. 5, a). У положительно заряженной поверхности НЧ (рис. 4, b и c) располагается слой из отрицательно заряженных аминокислотных остатков Asp, посередине — из нейтральных звеньев Ala, а на периферии расположены положительно заряженные аминокислотные остатки Arg (рис. 5, b). Для отрицательно заряженной поверхности НЧ (рис. 1, d) наблюдается зеркальное расположение слоев аминокислотных остатков (рис. 5, c). На рис. 5, b и c видно, что произошло набухание обволакивающей опушки по всей поверхности сферической НЧ. Толщина полиамфолитной опушки на максимально заряженной поверхности сферической металлической НЧ была тем больше, чем больше было число нейтральных звеньев между разноименно заряженными остатками в макроцепи, и для полипептида P1 составила около 2 nm, для полипептида P2 — около 2.5 nm, для полипептида P3 — около 4 nm, а для полипептида P4 — около 5 nm.

Люминесценция двухчастичной системы „молекула–НЧ“

Электронно-возбужденная молекула с дипольным моментом перехода $\mathbf{p}_0 = \langle i | e \delta \mathbf{r} | f \rangle$, закрепленная на микроцепи и отстоящая от центра сферической НЧ радиуса R на расстоянии $r > R$, создает в точке со сферическими координатами внутри НЧ неоднородное поле с потенциалом

$$\delta\varphi(r'; r, \vartheta) = -p_0 \cos \vartheta \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)(l+1)}{l\varepsilon(\omega) + (l+1)\varepsilon_2} \frac{(r')^l}{r^{l+2}} P_l(\cos \theta), \quad r' < R. \quad (9)$$

В формуле (9) $P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра порядка l ; ϑ — угол между векторами \mathbf{p}_0 и \mathbf{r} ; $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость металла НЧ на частоте ω ; ε_2 — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Неоднородное поле диполя \mathbf{p}_0 наводит в НЧ дипольный момент

$$\mathcal{P}(\omega | r, \vartheta) = -\frac{1}{2\varepsilon_2} \int_0^R \int_0^\pi [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_2] \times \nabla \delta\varphi(r', \theta; r, \vartheta) r'^2 dr' \sin \theta d\theta, \quad (10)$$

величина которого зависит от ориентации вектора \mathbf{p}_0 и расстояния r между центром НЧ и молекулой.

Благодаря плазмонному ассистированию спонтанные переходы с излучением фотонов будут происходить в ускоренном режиме из-за наличия вблизи возбужденной молекулы частицы-наноантенны [28]. Скорость $w_{sp}(\omega | r, \vartheta)$ спонтанного перехода на частоте ω имеет вид

$$w_{sp}(\omega | r, \vartheta) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{p}_0 + \mathcal{P}(\omega | r, \vartheta)|^2. \quad (11)$$

Часть энергии электромагнитного поля диссипирует в НЧ вследствие наличия мнимой части $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ диэлектрической проницаемости металла, и тогда скорость безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к металлической глобуле может быть записана в виде

$$U(\omega | r, \vartheta) = \frac{1}{2\hbar} \int_0^R \int_0^\pi \text{Im}\varepsilon(\omega) \times |\nabla \delta\varphi(r', \theta; r, \vartheta)|^2 r'^2 dr' \sin \theta d\theta. \quad (12)$$

Тогда интенсивность локальной люминесценции одиночной молекулы на цепи, удаленной от центра НЧ на расстоянии r , будет определяться выражением [29]

$$I_1(\omega | r, \vartheta) = \frac{1}{2\pi} \frac{w_{sp}^2(\omega | r, \vartheta) \Gamma(\omega | r, \vartheta)}{(\omega - \omega_{if})^2 + \Gamma^2(\omega | r, \vartheta)},$$

$$\Gamma(\omega | r, \vartheta) = w_{sp}(\omega | r, \vartheta) + U(\omega | r, \vartheta) + K, \quad K = \text{const}. \quad (13)$$

Здесь $\Gamma(\omega | r, \vartheta)$ — спектральная ширина линии излучения двухчастичной системы молекула–НЧ на частоте ω .

Частотная зависимость $w_{sp}(\omega | r, \vartheta)$ спонтанных переходов в системе „молекула–НЧ“, отнесенная к вероятности w_0 перехода в отсутствие НЧ, представлена на рис. 6, а. Функция $w_{sp}(\omega | r, \vartheta)$ ведет себя немонотонно: в диапазоне частот, меньших частоты плазмонного резонанса ($\omega < \omega_{pl}$), имеет место ускорение скорости переходов, достигающей максимума вблизи резонанса, $\omega \approx \omega_{pl}$, а на частотах $\omega > \omega_{pl}$ вероятность $w_{sp}(\omega | r, \vartheta)$ спонтанных переходов заметно падает.

Эта тенденция проявляется и в структуре поля, наведенного в НЧ: при $\omega > \omega_{pl}$ направление вектора напряженности поля изменяется от точки к точке в объеме НЧ. Это связано с тем, что колебания электронной плазмы не „успевают“ за частотой колебаний внешнего поля возбужденной молекулы, и между ними возникает фазовый сдвиг. Частотная зависимость скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к НЧ (рис. 6, б) представляет собой резонансный пик с максимумом при $\omega \approx \omega_{pl}$, амплитуда которого ожидаемо падает с ростом расстояния между молекулой и НЧ. Рис. 6, с–д показывают, что радиальная зависимость скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к НЧ уменьшается с увеличением радиуса значительно быстрее, чем зависимость вероятности спонтанных переходов в системе „молекула–НЧ“.

Квантовый выход люминесценции изолированной пары „молекула–НЧ“, определяющий локальную интенсивность свечения $I_1(r)$ в (4) и (13), может быть задан выражением

$$\eta(\omega | r, \theta) = \frac{w_{sp}(\omega | r, \vartheta)}{w_{sp}(\omega | r, \vartheta) + U(\omega | r, \vartheta) + K}.$$

В случае малой ширины спектральной линии излучения системы „молекула–НЧ“ и близости частоты ее максимума к частоте плазмонного резонанса НЧ вместо спектральной характеристики интенсивности $I(\omega | r, \vartheta)$ люминесцентного сигнала (13) можно использовать его значение в максимуме линии $I_1(\omega_{if} | r, \vartheta)$.

Результирующий люминесцентный сигнал от отдельной заряженной плазмонной НЧ с окрашенной полимерной цепью, адсорбированной на ее поверхности, будет определяться выражением

$$I \sim \int_R^\infty I_1(r) n(r) 4\pi r^2 dr \sim 4\pi \int_R^{r_0} I_1(r) [F_0^I(r)]^2 r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty I_1(r) [F_0^{II}(r)]^2 r^2 dr.$$

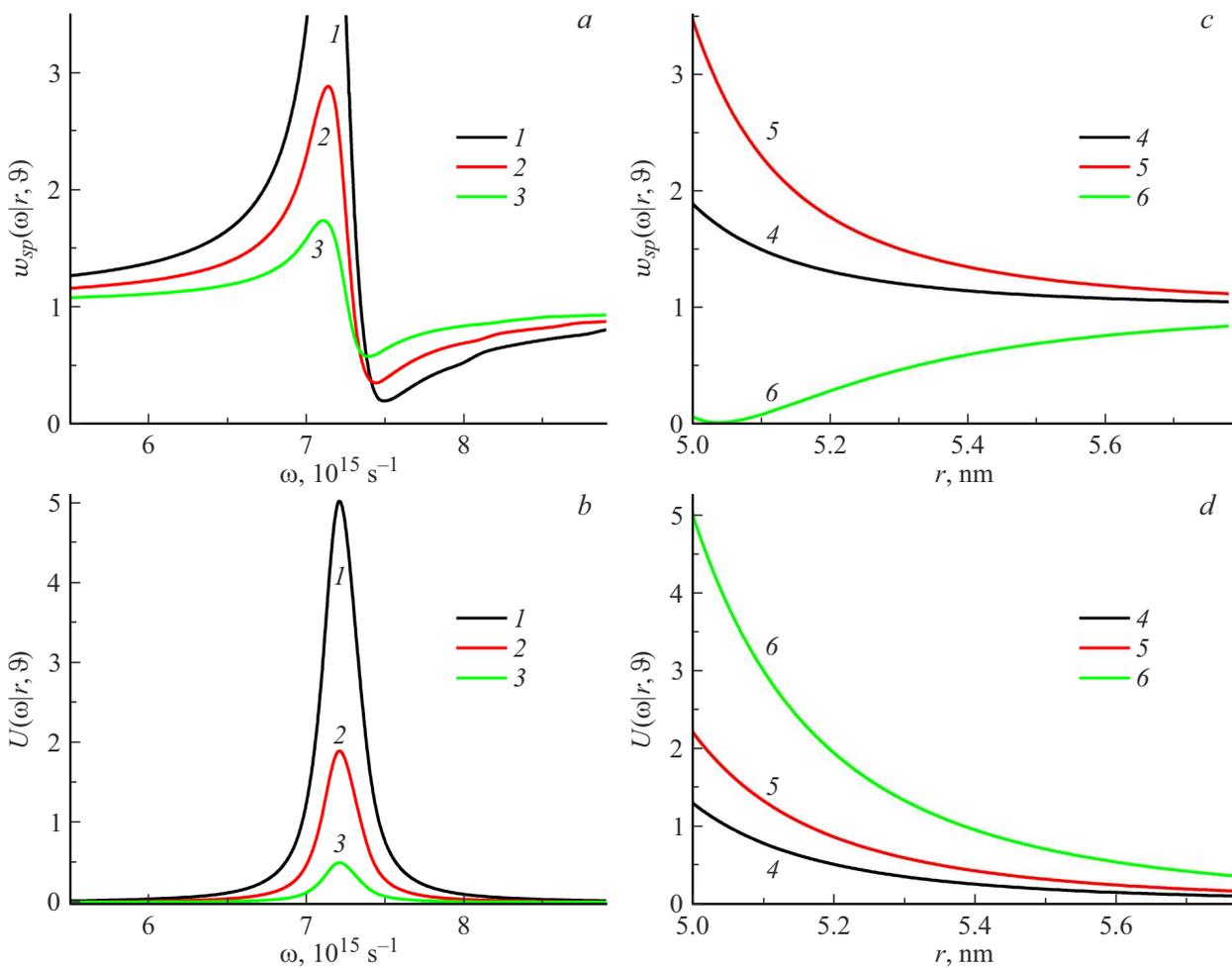


Рис. 6. Частотные (*a, b*) и радиальные (*c, d*) зависимости вероятности спонтанных переходов (*a, c*) и скорости безызлучательного переноса энергии (*b, d*) в системе „молекула–НЧ“, отнесенные к вероятности перехода в отсутствие НЧ при расстояниях между молекулой и центром НЧ: 1 – 5.2 nm, 2 – 5.4 nm, 3 – 5.8 nm и на частотах 4 – $6.8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, 5 – $7.0 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, 6 – $7.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. $R_{\text{NP}} = 5 \text{ nm}$, $\omega_{\text{pl}} = 7.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\vartheta = 0$.

Из выражений (10)–(11) следует, что вероятность излучательных переходов определяется модулем комплекснозначной функции $\epsilon(\omega)$ и ее реальной частью, а скорость безызлучательных — мнимой частью $\text{Im}\epsilon(\omega)$, т.е. электронной проводимостью материала НЧ. Тогда при разных соотношениях для скоростей излучательного и безызлучательного каналов можно получить различные радиальные зависимости $I_1(r)$. Для металла с большим затуханием поля вблизи поверхности НЧ будет превалировать безызлучательный канал, а интенсивность люминесценции будет снижаться (рис. 7, кривая 1), при слабом затухании колебаний поля в НЧ, наоборот, вблизи ее поверхности наблюдается усиление люминесценции (рис. 7, кривая 2). При промежуточном значении для соотношения скоростей может иметь место немонотонная зависимость (рис. 7, кривая 3).

Как было показано выше, заряд НЧ играет роль фактора, управляющего архитектурой адсорбированной полиамфолитной цепи и распределением молекул фо-

тохрома вблизи НЧ. Вследствие этого будет изменяться соотношение между эффективностями излучательного и безызлучательного каналов дезактивации молекул и соответственно результирующая интенсивность люминесценции системы „окрашенная полиамфолитная цепь–НЧ“.

Расчеты показывают, что искомые зависимости в случае превалирования безызлучательного канала дезактивации молекулы вблизи НЧ (рис. 8, кривые 1, 2, 3) или доминирования излучательного канала вблизи НЧ (рис. 8, кривые 4, 5, 6) ведут себя взаимно обратно: в первом случае интенсивность свечения монотонно снижается, а во втором возрастает.

Для разных расчетных моделей формирования плотности звеньев цепи амплитуда обсуждаемого эффекта различна, что позволяет детальнее проанализировать его механизмы. Так, глубина модуляции для аналитической модели на базе формул (6)–(8) минимальна (рис. 8, кривые 2, 5) и связана только с компактизацией распределе-

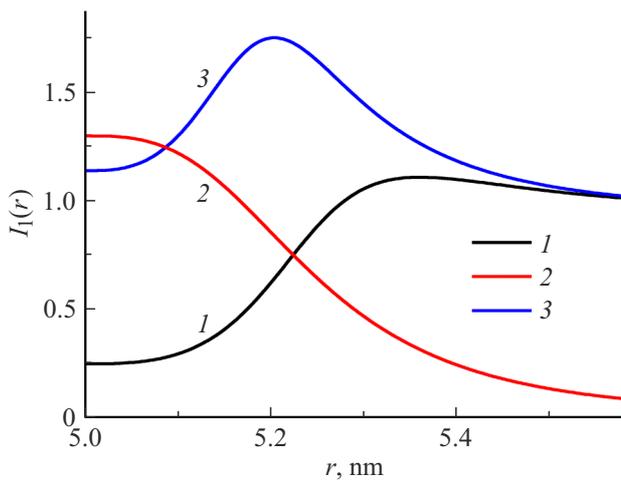


Рис. 7. Радиальная зависимость интенсивности люминесценции системы „молекула-НЧ“ при различных соотношениях излучательных и безызлучательных каналов дезактивации.

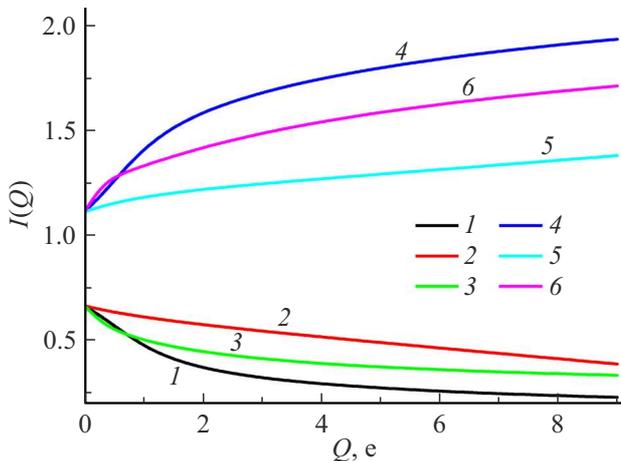


Рис. 8. Зависимость интенсивности люминесценции системы „окрашенная полиамфолитная цепь-НЧ“ от заряда НЧ. 1, 4 — бoльцмановское приближение; 2, 5 — аналитическая модель по формулам (6); 3, 6 — формальный подход по формулам (4). 1, 2, 3 — доминирование безызлучательного канала вблизи НЧ; 4, 5, 6 — доминирование излучательного канала вблизи НЧ.

ния $n(r)$. Стоит отметить, что, несмотря на практически симметричное изменение данного распределения в приповерхностной ($R < r < r_0$) и периферийной ($r > r_0$) областях, именно последняя область определяет знак эффекта за счет своего большего объема.

Расчеты в рамках бoльцмановского приближения (рис. 8, кривые 1, 4) и по формальному подходу на базе формул (4)–(5) (рис. 8, кривые 3, 6) дают существенно большую величину эффекта. Это связано с тем, что помимо механизма компактизации полимерной опушки с фотохромом в потенциальной яме $V_{9-3}^{pQ}(r) = V_{9-3}(r) + V_{pQ}(r)$ явно учитывается сдвиг радиального распределения плотности к поверхности плазмонной НЧ.

Заключение

В работе рассмотрено влияние заряда сферической плазмонной НЧ на конформационную структуру адсорбированных на ее поверхности полипептидов и люминесценцию молекул, связанных с молекулой полимера. На основе предложенной математической модели проанализировано влияние электрического заряда плазмонной НЧ на параметры адсорбционного потенциала и показано, что с увеличением заряда минимум потенциала незначительно сдвигается к поверхности НЧ, при этом глубина потенциальной ямы увеличивается. Рассчитаны распределения плотности звеньев полимерной цепи в приповерхностном слое НЧ в зависимости от ее заряда с использованием нескольких моделей: модель квазиточечных свободно сочлененных звеньев (бoльцмановское приближение), авторская модельная версия на основе решения уравнения Гроссберга-Хохлова и формальный подход, объединяющий обе эти модели. Показано, что с увеличением заряда НЧ распределение звеньев полиамфолитной цепи становится более компактным, а в бoльцмановском приближении и формальной модели наблюдается смещение максимума распределения звеньев ближе к поверхности НЧ.

Кроме того, в результате проведенного МД-моделирования полиамфолитного полипептида, обволакивающего золотую сферическую НЧ, было установлено, что при увеличении абсолютного значения заряда НЧ происходило набухание полиамфолитной опушки. При этом образовывалась структурированная в зависимости от знака заряда звена макроцепи трехслойная полиамфолитная оболочка, толщина которой была тем больше, чем больше было количество нейтральных звеньев между противоположно заряженными звеньями в макромолекуле.

Выполнен анализ частотной и пространственной зависимостей вероятности спонтанных переходов и безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе „молекула–НЧ“. Рассмотрена ситуация, когда звенья полимерной цепи выступают в роли линкеров для фотохромных центров и заряд НЧ играет роль фактора, управляющего как архитектурой полиамфолитной цепи, так и распределением молекул фотохрома вблизи ее поверхности. Вследствие этого будет меняться соотношение эффективностей излучательного и безызлучательного каналов дезактивации молекул и соответственно интенсивность люминесценции системы „окрашенная полиамфолитная цепь–НЧ“. Расчеты показывают, что искомые зависимости в случае преимущества безызлучательного канала дезактивации молекулы вблизи НЧ или доминирования излучательного канала вблизи НЧ ведут себя инвертировано: в первом случае интенсивность свечения монотонно снижается, а во втором увеличивается.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: Государственное задание на 2024 год на проведение научно-исследовательских работ № FSGU-2023-0003 и Грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технического развития № 075-15-2024-550.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Boyer, M.R. Whittaker, K. Chuah, J. Liu, T.P. Davis. *Langmuir*, **26**, 2721 (2010). DOI: 10.1021/la902746v
- [2] F. Yi, X. Huang, J. Ren. *Anal. Chem.*, **90**, 3871 (2018). DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04569
- [3] N.N. Heris, L. Baghani, F. Khonsari, R. Varshochian, R. Dinarvand, F. Atyabi. *J. Drug Delivery Science and Technology*, **87**, 104869 (2023). DOI: 10.1016/j.jddst.2023.104869
- [4] Z. Jin, J. Yeung, J. Zhou, M. Retout, W. Yim, P. Fajtová, B. Gosselin, I. Jabin, G. Bruylants, H. Mattoussi, A.J. O'Donoghue, J.V. Jokerst. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 20483 (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c00862
- [5] K.M. Greskovich, K.M. Powderly, M.M. Kincanon, N.B. Forney, C.A. Jalomo, A. Wo, C.J. Murphy. *Acc. Chem. Res.*, **56**, 1553 (2023). DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00109
- [6] D.L. Amarasekara, C.S. Kariyawasam, M.A. Hejny, V.B. Torgall, T.A. Werfel, N.C. Fitzkee. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 4321 (2024). DOI: 10.1021/acsami.3c13288
- [7] Z. Jin, N. Dridi, G. Palui, V. Palomo, J.V. Jokerst, P.E. Dawson, Q.A. Sang, H. Mattoussi. *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 4570 (2023). DOI: 10.1021/jacs.2c12032
- [8] T. Chiang, H. Hsiao. *Talanta*, **253**, 123913 (2023). DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123913
- [9] N.Yu. Kruchinin, M.G. Kucherenko. *Surfaces and Interfaces*, **27**, 101517 (2021). DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101517
- [10] N.Yu. Kruchinin, M.G. Kucherenko. *Colloid J.*, **83**, 591 (2021). DOI: 10.1134/S1061933X21050070
- [11] N.Yu. Kruchinin, M.G. Kucherenko. *Colloid J.*, **84**, 169 (2022). DOI: 10.1134/S1061933X22020077
- [12] M.G. Kucherenko, N.Yu. Kruchinin, P.P. Neyasov. *Eurasian Physical Technical J.*, **19**, 19 (2022). DOI: 10.31489/2022No2/19-29
- [13] N.Yu. Kruchinin, M.G. Kucherenko. *High Energy Chemistry*, **56**, 499 (2022). DOI: 10.1134/S0018143922060108
- [14] N.Yu. Kruchinin, M.G. Kucherenko. *Polymer Science Series A*, **65** (2), 224 (2023). DOI: 10.1134/S0965545X23700815
- [15] A.S. de Dios, M.E. Díaz-García. *Analytica Chimica Acta*, **666**, 1 (2010). DOI: 10.1016/j.aca.2010.03.038
- [16] I. Pastoriza-Santos, C. Kinnear, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzán. *Nature Rev. Mater.*, **3**, 375 (2018). DOI: 10.1038/s41578-018-0050-7
- [17] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физматлит, М., 2009).
- [18] N.Kh. Ibrayev, M.G. Kucherenko, D.A. Temirbayeva, E.V. Seliverstova. *Opt. Spectrosc.*, **130** (5), 721 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.05.54441.1-22
- [19] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул* (Наука, М., 1989).
- [20] S.F. Edwards. *Proc. Phys. Soc.*, **85**, 613 (1965).
- [21] М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева. *Вестник ОГУ*, (9), 177 (2008).
- [22] М.Г. Кучеренко, Н.Ю. Кручинин, Т.М. Чмерева. *Вестник ОГУ*, (5), 124 (2010).
- [23] J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kale, K. Schulten. *J. Comput. Chem.*, **26**, 1781 (2005). DOI: 10.1002/jcc.20289
- [24] A.D. Jr MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, Jr. R.L. Dunbrack, J.D. Evanseck, M.J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F.T.K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D.T. Nguyen, B. Prodhom, W.E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J.C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3586 (1998). DOI: 10.1021/jp973084f
- [25] H. Heinz, R.A. Vaia, B.L. Farmer, R.R. Naik. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17281 (2008). DOI: 10.1021/jp801931d CCC: 40.75
- [26] T. Darden, D. York, L. Pedersen. *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993). DOI: 10.1063/1.464397
- [27] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein. *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983). DOI: 10.1063/1.445869
- [28] В.В. Климов, М. Дюклуа, В.С. Летохов. *Квант. электрон.*, **31** (7), 569 (2001). DOI: 10.1070/QE2001v031n07ABEH002007
- [29] M.G. Kucherenko, I.R. Alimbekov, P.P. Neyasov. *Khimicheskaya Fizika i Mezoskopiya*, **23** (3), 272 (2021). DOI: 10.1134/S106378422209002X