19

Влияние заряженной плазмонной наночастицы на кросс-аннигиляционную замедленную флуоресценцию триплетных центров в проницаемой для молекул O_2 макроцепной оболочке

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

Оренбургский государственный университет,
Оренбург, Россия

¶e-mail: sano232@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2026 г.
В окончательной редакции 02.04.2026 г.
Принята к публикации 06.04.2026 г.

Рассмотрен процесс кросс-аннигиляции триплетных (T) центров с синглетными $^1\Delta_g(O_2)$ возбуждениями молекул кислорода в композитной наносистеме, состоящей из заряженной сферической плазмонной наночастицы и адсорбированной на ее поверхности полимерной цепи. Произведена оценка степени влияния заряда наночастицы на радиально-неоднородное распределение фрагментов полиамфолитной либо полиэлектролитной цепи и, как следствие, реагентов фотореакции $T+^1\Delta_g(O_2)$. Предложена математическая модель кинетики триплет-синглетной кросс-аннигиляции, учитывающая радиально-неоднородное распределение реагентов. В модели учтено влияние плазмонных мод наночастицы на процессы излучательной и безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул красителя, а также ее заряда на перестройку конформационной структуры периферийного макроцепного слоя и кинетику кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции.

Ключевые слова: полимерная цепь, конформационная структура, адсорбция, плазмонная наночастица, кросс-аннигиляция, синглетный кислород, замедленная флуоресценция, молекулярная динамика.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63559.9215-26

Введение

Перспективным подходом для изменения функциональных свойств наночастиц (НЧ) является добавление к ним макромолекулярного окружения — „полимерной опушки“. Такая опушка влияет на эффективный размер системы, ее устойчивость в растворе, способность взаимодействовать с белками, мембранами клеток и иммунными компонентами организма. Так, в работах [1–3] обсуждаются перспективы использования плазмонных НЧ с оболочкой из бычьего сывороточного альбумина как основания для доставки фармакологических средств. В работе [4] рассматривается функционализация наносистем для медицинских применений с учетом биосовместимости, оценивается влияние полиэлектролитных макромолекул на увеличение чувствительности иммунофлуоресцентного анализа [5] и пр. Композитные структуры на основе НЧ с полимерной опушкой находят широкое применение в медицинской диагностике и визуализации тканей, адресной доставке лекарств и разработке новых типов вакцин. Такие НЧ обладают повышенной растворимостью в воде, сниженным агрегативным поведением и уменьшенной токсичностью [6,7]. Полимерная опушка играет важную роль в улучшении стабильности, растворимости и биосовместимости НЧ, она обеспечивает возможность контролируемого высвобождения активных веществ и специфического взаимодействия с биологическими системами, что определяет широкий спектр приложений таких структур в биологии, медицине и нанотехнологиях [7,8].

В этом плане в качестве одной из наиболее перспективных биополимерных молекул многими научными коллективами рассматриваются макромолекулы хитозана [9–11]. Хитозан является природным полимером, обладающим общим положительным зарядом благодаря аминогруппам в структуре макроцепи, вследствие этого он вступает в зарядовое взаимодействие с отрицательно заряженными частицами и молекулами, образуя связанные состояния, в частности с отрицательно заряженными в нейтральном растворе молекулами органического красителя эритрозина и антибиотика ванкомицина, а также с НЧ Au и Ag, синтезированными цитратным методом.

Так, в работе [12] отмечается перспективность использования хитозановых наносистем в задачах доставки терапевтических агентов, тканевой инженерии, заживлении ран и так далее с учетом их хорошей биосовместимости, биоразлагаемости и низкого иммунного ответа. Авторами [13] предложена биологически активная композиция „хитозан-НЧ селена“ отличающаяся высокой биосовместимостью. Адресная доставка медицинских препаратов аналогичными системами обсуждается в работах [14–16], при этом в статье [16] эффективность доставки препарата ванкомицина предлагается контролировать по люминесцентному отклику квантовых НЧ. В последнем случае хорошей альтернативой квантовым

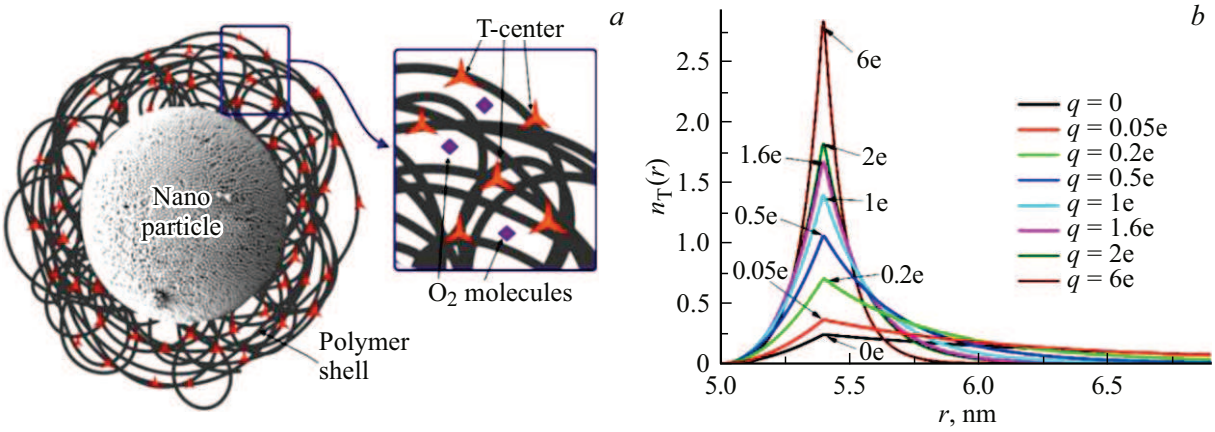

Рис. 1. Система „НЧ–адсорбированная полимерная цепь–Т-центры–молекулярный кислород“ (*a*) и начальное распределение Т-центров при различном заряде НЧ (*b*).

точкам могут выступать молекулы органических красителей вследствие их существенно большего, в ряде случаев, квантового выхода люминесценции.

Наносистемы на основе комплексов хитозана являются перспективными для приложений нанофотоники. Так, авторами [17] рассматривается реализация хаотического лазера (random laser) в активной среде органического красителя с добавлением НЧ золота и серебра с хитозановой оболочкой. Для таких систем важен учет влияния плазмонных НЧ на процессы излучательной и безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул красителя [18–21]. При этом в большинстве работ обсуждаются моноцентровые процессы, а, например, влиянию плазмонных НЧ на кросс-аннигиляционную люминесценцию внимание практически не уделяется.

В настоящей работе рассматривается конденсированная гетерогенная система в виде кислородопроницаемой среды с плазмонными НЧ, на поверхности которых адсорбированы полимерные макромолекулы (рис. 1). Со звеньями полимера связаны молекулы органического красителя с высоким квантовым выходом в триплетное состояние, при этом краситель выбран таким образом, чтобы обеспечивать эффективную сенсибилизацию перехода молекул кислорода из основного триплетного $^3\Sigma_g^-(\mathrm{O}_2)$ в возбужденное синглетное состояние $^1\Delta_g(\mathrm{O}_2)$. Активация системы лазерным импульсом накачки переводит молекулы красителя в триплетное состояние (Т-центры), и далее в системе развиваются процессы кросс-аннигиляции Т-центров с участием молекул кислорода, сопровождающиеся высвечиванием сигнала замедленной флуоресценции.

Изменение заряда НЧ, например за счет варьирования pH раствора, существенно влияет на пространственное распределение адсорбированных полимерных звеньев [22–24] и связанное с ним распределение Т-центров и молекул кислорода в $^1\Delta_g(\mathrm{O}_2)$-состоянии. Таким образом, кинетика кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции становится чувствительной к заряду НЧ. При этом в предложенной модели также учтено влияние плазмонной НЧ на процессы излучательной и безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул красителя.

Пространственное распределение агентов фотореакции в полимерной опушке

Как показано в работах [22,23], радиальная плотность мономеров $n(r) = \psi^2(r)$ адсорбированной макроцепи в ее равновесной конфигурации задается конформационной функцией $\psi(r)$, которая выражается через модифицированные функции Бесселя первого $I_\nu(q_0 r)$ и второго $K_\nu(q_0 r)$ рода с индексом бесселевых функций $\nu = \sqrt{1/4 - \gamma}$ — величины, отражающей степень взаимодействия заряда НЧ с диполем $\mathbf{p}$ звена полиамфолита $\gamma = -\frac{6p|Q|}{a^2 kT}$. В этом случае радиальные функции $\psi(\mathbf{r}) = F_\nu(r)$ определены внутри сферического слоя $R < r < r_0$ и в сопряженной с ним области $r > r_0$:

$$\begin{cases} F_\nu^I(r) = A\left[\dfrac{I_\nu(q_0 r)}{\sqrt{r}} - \dfrac{I_\nu(q_0 R)}{K_\nu(q_0 R)}\dfrac{K_\nu(q_0 r)}{\sqrt{r}}\right], \\ R < r < r_0, \\ F_\nu^{II}(r) = A\left[\dfrac{I_\nu(q_0 r_0)}{K_\nu(q_0 r_0)} - \dfrac{I_\nu(q_0 R)}{K_\nu(q_0 R)}\right]\dfrac{K_\nu(q_0 r)}{\sqrt{r}}, \\ r_0 < r < \infty. \end{cases} \tag{1}$$

Как следует из расчетов по данной модели, пространственное распределение звеньев полимерной цепи (следовательно, и конъюгированных с ними Т-центров) существенно зависит от заряда НЧ (рис. 1, *b*). Аналогичная модель и выполненные на ее основе расчеты приведены в [24] для адсорбированной на НЧ цепи полиэлектролита.

В кислородопроницаемых системах получают развитие двустадийные молекулярные процессы [25,26]:

$$T +^3 \Sigma_g^-(O_2) \rightarrow S_0 +^1 \Delta_g(O_2), \tag{2a}$$

$$T +^1 \Delta_g(O_2) \to S_1 +^3 \Sigma_g^-(O_2) \qquad (2b)$$

с участием триплетных (T) молекул и молекул O_2. Так, в сферически симметричном случае формирования опушечного слоя на НЧ кинетический этап (2 a) тушения T-центров невозбужденными молекулами O_2 представляется квазиэкспоненциальной временной зависимостью снижения плотности $n_T(r,t)$ T-сенсибилизаторов:

$$n_T(r,t) = \eta n(r)\exp\left[-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_m D_m^\Sigma n_{ox} \times \left(t + 2r_m\sqrt{\frac{t}{\pi D_m^\Sigma}}\right)\right], \qquad (3)$$

где $\eta n(r)$ — начальный радиальный профиль T-возбуждений, пропорциональный с коэффициентом $\eta < 1$ радиальному распределению звеньев макроопушки; D_m^Σ — коэффициент микродиффузии невозбужденных молекул O_2 в полости макроцепного опушечного слоя; τ_T — время жизни T-состояния; r_m — радиус реакции тушения T-центра невозбужденной молекулой кислорода. При выводе (3) и последующих выражений для скоростей реакций (2 a) и (2 b) используются представления о квазиконтактном реагировании молекул T и $^3\Sigma_g^-(O_2)$, $^1\Delta_g(O_2)$.

Диффузионная радиальная функция Грина молекул синглетного кислорода $G_\Delta(r, r'; t-\tau)$, активированного точечным источником, локализованным на сегменте макроцепи, связанного с ним T-сенсибилизатора с граничным условием отражения на сфере радиуса R имеет вид [27–29]

$$G_\Delta(r, r', t-\tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D_\Delta(t-\tau)}}\frac{1}{rr'} \times \left\{\exp\left[-\frac{(r-r')^2}{4D_\Delta(t-\tau)}\right] + \exp\left[-\frac{(r+r'-2R)^2}{4D_\Delta(t-\tau)}\right] - \frac{\sqrt{4\pi D_\Delta(t-\tau)}}{R}\exp\left[\frac{D_\Delta(t-\tau)}{R^2} + \frac{r+r'-2R}{R}\right] \times \left\{1 - \Phi\left[\frac{r+r'-2R}{\sqrt{4D_\Delta(t-\tau)}} + \frac{\sqrt{D_\Delta(t-\tau)}}{R}\right]\right\}\right\}, \qquad (4)$$

где $\Phi(q)$ — интеграл вероятности.

В случае симметричных сферических НЧ и пренебрежения аннигиляционным слагаемым в кинетическом уравнении удается получить точное аналитическое решение для плотности $n_\Delta(r,t)$ в квадратурах:

$$n_\Delta(r,t) = 4\pi r_m D_m^\Sigma n_{ox}\exp(-t/\tau_\Delta)\int_0^t \exp(\tau/\tau_\Delta) \times \int_R^\infty n_T(\rho,\tau)G_\Delta(r,\rho,t-\tau)4\pi\rho^2 d\rho d\tau, \qquad (5)$$

где τ_Δ — время жизни возбужденного синглетного состояния молекулы O_2.

Расчеты по приведенным выражениям показывают, что вследствие кросс-аннигиляции T-центров с возбужденными молекулами O_2 в системе формируется неоднородное пространственно-временное распределение $n_\Delta(r,t)$ синглетного кислорода, а концентрация T-центров $n_T(r,t)$ квазиэкспоненциально уменьшается в соответствии с (3). Так, уже на начальном временном этапе пространственное распределение возбужденных молекул кислорода неоднородно, и на расстоянии 0.4 nm от поверхности НЧ наблюдается локальный максимум распределения $n_\Delta(r,t)$, соответствующий максимуму пространственного распределения T-центров. При малых коэффициентах диффузии D_Δ этот максимум проявляется более явно. С течением времени приповерхностная к частице область опушечного слоя диффузионно заполняется, и кривая $n_\Delta(r,t)$ становится монотонно спадающей с увеличением расстояния от поверхности НЧ.

Временная зависимость концентрации возбужденных молекул кислорода имеет характерный для сенсибилизации вид кривой с максимумом, где от 0 до $1-2\,\mu$s имеет место стадия нарастания, а затем — уменьшение концентрации. Вблизи поверхности НЧ кинетические кривые практически не отличаются друг от друга, а на периферии они уменьшаются по амплитуде и лишь немного затягиваются во времени. С ростом коэффициента диффузии D_Δ синглетных молекул O_2 уменьшается амплитуда кинетических кривых $n_\Delta(r,t)$. Заряд НЧ влияет главным образом на амплитуду концентрации возбуждений O_2 и незначительно на положение максимума кинетической кривой и эффективное время ее затухания.

На рис. 2, *a*, *b* приведены результаты расчётов пространственно-временного распределения молекул синглетного кислорода около заряженной ($q = 1\,e$) НЧ. Как видно из графиков, одним из важных параметров модели выступает коэффициент мезодиффузии молекул синглетного кислорода D_Δ.

Так, при значении $D_\Delta = 10^{-7}$ cm^2/s пространственное распределение сглажено за счет диффузионных потоков молекул O_2 к поверхности частицы на периферию полимерной опушки, а амплитуда распределения уменьшается за счет ухода части молекул из наносистемы. При затрудненной диффузии синглетных молекул O_2 в полимерной опушке пространственное распределение практически повторяет распределение T-центров, поскольку диффузионные потоки к поверхности частицы на периферию полимерной опушки незначительны, а амплитуда распределения $n_\Delta(r,t)$ при этом в несколько раз выше.

Молекулярно-динамическое моделирование полимерных макромолекул на заряженной сферической НЧ

С использованием программного комплекса NAMD 2.14 [30] было произведено молекулярно-динамическое

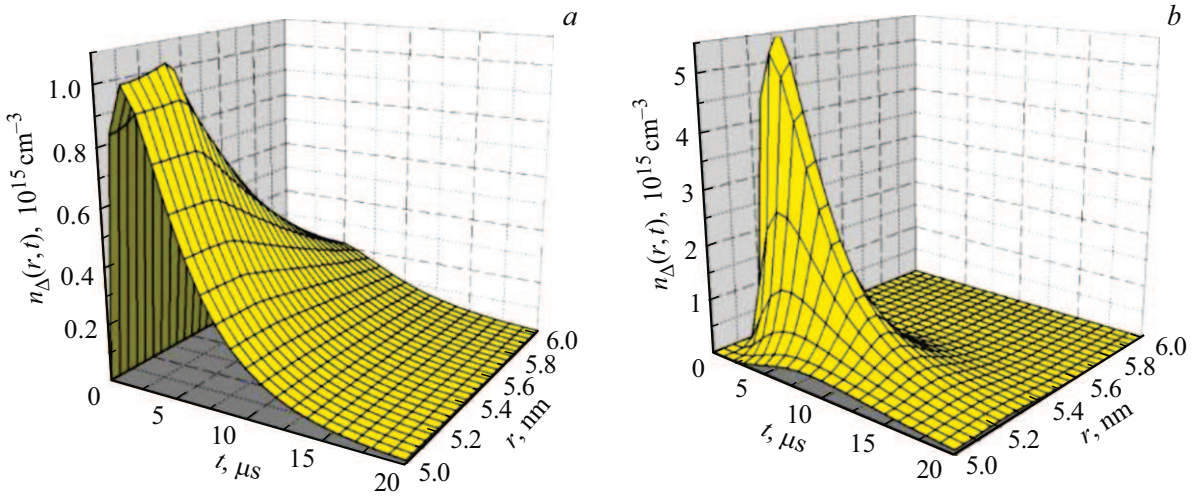

Рис. 2. Пространственно-временное распределение молекул синглетного кислорода около заряженной НЧ ($q = 1\,e$) при различных коэффициентах мезодиффузии D_Δ: 10^{-7} (*a*), 10^{-9} cm^2/s (*b*).

(МД) моделирование макромолекул хитозана на поверхности сферической серебряной НЧ радиусом около 3 nm.

На поверхности серебряной НЧ располагались одна макромолекула из 500 звеньев хитозана C_{500} в нейтральной форме, что примерно соответствовало водородному показателю среды pH 7.2. При уменьшении уровня pH макромолекулярная цепь хитозана постепенно заряжается положительно. Доля заряженных звеньев в макромолекуле хитозана определялась по кривой титрования, полученной из работе [31]. В точке pKa ≈ 6.3 хитозан ионизирован на 50%, а полностью все звенья хитозана ионизируются примерно при pH 3.9. Были рассмотрены следующие положительно заряженные макроцепи:

– макромолекула с 25% долей заряженных звеньев C^+ (заряд звена C^+ равен $+1\,e$) из 500 звеньев $(C_2C^+C)_{125}$, что соответствовало pH 6.9,

– макромолекула с 50% долей заряженных звеньев C^+ из 500 звеньев $(CC^+)_{250}$, что соответствовало pH 6.3,

– макромолекула с 75% долей заряженных звеньев C^+ из 500 звеньев $(C_2^+CC^+)_{125}$, что соответствовало pH 5.5,

– полностью заряженная макромолекула из 500 звеньев C_{500}^+, что соответствовало pH 3.9.

Для макроцепей хитозана использовалось силовое поле CHARMM General Force Field [32–34]. Взаимодействие с серебряной НЧ описывалось потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [35]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 nm и модифицировался 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) [36] с шагом сетки 0.11 nm. Вся молекулярная система была помещена в куб с ребром 25 nm, заполненный молекулами воды TIP3P [37] (силовое поле CHARMM36 [38,39]). Для нейтрализации системы случайным образом по всей коробке моделирования распределялись ионы хлора или натрия. Сначала МД-моделирование производилось при постоянной температуре, равной 600 K, а на конечном участке траектории при 300 K. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами хитозана в различных конформациях (RMSD). Время моделирования достигало 40 ns при шаге 1 fs.

На поверхности серебряной НЧ были рассмотрены по три различных стартовых конформации для макромолекулы, которые в начальный момент времени находились в нейтральной форме в виде неравновесных клубков около незаряженной НЧ. Полученные равновесные структуры макромолекул в нейтральной форме в дальнейшем были использованы в качестве стартовых при моделировании в кислой среде, в том числе на заряженной НЧ. Поверхность серебряной НЧ заряжалась путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности [40,41]. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда НЧ: $\pm\sigma$, $\pm 2\sigma$, $\pm 5\sigma$, $\pm 10\sigma$, где $\sigma \approx 0.2\,e/\text{nm}^2$, $2\sigma \approx 0.4\,e/\text{nm}^2$, $5\sigma \approx 1\,e/\text{nm}^2$, $10\sigma \approx 2\,e/\text{nm}^2$ (парциальный заряд атома на поверхности $\pm 0.01\,e$, $\pm 0.02\,e$, $\pm 0.05\,e$ и $\pm 0.1\,e$ соответственно). По результатам моделирования по всем полученным конформациям макроцепей рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов хитозана.

На рис. 3, *a* изображена макромолекула хитозана C_{500} в незаряженной форме после моделирования на поверхности нейтральной серебряной НЧ. Полимерная цепь такой длины полностью обволакивает серебряную НЧ диаметром около 6 nm, при этом наблюдается несколько петель макромолекулы вокруг НЧ. По мере увеличения доли заряженных звеньев в макромолекулах хитозана полимерная опушка вокруг нейтральной НЧ разбухала,

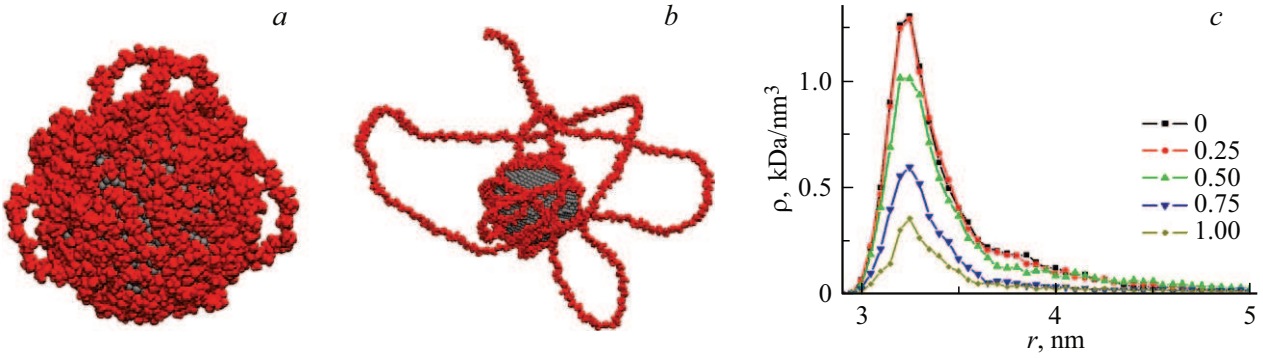

Рис. 3. Незаряженная макромолекула хитозана на поверхности нейтральной серебряной НЧ в изоэлектрической точке C_{500} (a), а также в кислой среде $(CC^{+})_{250}$ (b) и радиальные зависимости средней плотности атомов макромолекулы хитозана с различной долей заряженных звеньев на нейтральной серебряной НЧ (c).

что было связано с отталкиванием заряженных звеньев друг от друга и возрастанием жесткости полимерной цепи. На поверхности нейтральной НЧ это привело к выбрасыванию в окружающее пространство больших по размерам петель хитозана, которые были тем масштабнее, чем выше было число заряженных звеньев в макроцепи (рис. 3, b).

На рис. 3, c изображены радиальные зависимости средней плотности атомов макромолекулы хитозана с различной долей заряженных звеньев на поверхности незаряженной НЧ. Видно, что при увеличении заряда полимерной цепи плотность атомов около поверхности НЧ начинает значительно снижаться. Это начинает проявляться, когда половина звеньев хитозана становятся заряженной. А при меньшем количестве заряженных звеньев в макроцепи их взаимного отталкивания недостаточно для разбухания полимерной опушки.

На поверхности заряженной серебряной НЧ плотность хитозановой короны значительно изменялась в зависимости от величины и знака заряда НЧ, а также степени полиэлектролитности хитозана. На поверхности отрицательно заряженной серебряной НЧ рыхлая хитозановая оболочка из сильно заряженных макроцепей сжималась вследствие притяжения заряженных звеньев к поверхности (рис. 4, a). При этом изменяя величину заряда НЧ, можно управлять плотностью хитозановой короны от рыхлой на нейтральной НЧ (рис. 4, b) к плотной (рис. 4, a). А на положительно заряженной серебряной НЧ полиэлектролитная макромолекулярная корона еще сильнее разбухала (рис. 4, b) вследствие отталкивания одноименно заряженных звеньев от поверхности. При достаточно большой величине поверхностной плотности заряда, преодолевая Ван-дер-Ваальсово притяжение, начиналась десорбция макромолекулы хитозана с поверхности НЧ. На рис. 4, c, d изображены радиальные зависимости средней плотности атомов макромолекул хитозана в зависимости от заряда серебряной НЧ. Видно, что чем выше поверхностная плотность заряда НЧ, тем ниже плотность атомов хитозана в приповерхностном слое НЧ. По мере снижения степени полиэлектролитности макромолекул хитозана плотность полимерной опушки вокруг НЧ становится менее чувствительной к изменению заряда на поверхности.

Влияние плазмонных мод НЧ на кинетику кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции

Процесс кросс-аннигиляции молекулярных возбуждений сопровождается замедленной флуоресценцией сенсибилизатора. При фотоактивации системы ультракоротким лазерным импульсом форма импульса $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется как интеграл по объему области пространства, заполненному макроцепями, от произведения концентраций (сферическая симметрия) $n_T(r,t)$ триплет-возбужденных органических молекул, $n_\Delta(r,t)$ синглетных возбуждений молекул O_2 и радиационного фактора $N(\omega|r)$, трансформированного плазмонным полем сферической НЧ:

$$I_{DF}^{T\Delta}(t|\omega) \sim K_\Delta(t) \int_R^\infty n_T(r,t) n_\Delta(r,t) N(\omega|r) 4\pi r^2 dr. \quad (6)$$

Экспериментально измеряемой характеристикой люминесценции является спектральная плотность числа фотонов, испущенных молекулой на частоте ω, входящая в качестве множителя в формулу (6), которая при выбранной скоростной нормировке определяется выражением [18,42,43]

$$N(\omega|\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \frac{w_{sp}(\omega|\mathbf{r})\Gamma^2(\omega|\mathbf{r})}{(\omega-\omega_{if})^2 + \Gamma^2(\omega|\mathbf{r})} \eta(\omega|\mathbf{r}), \quad (7)$$

где $\eta(\omega|\mathbf{r}) = w_{sp}(\omega|\mathbf{r})/\Gamma(\omega|\mathbf{r})$ — квантовый выход люминесценции, $\Gamma(\omega|\mathbf{r})$ — полуширина спектральной полосы молекулярной люминесценции: $\Gamma(\omega|\mathbf{r}) = w_{sp}(\omega|\mathbf{r}) + U(\omega|r) + K$, $K = \text{const}$. Выражение для скорости $w_{sp}(\omega|\mathbf{r})$ спонтанной эмиссии молекулы красителя, расположенной вблизи НЧ на расстоянии r

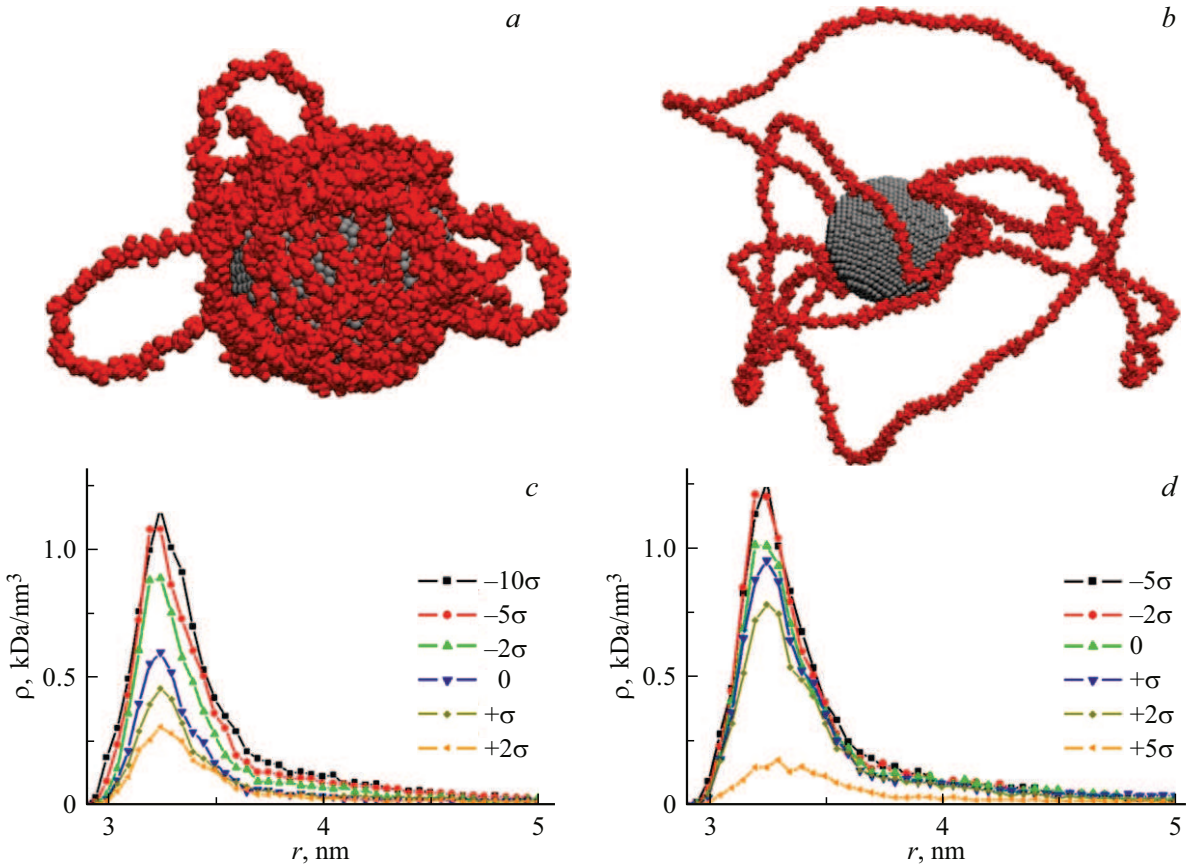

Рис. 4. Макромолекула хитозана $(C_2^+CC^+)_{125}$ (*a*) и $(CC^+)_{250}$ (*b*) на поверхности заряженной серебряной НЧ с поверхностной плотностью заряда -5σ (*a*) и $+5\sigma$ (*b*) и радиальные зависимости средней плотности атомов макромолекул хитозана $(C_2^+CC^+)_{125}$ (*c*) и $(CC^+)_{250}$ (*d*) на заряженной серебряной НЧ при различной поверхностной плотности заряда.

от ее центра, может быть записано в следующем виде [18,42]:

$$w_{sp}(\omega|\mathbf{r}) = \frac{4}{3}\frac{\omega^3}{\hbar c^3}\left|\left[\overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \alpha(\omega)\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\right]\mathbf{p}_M\right|^2, \qquad (8)$$

где $\alpha(\omega)$ — дипольная поляризуемость НЧ, $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = r^{-3}\left[3(\mathbf{r}\otimes\mathbf{r})/r^2 - \overleftrightarrow{\mathbf{I}}\right]$ — тензорная функция Грина квазистатического поля дипольного источника, $\overleftrightarrow{I}$ — единичный тензор, $\mathbf{p}_M$ — вектор электронного дипольного момента перехода в молекуле.

Скорость тушения возбужденного синглетного состояния молекулы композитной сферической НЧ с электрической дипольной динамической поляризуемостью $\alpha(\omega)$, центр которой расположен на расстоянии r от молекулы, определяется выражением [43]

$$U(\omega|r) = \frac{\mathbf{p}_M^2}{2\hbar\varepsilon_m r^6}(1 + 3\cos^2\theta)Im(\alpha_e(\omega)), \qquad (9)$$

где ε_m — диэлектрическая проницаемость внешней среды.

Оригинальная формула для наблюдаемой скорости $w_{DF}(\omega) \sim dn_s/dt$ испускания квантов замедленной флуоресценции, возникающей в результате аннигиляции двух электронных молекулярных возбуждений T и $^1\Delta_g(O_2)$ вблизи плазмонной НЧ, записывается в виде комбинации выражения (7) и скорости $K_{T\Delta}n_T(r,t)n_\Delta(r,t)$ генерации возбужденных синглетных состояний молекул в акте T-$^1\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции:

$$w_{DF}(r|\omega) = K_{T\Delta}n_T(r,t)n_\Delta(r,t)N(\omega)/\Gamma(\omega)$$
$$= K_{T\Delta}n_T(r,t)n_\Delta(r,t)\frac{1}{2\pi}\frac{w_{sp}(\omega)\Gamma(\omega)}{(\omega-\omega_{if})^2+\Gamma^2(\omega)}\eta(\omega), \qquad (10)$$

где n_Δ — концентрация синглет-возбужденных молекул, возникающих в акте $T-{}^1\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции, $\omega_{if} \sim 10^{15}s^{-1}$ — резонансная частота излучательного перехода $i \to f$ в молекуле красителя.

Расчеты спектральной плотности числа испущенных фотонов для молекулы красителя показывают, что вблизи НЧ распределение этой величины сильно неоднородно и анизотропно (рис. 5, *a*): она максимальна, когда НЧ расположена на продолжении вектора дипольного момента, и минимальна, когда радиус-вектор **r** нормален вектору **p**. Так как рассматриваемая в настоящей работе система „НЧ-полимер“ сферически симметрична, то радиационный фактор $N(\omega|r)$, входящий в выражение (6), получается усреднением формулы (7) по всем угловым

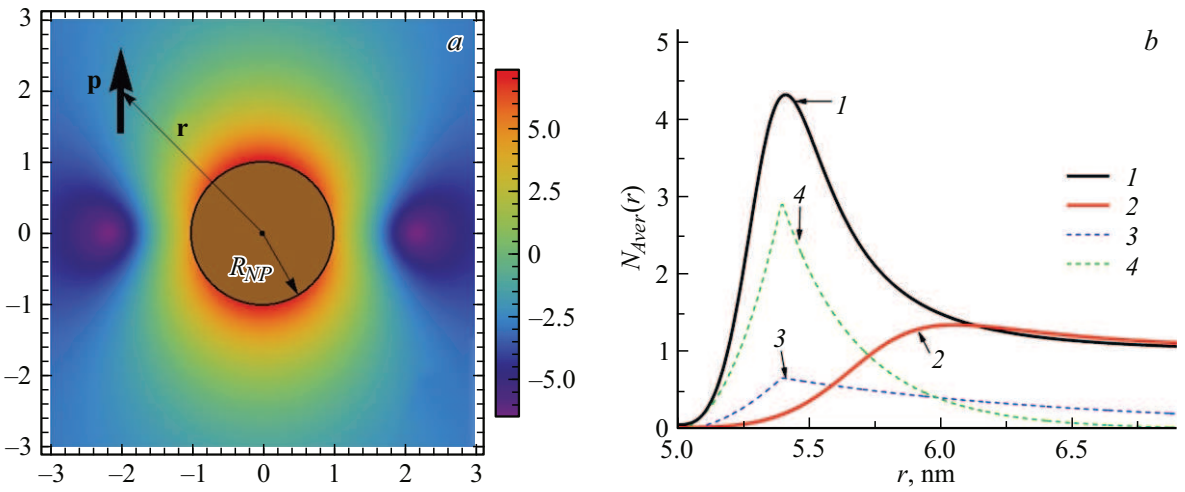

Рис. 5. Пространственное распределение спектральной плотности числа испущенных фотонов на резонансной частоте ω_{if} в окрестности плазмонной НЧ (*a*) и радиальная зависимость усредненного радиационного фактора на резонансной частоте ω_{if} для случаев преимущественного плазмонного усиления (*1*) и преимущественного тушения (*2*) в области локализации полимерной опушки (*b*). Начальное распределение звеньев полимерной цепи для незаряженной (*3*) и заряженной ($q = 0.5\,e$) НЧ (*4*).

конфигурациям. Так как максимум излучения молекулы соответствует частоте перехода ω_{if}, то при качественной оценке усредненной пространственной зависимости радиационного фактора можно в выражении (6) использовать $N_{\text{Aver}}(r) = N(\omega|r)$.

Из выражения (7) видно, что радиальная зависимость радиационного фактора определяется соотношением эффективности процессов плазмонного усиления скорости излучательных переходов в молекуле и безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения молекулы на НЧ. При этом, как следует из выражения (9), последний процесс наиболее эффективен на небольших расстояниях от поверхности НЧ, тогда как плазмонное усиление проявляет себя на больших расстояниях. На рис. 5, *b* показаны несколько радиальных зависимостей усредненного радиационного фактора при различных соотношениях между $w_{sp}(\omega|\mathbf{r})$ и $U(\omega|r)$, приводящих к разным результатам воздействия НЧ на излучающие молекулы. Так, зависимость *1* построена для случая эффективного плазмонного усиления свечения (по сравнению с тушением) в области локализации полимерной опушки, зависимость имеет выраженный максимум и при увеличении заряда НЧ полимерная оболочка „втягивается“ в область усиления люминесцентного сигнала. Кривая *2* отвечает преимущественному тушению в области локализации максимума плотности полимерных звеньев, в этом случае компактизация полимерной опушки приводит к преимущественному смещению распределения агентов фотореакции в область ослабления сигнала. Для сравнения также можно рассмотреть случай, когда плазмонные свойства НЧ проявлены слабо и ими можно пренебречь, тогда радиационный фактор N_{Aver} становится константой и в выражении (6) не учитывается.

Далее выполнен расчет кинетических сигналов замедленной флуоресценции при разных коэффициентах мезодиффузии кислорода и с учетом различных возможных видов радиальной зависимости усредненного радиационного фактора (рис. 6, *a, b*). Качественный вид сигналов во всех случаях аналогичен, он имеет вид кривой, выходящей на максимум, а затем затухающей. При этом с увеличением заряда на НЧ амплитуда сигнала главным образом возрастает, а длительность уменьшается. Можно выделить два физических механизма, приводящих к изменению амплитуды и длительности сигналов. Первый — плазмонный механизм, подробно рассмотренный в работе [23] и связанный с влиянием НЧ на скорости излучательных и безызлучатетельных каналов дезактивации электронно-возбужденных молекул вблизи ее поверхности. Второй механизм — концентрационный, связанный с компактизацией полимерной опушки при увеличении заряда НЧ, вследствие чего и Т-центры, и молекулы синглетного кислорода сосредотачиваются в меньшем реакционном объеме с большими локальными концентрациями.

Отдельно отметим, что последний механизм будет характерен только для сигналов замедленной кросс-аннигиляционной флуоресценции как результата бимолекулярного фотопроцесса — его эффективность определяется произведением локальных концентраций реагентов. При моноцентровой флуоресценции, рассмотренной, например, в работе [23], концентрационный эффект не проявляется.

На характер зависимости амплитуды и длительности сигналов замедленной флуоресценции от заряда НЧ существенно влияет коэффициент мезодиффузии синглетного кислорода в рассматриваемой системе. Так, при затрудненной диффузии молекул синглетного кислорода (рис. 2, *b*) в полимерной опушке вклад концентрационного механизма в усиление амплитуды сигнала замедленной флуоресценции значительно больше, чем

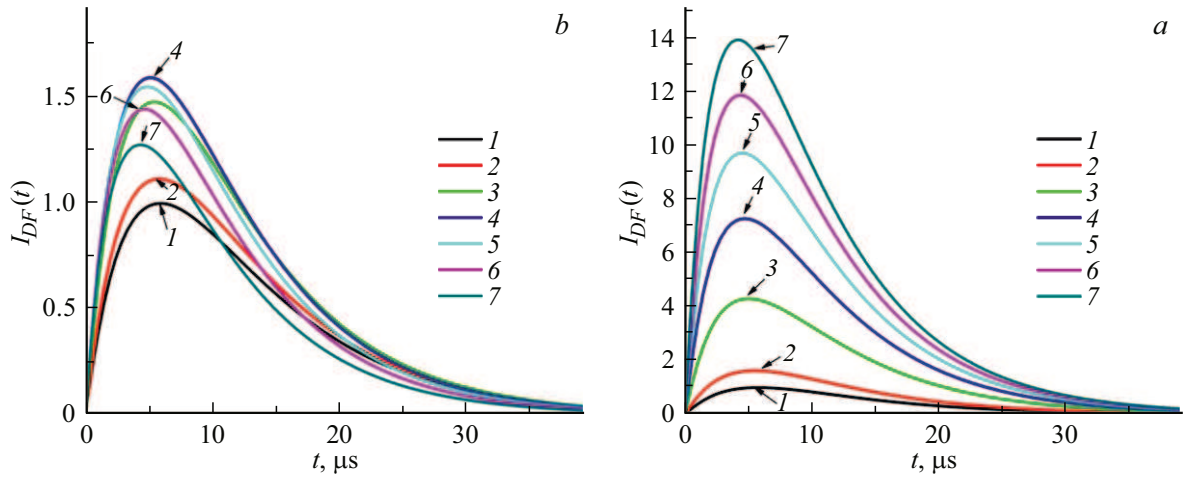

Рис. 6. Кинетика сигналов замедленной кросс-аннигиляционной флуоресценции T-центров в полимерной опушке при различном заряде НЧ q : 0 (*1*), 0.05 e (*2*), 0.2 e (*3*), 0.5 e (*4*), 1 e (*5*), 2 e (*6*), 6 e (*7*) и различных коэффициентах мезодиффузии: 10^{-9} (*a*) и 10^{-7} cm^2/s (*b*).

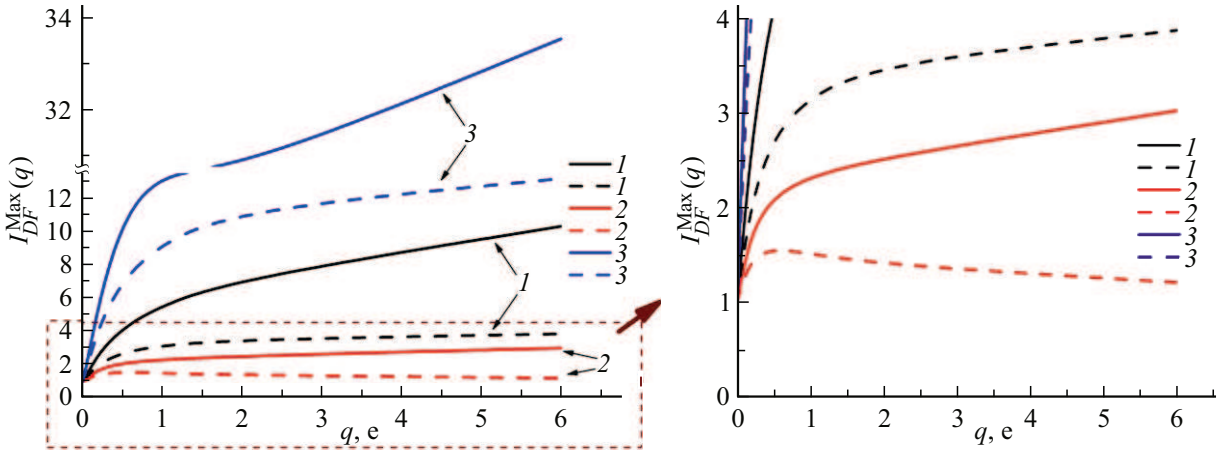

Рис. 7. Зависимость максимума сигнала замедленной флуоресценции T-центров в полимерной опушке от заряда НЧ для случаев преимущественного плазмонного усиления (*3*), преимущественного тушения (*2*) и для случая, когда плазмонные свойства НЧ проявлены слабо (*1*). Сплошные кривые приведены для коэффициента мезодиффузии 10^{-9} cm^2/s, штриховые — для 10^{-7} cm^2/s.

влияние плазмонной НЧ. При коэффициенте мезодиффузии 10^{-7} cm^2/s оба этих механизма становятся одного порядка, в ряде случаев это приводит к немонотонной зависимости амплитуды сигнала замедленной флуоресценции от заряда НЧ.

Так, если компактизация полимерной опушки происходит в области усиления люминесцентного сигнала (кривая *1* на рис. 5, *b*), то и концентрационный, и плазмонный механизмы ведут к повышению амплитуды сигнала замедленной флуоресценции (для $D_\Delta = 10^{-9}$ cm^2/s усиление более чем в 30 раз, для $D_\Delta = 10^{-7}$ cm^2/s усиление более чем в 10 раз, кривые *3* на рис. 7). Когда в области расположения максимума распределения звеньев полимерной опушки превалирует безызлучательный канал дезактивации (кривая *2* на рис. 5, *b*), то данные механизмы имеют различные знаки: концентрационный механизм увеличивает амплитуду сигналов, а плазмонный ее уменьшает (для $D_\Delta = 10^{-9}$ cm^2/s суммарное усиление в 2.5 раза, а для $D_\Delta = 10^{-7}$ cm^2/s наблюдается немонотонная зависимость, кривые *2* на рис. 7). Если плазмонные свойства НЧ проявлены слабо и ими можно пренебречь, то на параметры сигналов замедленной флуоресценции влияет только концентрационный механизм. В этом случае для $D_\Delta = 10^{-9}$ cm^2/s усиление составляет около 10 раз, а для $D_\Delta = 10^{-7}$ cm^2/s — около 4 раз (кривые *1* на рис. 7).

На рис. 8 показано, что длительность сигналов замедленной флуоресценции T-центров в полимерной опушке уменьшается с ростом заряда НЧ. При этом случаи преимущественного усиления радиационного сигнала (кривая *3* на рис. 8) или преимущественного безызлучательного канала дезактивации (кривая *2* на рис. 8) в области расположения максимума распределения звеньев различаются незначительно. Это связано с тем, что уве-

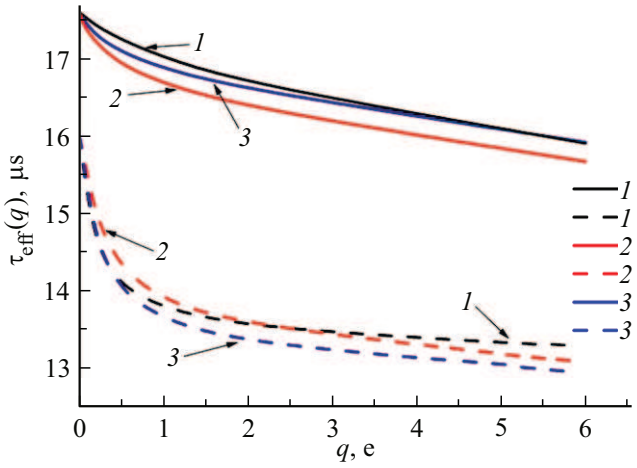

Рис. 8. Зависимость эффективной длительности (*a*) и времени затухания (*b*) сигналов замедленной флуоресценции Т-центров в полимерной опушке от заряда НЧ для случаев преимущественного плазмонного усиления (*3*), преимущественного тушения (*2*) и для случая, когда плазмонные свойства НЧ проявлены слабо (*1*). Сплошные кривые для коэффициента мезодиффузии 10^{-9} cm^2/s, штриховые — для 10^{-7} cm^2/s.

личение скорости как излучательной, так безызлучательной дезактивации возбужденных состояний молекул одинаково приводит к сокращению времени высвечивания сигнала. Из рисунка также следует, что с увеличением коэффициента мезодиффузии молекул синглетного кислорода сокращение длительности сигналов происходит в большей степени, а зависимость приобретает более выраженный нелинейный характер.

Заключение и выводы

Таким образом, в проведенном исследовании установлены специфические особенности формирования времяразрешенных сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул красителя, локализованных на звеньях полимерной цепи, адсорбированной на сферической плазмонной НЧ, несущей на себе избыточный электрический заряд, при наличии в системе молекул кислорода. Обнаружены взаимно конкурирующие механизмы плазмонного и локально-концентрационного типа, возникающие при изменении конформаций цепи полиэлектролита или полиамфолита в кулоновом поле НЧ и влияющие на амплитуду и длительность кросс-аннигиляционных флуоресценцентных сигналов. Этот эффект может рассматриваться как фактор управления кинетическим режимом кросс-аннигиляции электронных возбуждений в рассмотренной наноструктурированной системе посредством изменения электрического заряда плазмонного ядра нанокомпозита. В случае полиэлектролитной опушки формируемый люминесцентный сигнал зависит и от знака заряда плазмонного ядра. Для полиамфолитных систем эта зависимость не имеет места.

Методами молекулярной динамики показано, что конформационная структура макромолекул хитозана, адсорбированных на поверхности сферической серебряной НЧ, существенно зависит от степени ее полиэлектролитности и заряда НЧ. На поверхности противоположно заряженной НЧ полиэлектролитная хитозановая оболочка сжималась, а на одноименно заряженной НЧ увеличивалась в размерах, при этом увеличение доли заряженных звеньев в макромолекуле усиливало зарядовое взаимодействие. Это позволяет управлять плотностью звеньев макромолекулы вокруг НЧ путем изменения ее заряда или pH среды.

Установленные особенности кинетических режимов свечения рассмотренных нанокомпозитных частиц могут найти применение при разработке люминесцентных методов мониторинга кислородсодержащих систем, включая коллоидные растворы и пористые среды. Они представляют интерес и для специалистов в области конструирования устройств-конверторов молекулярной и наноэлектроники.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технического развития № 075-15-2024-550.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

[1] S. Dominguez-Medina, S. McDonough, P. Swanglap, C.F. Landes, S. Link. Langmuir, **28** (24), 9131 (2012). DOI: 10.1021/la3005213
[2] Z.F. Pu, J. Peng, Q.L. Wen, Y. Li. Dyes and Pigments, **193**, 109533 (2021). DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109533
[3] C.R. Lillo, M.N. Calienni, B.R. Aiello, M.J. Prieto. Mat. Sci. and Eng.: C, **112** (61), 110891 (2020). DOI: 10.1016/j.msec.2020.110891
[4] A. Ravindran, A. Singh, A.M. Raichur. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **76** (1), 32 (2014). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.10.005
[5] Ya.I. Mel'nikova, O.S. Kulakovich, A.A. Ramanenka, S.A. Maskevich. J. Belarusian State Univ.: Biology, **3** (72), (2020). DOI: 10.33581/2521-1722-2020-3-72-80
[6] V. Dave, K. Tak, A. Sohgaura, A. Gupta, V. Sadhu, K.R. Reddy. J. Microbiol. Methods, **160** (5), 130 (2019). DOI: 10.1016/j.mimet.2019.03.017
[7] G. Sanità, B. Carrese, A. Lamberti. Frontiers in Molecular Biosciences, **7** (11), 587012 (2020). DOI: 10.3389/fmolb.2020.587012

[8] D. Idris, S. Roy, A. Pandit, S. Alghamdi, S. Almehmadi, M. Alsaiari, A. Abdulaziz, O. Alsharif, A. Khandaker, M. Faruque, M. Rashed. e-Polymers, **23**, 20230049 (2023). DOI: 10.1515/epoly-2023-0049
[9] V. Thomas, M.M. Yallapu, B. Sreedhar, S.K. Bajpai. J. Biomater. Sci. Polym. Ed., **20** (14), 2129 (2009). DOI: 10.1163/156856209X410102
[10] B. Begines, T. Ortiz, M. Pérez-Aranda Redondo, G. Martnez, M. Merinero de Los Santos, F. Arias, A. Alcudia. Nanomaterials, **10**, 1403 (2020). DOI: 10.3390/nano10071403
[11] N. Kumar, D. Desagani, G. Chandran, N.N. Ghosh, G. Karthikeyan, S. Waigaonkar, A. Ganguly. Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology, **46** (3), 637 (2018). DOI: 10.1080/21691401.2017.1337021
[12] S.B. Marpu, E.N. Benton. Int. J. Mol. Sci., **19** (6), 1795 (2018). DOI: 10.3390/ijms19061795
[13] К.В. Апрятина, Е.И. Мурач, С.В. Амарантов, Е.И. Ерлыкина. Прикладная биохимия и микробиология, **58** (2), 140 (2022). DOI: 10.31857/S0555109922020027
[14] Е.В. Попова, В.Е. Тихомирова, О.В. Безнос, Ю.В. Григорьев. Вестн. Московского ун-та. Сер. 2: Хим., **64** (2), 141 (2023). DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-2-141-151
[15] O. Felt, P. Furrer, J.M. Mayer, B. Plazonnet, P. Buri, R. Gurny. Int. J. Pharmaceutics, **180** (2), 185 (1999). DOI: 10.1016/S0378-5173(99)00003-4
[16] С.В. Шилова, Г.М. Миргалеев, Д.О. Сагдеев, Ю.Г. Галяметдинов. Коллоидный журнал, **87** (5), 575 (2025). DOI: 10.7868/S3034543X25050077
[17] S.F. Haddawi, A.R. Sadrolhosseini, R.A. Ejbarah, S.M. Hamidi, M. Kazemzad. Plasmonics, **20**, 7183 (2025). DOI: 10.1007/s11468-024-02724-4
[18] М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов. Унив-ский компл. как регион. центр обр., науки и культ.: материалы Всерос. науч.-метод. конф., Оренбург, 1091 (2015).
[19] D. Guzatov, S. Vaschenko, V. Stankevich, A. Lunevich, Yu. Glukhov, S. Gaponenko. J. Phys. Chem. C, **116**, 10723 (2012). DOI: 10.1021/jp301598w
[20] C. Rohner, I. Tavernaro, Li. Chen, Sch. Klar, S. Schlecht. Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (8), 5932 (2014). DOI: 10.1039/c4cp02347a
[21] Z. Hashemi, T. Hashemi, A. Samadi, E. Rahimpour. BioImpacts, **15**, 31387 (2025). DOI: 10.34172/bi.31387.
[22] N.Y. Kruchinin, M.G. Kucherenko, P.P. Neyasov. High Energy Chem., **57**, 459, (2023). DOI: 10.1134/S0018143923060073
[23] Н.Ю. Кручинин, М.Г. Кучеренко. Химия высоких энергий. **58** (6), 436 (2024).
[24] М.Г. Кучеренко, А.П. Русинов, Н.Ю. Кручинин. Опт. и спектр., **132** (5), 566 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.05.58465.6310-24
[25] М.Г. Кучеренко, Н.Ю. Кручинин. Матер. Межд. Конфер. „Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент“. Караганда: КарГУ, 133 (2019).
[26] M.G. Kucherenko, S.A. Penkov. J. Photochem. & Photobiol., A: Chemistry, **437**, 114440 (2023). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114440
[27] M.G. Kucherenko, S.V. Izmodenova, N.Yu. Kruchinin, T.M. Chmereva. High Energy Chemistry, **43** (7), 592 (2009). DOI: 10.1134/S0018143909070169
[28] М.Г. Кучеренко, С.В. Измоденова, Т.М. Чмерева, Н.Ю. Кручинин, Н.С. Подрезова. Вестник ОГУ, **158** (9), 100 (2013).
[29] М.Г. Кучеренко. *Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах* (ОГУ, Оренбург, 1997), 386 с.
[30] 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
[31] P. Sorlier, A. Denuzière, C. Viton, A. Domard. Biomacromolecules, **2** (3), 765 (2001). DOI: 10.1021/bm015531
[32] K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench P. Lopes., I. Vorobyov, A.D. MacKerell Jr. J. Comput. Chem., **31**, 671 (2010). DOI: 10.1002/jcc.21367
[33] K. Vanommeslaeghe, A.D. Jr. MacKerell. Biochim. Biophys. Acta, **1850** (5), 861 (2015). DOI: 10.1016/j.bbagen.2014.08.004
[34] W. Yu, X. He, K. Vanommeslaeghe, A.D. MacKerell Jr. J. Comput. Chem., **33**, 2451 (2012). DOI: 10.1002/jcc.23067
[35] M. Hudek, K. Kubiak-Ossowska, K. Johnston, V.A. Ferro, P.A. Mulheran. ACS Omega, **8** (3), 3470 (2023). DOI: 10.1021/acsomega.2c07495
[36] H. Heinz, R.A. Vaia, B.L. Farmer, R.R. Naik. J. Phys. Chem. C, **112**, 17281 (2008). DOI: 10.1021/jp801931d
[37] T. Darden, D. York, L. Pedersen. J. Chem. Phys., **98**, 10089 (1993). DOI: 10.1063/1.464397
[38] A.D. Jr. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R.L. Jr. Dunbrack, J.D. Evanseck, M.J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera. J. Phys. Chem. B, **102**, 3586 (1998). DOI: 10.1021/jp973084f
[39] J. Huang, S. Rauscher, G. Nawrocki, T. Ran, M. Feig, B.L. de Groot, H. Grubmller, A.D. Jr. MacKerell. Nature Methods, **14**, 71 (2016). DOI: 10.1038/nmeth.4067
[40] M. Shankla, A. Aksimentiev. Nature Commun., **5**, 5171 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6171
[41] P. Chen, Z. Zhang, N. Gu, M. Ji. Molecular Simulation, **44**, 85 (2018). DOI: 10.1080/08927022.2017.1342118.
[42] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика, т. IV. Квантовая электродинамика* (Наука, М., 1989), 720 с.
[43] М.Г. Кучеренко. Вестник ОГУ, **137** (1), 141 (2012).