

ГОСТЬ НОМЕРА

УДК 538.958; 539.194; 53.097

БЛИЖНЕПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА МАЛЫХ ГРУПП АКТИВИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ И НАНОЧАСТИЦ



Кучеренко Михаил Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры радиофизики и электроники, директор Центра лазерной и информационной биофизики, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: rphys@mail.osu.ru

***Аннотация.** В работе дано представление об активно развивающемся направлении современной науки – молекулярной наноплазмонике, основных результатах, полученных в этой области в последние годы, а также показано, что главным механизмом, управляющим молекулярными процессами вблизи металлических наночастиц (НЧ) различной формы, является воздействие на заряженные фрагменты системы квазистатического ближнего поля, сформированного поляризованными металлическими наночастицами. В статье обсуждаются флуктуационно-дисперсионные аспекты радиационной физики наносистем, а также безызлучательная трансформация энергии электронного возбуждения молекул, проходящая в условиях плазмонного ассистирования. Наряду с нанопористыми дисперсными системами с внедренными металлическими частицами рассмотрены коллоидные растворы полимеров, цепи которых способны адсорбироваться на НЧ и допускают регулирование пространственного размещения фотоактивных молекул, связанных со звеньями макроцепи и локализованных в окрестности плазмонной наноантенны.*

Наряду с нанопористыми дисперсными системами с внедренными металлическими частицами рассмотрены коллоидные растворы полимеров, цепи которых способны адсорбироваться на НЧ и допускают регулирование пространственного размещения фотоактивных молекул, связанных со звеньями макроцепи и локализованных в окрестности плазмонной наноантенны.

Ключевые слова: возбужденные молекулы, электрический диполь, ближнее поле, перенос энергии, плазмонные наночастицы, люминесценция.

Благодарности. Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2023-0003.

Для цитирования: Кучеренко М. Г. Ближнеполевая электродинамика малых групп активированных молекул и наночастиц // Шаг в науку. – 2023. – № 4. – С. 5–24.

NEAR-FIELD ELECTRODYNAMICS OF SMALL GROUPS ACTIVATED MOLECULES AND NANOPARTICLES

Kucherenko Michael Gennadievich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of Radiophysics and Electronics, Director of the Center for Laser and Information Biophysics, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: rphys@mail.osu.ru

***Abstract.** The paper gives an idea of the actively developing direction of modern science - molecular nanoplasmonics, the main results obtained in this field in recent years, and also shows that the main mechanism controlling molecular processes near metal nanoparticles (NP) of various shapes is the effect on charged fragments of the system of a quasi-static near field formed by polarized metal nanoparticles. The fluctuation-dispersion aspects of nanosystems radiation physics are discussed, as well as the nonradiative transformation of the energy of electronic excitation of molecules, which takes place under conditions of plasmon assistance. Along with nanoporous dispersed systems with embedded metal particles, colloidal solutions of polymers are considered, the chains of which are able to adsorb on the NP and*

allow the regulation of the spatial placement of photoactive molecules associated with the links of the macro chain and localized in the vicinity of the plasmon nanoantenna.

Key words: excited molecules, electric dipole, near field, energy transfer, plasmon nanoparticles, luminescence.

Acknowledgements. The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the scientific project No. FSGU-2023-0003.

Cite as: Kucherenko, M. G. (2023) [Near-field electrodynamics of small groups activated molecules and nanoparticles]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 4, pp. 5–24.

Введение

Ближнее поле осциллирующего электрического диполя

В большинстве случаев оптическое излучение атомно-молекулярных источников является электродипольным [6; 33]. С позиций классической электродинамики возбужденный атом, или электронно-возбужденная молекула представляет собой электрический диполь, вектор \mathbf{p} момента которого совершает гармонические колебания на некоторой характерной частоте ω электронного перехода в атоме. При этом электромагнитное излучение, исходящее от атома, формируется в так называемой дальней зоне, т.е. на расстояниях, превышающих длину волны λ этого излучения. На расстояниях $r \ll \lambda$ от атома поле осциллирующего диполя изменяется со временем с той же частотой ω , что и частота излучения в дальней зоне, но в отличие от него, оно уже не представляет собой распространяющуюся со скоростью света электромагнитную волну и называется *ближним полем* [35–36]. Оно является квазистатическим по характеру координатной зависимости электрического вектора напряженности $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ [33; 36], но, в то же время, и быстро изменяющимся во времени $\mathbf{E}(t) \sim \exp(i\omega t)$. Описание свойств электромагнитного поля, включая и его излучательную компоненту, на основе приведенных представлений, обнаруживает замечательное подтверждение многолетними оптическими и электрическими измерениями и экспериментами [35; 41; 64].

Однако со второй половины XX века, и особенно в последние десятилетия XXI века, значительно повысился интерес к детальному изучению свойств ближнего поля [11; 48–49; 54–55]. В наше время это связано с прогрессом в области нанотехнологий [56; 67–68], в частности – с возможностями контролируемого синтеза и калибровки наночастиц (НЧ) заданных размеров и формы [40; 47; 52–53; 58; 57; 63–64]. Наличие таких нанообъектов, состоящих из металлов с высокой электрической проводимостью, в ближней зоне атомно-молекулярных излучателей существенно изменяют как характеристики самого ближнего поля, так и излучения, регистрируемого в дальней зоне [6; 18; 25; 46; 50; 64].

В серии работ [2; 4–5; 13; 14; 28; 31; 39] был исследован эффект увеличения скорости межмолекулярно-

го безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (FRET) вблизи плоской границы проводника [26; 28; 31], а также в окрестности металлических наночастиц различной формы [2; 5]. Создана теория переноса энергии в молекулярных системах вблизи поверхностей металлических тел и наночастиц в двух модификациях: при классическом и квантовом подходе [16; 24; 27; 28; 42–44; 48–49; 52; 55; 58–65]. Был исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи проводящих наночастиц и наноконструктивов, с учетом вырожденности электронного газа металла (Ag, Au, Cu) [30; 58]. Созданы математические модели плазмон-индуцированной люминесценции молекул, локализованных возле металлических наночастиц, наноконструктивов и их кластеров [3; 15; 17; 20–21; 25]. Исследована пространственная структура электрического поля и рассчитаны вероятности индуцированных переходов молекул, размещенных в окрестности наноантенн-ретрансляторов. Установлена возможность управления скоростью молекулярных излучательных и безызлучательных процессов посредством использования плазмонных наноантенн-ретрансляторов для решения ряда проблем молекулярной электроники и наноплазмоники [3; 8; 14]. Было показано, что оптические спектры поглощения однородных и слоистых наностержней и шаровых наноконструктивов трансформируются при замагничивании электронной плазмы металла постоянным внешним магнитным полем [3; 15–17].

Экспериментальные результаты, полученные для нанопористой системы, подтверждают эффект влияния металлических наночастиц на межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в кластерных структурах [60]. Построена специальная математическая модель, которая учитывала эффект поляризации стенок нанореактора при расчете характеристик локального поля в полости [60].

Флуктуационно-дисперсионные аспекты и популяционная селективность в системе распределенных по радиусу пор

Следует отметить, что в пористых дисперсных системах, в отличие от однородных сред, отчетливо проявляются флуктуационные эффекты, связанные

с локализацией нескольких N_0 молекул и единичных НЧ в изолированных друг от друга отдельных полостях – нанореакторах [12; 22]. Речь идет теперь об особенностях излучения отдельных молекул в паре

с НЧ. В случае, когда молекулы люминофора размещены по наноячейкам случайно и независимо, их начальное распределение $P(N_0 | R)$ по порам будет пуассоновым [22]

$$P(N_0 | R) = \frac{\langle N_0(R) \rangle^{N_0} \exp[-\langle N_0(R) \rangle]}{N_0!}, \tag{1}$$

$$\langle N_0(R) \rangle = 4\pi R^2 \langle n_0 \rangle,$$

где

$\langle n_0 \rangle$ – средняя поверхностная концентрация молекул (на единицу площади поверхности поры).

Результирующий суммарный сигнал люминесценции от ансамбля пор разлагается на отдельные компоненты

$$I(t) = \sum_{M=0}^{M_{\max}} 4\pi \sum_{N_0=1}^{N_{\max}} w_M n_S(t | N_0) \int_0^{\infty} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 p(R) P(N_0 | R) P(M | R) d(R / R_0), \tag{2}$$

взвешенные с пуассоновскими факторами $P(N_0 | R)$ и $P(M | R)$. Сумма по индексу M от 0 до M_{\max} учитывает поры, свободные от наночастиц ($M = 0$) и поры с одной ($M = 1$) или несколькими ($M > 1$, что считается редким событием) наночастицами; w_0 – скорость радиационного распада синглет-возбужденного состояния свободной молекулы, w_1 – скорость радиаци-

онного распада возбужденного состояния молекулы вкуче с одной НЧ. Поры с большим числом M отсутствуют как по геометрическим соображениям, так и по факту разбавленности системы по НЧ. Распределение по радиусу R пор можно положить логарифмически нормальным, как это было сделано, например, в [22; 28]

$$p(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \left(\frac{R_0}{R}\right) \exp\left\{-\frac{[\ln(R/R_0) - \alpha]^2}{2\sigma^2}\right\}, \tag{3}$$

где

R_0 – характерный масштаб пор наноструктуры;

$\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle$;

σ^2 – дисперсия логнормального распределения.

Если сигнал люминесценции дисперсной системы обусловлен замедленной флуоресценцией, сопровождающей реакцию триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) $T_1 + T_1 \rightarrow S_1$ [12], то флуорогенными будут только те поры, в которые изначально попадают как минимум две Т-молекулы. Тогда на особом счету будут находиться те ячейки, в объеме которых случайно окажутся две молекулы люминофора и одна НЧ, поскольку именно в таких областях формируются люминесцентные сигналы повышенной интенсивности. Вероятности $P(N_0, R)$ для $N_0 > 2$ полагаем малыми для случая разбавленных коллоидных систем. Плазмонная НЧ в поре выполняет функцию наноантенны-амплифика-

тора для молекулярного излучателя, поэтому интенсивность свечения от ячеек, не содержащих НЧ, будет существенно ниже, чем от ячеек с НЧ. Таким образом, наличие амплификаторов селективно выделяет плазмон-обогащенные нанореакторы из всего ансамбля пор. Интегральная интенсивность $I_{DF}(t)$ замедленной флуоресценции пористой наноструктуры представляет собой усреднение парциального сигнала $I(t | R, N_0)$ по логнормальному распределению $p(R)$ (3) радиуса полости и пуассоновскому распределению $P(N_0 | R)$ (1) начального числа N_0 возбужденных Т-центров в группе полостей радиуса R :

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} \varphi p_S R_0^2 \tau_S \times \sum_{M=0}^1 4\pi \sum_{N_0=2}^{N_{\max}} w_M n_T^2(t | N_0) \int_0^{\infty} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 K(t | R) p(R) P(N_0 | R) P(M | R) d(R / R_0) \tag{4}$$

Для интенсивности $I(t)$ флуоресценции можно использовать соотношение пропорциональности с постоянным коэффициентом φ/τ_s между величиной сигнала свечения и скоростью радиационной деакти-

вации синглет-возбужденных молекул излучателей $I(t) = [\dot{n}_s(t)]_{rad} = (\varphi/\tau_s)n_s(t)$ [12], которая, в свою очередь, определяется мгновенной населенностью $n_s(t)$ синглет-возбужденного состояния

$$I(t) = \sum_{M=0}^1 4\pi \frac{\varphi}{\tau_s} R_0^2 \sum_{N_0=1}^{N_{max}} w_M n_s(t | N_0) \int_0^{\infty} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 p(R) P(N_0 | R) P(M | R) d(R/R_0). \quad (5)$$

Парциальный сигнал флуоресценции от отдельной полости радиуса R с числом N_0 активированных моле-

кул $N_0 = 4\pi R^2 \langle n_0 \rangle$ и одной НЧ определяется выражением [22; 28]

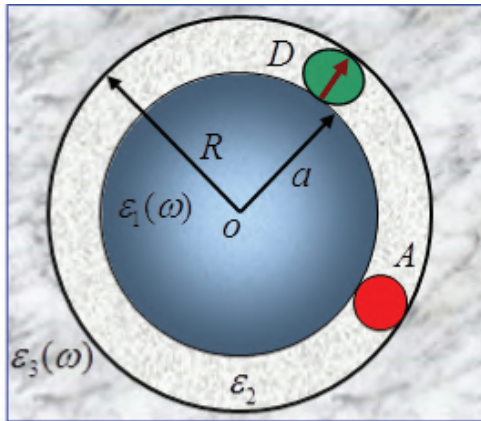
$$I(t | R, N_0) = 4\pi R^2 w_1 \frac{n_0 \exp(-t/\tau_s)}{1 + n_0 S_{ind}(t | R)}; \quad (6)$$

$$S_{ind}(t | R) = \int_0^t K_{ind}(\tau | R) \exp(-\tau/\tau_s) d\tau$$

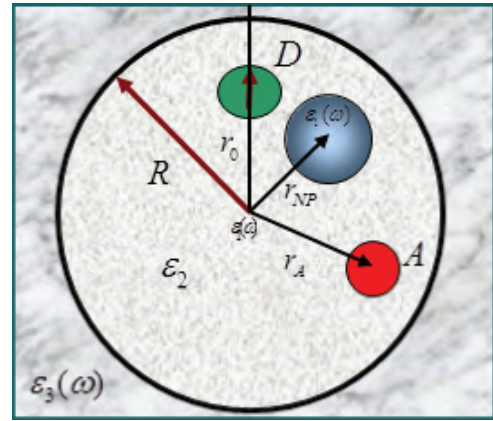
Скорость $w_1 \equiv w_{sp}(\omega | r_0)$ спонтанного радиационного перехода в электронно-активированных молекулах в присутствии плазмонной наночастицы зависит от расстояния r_0 между молекулой и наночастицей, а также от частотной зависимости поляризуемости НЧ, что будет определена ниже в разделе «Зависимость плазмонных и адсорбционных свойств наночастиц».

а именно $S_{ind}(t | R) \sim R^2$, кроме общего множителя $4\pi R^2$. В случае же интенсивности «обычной» – не замедленной флуоресценции, $I(t) = [\dot{n}_s(t)]_{rad} = (\varphi/\tau_s)n_s(t)$, и тогда взаимная аннигиляция синглетных возбуждений, протекающая в поре по схеме $S_1 + S_1 \rightarrow S_0$, уже не служит обязательным условием для формирования люминесцентного сигнала, а напротив, проявляет себя в кинетике его затухания после импульсной активации системы, сокращая популяцию S -состояний.

Как видно из (6), парциальная интенсивность $I(t | R)$ свечения содержит лишь одну R -зависящую функцию,



а



б

Рисунок 1. Сферическая нанополость радиуса R с активируемыми молекулами D и A в случае центрированной большой плазмонной НЧ радиуса a (а); и малой нецентрированной НЧ радиуса a (б) в локации, определенной радиус-вектором \mathbf{r}_{NP} .

Источник: разработано автором

Потенциал $\varphi_D(\omega | r, \theta)$ поля радиального молекулярного диполя $p_D = e\delta r_0$, расположенного в точке $(r_0, 0, 0)$ сферической полости, в слое $a < r < R$ вне НЧ

радиуса a и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2 = \text{const}$ (рисунок 1а), можно записать в виде [60]

$$\varphi_D(\omega | \rho, r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\partial B_n}{\partial r_0} \left(\frac{r}{a} \right)^n + \frac{\partial C_n}{\partial r_0} \left(\frac{R}{r} \right)^n \right] P_n(\cos \theta) \delta r_0 - \frac{e}{\varepsilon_2 \rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial r_0} \right) \delta r_0, \quad (7)$$

$$\rho = \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos \theta},$$

где

$P_n(x)$ – полином Лежандра степени n , а коэффициенты $C_n(r_0)$, $B_n(r_0)$ определены выражениями

$$C_n \cdot \left\{ \frac{[n\varepsilon_1(\omega) + (n+1)\varepsilon_2] \left(\frac{R}{a} \right)^{n+1}}{n[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2]} + \frac{(n+1)[\varepsilon_2 - \varepsilon_3(\omega)] \left(\frac{a}{R} \right)^n}{[n\varepsilon_2 + (n+1)\varepsilon_3(\omega)]} \right\} = \\ = -e \left\{ \frac{1}{r_0} \left(\frac{a}{r_0} \right)^n \frac{[\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2]}{\varepsilon_2[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2]} + \frac{1}{R} \left(\frac{r_0}{R} \right)^n \left(\frac{a}{R} \right)^n \frac{[n - (n+1)\varepsilon_3(\omega)]}{[n\varepsilon_2 + (n+1)\varepsilon_3(\omega)]} \right\}, \quad (8)$$

$$B_n = -C_n \frac{[n\varepsilon_1(\omega) + (n+1)\varepsilon_2] \left(\frac{R}{a} \right)^{n+1}}{n[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2]} - \frac{e}{r_0} \left(\frac{a}{r_0} \right)^n \frac{[\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2]}{\varepsilon_2[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2]}. \quad (9)$$

Выражениями (7)–(9) определены угловая и радиальная зависимости результирующего поля вне сферической проводящей наночастицы с учетом эффекта поляризации стенок полости. Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_3(\omega)$ зависят от частоты и относятся к металлу наночастицы и материалу пористой среды, соответственно; e – заряд электрона. Из устремления к нулю факторов $n\varepsilon_1(\omega) + (n+1)\varepsilon_2 \rightarrow 0$, в левой части (8), вытекает наличие плазмонных ре-

зонансов n -го порядка, связанных с наличием в полости проводящей НЧ.

Скорость U безызлучательного переноса энергии от молекулы D на молекулу A или квантовую точку с поляризуемостью $\alpha_A(\omega)$, представляющую собой акцептор и расположенную внутри полости в точке r_A , определена следующим выражением, квадратичным по напряженности поля в этой точке

$$U(\omega | \rho, r_A, \theta_A) = \frac{1}{2\pi\hbar} \text{Im} \alpha_A(\omega) |\nabla \varphi_D(\omega | \rho, r_A, \theta_A)|^2. \quad (10)$$

В случае полости большого радиуса и/или малой наночастицы (рисунок 1б), задача имеет аналитическое решение и для произвольного расположения r_{NP} НЧ, т. е. когда ее локализация не центрирована [54]. Тогда поле в точке r_A размещения акцептора может быть определено через суперпозицию полей диполя $p_D = e\delta r_0$, поля поляризованных стенок полости и поля $E_p(r_A)$ диполя с моментом $P(\omega) = \alpha_{NP}(\omega)E(r_{NP})$, наведенного на наночастицу. Обратным влиянием диполя P на поляризацию стенок полости в первом приближении можно пренебречь. Для решения задачи в этом случае можно воспользоваться результатами, полученными с учетом эффектов запаздывания. Напряженность поля, создаваемого в сферической полости донорным диполем p_D , может быть записана в виде $E(r) = E_D(r) + E^{(1)}(r)$, где отраженное поле $E^{(1)}(r)$ определено в [46; 54].

На рисунке 2 представлены результаты измерений спектров свечения бинарной системы органических красителей «акридиновый оранжевый» – «нильский синий» в пористом силикохроме С-80 без дополнитель-

ных плазмонных включений, и с содержащим наночастиц серебра. Вариации концентрации акцепторных молекул в многокомпонентной смеси позволяют выявить влияние плазмонных частиц на межмолекулярную безызлучательную передачу энергии. Расчетные спектрально-концентрационные кривые рисунка 3, полученные на основе (7)–(10), подтверждают это влияние. На рисунке 4 представлены концентрационные зависимости люминесцентных сигналов и соответствующие им константы тушения Штерна-Фольмера, указывающие на рост эффективности FRET в пористой системе, при ее обогащении плазмонными наночастицами Ag .

На рисунке 5 представлена динамическая картина ближнего поля, сформированного дипольным молекулярным источником вблизи углеродной нанотрубки (УНТ) в толуоле [25]. Моделирование характеристик э/м поля производилось на основе уравнений Максвелла, для численного решения которых использовался метод конечных разностей во временной области с участками без свободных зарядов (метод FDTD). Тип источника излучения – электрический диполь [25],

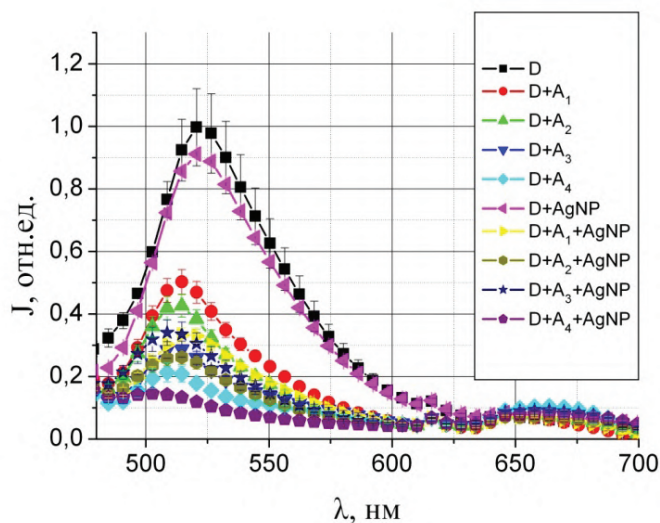


Рисунок 2. Трансформация спектров флуоресценции молекул D (акридиновый оранжевый), и донор-акцепторной системы D+A (АО и нильский синий) в пористом силихроме C-80 при обогащении наночастицами серебра (AgNP): $A_1 < A_2 < A_3$

Источник: взято из Кучеренко М. Г., Кислов Д. А. Эффекты локально-плазмонного изменения скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в пористой среде // Материалы Международной научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации», посвященной 60-летию ОГУ. 15–17 сентября 2015 г. Часть 4. – С. 155–161

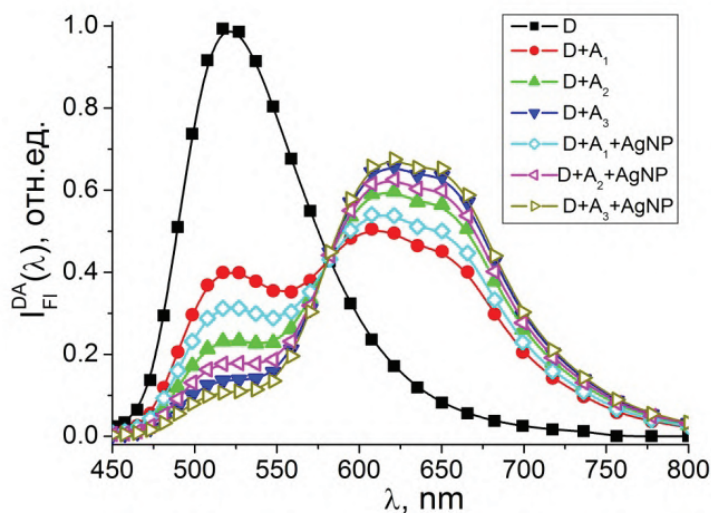


Рисунок 3. Расчетные спектральные сигналы стационарного свечения донорной (около 520 нм) и акцепторной (около 630 нм) подсистем в нанополостях без плазмонного активатора и с возрастающей долей наночастиц с плазмонными НЧ: $A_1 < A_2 < A_3$

Источник: разработано автором на основе Кучеренко М.Г., Кислов Д.А. Эффекты локально-плазмонного изменения скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в пористой среде // Материалы Международной научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации», посвященной 60-летию ОГУ. 15-17 сентября 2015 г. Часть 4. – С. 155–161

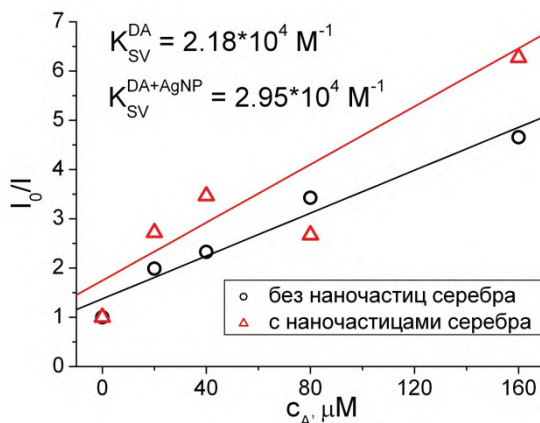


Рисунок 4. Концентрационные (по акцептору, нильский синий) зависимости интенсивности флуоресценции акридинового оранжевого в пористом силохроме С-80 с наночастицами серебра (красная прямая) и в их отсутствие (чёрная прямая). Константы Штерна- Фольмера приведены для случаев тушения с плазмонной интенсификацией и в обычном режиме без Ag- наночастиц

Источник: взято из Кучеренко М. Г., Кислов Д. А. Эффекты локально-плазмонного изменения скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в пористой среде // Материалы Международной научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации», посвященной 60-летию ОГУ. 15-17 сентября 2015 г. Часть 4. – С. 155–161

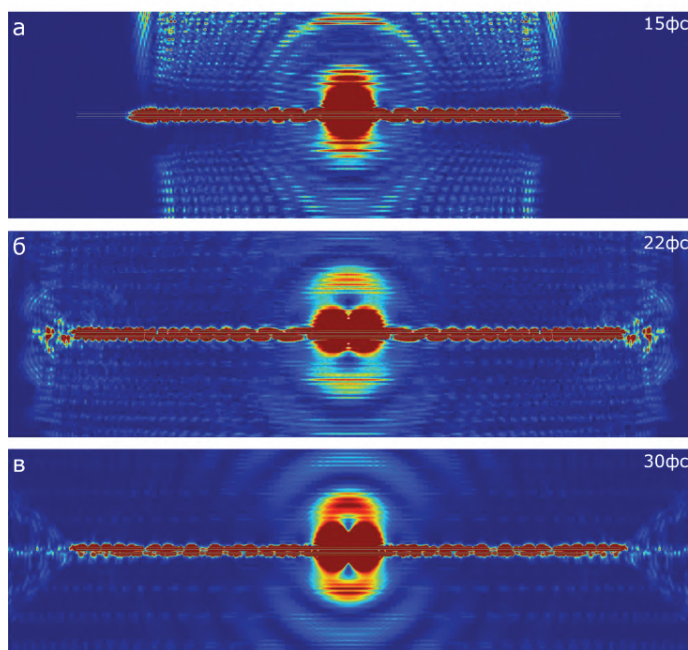


Рисунок 5. Формирование ближнего поля осциллирующего дипольного источника вблизи углеродной нанотрубки с $L = 1,6$ мкм, радиус трубки – 5 нм в различные моменты времени: а – 15, б – 22, в – 30 фс. Вектор дипольного момента источника параллелен нанотрубке и смещён от нее на 10 нм.

Источник: взято из [25]

частота излучения – 500 ТГц. Диэлектрическая проницаемость углеродного слоя на этой частоте отрицательна, поэтому вдоль границы раздела сред проводник–диэлектрик может распространяться поверхностный плазмон-поляритон. Выделяется три динамических этапа: 1) поле электрического диполя частично проникает в нанотрубку, которая служит цилиндрическим плазмонным каналом (рисунок 5а). Распространяющиеся в нем 1d-плазмоны характеризуются относительно слабым затуханием; 2) на концах нанотрубки плазмонная волна расщепляется на две компоненты: фонтанную, конической формы, локализованную на двух концах нанотрубки (рисунок 5б), и отраженную от концов УНТ и распространяющуюся в противоположном направлении вдоль трубки; 3) в результате ин-

терференции двух бегущих плазмонных волн возникают биения, формируются сгустки электромагнитного поля внутри объема УНТ (рисунок 5в).

Адсорбция макромолекулярных цепей на металлических наночастицах

Наномасштабная локализация молекулярной пары реагентов и плазмонной НЧ может быть осуществлена не только размещением реагентов в полости пористой среды, но и посредством макромолекулярного линкера (рисунки 6, 7а), охватывающего плазмонную НЧ и связанного с функциональными оптически активными молекулами. Такие системы и радиационные процессы, получающие в них развитие, были изучены в ряде работ [7; 9–10; 19; 23; 25; 29; 34].

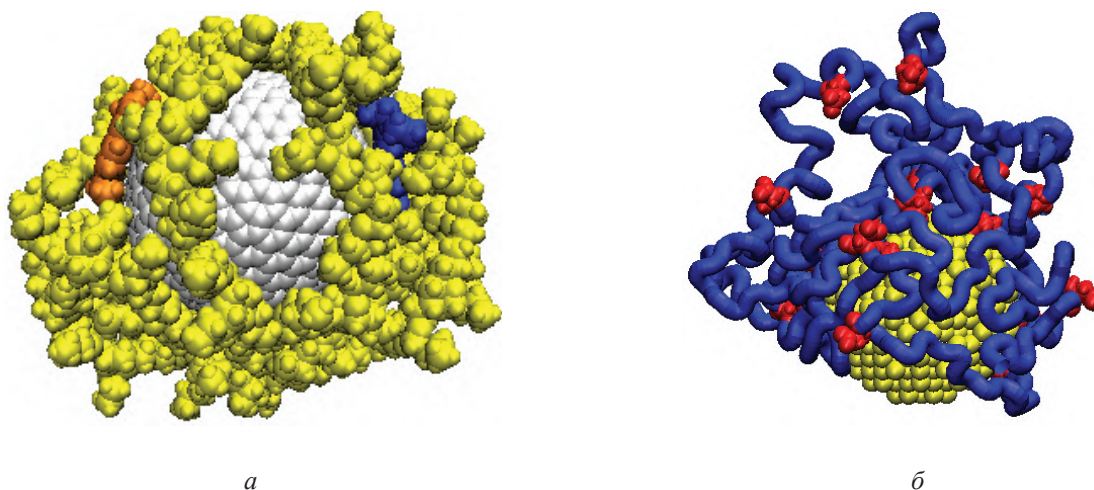


Рисунок 6. Адсорбция полимерных цепей на сферических наночастицах
(а) Макромолекулярный линкер ПВБ (128 мономерных единиц), связанный с молекулами акридинового оранжевого и нильского синего (*D-A* – пара) при адсорбции на фуллерене C_{720} радиуса $R = 1.35$ нм. МД-моделирование при температуре $T = 300$ К [24].

(б) Макромолекулы полиэлектролита $(A_{10}DA_9)_{20}$ (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 380 звеньев *Ala* (*A*) с равномерно распределенными 20 звеньями *Asp* (*D*, заряд $-1e$, красным цветом) на поверхности поляризованной в вертикальном направлении с дипольным моментом 2.7 кД золотой наночастицы радиуса 1.5 нм (синяя трубка – звенья *Ala*).

Источник: 6(а) – взято из [24], 6(б) – взято из [7]

Для скорости $U(\theta)$ безызлучательной передачи энергии можем записать выражение, удобное для сравнения с результатами экспериментов [24]

$$U(\theta) = U_F(\theta) + U_0 \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{2 \cos^2 \theta}{\int G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega} \times \int \left[8 |\alpha'(\omega)|^2 - \frac{(1-3f)}{2 \sin^3(\theta/2)} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega \quad (11)$$

где

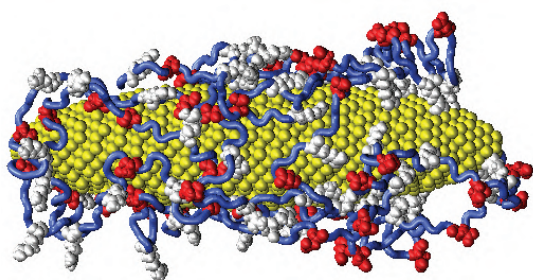
$$U_F(\theta) = U_0 \left(\frac{R_F}{2R} \right)^6 \frac{[1 + \sin^2(\theta/2)]^2}{\sin^6(\theta/2)} - \text{известная скорость безызлучательного переноса энергии по Ферстеру,}$$

R_F – ферстеровский радиус;

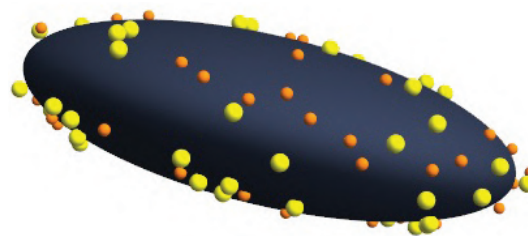
$G_D(\omega), G_A(\omega)$ – функции формы спектральных полос D и A . В случае размещения молекул D и A на одном эшелоне, т.е. при $r_D = r_A = R_M$, получаем для межмолекулярного расстояния $r_{DA} = 2R_M \sin(\theta/2)$, а угловой фактор $f(\theta, \vartheta_A) = f(\theta)$ при этом принимает вид $f(\theta) = [1 - \text{ctg}^2(\theta/2)]^{-1}$.

Безызлучательная передача энергии со скоростью (10) или (11) осуществляется посредством ближнего поля донорного центра и НЧ (рисунки 6а, 7а), а потому она является эффективной лишь при реализации достаточно «тесных» групп из трех составляющих их частиц: D, A и НЧ.

Следует отметить, что композитные магнитоплазмонные наночастицы избирательно влияют на спин-селективные радиационные этапы молекулярных реакций, получающих развитие в приповерхностной области таких объектов [34].



а



б

Рисунок 7. Вытянутый плазмонный наносфероид с адсорбированной макромолекулой полипептида (а) и ферромагнитный наносфероид с молекулами органического люминофора (б): (а) полиамфолитный полипептид (синяя трубка – звенья *Ala*, белым цветом – *Arg*, красным – *Asp*) на поверхности поляризованного в направлении оси вращения золотого наносфероида (желтым – *Au*-сфероид);

(б) магнитный наносфероид в окружении сферических плазмонных наночастиц (желтые бусины), определяющих особенности протекания радиационных процессов с участием возбужденных молекул (оранжевые шарики).

Источник: взято из [34]

Магнитный наносфероид с молекулами люминофора в окружении сферических плазмонных наночастиц (рисунок 7б, желтые бусины) определяет скорость протекания радиационных процессов в такой системе. Магнитное поле однородно намагниченного ферромагнитного наносфероида, неоднородно снаружи него, и оно локально воздействует на процессы с участием триплетных молекулярных центров, таких как триплет-триплетная аннигиляция и Т-О₂-тушение фосфоресценции органики

Распределение звеньев полипептида, адсорбированного на поверхности незаряженного сплюснутого *Au* наносфероида, показано на рисунке 8а. При помещении системы в однородное электрическое поле, направленное параллельно главной оси сфероида, наблюдается ожидаемое смещение плотности дипольных звеньев по поверхности симметрично оси (рисунок 8б), поскольку с учетом поляризации наноча-

стицы суммарное поле вне сфероида перестает быть однородным, и на диполи мономеров действует сила $\sim \text{grad } E(r)$.

Резонансная передача энергии (FRET) между одиночными молекулами D и A может быть использована для определения параметров конформационных переходов в молекулах белков [45; 66]. В работе И. С. Осадько 2018 г. предлагается альтернативный метод определения параметров межконформационных переходов, на основе статистической обработки флуоресцирующих треков флуоресценции одиночной Д-А пары, прикрепленной к молекуле белка [37]. Эффективность передачи энергии (Forster Resonance Energy Transfer (FRET)) в отдельных Д-А парах определяется выражением $E(R) = [1 + (R/R_F)^6]^{-1}$, где R_F – ферстеровский радиус $\sim 5-7$ нм. [37]. При изменении конформации макромолекулы будет расстояние R в Д-А паре изменяться, поэтому эффективность FRET флукуирует.

Для исследования квантовой динамики ДНК и протеинов молекулы D и A закрепляются на макроцепи и осуществляется построение функции распределения эффективности $P(E)$ [51]. Гопич и Сабо [51], например, представляли распределение $P(E)$ посредством смеси нескольких компонент гауссова типа (три функции при переходе между двумя конформациями). Положения и ширины максимумов гауссовых полос, также

как и их весовые множители, являются экспериментально определяемыми параметрами задачи. В работе [38] проведен анализ треков флуоресценции отдельной $D-A$ – пары молекул, с учетом наличия у них как синглетных (S), так и триплетных (T) термов. Показано, что в зависимости от используемой в поглощении спектральной полосы, $S-S$ или $T-T$, может изменяться характер регистрации мерцающего сигнала свечения.

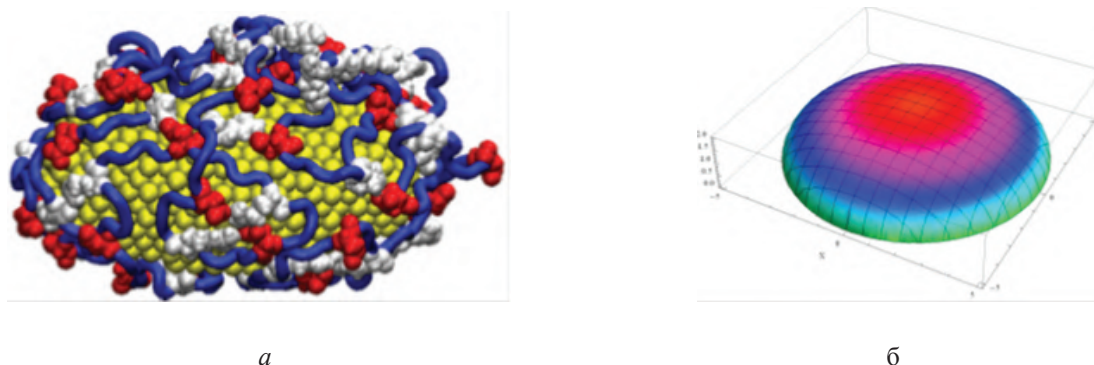


Рисунок 8. Полиамфолитный пептид на поверхности сплюснутого золотого наносфероида. (а) Адсорбированный полипептид на незаряженной поверхности сплюснутого золотого наносфероида, МД-моделирование; (б) распределение плотности звеньев на поверхности поляризованного сплюснутого наносфероида. Расчет на основе аналитической модели

Источник: взято из Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г. *Статистическое и молекулярно-динамическое моделирование электрически индуцированных изменений конформационной структуры полиамфолитов на поверхности сплюснутого металлического нано-сфероида* // КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2022, Том 84, № 2, с. 171–185

Если временная динамика имеет субмиллисекундный масштаб, многопараметрическое детектирование сигнала флуоресценции позволяет произвести оценку посредством одновременной регистрации интенсивности флуоресценции и времен жизни D и A . Именно они определяют ширину распределения $P(E)$ эффективности FRET и дают представление о характере конформационных переходов. Они позволяют идентифицировать конформационные состояния, выявить их динамическую связь, определить характеристики фолдинга белков [66].

Исследования динамики твердых неупорядоченных молекулярных сред методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул были осуществлены в диссертации Вайнера Ю. Г. [1]. Ее автором проведены экспериментальные и теоретические исследования динамики аморфных органических стекол и полимеров в широком интервале низких температур (0,35–100 К). Получение информации о динамике среды производилось по электронным спектрам зондовых молекул. Особенностью реализованного метода спектроскопии примесного центра являлось устранение временного и ансамблевого усреднения.

На рисунке 6б показана конформация адсорбированной на сферической наночастице макроцепи полиэлектролита с различным числом заряженных звеньев. С помощью квазистатического внешнего электрического поля можно изменять характер радиального распределения заряженных мономеров цепи относительно центра НЧ. При этом поляризованная НЧ создает вокруг себя дополнительное поле дипольного типа, которое, складываясь с заправочным внешним полем, взаимодействует с зарядами элементов макроцепной опушки. В результате этого фотоактивные молекулы органических красителей, связанные с полимером, смещаются относительно НЧ уже как плазмонной нанополости, тем самым, изменяя характер воздействия последней на радиационные и безызлучательные каналы распада электронно-возбужденной молекулы.

При влиянии плазмонной наночастицы на излучательные переходы в молекулах люминофора, закрепленных на звеньях макромолекулы, образующей опушку НЧ, люминесцентный сигнал от отдельной НЧ с окрашенной полимерной цепью, адсорбированной на ее поверхности, будет определяться выражением

$$I \sim \int_R^\infty I_1(r)n(r)4\pi r^2 dr \sim 4\pi \int_R^{r_0} I_1(r)[F_0^I(r)]^2 r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty I_1(r)[F_0^{II}(r)]^2 r^2 dr, \quad (12)$$

где

$I_1(r)$ – интенсивность люминесценции одиночной молекулы на цепи, удаленной от центра НЧ на расстоянии r (для сферической частицы);

радиальные функции распределения звеньев цепи $F_0^I(r)$, $F_0^{II}(r)$ определены в [7; 9–10; 19].

Увеличивая скорость радиационного и безызлучательного распада возбужденных молекул, плазмонные НЧ существенно влияют на кинетику изменения населенности электрон-активированных донорных

центров на наносекундной шкале времен (рисунки 9, 10). При этом чувствительным параметром в таких процессах выступает расстояние r_D между молекулярным центром и НЧ (рисунок 10).

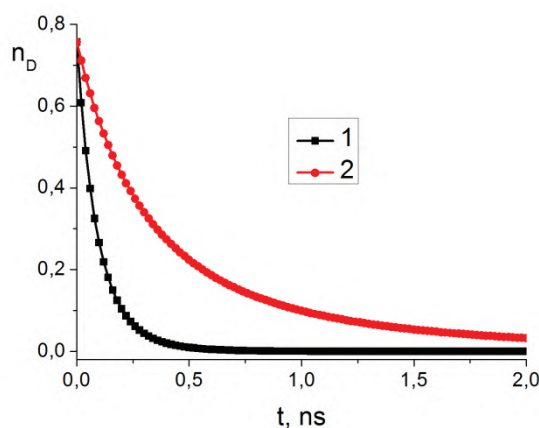


Рисунок 9. Временные зависимости населенности возбужденных состояний донора в условиях его тушения акцепторными молекулами макромолекулярного опущенного слоя при наличии плазмонной НЧ (1), и в ее отсутствие (2) $N_A=5$; $\tau_D=10$ нс.

Источник: взято из Кучеренко М. Г., Измоденова С. В., Чмерева Т. М. Эффект «кинетической линзы» в безызлучательном переносе электронной энергии вблизи металлической нано-частицы с макромолекулярным линкером // Вестник ОГУ. – 2013. – № 1. – С. 112–120.

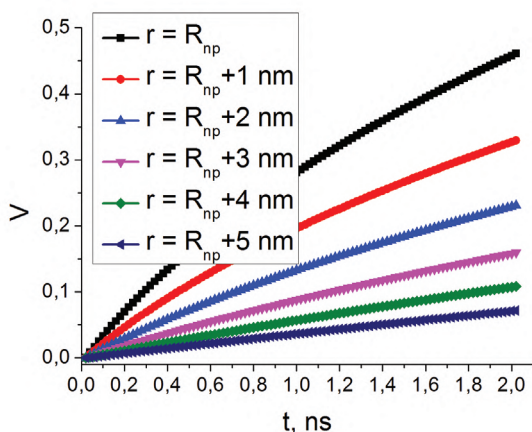


Рисунок 10. Темпы роста величины объема $V(t)$ синглет-синглетного тушения вблизи плазмонной НЧ при локализации доноров на поверхностях сфер с радиусами $r = r_D \geq R_{np}$ (на врезке). Радиус НЧ $R_{np} = 10$ нм.

Источник: взято из Кучеренко М. Г., Измоденова С. В., Чмерева Т. М. Эффект «кинетической линзы» в безызлучательном переносе электронной энергии вблизи металлической нано-частицы с макромолекулярным линкером // Вестник ОГУ. – 2013. – № 1. – С. 112–120.

Зависимость плазменных и адсорбционных свойств наночастиц от их формы: проводящие глобулы, сфероиды и наноцилиндры

Помещенные в однородное электрическое поле металлические наночастицы и нанопроволоки поляризуются, создавая дополнительное поле поляризации, характеристики которого зависят от кривизны поверхности и степени несферичности НЧ. Так, для вытянутых и сплюснутых наносфероидов рисунки 7

и 8 – конфигурация поля вне НЧ (рисунок 8б) зависит от ориентации главных осей НЧ относительно вектора E_0 внешнего затравочного поля.

Особенности кривизны поверхности НЧ находят свое проявление в ее способности адсорбировать макроцепи и формировать пространственное распределение их звеньев [7–10; 19; 34; 40].

Поляризуемость вытянутых сфероидальных частиц может быть представлена в виде диагонального тензора второго ранга с тремя главными компонентами [32]

$$\alpha^{(j)}(\omega) = \frac{ab^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e}{\varepsilon_e + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e]n^{(j)}}, \quad j = x, y, z. \quad (13)$$

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{ab^2}{3} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e}{\varepsilon_e + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e]n^{(x)}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e}{\varepsilon_e + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e]n^{(y)}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e}{\varepsilon_e + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_e]n^{(z)}} \end{pmatrix}. \quad (13')$$

С коэффициентами деполяризации вытянутого сфероида [32]

$$n^{(x)} = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left[\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right], \quad n^{(y)} = n^{(z)} = \frac{1}{2} [1 - n^{(x)}], \quad (14)$$

где

$e = \sqrt{1 - b^2 / a^2}$ – эксцентриситет эллипса с полуосями a и b ;

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}$ – диэлектрическая проницаемость металла;

γ – частота столкновений электронов проводимости;

ω_p – плазменная частота металла.

Суммарный дипольный момент объединенной системы «возбужденная молекула-сфероидальная НЧ»

выражается через первичный молекулярный дипольный момент перехода p [20–21]

$$\mathbf{p}' = [\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\alpha}(\omega)\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})]\mathbf{p}.$$

Из структуры знаменателей диагональных элементов тензора (13') следует наличие двух различных

плазменных резонансов. Тогда уравнения для резонансных частот ω_j записываются в следующем виде

$$\varepsilon_e + [\varepsilon(\omega_j) - \varepsilon_e]n^{(j)} = 0, \quad j = x, y.$$

Решая эти уравнения, получаем для частот двух плазменных резонансов вытянутого наносфероида следующие выражения

$$\omega_j = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty - \varepsilon^{(e)} [(n^{(j)} - 1) / n^{(j)}]}}. \quad (15)$$

В простейшем варианте модели $\varepsilon_\infty = 1, \varepsilon^{(e)} = 1$ и тогда

$$\omega_j = \omega_p \sqrt{n^{(j)}} \times \begin{cases} n^{(x)} = \frac{1-e^2}{2e^3} \left[\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right] \\ n^{(y)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1-e^2}{2e^3} \left[\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right] \right\} \end{cases} \quad (16)$$

Таким образом, частоты двух плазмонных резонансов вытянутого наносфероида определяются плазменной частотой ω_p металла НЧ и эксцентриситетом e сфероида, входящим в два различных коэффициента деполяризации (16).

В приближении дипольной поляризуемости [32] вероятность w_{sp} спонтанного перехода в объединенной активированной системе «молекула-НЧ» [20–21; 15; 17].

$$w_{sp}(\omega | \mathbf{r}_0) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} \left[\left[\dot{\mathbf{I}} + \dot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0) \dot{\mathbf{a}}(\omega) \right] \mathbf{p} \right]^2 \quad (17)$$

Предполагается, что молекула-излучатель расположена вблизи наночастицы, на расстоянии r_0 от ее центра. Здесь, в (17) $\dot{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = r^{-3} (3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \dot{\mathbf{I}})$ – квазистатическая диадическая функция Грина точечного

дипольного источника p ;
 $\dot{\mathbf{I}}$ – единичная диада;
 $\dot{\mathbf{a}}(\omega)$ – тензор электрической дипольной поляризуемости сфероида с полуосями a и b :

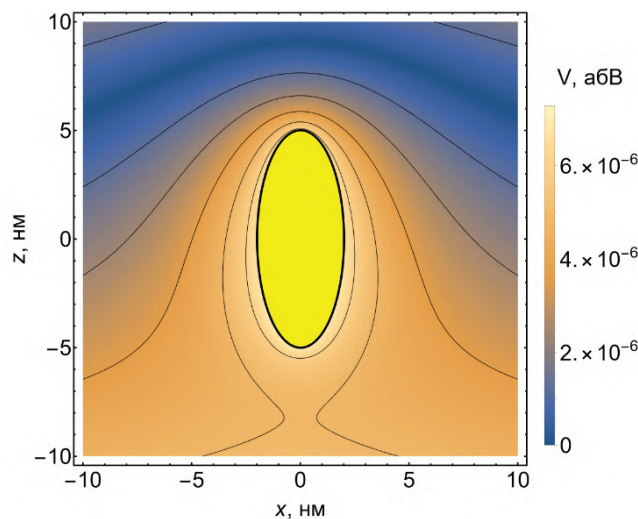
$$\dot{\mathbf{a}}(\omega) = (ab^2 / 3) (\dot{\boldsymbol{\epsilon}}(\omega) - \epsilon_{ex} \mathbf{1}) [\epsilon_{ex} (\mathbf{1} - \dot{\mathbf{n}}) + \dot{\mathbf{n}} \dot{\boldsymbol{\epsilon}}(\omega)]^{-1} \quad (18)$$

Для дипольного момента трехосного эллипсоида, с поляризуемостью, аналогичной определенной соотношением (13) для сфероида, в однородном внешнем поле E_0 получаем

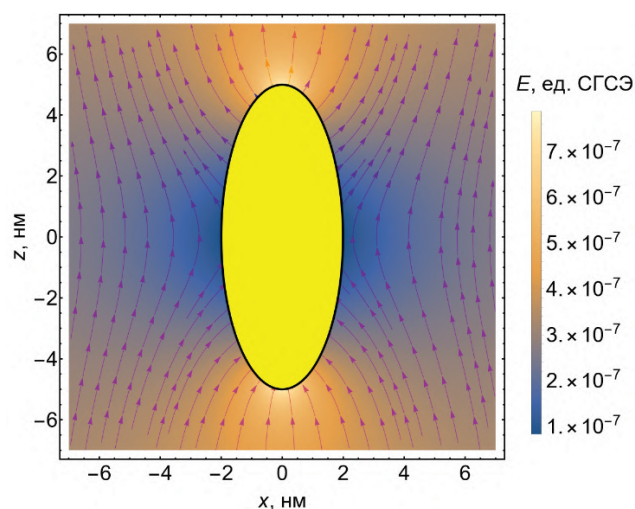
$$\mathbf{P} = \frac{abc}{3} (\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(i)}(\omega) / \epsilon^{(e)} - \hat{\mathbf{1}}) \left[\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{n}} (\hat{\mathbf{1}} - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(i)}(\omega) / \epsilon^{(e)}) \right]^{-1} \mathbf{E}_0 \quad (19)$$

Тогда потенциал $\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ неоднородного результирующего поля вне эллипсоида

$$\varphi^{(e)} = -\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \mathbf{P} \mathbf{r} / r^3 = -\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \frac{abc}{3} (\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(i)}(\omega) / \epsilon^{(e)} - \hat{\mathbf{1}}) \left[\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{n}} (\hat{\mathbf{1}} - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(i)}(\omega) / \epsilon^{(e)}) \right]^{-1} \mathbf{E}_0 \mathbf{r} / r^3.$$



a



б

Рисунок 11. Характеристики квазистатического ближнего поля в окрестности вытянутого поляризованного наносфероида

(а) Распределение потенциала $V(x, z)$ заряженного и поляризованного эллипсоида. Внешнее поле E направлено вертикально вверх. Параметры моделирования: $q = 10^{-5} |e|$, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 5$ нм, $b = c = 2$ нм.

(б) Распределение напряженности $E(x, z)$ поляризованного эллипсоида. Внешнее поле E направлено вверх. Параметры моделирования: $q = 0 |e|$, $E_0 = 10^5$ В/см, $a = 5$ нм, $b = c = 2$ нм.

Источник: разработано автором на основе Кучеренко М. Г., Неясов П. П., Алимбеков И. Р., Кручинин Н. Ю., Масютин С. С., Степанов В. Н. Влияние сфероидальных наночастиц на флуоресценцию молекул красителей и адсорбированных макроцепей МЕН-PPV в растворах // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2023. – Том 25, – № 3. – С. 343–361 и [34]

Заключение

Таким образом, металлические наночастицы (*Au*, *Ag*, *Al*, *Cu*) различной формы и нанопровода произвольного сечения могут быть использованы в многочисленных технических и биомедицинских приложениях и как плазмонные наноантенны-рефлекторы – для формирования электромагнитного поля определенной конфигурации в их окрестности, и как адсорбирующие наноплатформы для регулируемых макромолекулярных линкеров, удерживающих молекулы-реагенты в области селективного действия управляющих антенн. Квазистатическое ближнее поле дипольного источника эффективно трансформируется проводящими наночастицами с образованием локальных областей повышенной напряженности и концентрации энергии поля.

В ЦЛИБФ и ИМНТ ОГУ в прошедшем десятилетии в рамках базовой части государственных заданий в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ был выполнен цикл работ «Определение ближнепольных оптических характеристик гибридных молекулярных систем, интегрированных с наноантенной-амплифи-

катором» [3], а также работы по проекту «Плазмонная передача энергии и повышение эффективности свечения молекулярных источников на поверхности цилиндрических оболочечных наноструктур».

В этих подразделениях ОГУ [11] был впервые обнаружен эффект влияния внешнего магнитного поля на радиационные переходы в системе «металлическая наночастица – квантовая точка (КТ), получены частотные зависимости интенсивности свечения двухкомпонентной системы «КТ – плазмонная НЧ» в постоянном магнитном поле, с учетом диссипации энергии возбуждения на плазмонных модах НЧ для различных геометрических конфигураций системы [3; 15–17]. Показано, что с изменением индукции магнитного поля наблюдается трансформация спектров люминесценции таких систем в результате конкуренции радиационных и безызлучательных каналов распада. Рассчитаны спектры оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма кластеров, состоящих из двух наночастиц, одна из которых имеет слоистую структуру «ядро-оболочка».

Литература

1. Вайнер Ю. Г. Динамика неупорядоченных молекулярных твердотельных сред: исследования методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Троицк, 2005. – 251 с.
2. Измоденова С. В., Кислов Д. А., Кучеренко М. Г. Ускоренный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами в водных пулах обратных мицелл с инкапсулированными серебряными наночастицами // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 6. – С. 734–744. – <https://doi.org/10.7868/S0023291214060081>.
3. К 25-летию формирования научного направления «Лазероиндуцированные процессы в природных и синтезированных наноструктурах» в Оренбуржье / Кучеренко М. Г. [и др.] // Оренбургские горизонты: прошлое, настоящее, будущее: сборник матер. Всерос. научно-практическая конфер. ... 275-летию Оренбургской губернии и 85-летию Оренбург. области, Оренбург, 21-22 нояб. 2019 г. – Оренбург: ООО «Фронтир», 2019. – С. 341–346.
4. Кислов Д. А., Кучеренко М. Г. Безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей вблизи поверхности серебряной пленки // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117, № 5. – С. 809–816. – <https://doi.org/10.7868/S0030403414090116>
5. Кислов Д. А., Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – № 4(123). – С. 128–135.
6. Климов В. В., Дюклуа М., Летохов В. С. Спонтанное излучение атомов в присутствии нанотел // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31, № 7. – С. 569–586.
7. Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г., Неясов П. П. Конформационные изменения однородно заряженных цепей полиэлектролитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы: молекулярно-динамическое моделирование и теория гауссовой цепи в поле // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 2. – С. 262–271. – <https://doi.org/10.31857/S004445372102014X>.
8. Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г. Молекулярная динамика адсорбции полипептидов на поверхности золотого наностержня и перспективы плазмонного управления процессами // Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры: матер. Всерос. научно-метод. конфер. ОГУ, Оренбург, 23-25 янв. 2019 г. – Оренбург, 2019. – С. 2850–2858.
9. Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г. Молекулярно-динамическое моделирование перестройки конформационной структуры полиамфолитных макромолекул на поверхности поляризованной металлической наночастицы // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 2. – С. 177–185. – <https://doi.org/10.1134/S0023291219020071>.
10. Кручинин Н. Ю., Кучеренко М. Г. Молекулярно-динамическое моделирование электрически индуцированных конформационных изменений полиамфолитных полипептидов на поверхности золотой наночастицы // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81, № 2. – С. 175–184. – <https://doi.org/10.1134/S0023291219020071>.
11. Кучеренко М. Г. Динамика света и вещества: итоги десятилетия // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 1–2 (51). – С. 41–51.
12. Кучеренко М. Г. Кинетика нелинейных фото процессов в конденсированных молекулярных системах: монография. – Оренбург: ОГУ, 1997. – 386 с.
13. Кучеренко М. Г., Кислов Д. А., Чмерева Т. М. Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнеполюсного оптического микроскопа за счет плазмонно-резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 3–4. – С. 111–117.
14. Кучеренко М. Г., Кислов Д. А., Чмерева Т. М. Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноплазмонных антеннах // Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации: Сборник материалов международной научной конференции, Оренбург, 14–15 окт. 2005 г. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2010. – С. 351–356.
15. Кучеренко М. Г., Налбандян В. М. Люминесценция двухчастичного комплекса из сферической квантовой точки и плазмонной наноглобулы во внешнем магнитном поле // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Том 128, № 11. – С. 1778–1783. – <https://doi.org/10.21883/OS.2020.11.50184.153-20>.
16. Кучеренко М. Г., Налбандян В. М. Спектры поляризуемостей замагниченных слоистых нанокомпозитов с анизотропной сердцевиной или оболочкой и локализованными поверхностными плазмонами // Оптический журнал. – 2018. – Том 85, № 9. – С. 3–11. – <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2018-85-09-03-11>.
17. Кучеренко М. Г., Налбандян В. М., Чмерева Т. М. Люминесценция комплекса «квантовая точка – слоистая плазмонная наночастица» в магнитном поле // Оптический журнал. – 2021. – Том 88, № 9. – С. 9–19. – <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2021-88-09-09-19>.

18. Кучеренко М. Г., Налбандян В. М., Чмерева Т. М. Особенности формирования спектров излучения двухчастичных наносистем в магнитном поле // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Том 130, № 5. – С. 745–753. – <https://doi.org/10.21883/OS.2022.05.52430.9-22>
19. Кучеренко М. Г., Неясов П. П., Кручинин Н. Ю. Моделирование конформационных перестроек макромолекулы, адсорбированной на поверхности металлической наночастицы, во внешнем электрическом поле // *Химическая физика*. – 2023. – Том 42, № 5. – С. 51–60. – <https://doi.org/10.31857/S0207401X23050059>.
20. Кучеренко М. Г., Русинов А. П. Влияние металлической наночастицы на процессы дезактивации электронно-возбужденного состояния молекулы // *Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры: матер. Всерос. научно-метод. конфер. (с международным участием), Оренбург, 4–6 фев. 2015 г.* – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2015. – С. 1091–1096.
21. Кучеренко М. Г., Русинов А. П., Налбандян В. М. Люминесценция молекул вблизи слоистых сферических наноконкомпозитов с экситон-плазмонной связью // *Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации: сборник материал. Международной научной конференции ... 60-летию ОГУ, Оренбург, 15–17 сент. 2015 г., Часть 4.* – Оренбург: ООО ИПК Университет, 2015. – С. 167–173.
22. Кучеренко М. Г., Сидоров А. В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2003. – № 2. – С. 51–57.
23. Кучеренко М. Г., Степанов В. Н. Экситонные процессы в полимерных цепях: учебное пособие. – Изд. 2-е, доп. – Оренбург: Университет, 2013. – 207 с.
24. Кучеренко М. Г., Степанов В. Н., Кручинин Н. Ю. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в кластерах с плазмонными наночастицами // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т. 118, № 1. – С. 107–114. – <https://doi.org/10.7868/S0030403415010158>.
25. Кучеренко М. Г., Степанов В. Н., Кручинин Н. Ю. Плазмонная активация и тушение люминесценции растворов полифениленвинилена (МЭН-PPV) одно- и двустенными углеродными нанотрубками // *Оптика и спектроскопия*. – 2020. – Том 128, № 8. – С. 1203–1215. – <https://doi.org/10.21883/OS.2020.08.49734.126-20>.
26. Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М. Безызлучательная трансформация энергии электронного возбуждения в многослойных планарных наноструктурах «металл – диэлектрик» // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2015. – № 9 (184). – С. 45–53.
27. Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М. Перенос энергии в цилиндрической наноструктуре, состоящей из металлической жилы и коаксиальной оболочки с молекулами люминофора // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2017. – Т. 84, № 3. – С. 358–367.
28. Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов: монография. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2010. – 345 с.
29. Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М. Экситонная передача энергии между адсорбатами // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 512–518.
30. Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М., Гадаева Э. К. Влияние многослойных сферических наночастиц с проводящим ядром на тушение флуоресценции органического люминофора // *Журнал приклад. спектр.* – 2014. – Т. 81, № 3. – С. 396–401.
31. Кучеренко М. Г., Чмерева Т. М., Кислов Д. А. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2011. – № 1(120). – С. 170–181.
32. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. – 2-е изд., испр. – М.: Наука, 1982. – Т. 8. Электродинамика сплошных сред. – 621 с.
33. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. – 7-е изд., испр. – М.: Наука, 1988. – Т. 2. Теория поля. – 512 с.
34. Молекулярные процессы вблизи поверхности плазмонных и магнитных сфероидальных наночастиц с макромолекулярной опушкой / Кучеренко М. Г. [и др.] // *Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры: сборник матер. Всерос. научно-метод. конфер. Оренбург, 2627 января 2022 г.* – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2022. – С. 2841–2848.
35. Образцова Е., Яминский И. Современные достижения нанооптики // *Наноиндустрия*. – 2008. – № 1. – С. 18–23.
36. Осадько И. С. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц // *Успехи физических наук*. – 2010. – Т. 180, № 1. – С. 83–87.
37. Осадько И. С. Нахождение эффективности и скорости передачи энергии в флуоресценции одиночной

донор-акцепторной пары, прикрепленной к биомолекуле // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 107, № 11–12. – С. 755–758. – <https://doi.org/10.7868/S0370274X18110127>.

38. Осадько И. С. Передача электронной энергии в одиночной донор-акцепторной паре с триплет-триплетным поглощением // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 127, №7. – С. 7–12. – <https://doi.org/10.21883/OS.2019.07.47923.88>.

39. Плазмон-активированный фёрстеровский перенос энергии в молекулярных системах / Н. Х. Ибраев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 5. – С. 721–726. – <https://doi.org/10.21883/OS.2022.05.52426.1-22>.

40. Радиационные и безызлучательные молекулярные процессы вблизи поверхности сферических наночастиц / Кучеренко М. Г. [и др.] // Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры: сборник матер. Всеросс. научно-метод. конфер. Оренбург, 26-27 января 2022 г. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2022. – С. 2849–2856.

41. Секацкий С. К., Летохов В. С. Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбужденного центра // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1996. – Т. 63, № 5. – С. 311–315.

42. Чмерева Т. М., Кучеренко М. Г. Влияние проводящего наноцилиндра на резонансный перенос энергии в донор-акцепторной паре молекул // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110, № 5. – С. 819–826.

43. Чмерева Т. М., Кучеренко М. Г. Передача энергии между адсорбатами посредством поверхностных плазмонов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 3. – С. 36–41.

44. Чмерева Т. М., Кучеренко М. Г. Плазмонное ускорение процесса FRET вблизи наноцилиндра // Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации: сборник матер. Международ. научной конфер. Оренбург, 14–15 октября 2005 г. Часть 5. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2010. – С. 343–348.

45. Barth A. et al (2022) Unraveling multi-state molecular dynamics in single-molecule FRET experiments. Part I: Theory of FRET-lines. The Journal of Chemical Physics. Vol. 156(14), pp. 141501. – <https://doi.org/10.1063/5.0089134> (In Eng.).

46. Chew H., McNulty P. J., Kerker M. (1976) Model for Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in small particles. Physical Review A. Vol. 13. No 1, pp. 396–404. – <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.396> (In Eng.).

47. Chung H. Y., Leung P. T., Tsai D. P. (2010) Enhanced Intermolecular Energy Transfer in the Vicinity of a Plasmonic Nanorice. Plasmonics. Vol. 5, pp. 363–368. – <https://doi.org/10.1007/s11468-010-9151-x>.

48. Gersten J. I., Nitzan A. (1981) Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. The Journal of Chemical Physics. Vol. 75, pp. 1139–1152. – <https://doi.org/10.1063/1.442161> (In Eng.).

49. Gersten J. I., Nitzan A. (1984) Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle. Chemical Physics Letters. Vol. 104. Is. 1, pp. 31–37. – [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85300-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85300-2) (In Eng.).

50. Girard C., Martin O. J. F., Colas des Francs G. (2003) Fluorescence resonance energy transfer in the optical near field. Physical Review A. Vol. 67, pp. 1–9. – <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.67.053805>.

51. Gopich I. V. Szabo A. (2010) FRET efficiency distributions of multistate single molecules The Journal of Chemical Physics. Vol. 114. Is. 46, pp. 15221–15226. – <https://doi.org/10.1021/jp105359z> (In Eng.).

52. Govorov A. O., Lee J., Kotov N. A. (2007) Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles. Physical Review B. Vol. 76. Is. 12, pp. 1–61. – <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125308> (In Eng.).

53. Ibrayev N. et al (2019) Plasmon effect in the donor-acceptor pairs of dyes with various efficiency of FRET. Journal of Luminescence. Vol. 214. pp. 116594. – <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2019.116594> (In Eng.).

54. Klimov V. V., Ducloy M., Letokhov V. S. (1996) Spontaneous emission rate and level shift of an atom inside a dielectric microsphere. Journal of Modern Optics. Vol. 43. No 3. pp. 549–563. – <https://doi.org/10.1080/09500349608232764> (In Eng.).

55. Klimov V. V., Letokhov V. S. (1998) Resonance interaction between two atomic dipoles separated by the surface of a dielectric nanosphere. Physical Review A. Vol. 58. No 4, pp. – <https://doi.org/3235-3247>. 10.1103/PhysRevA.58.3235 (In Eng.).

56. Konopsky V. N. et al. (2002) Scanning plasmon near-field microscopy: signal-nois ratio of different registration schemes and prospects for single molecule detection. Physical Chemistry Chemical Physics. Vol. 4. Is. 12, pp. 2733–2737. – <https://doi.org/10.1039/b109955h> (In Eng.).

57. Kucherenko M. G., Alimbekov I. R., Neyasov P. P. (2022) Delayed Fluorescence of Molecules on the Surface

of a Layered Ferroplasmonic Nanoparticle. *Technical Physics*. Vol. 67(9), pp. 632–643. – <https://doi.org/10.1134/S106378422209002X> (In Eng.).

58. Kucherenko M. G. (2016) Plasmon resonances in nanocomposites with degenerated electron gas of metal components and their demonstration in photonics of molecular hybrid systems. *Eurasian Physical Technical Journal*. Vol.13. No.1(25), pp. 6–14. (In Eng.).

59. Kucherenko M. G., Chmereva T. M., Kislov D. A. (2009) Energy transfer in molecular systems at the surface of metal solids and nanoparticles. *High Energy Chemistry*. Vol. 43. No 7, pp. 587–591. – <https://doi.org/10.1134/S0018143909070157> (In Eng.).

60. Kucherenko M. G., Kislov D. A. (2018) Plasmon-activated intermolecular nonradiative energy transfer in spherical nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 354, pp. 25–32. – <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.020> (In Eng.).

61. Kucherenko M. G., Kislov D. A., Chmereva T. M. (2010) Plasmon Resonance Enhancement of FRET-SNOM Image. *Proceedings of the V Russian-Japanese Seminar «Molecular and Biophysical Magnetoscience (SMBM)»*. Orenburg: OSU., pp. 18–20. (In Eng.).

62. Kucherenko, M. G., Chmereva, T. M. (2023) Quantum Kinetics of the Electronic Energy Transformation in Molecular Nanostructures. *Eurasian Journal of Chemistry*. Vol. 111(3), pp. 40–51. – <https://doi.org/10.31489/2959-0663/3-23-16> (In Eng.).

63. Marocico C. A., Knoester J. (2009) Intermolecular resonance energy transfer in the presence of a dielectric cylinder. *Physical Review A*. Vol. 79. Is. 5, pp. 1–15. – <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.053816> (In Eng.).

64. Novotny L., Hecht B. (2006) *Principles of Nano-Optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 539 p. doi:10.1017/CBO9780511813535 (In Eng.).

65. Pustovit V. N., Shahbazyan T. V. (2011) Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons. *Physical Review B*. Vol. 83. Is. 5, pp. 1–5. – <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.085427> (In Eng.).

66. Schuler B. (2013) Single-molecule FRET of protein structure and dynamics - a primer. *Journal of Nanobiotechnology*. Vol. 11 (Suppl 1), pp 1–17. – <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-S1-S2> (In Eng.).

67. Sekatskii S. K. et al. (2000) Towards the fluorescence resonance energy transfer (FRET) scanning near-field optical microscopy: Investigation of nanolocal FRET processes and FRET probe microscope. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. Vol. 90. No. 5, pp. 769–777. – <https://doi.org/10.1134/1.559161> (In Eng.).

68. Shubeita G. T. et al. (2002) Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters*. Vol. 80. No. 15. pp. 2625–2627. – <https://doi.org/10.1063/1.1467695> (In Eng.).

Информация об авторе:

Михаил Геннадьевич Кучеренко, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры радиофизики и электроники, директор Центра лазерной и информационной биофизики, Оренбургский государственный университет, Оренбург

ORCID ID: 0000-0001-8821-2427, **Scopus Author ID:** 7003581468, **Researcher Author ID:** E-9515-2015, **РИНЦ Author ID:** 54305, **SPIN-код:** 9162-3974, **AuthorID:** 54305

e-mail: rphys@mail.osu.ru

Кучеренко М. Г. работает в Оренбургском государственном университете с 1994 г. Он был заведующим кафедрой радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета с 1995 г. по 2015 г. Михаил Геннадьевич является профессором кафедры радиофизики и электроники с 2016 г. Стал директором Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ в 2003 г. М. Г. Кучеренко защитил диссертацию доктора физико-математических наук по двум специальностям 01.04.21 – «лазерная физика» и 01.04.05 – «оптика» на тему «Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах», на физическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в 1998 г. Он имеет ученое звание профессора по кафедре физики (2000 г.).

Областями исследований являются лазерная кинетическая спектродиффузиометрия, динамическая голография, молекулярные процессы на поверхности твердых тел, физика наноструктур, лазероиндуцированные процессы в макромолекулярных системах. Михаил Геннадьевич является одним из организаторов научной школы ОГУ в области лазерной физики и молекулярной оптики. Кучеренко М. Г. осуществляет руководство:

- научной группы по исследованию кинетики нелинейных фотопроцессов, спин-селективной фотоники

молекулярных систем и лазероиндуцированных транспортных явлений в наноструктурах;

– научного направления ОГУ «Лазероиндуцированные процессы в природных и синтезированных наноструктурах».

В русле этого направления установлены основные закономерности в кинетике бимолекулярных фотоиницированных реакций в конденсированных молекулярных системах и наноструктурах. Разработаны методика лазерного управления молекулярными фотопроцессами в конденсированной фазе посредством локального термоинициирования реакций и селективного изменения населенности возбужденных состояний, методологические основы создания новых наноструктурированных функциональных устройств и систем, предназначенных осуществлять локальное усиление электромагнитного поля в определенных пространственных областях, а также целенаправленное пространственно-временное перераспределение силовых характеристик поля излучения некоторых атомно-молекулярных систем. Профессором осуществлено повышение эффективности межмолекулярного переноса энергии за счет использования наноплазмонного резонатора, функции которого выполняет металлический компонент специально сформированной наноструктуры, а также созданы условия для обеспечения возможности повышения технических характеристик некоторых базовых элементов оптоэлектроники.

Кучеренко М. Г. является автором свыше 400 научных публикаций в области лазерной физики, молекулярной оптики и химической физики. Индекс Хирша в базе РИНЦ –19, базе Scopus – 11, базе WoS – 10.

Михаил Геннадьевич является председателем регионального отделения редакционного совета журнала «Датчики и системы» (г. Москва), членом редколлегии журнала «Вестник ОГУ» (2000-2015 гг.), членом редколлегии «Eurasian Physical Technical Journal» (с 2020 г.) (Q₃), председателем программного комитета Международных конференций «Фотоника молекулярных наноструктур» и «Магнитные явления в физикохимии молекулярных систем» (2009 и 2021 гг., Оренбург, Россия).

Монографии:

– «Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах» (Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с. – Первое место в конкурсе ОГУ 1997 г. на лучшее учебное пособие в номинации «Лучшее учебное пособие по естественно-научным дисциплинам»);

– «Экситонные процессы в полимерных цепях» (совместно с В. Н. Степановым, Оренбург: ОГУ. 2004. – 160 с. второе издание: 2013. – 207 с.);

– «Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов» (совместно с Т. М. Чмеревой, Оренбург: ОГУ. 2010. – 346 с. – Диплом лауреата премии Губернатора Оренбургской области в сфере науки и техники за 2011 г.);

– «Кинетика молекулярных фотопроцессов. Постановка и решение задач» (Оренбург: ОГУ. 2012. – 190 с.);

– «Молекулярные процессы в растворах и наноструктурах. Постановка и решение задач кинетики статических и диффузионно-ускоренных реакций» (Оренбург: Южный Урал. 2020. – 260 с.);

– «Формализм функций Грина. Решение задач оптики ближнего поля, наноплазмоники и молекулярной кинетики» (Оренбургский гос. университет – Оренбург: ОГУ, 2022. – 250 с.)

– «Голографические методы исследования молекулярных процессов и динамики конденсированных сред» (совместно с А. П. Русиновым, Оренбург: ОГУ, 2023. – 157 с.).

Научные проекты и гранты:

– обладатель индивидуального гранта Международного научного фонда (фонд Сороса) (1993), Соросовский доцент (1998);

– руководитель проекта федеральной программы Минобразования России «Университеты России. Фундаментальные исследования» (2000 и 2001 гг.);

– руководитель проекта 2003–2004 гг. (грант Минобразования РФ по фундаментальным исследованиям в естественных науках);

– руководитель проектов Российского фонда фундаментальных исследований 1999–2001, 2002–2003, 2005–2006, 2006–2008, 2008–2018 гг.

Подготовка научных кадров:

– руководитель подготовки аспирантов и докторантов ОГУ по специальности 01.04.05 – «Оптика»;

– под руководством профессора М. Г. Кучеренко защищено 10 кандидатских и 2 докторские диссертации по направлению «физико-математические науки»;

- научный руководитель подготовки магистров ОГУ по направлению «Физика»;
- научный руководитель магистерской программы «Физические основы оптических явлений: квантовая электроника и фотоника наноструктур»;
- руководитель программы подготовки аспирантов по направлению 03.06.01 Физика и астрономия (направленность «Оптика»).

Награды:

- действительный член Нью-Йоркской Академии Наук (1996);
- диплом администрации Оренбургской области за достижения в научной деятельности по результатам конкурса «Ученый года» (1999 г.);
- благодарность Федерального агентства РФ по образованию «за многолетнюю плодотворную педагогическую, научную и методическую работу» (2006 г.);
- лауреат премии Правительства Оренбургской области в сфере науки и техники 2007 г. «за разработку научных основ технологии создания наноматериалов с использованием биополимеров»;
- лауреат премии Губернатора Оренбургской области в сфере науки и техники за 2015 год за работу «Исследование экситонных и плазмонных процессов с целью разработки композитных наноструктур «металл-диэлектрик», перспективных для создания эффективных устройств твердотельной и квантовой электроники»;
- лауреат премии Губернатора Оренбургской области в сфере науки и техники за 2020 год за работу «Исследования плазмонных свойств проводящих наночастиц и композитов для использования в квантовой электронике, биомедицине и хемосенсорике» в номинации «Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, завершившиеся созданием и широким применением в производстве принципиально новых технологий, техники, приборов, оборудования, материалов и веществ».

Статья поступила в редакцию: 11.09.2023; принята в печать: 20.11.2023.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.