

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 535.015

ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЯ В БЕЛКОВЫХ РАСТВОРАХ С ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Федорова Алена Александровна, студент, направление подготовки 03.03.02 Физика, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: fdrva.aa@yandex.ru

Научный руководитель: **Чмерева Татьяна Михайловна**, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры радиофизики и электроники, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: chmereva@yandex.ru

Аннотация. Данная работа посвящена теоретическому исследованию влияния диэлектрической проницаемости белкового раствора на скорости радиационных и безызлучательных электронных переходов в молекулах красителя, расположенных вблизи плазмонных наночастиц. Рассматривается зависимость показателя преломления раствора от концентрации белка и температуры. Рассчитаны скорость безызлучательного переноса энергии от молекулы к наночастице и скорость спонтанного излучения молекулы вблизи наночастицы. Показана зависимость этих скоростей от диэлектрической проницаемости белкового раствора и установлен диапазон расстояний между молекулой и поверхностью наночастицы, в котором указанные скорости близки по величине.

Ключевые слова: плазмонная наночастица, белковые растворы, излучательные и безызлучательные переходы, показатель преломления.

Для цитирования: Федорова А. А. Оптические переходы в молекулах красителя в белковых растворах с плазмонными наночастицами // Шаг в науку. – 2025. – № 4. – С. 4–10.

OPTICAL TRANSITIONS IN DYE MOLECULES IN PROTEIN SOLUTIONS WITH PLASMONIC NANOPARTICLES

Fedorova Alena Alexandrovna, student, training program 03.03.02 Physics, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: fdrva.aa@yandex.ru

Research advisor: **Chmereva Tatiana Mikhailovna**, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Radiophysics and Electrical Engineering, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: chmereva@yandex.ru

Abstract. This work is devoted to a theoretical study of the effect of the dielectric constant of a protein solution on the rates of radiation and nonradiative electronic transitions in dye molecules located near plasmonic nanoparticles. The dependence of the refractive index of the solution on the protein concentration and temperature is considered. The rate of nonradiative energy transfer from a molecule to a nanoparticle and the rate of spontaneous emission of a molecule near a nanoparticle are calculated. A weak dependence of these velocities on the dielectric constant of the protein solution is shown, and a range of distances between the molecule and the surface of the nanoparticle is established in which these velocities are close in magnitude.

Key words: plasmonic nanoparticle, protein solutions, radiative and nonradiative transitions, refractive index.

Cite as: Fedorova, A. A. (2025) [Optical transitions in dye molecules in protein solutions with plasmonic nanoparticles]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 4, pp. 4–10.



Введение

В последние годы лазерное излучение от клеток является объектом пристального внимания исследователей благодаря перспективам чувствительного и быстрого биосенсорирования [4; 6; 7]. А также стимулированное излучение – это новый способ улучшения разрешения и чувствительности микроскопических изображений в биомедицинской науке. Усиление света можно наблюдать от биологических клеток, легированных красителем, без необходимости в традиционных высококачественных резонаторах или дополнительных рассеивателях, таких как неорганические наночастицы (НЧ), и при энергетическом пороге 500–1000 нДж на импульс [7]. Флуоресцентные белки в клетках являются жизнеспособной усиливающей средой для оптического усиления, и на основе зеленого флуоресцентного белка был реализован биологический клеточный лазер [4]. Измеряя уникальные спектры клеточных лазеров, можно различать отдельные клетки в больших клеточных популяциях в течение

длительных периодов времени и контролировать внутриклеточные концентрации ионов путем наблюдения за сдвигами спектра генерации, возникающими в результате изменений внутриклеточного показателя преломления [6].

В данной работе была исследована зависимость скоростей излучательных и безызлучательных переходов в молекуле красителя, расположенной вблизи плазмонной НЧ, от диэлектрической проницаемости окружающего водного раствора белка.

Показатель преломления – одна из важнейших физических характеристик растворов. Измеряя показатель преломления бинарного раствора, можно определить его состав. Однако показатель преломления в то же время зависит от температуры, давления и длины волны. Хотя в большинстве случаев, можно исключить влияние давления и длины волны, влияние температуры следует учитывать всегда. В работе [8] приведена эмпирическая формула показателя преломления водного раствора бычьего сывороточного альбумина:

$$n = 1,3384 + (1,5985 \cdot 10^{-3})c + (3,1 \cdot 10^{-5})c^2 - (1,3939 \cdot 10^{-4}) \cdot (T - 273,15) + (2,4 \cdot 10^{-7})(T - 273,15)^2, \quad (1)$$

где

c – процентное содержание белка;

T – абсолютная температура.

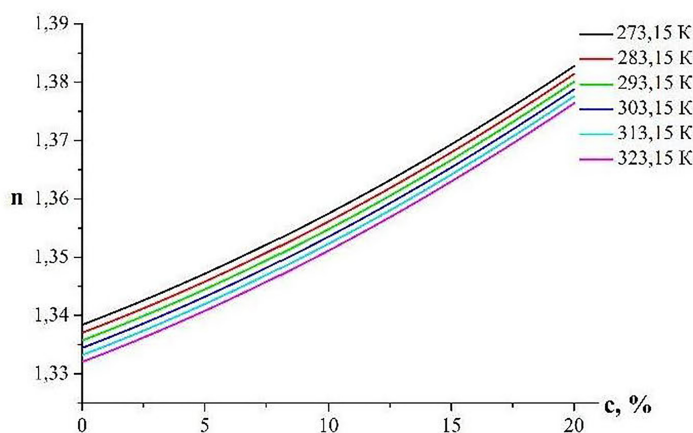


Рисунок 1. Концентрационные зависимости показателя преломления BSA при разных температурах

Источник: разработано автором

На рисунке 1 изображены концентрационные зависимости показателя преломления бычьего сывороточного альбумина при разных температурах, рассчитанные по формуле (1), представленной выше. Из рисунка видно, что из-за эффекта тепловой агрегации

белков с ростом концентрации показатель преломления незначительно увеличивается, а с ростом температуры падает. При увеличении процентной концентрации белка от 0 до 20% показатель преломления увеличивается примерно на 3%.

Зависимость частоты локализованных плазмонов, возникающих в НЧ, от диэлектрической проницаемости окружающей среды сказывается на скорости

электронных переходов находящейся вблизи НЧ молекулы красителя. Частота локализованного плазмона находится по следующей формуле [3]:

$$\omega_l = \omega_p \sqrt{\frac{l}{\varepsilon_\infty l + \varepsilon_d(l+1)}}, \quad (2)$$

где

ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость;
 ε_d – диэлектрическая проницаемость окружающей среды;
 ω_p – плазменная частота металла;
 l – орбитальное квантовое число.

На рисунке 2 представлена зависимость частоты дипольного локализованного плазмона НЧ золота и серебра от диэлектрической проницаемости окру-

жающего белкового раствора, рассчитанная по формуле (2) при $l = 1$ [3].

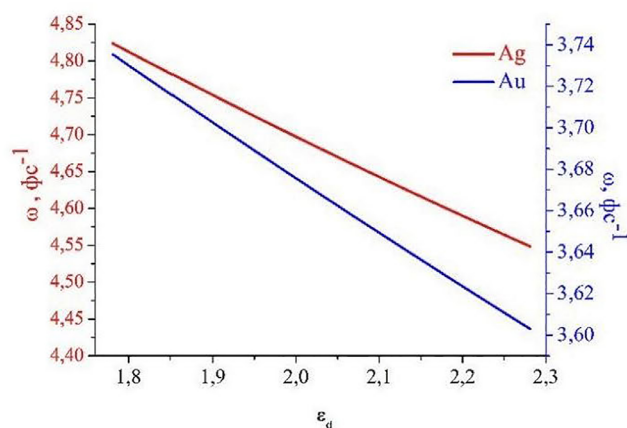


Рисунок 2. Зависимость частоты локализованных плазмонов, возникающих в НЧ, от диэлектрической проницаемости окружающей среды

Источник: разработано автором

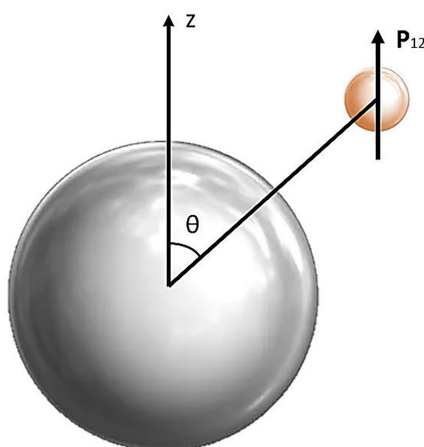


Рисунок 3. Молекула красителя вблизи НЧ

Источник: разработано автором

Параметры Друде на оптических частотах были взяты из монографии [1]: $\epsilon_\infty = 9.8$ (Au), 4,45 (Ag) и $h\nu_p = 9$ эВ. Из рисунка видно, что с ростом диэлектрической проницаемости среды, окружающей НЧ, частота локализованного дипольного плазмона незначительно снижается. Для серебра от 4,8 до 4,45 фс⁻¹ и для золота от 3,72 до 3,6 фс⁻¹ при увеличении ϵ_d от 1,75 до 2,25.

Рассмотрим молекулу красителя вблизи НЧ, как показано на рисунке 3. Для определённости будем считать, что дипольный момент перехода в молекуле параллелен оси z декартовой системы координат с началом в центре НЧ, как показано на рисунке.

Скорость безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы на НЧ рассчитывается по формуле (3):

$$k_{21}^{nr} = \frac{4\pi^2}{h\omega_p^2} \sum_{lm} \frac{\omega_l^3(l+1)(2l+1)R^{2l+1}}{l^{2l+4}} |p_{12} y_{lm}^{l+1}(\Omega)|^2 \delta\left(\omega_l - \frac{E}{h}\right), \quad (3)$$

где

- E – энергия перехода в молекуле;
- R – радиус частицы;
- p_{12} – дипольный момент перехода в молекуле;
- y_{lm}^{l+1} – шаровой вектор;
- $\delta(x)$ – дельта функция, выражающая закон сохранения энергии.

На рисунке 4 представлены дистанционные зависимости усредненных по угловому местоположению молекулы скоростей безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ серебра (a) и золота (b) для значений диэлектрической проницаемости раствора $\epsilon_d = 1,75$ (1); 2,0 (2); 2,25 (3). При выполнении расчетов дельта функция в формуле (3) заменялась функцией Лоренца с полушириной, равной сумме частот столкновений электронов и скорости спонтанного излучения молекулы в отсутствие НЧ. Частота столкновений электронов в металле находится по формуле $\gamma = 1/\tau$ где $\tau = 40$ фс (Ag) и 30 фс (Au). Как видно из рисунка рост диэлектрической проницаемости окружающего водного раствора белка приводит к незначительному увеличению скорости безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ. С ростом расстояния между молекулой и НЧ указанная скорость

снижается в соответствии с формулой (3). Также расчеты показывают, что скорость безызлучательного переноса энергии от молекулы к НЧ золота на порядок больше, чем к НЧ серебра. Это связано с тем, что перекрытие спектра испускания молекулы со спектром поглощения НЧ золота больше, чем со спектром поглощения НЧ серебра. То есть, частота плазмонного резонанса в НЧ золота расположена ближе к частоте электронного перехода в молекуле, чем в случае НЧ серебра. С увеличением ϵ_d от 1,75 до 2,25 скорость k_{21}^{nr} увеличивается на 14%, если молекула находится на расстоянии 5 нм от поверхности НЧ серебра и на 45%, если вблизи НЧ золота.

Скорость спонтанного излучения молекулы в присутствии НЧ при разных значениях диэлектрической проницаемости белкового раствора рассчитывается по формуле [3]:

$$k_{21}^r = \frac{4\omega_0^3 \sqrt{\epsilon_d}}{3hc^3} |P_{12}^{tot}|^2, \quad (4)$$

где

- P_{12}^{tot} – дипольный момент перехода объединенной системы «молекула + НЧ» [2];
- ω_0 – частота перехода в молекуле;
- c – скорость света.

Когда молекула находится вблизи НЧ излучение и поглощение света производится объединенной системой «молекула + НЧ», дипольный момент перехода

да которой в квантовом подходе может быть записан в виде [2; 5]:

$$P_{tot,m}(r) = C_{lm}(r) P_m^{NP} + D_{lm}(r) P_{12,m}, \quad (5)$$

где

- $m = 0, \pm 1$ – индексы ортов циклической системы координат;

$p_m^{NP} = \varepsilon_d \sqrt{3\hbar\omega_l^3 R^3 / 2\omega_p^2}$ – матричный элемент дипольного момента $HЧ$;

$p_{12,m}$ – циклические компоненты дипольного момента перехода молекулы;

коэффициенты $C_{1m}(r)$ и $D_{1m}(r)$ показывают вклад дипольного момента $HЧ$ и молекулы в дипольный момент объединенной системы.

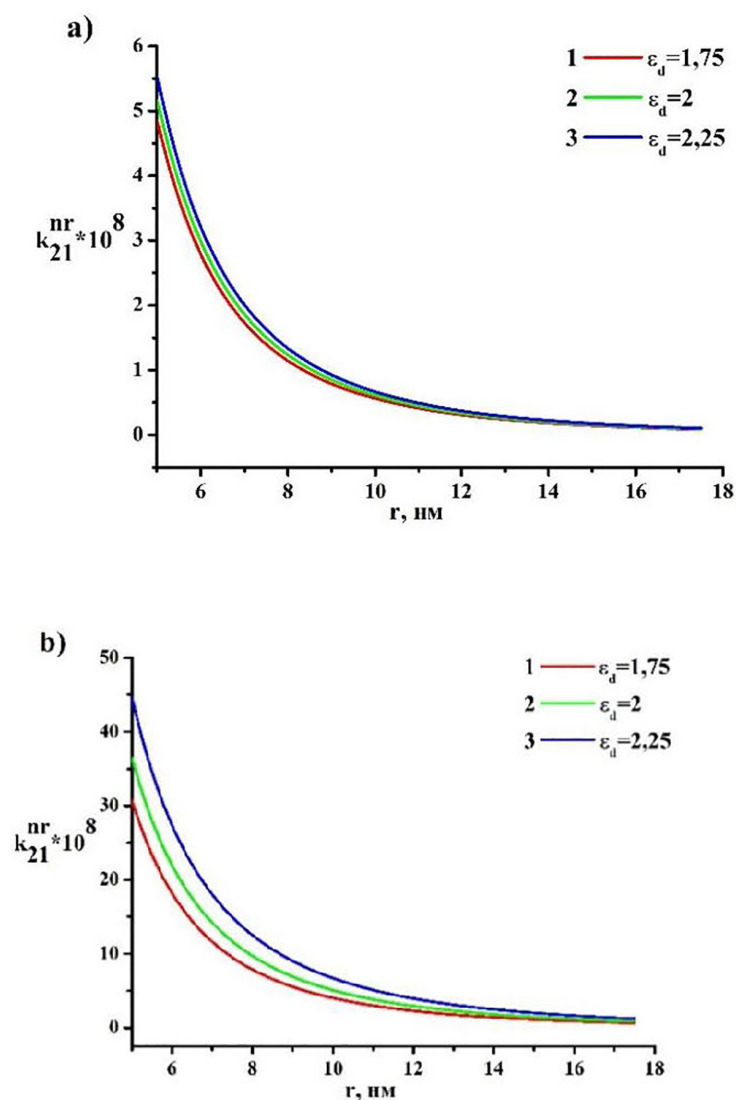


Рисунок 4. Дистанционные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии от молекулы к $HЧ$. $HЧ$ серебра (а) и золота (б)

Источник: разработано автором

На рисунке 5 изображены дистанционные зависимости усредненных по угловому местоположению скоростей спонтанного излучения молекулы вблизи $HЧ$ серебра (а) и золота (б) для значений диэлектрической проницаемости раствора $\varepsilon_d = 1,75$ (1); 2,0 (2); 2,25 (3). Рост диэлектрической проницаемости окружающего

водного раствора белка также приводит к увеличению скорости спонтанного излучения молекулы вблизи $HЧ$. Из графиков видно, что для золотых $HЧ$ эффект влияния диэлектрической проницаемости раствора также более выражен, как и для скорости безызлучательного переноса энергии, рассмотренной на рисунке 4.

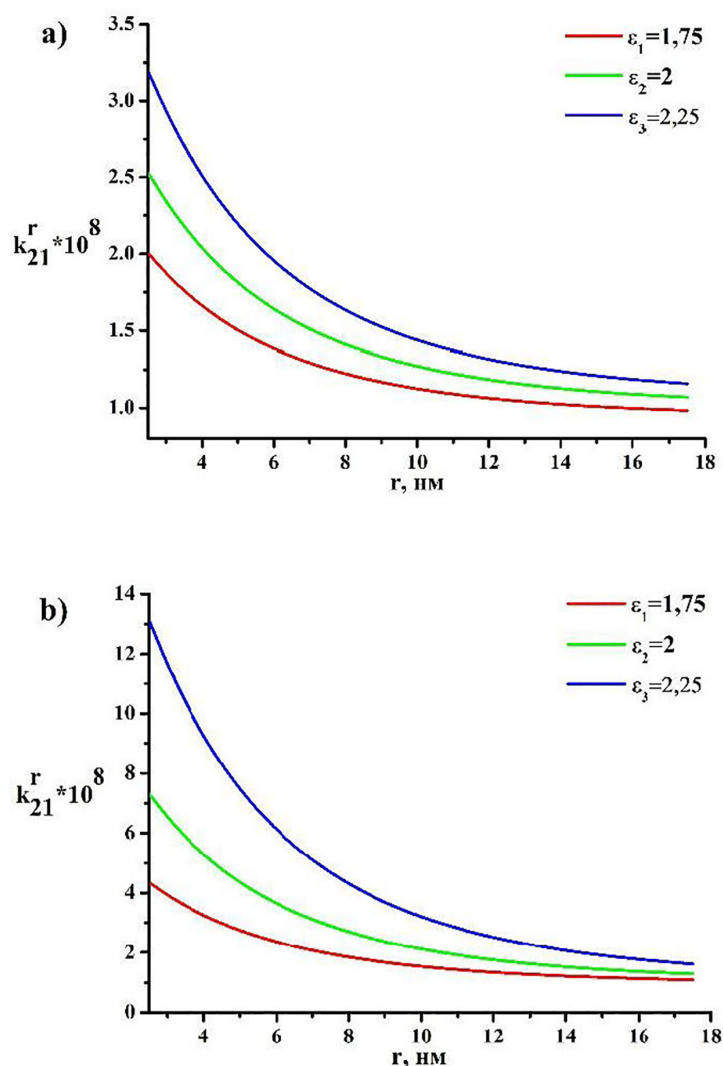


Рисунок 5. Дистанционные зависимости скорости спонтанного излучения молекулы вблизи НЧ. НЧ серебра (a) и золота (b)

Источник: разработано автором

Заключение

Таким образом, влияние диэлектрической проницаемости окружающего белкового раствора сильнее выражено для излучательных и безызлучательных переходов в молекуле вблизи золотой НЧ. Сравнение рисунков 4 и 5 показывает, что в диапазоне расстояний 5–10 нм от поверхности серебряной НЧ и в ди-

апазоне 10–15 нм от поверхности золотой НЧ скорости k_{21}^{nr} и k_{21}^r имеют одинаковый порядок величины. Именно в этом диапазоне расстояний следует ожидать усиление люминесценции и генерации вынужденного излучения молекулами красителя в присутствии плазмонных НЧ, что важно с прикладной точки зрения.

Литература

1. Климов В. В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
2. Люминесценция молекул красителя в полимерных пленках с плазмонными наночастицами / Т. М. Чмерева [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2024. – Т. 91, № 1. – С. 5–14.
3. Чмерева Т. М., Кучеренко М. Г., Мушин Ф. Ю. Генерация излучения молекулами красителя в присут-

вии плазмонных наночастиц // Химическая физика молекул и полифункциональных материалов : Сборник материалов международной научной конференции, Оренбург, 28–30 ноября 2024 года. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2024. – С. 21–25.

4. Gather M. C., Yun S. H. (2011) Single-cell biological lasers. *Nature Photonics*. Vol. 5. No. 7, pp. 406–410. – <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.99>.

5. Goliney I. Yu., et al. (2012) Effect of metal nanoparticles on energy spectra and optical properties of peripheral light-harvesting LH2 complexes from photosynthetic bacteria. *Chemical Physics*. Vol. 404, pp. 116–122. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.03.011>.

6. Karl M., et al. (2017) Single cell induced optical confinement in biological lasers. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 50. No. 8, pp. 084005. – <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aa5367>

7. Septiadi D., et al. (2020) Biolasing from Individual cells in a low-Q resonator enables spectral fingerprinting. *Advanced Optical Materials*. Vol. 8. No. 6, pp. 1901573. – <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201901573>.

8. Tan C. Y., Huang Y. X. (2015) Dependence of refractive index on concentration and temperature in electrolyte solution, polar solution, nonpolar solution, and protein solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 60. No. 10, pp. 2827–2833. – <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.5b00018>.

Статья поступила в редакцию: 15.05.2025; принята в печать: 13.10.2025.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.