

Г.В. ВЕРЦІМАХА

Інститут ядерних досліджень НАН України
(Просп. Науки, 47, Київ 03680; e-mail: avertsim@kinr.kiev.ua)

ВПЛИВ ВЗАЄМНОГО ПРОСТОРОВОГО ПОЛОЖЕННЯ МЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ ТА LH2 КОМПЛЕКСУ ФОТОСИНТЕТИЧНИХ БАКТЕРІЙ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНОЇ СВІТЛОЗБИРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ

УДК 581.132, 539, 538.971

Теоретично досліджено залежність ефекту підсилення поглинання світла від взаємного розташування срібної наноболонки та периферичного LH2 комплексу фотосинтетичних бактерій в гібридній світлозбиральній структурі. Ефект підсилення поглинання світла у смузі B850 зумовлений сильною взаємодією екситонів LH2-кілця та поверхневих плазмонів наноболонки. Визначено діапазон параметрів гібридної структури, для яких присутність срібної наноболонки веде до підвищення ефективності процесів фотосинтезу.

Ключові слова: світлозбиральний комплекс, наночастинка, екситон, плазмон, фотосинтетична бактерія.

1. Вступ

Унікальні оптичні властивості локалізованих поверхневих плазмонів [1] викликають широкий інтерес дослідників завдяки перспективам використання в біосенсорах [2], пристроях для зберігання інформації [3], поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії [4]. Поблизу металічних наночастинок можуть суттєво змінюватись оптичні властивості різноманітних систем, зокрема, інтенсивності поглинання світла та люмінесценції окремих молекул, напівпровідникових квантових точок, квантових ям [5–9]. Експериментальні дослідження [10–15] та розрахунки [16, 17] свідчать також про вплив присутності наночастинок на ефективність процесів фотосинтезу. Зокрема, результати розрахунків роботи [17] засвідчують зростання імовірності генерації збуджених електронів у реакційному центрі фотосистеми I внаслідок взаємодії з плазмонними збудженнями золотих або срібних наноча-

стинок. У гібридних структурах, в яких поєднуються металічні та мікробіологічні складові, можуть змінюватись також властивості світлозбиральних пігментно-протеїнових комплексів. Спостерігалось зростання на порядок величини інтенсивності флуоресценції світлозбирального комплексу водоростей *Amphidinium carterae* поблизу срібної наночастинок без істотної зміни довжини хвилі випромінювання [10]. Металічні наночастинок можуть підсилювати поглинання світла в фотосистемі I [18, 19]. Зростання інтенсивності флуоресценції окремих світлозбиральних LH2 комплексів фотосинтетичних пурпурних бактерій спостерігалось поблизу квазігексагональної ґратки сферичних золотих наночастинок [16]. Хоча в згаданих роботах мова йде про біологічні об'єкти, низку оптичних процесів у даних структурах можна пояснити, використовуючи фізичні моделі, добре відомі в фізиці молекулярних екситонів [20], оскільки спектральні властивості світлозбиральних комплексів фотосинтетичних бактерій визначаються

екситонною взаємодією між молекулами пігментів, які входять до складу даних структур [21]. Металічні наночастинки можуть суттєво впливати на імовірність збудження екситонних станів за умови резонансу енергій плазмонного стану наночастинки та екситонного стану молекулярного кільця світлозбирального комплексу. Такого резонансу можна досягти, використовуючи діелектричну наночастинку з металічною оболонкою ("nanoshell"), резонансну частоту поверхневого плазмонного стану якої, на відміну від суцільної металічної сферичної наночастинки, можна регулювати, підбираючи розміри частинки. У роботі [22] було показано, що за певних умов поблизу такої срібної металічної нанооболонки імовірність поглинання світла та передача енергії антенним світлозбиральним комплексом можуть істотно зрости. Проте, розрахунки в роботі [22] було проведено для одного певного симетричного взаємного просторового розташування наночастинки та молекулярного кільця світлозбирального LH2 комплексу. Для продовження досліджень [22] в даній роботі буде розглянуто як впливає зміна просторового положення наночастинки відносно молекулярного кільця світлозбирального антенного комплексу на ефективність екситон-плазмонної взаємодії та, як наслідок, на поглинання світла даною структурою.

2. Модель системи: екситони антенного світлозбирального комплексу, плазмонні стани металічної наночастинки та взаємодія між ними

Одним з початкових етапів процесу фотосинтезу є поглинання світла фотосинтетичними пігментами. Так звані антени (або світлозбиральні) комплекси пігментів поглинають світло з подальшою передачею збудження до реакційного центру фотосинтезу, де поглинута енергія використовується для фотохімічних реакцій. Фотосистеми більшості пурпурних бактерій містять світлозбиральні комплекси двох типів: LH1-комплекси, розташовані поблизу реакційного центру, та периферичні LH2-комплекси [23, 24]. Пігменти LH2-комплексів поглинають світло в більш високочастотній області спектра, порівняно з LH1-комплексами, чим забезпечується послідовна передача енергії від LH2- до LH1-комплексів і, нарешті, до реакційного центру. Просторова структура та екситонні

спектри світлозбирального комплексу LH2 кількох типів бактерій були об'єктом численних досліджень [24-33]. Відомо, що в світлозбиральному комплексі LH2 фотосинтезуючої бактерії молекули бактеріохлорофілу (BChl) утворюють два концентричних кільця, що характеризуються оберальною симетрією C_9 (наприклад, для бактерій *Rhodospseudomonas acidophila*) або C_8 (для бактерій *Rhodospirillum molischianum*). Внутрішнє кільце відповідає за поглинання світла з довжиною хвилі 850 нм (так звана смуга B850) і містить 18 або 16 BChl молекул, які утворюють пари сильно зв'язаних димерів з відстанню між сусідніми пігментами менше 1 нм [27]. Відомо [21, 24, 28], що моделлю даної системи може слугувати молекулярне кільце з N молекул, об'єднаних попарно в $N/2$ еквівалентних димерів. Як було показано в роботі [22], наявність металічної наночастинки поблизу такого молекулярного кільця світлозбирального комплексу може змінити оптичні властивості останнього, причому розрахунки проводились для одного певного випадку взаємного розташування сферичної наночастинки і кільця, коли центри кільця і наночастинки лежать на осі, перпендикулярній до площини нанокільця. Високий ступінь симетрії такої системи визначає певні закономірності взаємодії екситонних і плазмонних станів: один плазмонний стан може взаємодіяти лише з одним певним екситонним станом (детально див. [22]). Проте у випадку довільного взаємного розташування кільця і наносфери симетрія системи руйнується (рис. 1, *a*), що робить неможливим аналітичне знаходження хвильової функції системи, застосоване в [22]. Отже, потребує дослідження питання, чи буде зберігатись в цьому випадку ефект підсилення поглинання світла світлозбиральним комплексом.

Розглянемо систему, що складається з металічної наночастинки з діелектричним осердям (нанооболонки) та молекулярного кільця, розташованого поблизу (рис. 1, *a*). Методи, які будуть використані для розрахунків ефектів екситон-плазмонної взаємодії, подібні до запропонованих і детально описаних в [22], тому обмежимося коротким описом основних положень теорії та аналізом отриманих результатів. Гамільтоніан, що використовується для опису даної системи, був запропонований в [22] і містить кілька складових: гамільтоніан молекулярного кільця \hat{H}_r , гамільтоніан на-

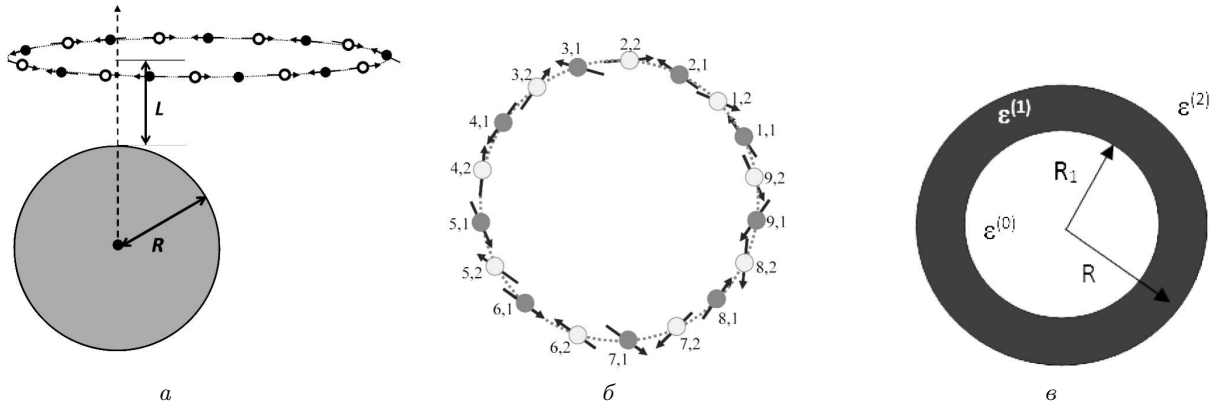


Рис. 1. Схематичне зображення системи, що складається з металевої наночастинки та молекулярного кільця B850 (а); схематичне зображення молекулярного кільця B850 (б); стрілками позначені дипольні моменти молекул кільця; металежна нанооболонка з діелектричним осердям (в)

ночастинки \hat{H}_p , а також доданок \hat{V}_{pr} , що описує екситон-плазмонну взаємодію:

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_p + \hat{V}_{pr}. \quad (1)$$

Нижче кожна з складових гамільтоніана (1) буде описана детально.

2.1. Молекулярне кільце світлозбирального комплексу

При поглинанні світла в молекулярному кільці збуджується екситон Френкеля, що описується гамільтоніаном [21]:

$$\hat{H}_r = \sum_{n,\alpha} \hat{H}_{n\alpha}^0 + \sum_{n\alpha, n'\alpha'} V_{n\alpha, n'\alpha'} \hat{B}_{n\alpha}^+ \hat{B}_{n'\alpha'}, \quad (2)$$

де $\hat{H}_{n\alpha}^0 = E_\alpha \hat{B}_{n\alpha}^+ \hat{B}_{n\alpha}$ – гамільтоніан окремої молекули, $\hat{B}_{n\alpha}^+$ та $\hat{B}_{n\alpha}$ – оператори народження та знищення електронного збудження молекули з номером $n\alpha$, n – номер димера, $\alpha = 1, 2$ – номер молекули димера, E_α – енергія збудження, $V_{n\alpha, n'\alpha'}$ – матричний елемент взаємодії між молекулами $n\alpha$ та $n'\alpha'$. Молекули кільця, що утворюють димер, відрізняються орієнтацією дипольного моменту екситонного переходу (рис. 1, б). Наявність двох молекул в елементарній комірці кільця приводить до давидівського розщеплення екситонної зони на дві, які будемо позначати індексом $i = +$ чи $i = -$, а саме [25]:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}V_{21}} \right], \quad (3)$$

де $V_{\alpha\beta}(k) = \sum_{n'} V_{n\alpha, n'\beta} e^{ik(n-n')}$. Індекс $k = 2\pi l_k/N$

визначає квантове число екситонного стану кільця, де $l_k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm [N/4]$, якщо $N/2$ непарне, або $l_k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm [N/4] - 1, [N/4]$, якщо $N/2$ парне, де квадратні дужки означають цілу частину числа. Надалі для нумерації екситонних станів молекулярного кільця будуть використовуватись індекси l_k, i . Розрахунки екситонних спектрів молекулярного кільця проводились в межах диполь-дипольного наближення з значенням матричного елемента дипольного моменту екситонного переходу, типовим для молекули бактеріохлорофілу [34], інші параметри вибирались рівними $E_1 = 12500 \text{ см}^{-1}$, $E_2 = 12800 \text{ см}^{-1}$, радіус молекулярного кільця дорівнює 2,7 нм [34]. Отриманий спектр молекулярного кільця для $N = 18$ зображений на рис. 2. Екситонні рівні кільця двічі вироджені, крім станів $l_k = 0$ та (для парних значень $N/2$) $l_k = [N/4]$.

У поглинанні фотона з вектором поляризації, паралельним до площини кільця, у дипольному наближенні беруть участь лише стани з $l_k = \pm 1$, причому сили осциляторів станів $i = +$ є значно меншими, ніж $i = -$. Збудження станів з $l_k = 0$ також дозволено для фотонів, поляризованих перпендикулярно до площини кільця, проте сила осцилятора таких переходів дуже мала.

2.2. Наночастинка з металежною оболонкою

Діелектричні частинки з металежними оболонками (nanoshell) є перспективним об'єктом для до-

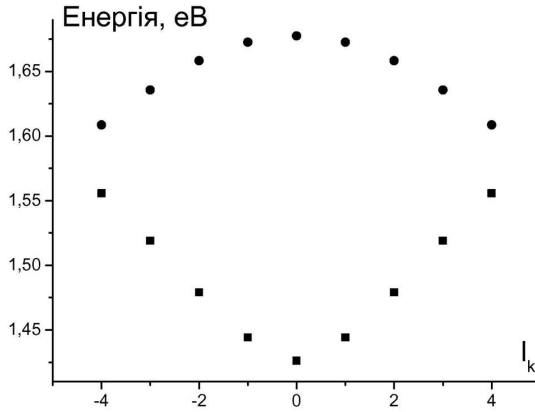


Рис. 2. Екситонний спектр молекулярного кільця, $N = 18$ (кружечками позначені стани $i = +$, квадратиками – стани $i = -$)

сліджень поверхневих плазмонних збуджень в наооб'єктах [35]. Сучасні технології дозволяють вирощувати подібні частинки різноманітних розмірів та форми, використовувати різні метали для створення зовнішньої оболонки. Як матеріал осердя такої частинки часто використовується силікон – матеріал з надзвичайно низькою діелектричною сталою [36], також на сьогоднішній день вирощуються пустотілі металічні наноболонки [37]. Перевагою наночастинок з металічною оболонкою перед суцільнометалічними наночастинками для дослідження плазмонів є можливість впливати на частоту плазмонних коливань, змінюючи товщину металічного шару. Це особливо важливо для вивчення взаємодії плазмонів з іншою підсистемою, зокрема, як в даній задачі, з молекулярним кільцем, оскільки необхідно досягти резонансу енергетичних рівнів підсистем. Частоти плазмонних коливань частинки з радіусом діелектричного кору R_1 , зовнішнім радіусом R , діелектричними сталими кору, металічної оболонки та зовнішнього середовища, відповідно, $\varepsilon^{(0)}, \varepsilon^{(1)} = \varepsilon_{m0} - \omega_p^2 / \omega^2$ та $\varepsilon^{(2)}$ (рис. 1, б) є розв'язком електродинамічної задачі в квазістатичному наближенні [22]:

$$\left(\frac{\omega_l^\pm}{\omega_p}\right)^2 = -\frac{A_l^{11} + A_l^{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(A_l^{11} - A_l^{22})^2}{4} + A_l^{12} A_l^{21}}, \quad (4)$$

де

$$A_l^{11} = -\frac{l}{\Delta_l} \left\{ \frac{(\varepsilon^{(2)} - \varepsilon_{m0})(l+1)}{R^{2l+1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{\varepsilon^{(0)}l - \varepsilon_{m0}(l+1)}{R_1^{2l+1}} \right\},$$

$$A_l^{12} = \frac{l+1}{R^{2l+1} R_1^{2l+1} \Delta_l} (\varepsilon^{(2)}(l+1) + \varepsilon^{(0)}l),$$

$$A_l^{21} = \frac{l}{\Delta_l} (\varepsilon^{(2)}(l+1) + \varepsilon^{(0)}l),$$

$$A_l^{22} = \frac{l+1}{\Delta_l} \left\{ l \frac{(\varepsilon_{m0} - \varepsilon^{(0)})}{R^{2l+1}} - \frac{\varepsilon^{(2)}(l+1) + l\varepsilon_{m0}}{R_1^{2l+1}} \right\},$$

$$\Delta_l = \frac{l(l+1)}{R^{2l+1}} (\varepsilon^{(2)} - \varepsilon_{m0})(\varepsilon_{m0} - \varepsilon^{(0)}).$$

Для срібла плазмонна частота $\hbar\omega_p = 11,5853$ еВ, $\varepsilon_{m0} = 8,926$ [38]. Поява двох власних частот для заданих квантових чисел l та m пов'язана з наявністю двох металічних поверхонь частинки [39]. Тому частоти нумеруються за допомогою індексів l, m, j , де j позначає вітку розв'язку ($j = \pm$). Таким чином, плазмонні збудження наночастинки описуються гамільтоніаном:

$$H_p = \sum_{lmj} \hbar\omega_l^j \hat{A}_{lmj}^+ \hat{A}_{lmj}, \quad (5)$$

де \hat{A}_{lmj}^+ та \hat{A}_{lmj} – оператори народження та знищення поверхневого плазмону в стані з орбітальним та магнітним квантовими числами l, m, j відповідно. Далі в даній роботі буде враховуватись взаємодія екситонних станів лише з нижчою за енергією плазмонною віткою $j = -$.

2.3. Екситон-плазмонна взаємодія

У роботі [22] було отримано вираз для оператора електричного потенціалу, який поверхневі плазмонні збудження металічної наноболонки створюють в певній точці простору $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$:

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m,j=\pm} \left(\hat{A}_{lmj} \tilde{\phi}_{lmj}(\mathbf{r}) + \hat{A}_{lmj}^+ \tilde{\phi}_{lmj}^*(\mathbf{r}) \right), \quad (6)$$

де

$$\tilde{\phi}_{lmj}(\mathbf{r}) = \frac{K_l^j}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{4\omega_l^j b_l^j}} \frac{Y_{lm}(\theta, \phi)}{r^{l+1}},$$

$$K_l^j = \left(A_l^{11} R^{2l+1} + A_l^{21} - \frac{(\omega_l^j)^2 + \omega_p^2 A_{lm}^{11}}{\omega_p^2 A_l^{11}} (A_l^{12} R^{2l+1} + A_l^{22}) \right),$$

$$b_l^j = \frac{(R^{2l+1} - R_1^{2l+1})}{8\pi\omega_p^2} \left[l + \frac{l+1}{R^{2l+1}R_1^{2l+1}} \times \left(\frac{(\omega_l^j)^2 + \omega_p^2 A_l^{11}}{\omega_p^2 A_l^{11}} \right)^2 \right].$$

Екситон-плазмонна взаємодія визначається впливом електричного поля поверхневого плазмону на дипольні моменти молекул кільця:

$$\hat{V}_{pr} = \sum_{n\alpha} \hat{\mathbf{p}}_{n\alpha} \nabla \hat{\phi}_{lmj}^{n\alpha}, \quad (7)$$

де $\hat{\phi}_{lmj}^{n\alpha}$ – оператор електричного потенціалу (6), який діє на молекулу з номером n, α , $\hat{\mathbf{p}}_{n\alpha}$ – оператор дипольного моменту даної молекули. Шукаючи розв'язок рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1) у вигляді суперпозиції плазмонних станів наночастинки та екситонних станів молекулярного кільця

$$\Psi = \sum_{k,i} \alpha_{ki} \hat{B}_{ki}^+ |0\rangle + \sum_{l,m,j} \beta_{lmj} \hat{A}_{lmj}^+ |0\rangle, \quad (8)$$

отримуємо систему рівнянь для коефіцієнтів α_{ki} та β_{lmj} :

$$\alpha_{ki} (E_{ki} - E) + \sum_{n,\alpha,l,m,j} \mathbf{d}_{n\alpha}^* \nabla \tilde{\phi}_{lmj}^{n\alpha} a_{n\alpha}^{ki} \beta_{lmj} = 0, \quad (9)$$

$$\beta_{lmj} (\hbar\omega_{lj} - E) + \sum_{k,i,n,\alpha} \mathbf{d}_{n\alpha} \nabla \tilde{\phi}_{lmj}^{n\alpha*} a_{n\alpha}^{ki*} \alpha_{ki} = 0. \quad (10)$$

Як було показано в [22], для симетричного розташування підсистем, коли центри наносфери та кільця лежать на осі, перпендикулярній до площини кільця, в дипольному наближенні взаємодія приводить до змішування лише певних станів підсистем, оскільки в силу симетрії задачі більшість матричних елементів взаємодії в (9, 10) дорівнюють нулю. В цьому випадку поправки до енергії квантових станів, а також значення коефіцієнтів можуть бути розраховані аналітично. Проте, при довільному положенні наночастинки відносно кільця задача потребує чисельних розрахунків з урахуванням всіх членів системи, результати яких будуть представлені нижче.

Визначальною характеристикою оптичних властивостей гібридних станів системи є матричний

елемент оператора повного дипольного моменту системи, який дорівнює:

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{P}}_r + \hat{\mathbf{P}}_p, \quad (11)$$

де $\hat{\mathbf{P}}_r = \sum_{n,\alpha} (\mathbf{p}_{n\alpha} \hat{B}_{n\alpha}^+ + \mathbf{p}_{n\alpha}^* \hat{B}_{n\alpha})$ – оператор дипольного моменту кільця, який є сумою дипольних моментів всіх молекул, $\hat{\mathbf{P}}_p$ – оператор дипольного моменту наночастинки, вираз для якого можна отримати з дипольного члена в розкладі оператора потенціалу наночастинки (6). Використовуючи хвильову функцію (8), можна отримати вираз для квадрата модуля матричного елемента $|\mathbf{P}_{0 \rightarrow \nu}|^2$ дипольного переходу системи з основного стану в збуджений стан ν , який характеризує імовірність поглинання світла при збудженні даного стану. Екситон-плазмонна взаємодія приводить до перерозподілу дипольного моменту переходу між плазмонними станами наночастинки та екситонними станами кільця. Оскільки багатоелектронні плазмонні стани нанооболонки характеризуються великим значенням дипольного моменту, примішування навіть незначної долі плазмонного стану веде до сильного росту дипольного моменту гібридних станів. Ефект зростає, коли енергії екситонних та плазмонних станів стають близькими, а цього можна досягти, змінюючи товщину металічного шару наночастинки. При проведенні розрахунків матричного елемента дипольного моменту переходу було враховано затухання станів поверхневих плазмонів шляхом введення уявної частини енергії плазмону $\hbar\omega_l^j \rightarrow \hbar\omega_l^j - i\hbar\Gamma$. Це нерадіаційне поглинання пов'язане з взаємодією плазмонного стану з іншими станами електронного спектра металу і впливає на екситонні стани кільця внаслідок гібридизації станів. Ширина плазмонних смуг, пов'язана з даним затуханням, значно перевищує ширини смуг екситонних станів кільця, тому останніми нехтується. Тобто, в прийнятій моделі час життя гібридизованого стану системи визначається виключно часом життя плазмонних станів.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 3 показано як змінюється енергія кількох нижчих станів гібридної системи при зсуві кільця відносно наночастинки. На рисунку нульове зміщення $x = 0$ відповідає максимально симетричному положенню кільця відносно наночастинки, коли центри кільця та наносфери лежать на осі, пер-

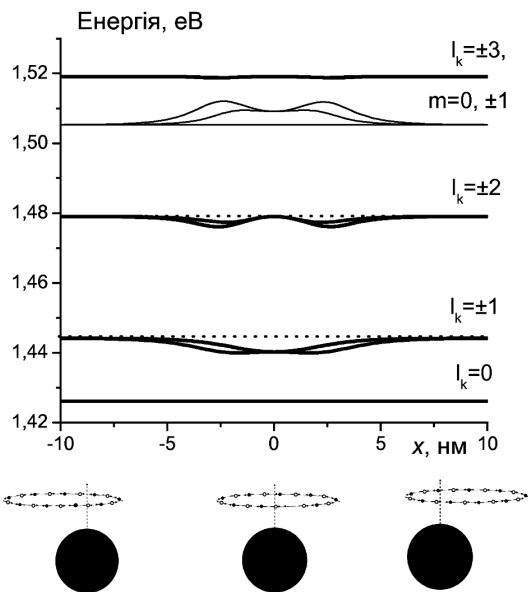


Рис. 3. Енергія кількох нижчих станів системи як функція зміщення положення кільця відносно центра металічної наночастинки радіусом $R = 3$ нм для параметрів $\epsilon^{(0)} = 1,4$, $\epsilon^{(2)} = 1$, $\hbar\Gamma = 0,1$ еВ, $L = 0$, внутрішній радіус $R_1 = 2,9$ нм. Жирні лінії – екситонні стани, тонкі лінії – плазмонні стани, вітки $j, i = -$. Точками позначено рівні ізолюваного молекулярного кільця

пендикулярній до площини кільця. Не виходячи за межі даної площини (площини мембрани), будемо зміщувати кільце в певному вибраному напрямку, який позначимо як вісь OX (зміна напрямку зміщення не змінює якісно результатів розрахунків і дуже слабо змінює їх кількісно, оскільки кільце досить симетричне стосовно обертання в даній площині). Взаємодія з наночастинками слабо змінює енергетичні рівні кільця. При $x = 0$ (конфігурація, яка розглядалась в роботі [22]) зміщеними є лише екситонні рівні $l_k = \pm 1$ та плазмонні рівні $m = \pm 1$, оскільки в даному випадку внаслідок симетрії задачі інші екситонні стани, як зазначалось вище, не взаємодіють з дипольними плазмонними станами. При зсуві кільця з цього симетричного положення на відстань порядку радіуса наночастинки взаємодіяти з плазмонними починають і інші екситонні стани кільця, а також знімається виродження станів.

Для кількісної характеристики підсилення оптичного поглинання екситонною підсистемою були розраховані відношення квадрата модуля матри-

чного елемента дипольного моменту переходу в кожний з можливих станів системи до квадрата модуля матричного елемента дипольного моменту найнижчого екситонного переходу молекулярного кільця за відсутності наночастинки $\delta_\nu = \frac{|\mathbf{P}_{0 \rightarrow \nu}|^2}{|\mathbf{P}_r^0|^2}$. На рис. 4 показані результати розрахунків величин δ_ν для станів системи залежно від зміщення x від симетричного положення кільця відносно срібної наночастинки радіусом 3 нм та внутрішнім радіусом діелектричного осердя 2,9 нм. Жирні суцільна та пунктирна криві відповідають екситонним станам $l_k = \pm 1$, $i = -$, збудження яких дозволено як за відсутності наночастинки ($x \rightarrow \infty$), так і при симетричному ($x = 0$) положенні останньої. Переходи в інші екситонні стани системи, величини для яких зображені тонкими суцільними лініями, при $x = 0$ заборонені внаслідок симетрії системи. Зсув наночастинки відносно кільця руйнує симетрію системи, і дані переходи стають дозволеними. Підсилення цих додаткових переходів особливо яскраво видно на рис. 4, а, коли кільце розташоване впритул до поверхні наночастинки. Проте дане розташування не може реалізуватись в реальній світлозбиральній системі, оскільки слід враховувати товщину мембрани (3,6 [40] – 5 нм [41]), в якій міститься молекулярне кільце. На рис. 4, б показані результати розрахунків у випадку, коли відстань між площиною кільця і поверхнею наночастинки дорівнює 1,5 нм. При зсуві наночастинки відбувається підсилення поглинання для більшості з станів системи. Як і у випадку симетричної конфігурації системи, розглянутої в [22], підсилення поглинання світла значно сильніше проявляється для наночастинок більшого радіуса (рис. 5). На відміну від частинок малого радіуса, для наночастинок радіусом 20–30 нм при зсуві кільця дипольні моменти всіх переходів крім переходів в стани $l_k = \pm 1$ залишаються малими. Це пояснюється тим, що у випадку, коли радіус наночастинки на порядок перевищує радіус молекулярного кільця, електричне поле, що створюється плазмонними збудженнями, практично не змінюється на відстанях, рівних міжмолекулярним відстаням у кільці, і суттєвою стає симетрія розташування дипольних моментів молекул у кільці. Рівняння (9), (10) будуть містити суми вигляду $\sum_n \mathbf{p}_{n\alpha}^* \exp(i \frac{2\pi l_k n}{N})$, які для даної кільцеподібної структури відмінні від нуля лише при $l_k = \pm 1$.

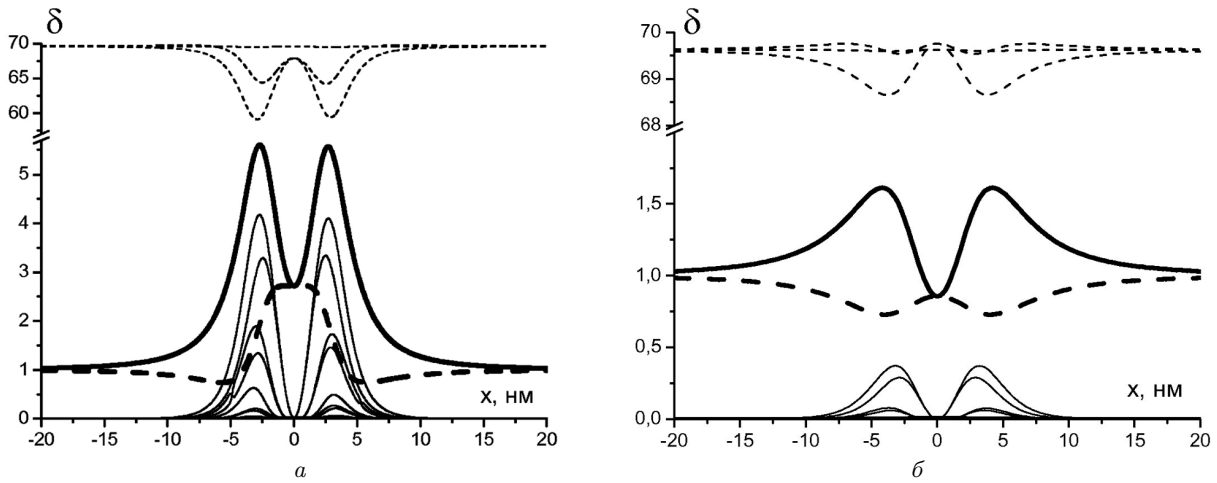


Рис. 4. Підсилення оптичного поглинання як функція зміщення положення кільця відносно центра металічної наночастинки малого радіуса: жирні суцільна та пунктирна криві відповідають станам $l_k = \pm 1$, $i = -$, тонкі суцільні лінії – переходам в інші екситонні стани системи, тонкі пунктирні лінії – плазмонним станам. Зовнішній радіус нанооболонки $R = 3$ нм, внутрішній радіус $R_1 = 2,9$ нм, $\epsilon^{(0)} = 1,4$, $\epsilon^{(2)} = 1$, $\hbar\Gamma = 0,1$ еВ, a – кільце розташоване впритул до наночастинки ($L = 0$); b – відстань між поверхнею наночастинки та площиною кільця $L = 1,5$ нм

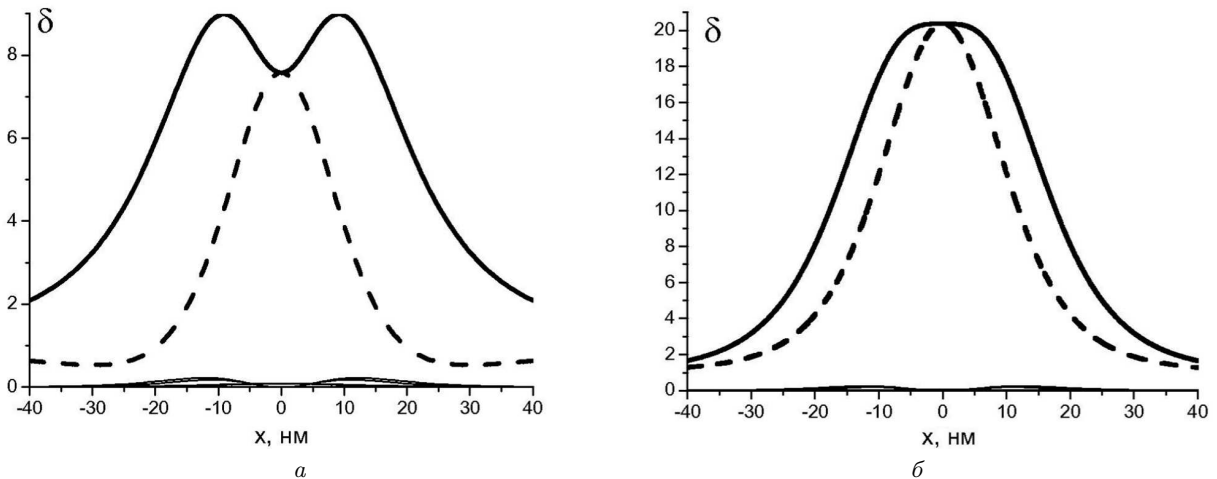


Рис. 5. Підсилення оптичного поглинання як функція зміщення положення кільця відносно центра металічної наночастинки великого радіуса: жирні суцільна та пунктирна криві відповідають станам $l_k = \pm 1$, $i = -$, збудження інших екситонних станів системи (тонкі суцільні лінії) значно менш імовірні, криві, що відповідають плазмонним станам, на рисунку не наведені. Зовнішній радіус нанооболонки $R = 20$ нм, $\epsilon^{(0)} = 1,4$, $\epsilon^{(2)} = 1$, $\hbar\Gamma = 0,1$ еВ, відстань між поверхнею наночастинки та площиною кільця $L = 1,5$ нм, a – внутрішній радіус $R_1 = 19,3$ нм; b – внутрішній радіус $R_1 = 19,4$ нм

Розрахунки свідчать про те, що ефект підсилення поглинання для станів $l_k = \pm 1$ залишається значним при зсуві від симетричного положення підсистем на відстань, близьку до величини радіуса наночастинки. Середня відстань між центрами LH2 комплексів бактерій *Rhodobacter sphaeroides* становить 8,5 нм [42], що відповідає поверхневій густині

комплексів 10^{12} см $^{-2}$. У випадку відносно великих наночастинок, дані для яких наведено на рис. 5, ефект підсилення буде відчутним, якщо молекулярне кільце буде знаходитись в околі 25–30 нанометрів від центра частинки, тобто, одна наночастинка буде підсилювати поглинання близько 30 світлозбиральних LH2 комплексів.

4. Висновки

Дана робота є продовженням дослідження [22] взаємодії між світлозбиральним LH2 комплексом фотосинтезуючих бактерій та срібною наноболонкою, в якому було показано, що змішування екситонних та плазмонних станів може привести до посилення поглинання світла гібридною системою. Показано, що підсилення оптичного поглинання, зумовлене перекачкою інтенсивності плазмонного дипольного переходу до екситонного переходу, зберігається при порушенні просторової симетрії розташування наноболонки відносно молекулярного кільця світлозбирального комплексу. Для наночастинок малого радіуса (близького до радіуса кільця), розташованих несиметрично відносно молекулярного кільця, поглинання додатково підсилюється за рахунок появи переходів, заборонених у випадку симетричного розташування. Для наноболонки великого радіуса (порівняно з радіусом кільця світлозбирального комплексу) підсилення поглинання світла залишається істотним при зсуві сферичної наночастинок в площині мембрани на відстань, близьку за величиною до радіуса наноболонки.

Автор висловлює подяку професору В.Й. Сугаківу та І.Ю. Голінею за постановку задачі та корисні обговорення.

1. A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, and A.A. Maradudin, *Phys. Rep.* **408**, 131 (2005).
2. K. Aslan, J.R. Lakowicz, and C.D. Geddes, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **9**, 538 (2005).
3. J. Tominaga, C. Mihalcea, D. Buechel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2417 (2001).
4. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
5. W. Zhang, A.O. Govorov, and G.W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146804 (2006).
6. S.M. Sadeghi, *Phys. Rev. B* **79**, 233309 (2009).
7. V.I. Sugakov and G.V. Vertsimakha, *Phys. Rev. B* **81**, 235308 (2010).
8. P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002 (2006).
9. S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 017402 (2006).
10. V. Nagarajan and W.W. Parson, *Biochemistry* **36**, 2300 (1997).
11. L. Bujak, D. Piatkowski, S. Mackowski *et al.*, *Acta Phys. Pol. A* **116**, S22 (2009).

12. L. Bujak, B. Krajnik, M. Olejnik *et al.*, *Photonics Lett. Pol.* **4**, 14 (2012).
13. L. Du, Y. Huang, B. Ren, and Y. Weng, *J. Phys. Chem. C* **116**, 6993 (2012).
14. I. Carmeli, I. Lieberman, L. Kravetsky *et al.*, *Nano Lett.* **10**, 2069 (2011).
15. N. Czechowski, P. Nyga, M.K. Schmidt *et al.*, *Plasmonics* **7**, 115 (2012).
16. S.R. Beyer, S. Ullrich, S. Kudara *et al.*, *Nano Lett.* **11**, 4897 (2011).
17. A. Govorov and I. Carmeli, *Nano Lett.* **7**, 620 (2007).
18. I. Kim, S.L. Bender, J. Hranisavljevic *et al.*, *Nano Lett.* **11**, 3091 (2011).
19. S. Mackowski, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 193118 (2010).
20. A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Plenum Press, New York, 1971).
21. X. Hu and X. Schulten, *Phys. Today* **50**, N 8, 28 (1997).
22. I.Yu. Goliney, V.I. Sugakov, L. Valkunas, and G.V. Vertsimakha, *Chem. Phys.* **404**, 116 (2012).
23. R. Van Grondelle and V. I. Novoderezhkin, *Nature* **463**, 614 (2010).
24. M.Z. Papiz, S.M. Prince, A.M. Hawthornthwaite-Lawless *et al.*, *Science* **1**, 198 (1996).
25. R.E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* (Wiley-Blackwell, Malden, MA, 2002).
26. G. McDermott, S.M. Prince, A.A. Freer *et al.*, *Nature* **374**, 517 (1995).
27. J. Koepeke, X. Hu, C. Muenke *et al.*, *Structure (London)* **4**, 581 (1996).
28. V. Novoderezhkin and A. Razjivint, *Biophys. J.* **68**, 1089 (1995).
29. V. Urboniene, O. Vrublevskaia, A. Gall *et al.*, *Photosyn. Res.* **86**, 49 (2005).
30. V. Urboniene, O. Vrublevskaia, G. Trinkunas *et al.*, *Biophys. J.* **93**, 2188 (2007).
31. M.V. Mostovoy and J. Knoerster, *J. Phys. Chem. B* **104**, 104 (2000).
32. R.J. Gordell and J. Konler, *Biochem. J.* **422**, 193 (2009).
33. J. Strumpfer and K. Schultena, *J. Chem. Phys.* **131**, 225101 (2009).
34. M.H.C. Koolhaas, G. van der Zwan, and R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4489 (2000).
35. S. Kalele, S.W. Gosavi, J. Urban, and S.K. Kulkarni, *Curr. Sci.* **91**, 1038 (2006).
36. D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopia *et al.*, *Mat. Today* **7**, 34 (2004).
37. X.W.D. Lou, L.A. Archer, and Z. Yang, *Adv. Mater.* **20**, 3987 (2008).
38. M. Sukharev, J. Sung, K.G. Spears *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 184302 (2007).
39. E. Prodan and P. Norlander, *Nano Lett.* **3**, 543 (2003).
40. K.-H. Rhee, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **30**, 307 (2001).
41. E.H. Pape, W. Menke, D. Weick *et al.*, *Biophys. J.* **30**, 221 (1974).

42. J.D. Olsen, J.D. Tucker, J.A. Timney *et al.*, *J. Biol. Chem.* **283**, 30772 (2008).

Одержано 27.02.13

A. Верцимаха

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМНОГО
ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОБОЛОЧКИ И LH2
КОМПЛЕКСА ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ
БАКТЕРИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГИБРИДНОЙ СВЕТОСОБИРАЮЩЕЙ
СТРУКТУРЫ

Резюме

Теоретически исследована зависимость эффекта усиления поглощения света от взаимного пространственного расположения серебряной наноболочки и периферического LH2 комплекса фотосинтетической бактерии в гибридной светособирающей структуре. Эффект усиления поглощения света в полосе B850 обусловлен сильным взаимодействием экситонов LH2-кольца и состояний поверхностных плазмонов наноболочки. Определен диапазон параметров ги-

бридной структуры, для которых присутствие серебряной наноболочки приводит к росту эффективности процессов фотосинтеза.

G. V. Vertsimakha

EFFECT OF THE RELATIVE SPATIAL
ARRANGEMENT OF A METAL NANOSHELL
AND AN LH2 COMPLEX OF PHOTOSYNTHETIC
BACTERIA ON THE OPTICAL PROPERTIES
OF THE HYBRID LIGHT-HARVESTING STRUCTURE

S u m m a r y

The influence of the relative spatial arrangement of a silver nanoshell and a peripheral LH2 complex of photosynthetic bacteria on the light absorption enhancement by the hybrid light-harvesting complex has been studied theoretically. The enhancement of light absorption in the interval of the B850 exciton band arises owing to the strong interaction between excitons in the LH2 ring and surface plasmons in the nanoshell. The range of hybrid structure parameters has been determined, at which the enhancement of the photosynthesis process efficiency in the presence of a silver nanoshell is possible.