

# Суперкомпьютерное моделирование сверхвысокочувствительного сенсора концентрации молекул органического люминофора\*

А.В. Невидимов<sup>1,2</sup>

Институт проблем химической физики РАН<sup>1</sup>, Московский физико-технический институт (государственный университет)<sup>2</sup>

Одной из основных проблем современной химической науки является обнаружение сверхмалых количеств различных веществ: ядов, наркотиков, взрывчатых или токсичных веществ. Люминесценция — метод химического анализа, основанный на взаимодействии света с веществом, — позволяет обнаруживать предельно малые количества веществ, которые хорошо поглощают свет и обладают высокими квантовыми выходами люминесценции (люминофоры). Типичными представителями хороших люминофоров служат органические красители [1], например порфирина. Типичные концентрации порфирина, которые можно обнаружить люминесцентными методами, составляют  $10^{-7} - 10^{-10}$  М. Однако опасные вещества могут не обладать такими высокими люминесцентными характеристиками. Тем не менее, люминесцентные методы анализа можно применить и к ним, если интересующее нас вещество способно воздействовать на молекулу люминофора, например тушить его люминесценцию. В этом случае предел обнаружения опасного вещества (тушителя) будет близок к пределу обнаружения люминофора. Поэтому понижение пределов обнаружения люминофоров является чрезвычайно актуальной и интересной задачей.

Интенсивность спектра люминесценции люминофора ( $I$ ) определяется интенсивностью падающего света ( $I_0$ ) и сечением поглощения молекулы люминофора ( $\sigma$ ). То есть при фиксированной интенсивности света влиять на пределы обнаружения молекул люминофора невозможно. Однако молекулу органического люминофора можно адсорбировать на поверхности коллоидной квантовой точки (ККТ, полупроводниковой наночастицы, оптические свойства которой меняются вместе с ее размером) [2]. В этом случае между ККТ и молекулой органического люминофора возможен ферстеровский резонансный перенос энергии (FRET), в результате которого энергия поглощенного квантовой точкой света передается молекуле люминофора. Вместо одной ККТ можно использовать нанокластер, содержащий  $10^3 - 10^5$  квантовых точек [3]. Тогда интенсивность спектра люминесценции люминофора будет определяться уже сечением поглощения нанокластера ККТ ( $\sigma_{ККТ}$ ) и вероятностью ферстеровского переноса энергии поглощенного света от нанокластера к красителю ( $P_{dye}$ ). Эффективность работы такого гибридного устройства ( $\eta$ ), в котором нанокластер ККТ выполняет роль светособирающей антенны, определяется отношением интенсивностей люминесценции красителя с нанокластером и без него, которое пропорционально количеству ККТ в нанокластере ( $N$ ) и  $P_{dye}$ , зависящего от  $N$ , размеров всех ККТ  $D_i$ , толщины стабилизирующей квантовые точки оболочки ( $L$ ), квантового выхода люминесценции всех частиц ( $\varphi$ ) и доли люминесцирующих частиц ( $\phi$ ):

$$\eta = \frac{I_0 \sigma_{ККТ} P_{dye}}{I_0 \sigma} \propto N P_{dye} (N, D_i, L, \varphi, \phi)$$

Работа посвящена исследованию зависимости  $\eta$  от всех параметров и поиску наиболее выгодного способа организации гибридной системы «Нанокластер ККТ селенида кадмия / краситель мезо-тетра-(3-пиридил)-порфирин», а также оценке максимального эффекта использования этой гибридной системы для понижения пределов обнаружения красителя.

\*Работа выполнена по теме гос. задания (№0089-2019-0003) и при финансовой поддержке Российской Федерации (№074-02-2018-286).

Для решения поставленной задачи была написана параллельная компьютерная программа на языке C++, выполняющая расчеты вероятности обнаружить электронное возбуждение на молекуле красителя, адсорбированного нанокластером ККТ CdSe. Суть программы состояла в численном решении системы дифференциальных уравнений, в качестве начального условия использовалось стартовое распределение вероятностей обнаружить возбуждение на каждой из ККТ и красителе, а вычисление вероятностей на каждом следующем шаге опиралось на константы скоростей передачи возбуждения между каждой парой ККТ и/или красителем, которые вычисляли исходя из перекрывания экспериментально измеренных спектров поглощения и люминесценции ККТ CdSe и красителя. Расчет проводили одновременно для большого количества ( $10^3 - 10^4$ ) разных нанокластеров, поскольку для одного нанокластера величина  $P_{dye}$  чувствительна к конкретной реализации кластера.

Вычислительная сложность задачи  $N^2$ , при том, что  $N$  может достигать значений  $10^5$ , поэтому вычисления производили с использованием оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [4] с привлечением до 300 Гигабайт оперативной памяти и до 1024 ядер центральных процессоров. Написанная программа показала хорошую распараллеливаемость на больших размерах систем  $N > 10^4$ .

В результате произведенных расчетов было показано, что с увеличением  $N$  величина  $P_{dye}$  убывает, однако эффективность  $\eta = NP_{dye}$  возрастает и выходит на плато при  $N \approx 10^4 - 10^5$  в зависимости от диаметра наночастиц  $D$  в нанокластере. При этом наиболее эффективно происходит передача от наночастиц CdSe диаметром  $D_1 = 2.8$  нм и  $D_2 = 4.0$  нм, что связано с наибольшим перекрыванием спектра поглощения красителя со спектрами люминесценции ККТ именно таких размеров. Наличие стабилизирующей лигандной оболочки, а также нелюминесцирующих ККТ резко отрицательно сказывается на величинах  $P_{dye}$  и  $\eta$ . Так увеличение длины лиганда на 1 нм уменьшает  $P_{dye}$  на порядок, точно так же как и наличие всего 1 % нелюминесцирующих ККТ в нанокластере. Поэтому важно бороться с нелюминесцирующими частицами и максимально уменьшать стабилизирующие лиганды.

Интересным результатом программы явился способ ступенчатой организации гибридной системы, в которой молекула красителя расположена в центре нанокластера, вокруг него — ККТ диаметром 4.0 нм, а на периферии — ККТ диаметром 2.8 нм. Соотношение количеств маленьких и больших ККТ должно составлять  $10^2 - 10^3$  к 1 при общем числе ККТ порядка  $10^4 - 10^5$ . При таком устояе гибридной системы происходит ступенчатая передача энергии поглощенного света от маленьких ККТ к большим, а затем от них — к красителю. При этом можно понизить пределы обнаружения красителя, а вместе с ним — и молекул, которые могут потушить люминесценцию красителя, приблизительно в  $10^5$  раз.

## Литература

1. Tovstun S.A., Ivanchikhina A.V., Nikolenko L.M., Nevidimov A.V., Brichkin S.B., Razumov V.F. J-aggregation of a thiocarbocyanine dye in reverse microemulsions // High Energy Chemistry. 2015. Т. 49. № 2. С. 111–116.
2. Nevidimov A.V., Razumov V.F. Computer simulation of the adsorption of meso-tetra(3-pyridyl)porphyrin dye on the surface of colloidal CdSe quantum dots // Colloid Journal. 2018. Т. 80. № 5. С. 527–536.
3. Nevidimov A.V., Kremenets V.A., Spirin M.G., Nikolenko L.M., Brichkin S.B., Razumov V.F. Computer simulation of Förster resonance energy transfer in nanoclusters of cadmium selenide colloidal quantum dots // High Energy Chemistry. 2019. Т. 53. № 2. С. 125–131.
4. Воеводин Вл.В. и др. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. СУБД. — Москва: Издательский дом "Открытые системы". 2012. № 7. С. 36–39.