

УДК 535.374:539.194

ОБНАРУЖЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ПЛАЗМОННО-УСИЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ CeYbF_3

© 2024 г. Э. А. Избасарова¹, *, А. Р. Газизов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

*E-mail: Izbasarova.E.A@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Разработана методика обнаружения молекул в растворе с помощью люминесцентных наночастиц. Плазмонные наночастицы изменяют их свечение из-за эффектов Парселла и Ферстера, последний ведет к тушению люминесценции. Моделирование этих эффектов в коллоидном растворе позволяет определить условия усиления и тушения, что открывает путь к увеличению чувствительности сенсоров, основанных на люминесценции.

Ключевые слова: плазмонные наночастицы, эффект Парселла, резонансный перенос энергии Ферстера, моделирование FDTD, люминесцентные наночастицы, обнаружение молекул

DOI: 10.31857/S0367676524120143, **EDN:** EWDAGO

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается интенсивное развитие методов исследования, направленных на обнаружение молекул в низких концентрациях [1]. Например, было показано, что создание наноструктур металл-диэлектрик способствует обнаружению целевых молекул (аналитов) в режиме реального времени в концентрациях всего 1 пМ [2]. Оптически индуцированные коллективные колебания электронной плотности в таких наноструктурах на границах металл-диэлектрик, известные как поверхностные плазмоны, представляют значительный научный интерес с момента их открытия. Локализованные поверхностные плазмоны способны значительно увеличить амплитуду электромагнитного поля вблизи границы наноструктуры [3].

С другой стороны, люминесцентные наночастицы (ЛНЧ), легированные редкоземельными элементами, также стали многообещающими материалами для детектирования аналитов в низких концентрациях. Они обладают уникальными способностями, такими как испускание фотонов с преобразованием частоты и термочувствительность [4–6]. Кроме того, отсутствие фотовыжигания и мерцания люминесценции придают этим наночастицам особые свойства, которые делают их идеальными кандидатами для создания сенсоров и биологических анализаторов [7–9]. Многие из этих сенсоров используют резонансный перенос энергии (РПЭ) в качестве механизма действия

для обнаружения конкретной молекулы-мишени [10]. Обычно это основано на передаче энергии из возбужденного состояния ЛНЧ (донора) в основное состояние молекулы или другого материала, который действует как акцептор, что приводит к изменению люминесценции ЛНЧ. В недавних работах, было продемонстрировано, что плазмонные наноструктуры, размещенные в непосредственной близости от ЛНЧ, являются отличным инструментом для настройки люминесценции путем усиления или гашения интенсивности люминесценции [11, 12].

Повышение уровня сигнала обычно осуществляется через согласование частоты поверхностного плазмонного резонанса (ППР) металлической наноструктуры с частотой возбуждения ЛНЧ. Это способствует увеличению интенсивности возбуждения благодаря локализации поля вблизи металлической наноструктуры. Увеличение интенсивности свечения также может быть достигнуто путем повышения скорости радиационного перехода излучателей (эффект Парселла). Это происходит, когда частота ППР металлической наноструктуры соответствует частоте излучения ЛНЧ.

Кроме усиления люминесценции, при выполнении последнего условия может возникать эффект ближнего действия из-за нерадиационного РПЭ от иона-донора к металлической наноструктуре, что приводит к тушению люминесценции (эффект

Ферстера). Большинство экспериментальных работ показывают, что люминесценция ЛНЧ усиливается при взаимодействии с различными типами плазмонных металлических наноструктур, такими как серебряные периодические нанорешетки [13], золотые пирамиды, наноотверстия, наностержни, планарные треугольные наноантенны [14–17], а также наноструктуры металл-диэлектрик-металл [18]. Однако тушение люминесценции также было обнаружено в других исследованиях. Например, Чжан и другие [19] обнаружили снижение яркости люминесценции ЛНЧ диаметром 120 нм с кремниевой оболочкой толщиной 20 нм, которые взаимодействовали с золотыми наночастицами диаметром 9.4 нм. Также было продемонстрировано подавление люминесценции, обусловленное нерадиационным РПЭ в ЛНЧ, которые взаимодействовали с золотыми наночастицами аналогичного или меньшего размера [20, 21].

С точки зрения вышеизложенного, плазмонно-усиленная люминесценция представляет собой результат вкладов многих факторов. Среди большого разнообразия экспериментальных данных, касающихся управления люминесценцией частиц с помощью плазмонных наноструктур, выделяются два ключевых фактора, определяющих особые свойства гибридных систем: размер и форма подсистем, а также расстояние между ними. Основная цель данной работы — охарактеризовать с фундаментальной точки зрения конкуренцию между различными механизмами плазмон-индуцированной люминесценции по мере увеличения расстояния между плазмонными и люминесцентными частицами. Это позволит выявить оптимальные расстояния и конфигурации между частицами для создания наносенсоров на основе тушения или усиления люминесценции.

ПАРАМЕТРЫ И УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Проводилось моделирование плазмонного усиления спонтанного излучения (эффекта Парселла) и ближнепольного переноса энергии (эффект Ферстера) в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeYbF_3 радиусом r_L , покрытой оболочкой полиэтиленimina (ПЭИ) с толщиной d , и золотых частиц, радиусом r_{Au} . В качестве анализатора вблизи рассматриваемой системы тестировался радахлорин и краситель бенгальский розовый. Диэлектрическая проницаемость люминофора была задана с помощью модели Лоренца:

$$\epsilon = \epsilon_d + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{f_{osc}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (1)$$

где $\epsilon_d = 2$ — диэлектрическая проницаемость кристаллической матрицы, $N = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ — концентрация ионов тербия, $f_{osc} = 6 \cdot 10^{-8}$ — сила осциллятора перехода тербия с основного состояния на уровень 5D_4 [22, 23], ω_0 и γ — циклическая частота и ширина

линии поглощения, которые были взяты из экспериментального спектра, m, e — масса и заряд электрона. Диэлектрическая проницаемость золота была взята из таблиц в справочнике CRC [24]. Табличные значения аппроксимируются встроенными моделями используемой программы для моделирования (Ansys Lumerical FDTD). Показатель преломления полимерной оболочки линкера (ПЭИ) принимался постоянным и равным 1.52 [25].

Молекула анализатора (радахлорин) представлялась в виде сферической частицы радиусом 0.725 нм и диэлектрической проницаемостью, определяемой формулой Клаузиуса—Моссотти:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 V_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{H_2O}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{H_2O}}, \quad (2)$$

где α — поляризуемость молекулы, ϵ_{H_2O} — диэлектрическая проницаемость воды, ϵ_a — диэлектрическая проницаемость анализатора, V_a — объем молекулы анализатора.

Поляризуемости молекул радахлорина и бенгальского розового были рассчитаны следующим образом. Было выполнено квантовохимическое моделирование по теории функционала плотности в программном пакете Orca 5.4 [26] с использованием базисного набора def2-TZVP [27] и гибридного функционала B3LYP-D3 [28, 29] с дисперсионной поправкой Гримма при учете затухания Беке—Джонсона [30, 31]. Геометрия молекул была вначале оптимизирована в соответствии с «жестким» критерием сходимости самосогласованного поля. Найденная изотропная часть объема поляризуемости для хлорина e6, хлорина p6 и пурпурина равна 591, 603 и 587 атомных единиц соответственно, и является статической поляризуемостью (при нулевой частоте). Мы усреднили ее по трем компонентам радахлорина. Зависимость от частоты была взята из спектра поглощения [32]. Для этого спектр поглощения раскладывался на 7 лоренц-контуров, а затем найденные параметры использовались в выражении атомной поляризуемости:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \left(\frac{M_n^* M_n}{\omega_n - \omega - i\gamma_n/2} + \frac{M_n^* M_n}{\omega_n + \omega + i\gamma_n/2} \right), \quad (3)$$

где M_n — матричный элемент n -го перехода, \hbar — приведенная постоянная Планка.

Матричные элементы находились из условия что поляризуемость при нулевой частоте принимает значение, найденное из квантовохимического расчета. Для простоты молекула считалась изотропной.

В случае молекулы бенгальского розового спектр поглощения был взят из библиотеки [33]. Спектр поглощения раскладывался на 8 лоренц-контуров, а затем найденные параметры использовались в выражении атомной поляризуемости. Матричные элементы находились из условия что поляризуемость при нулевой частоте принимает значение, найденное

из квантовохимического расчета. Молекула также считалась изотропной.

Фактор Парселла вычислялся как отношение локальных плотностей электромагнитных состояний в присутствии и отсутствии плазмонных наночастиц. Для этого рассчитывалась мощность, излучаемая единичным точечным источником света. Локальная плотность состояний определяется формулой:

$$\rho_{\mu}(\vec{r}, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left\{ \vec{n}_{\mu} \cdot \text{Im}[\mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}, \omega)] \cdot \vec{n}_{\mu} \right\}, \quad (4)$$

где c — скорость света в вакууме, \vec{n}_{μ} — единичный вектор в направлении дипольного момента, \mathbf{G} — полная тензорная функция Грина III рода для электрического поля.

Коэффициент ферстеровского обмена вычислялся как интеграл перекрытия нормированного экспериментального спектра люминесценции ионов Tb^{3+} (рис. 1 синий спектр) и спектра поглощенной в золоте мощности (рис. 1 оранжевый спектр) в расчете на единичную мощность излучения:

$$P_{D \rightarrow A} = -\frac{1}{2} \int \int_{V_A} \omega \epsilon_i \epsilon_0 |E_A|^2 S_D(\omega) d\omega dV, \quad (5)$$

где индексами D, A обозначены величины, относящиеся к донору и акцептору соответственно, $S(\omega)$ — нормированный спектр поглощения, ϵ_i — мнимая часть диэлектрической проницаемости материала акцептора, E_A — напряженность поля в среде акцептора. В роли донора выступают ионы тербия Tb^{3+} ,

акцептором является золотая наночастица. Спектры поглощения и параметры частиц CeYbF_3 были взяты из работ [34–36].

Для моделирования локальной плотности электромагнитных состояний и поглощенной мощности можно использовать метод конечных разностей во временной области (FDTD) [3, 37, 38]. Размер области моделирования составлял $600 \times 600 \times 650 \text{ нм}^3$, размер ячейки вычислительной сетки 4 нм, на объектах была установлена более плотная сетка с размером ячейки 1 нм. Показатель преломления окружающего пространства был выбран постоянным и равным 1.33 (вода). В случае двух сфер моделировались две конфигурации: в первой (параллельной) — люминофор лежит между двумя золотыми наночастицами на одной прямой с ними; во второй (непараллельной) — золотые частицы соприкасаются, люминофор смещен от соединяющей их прямой. Граничными условиями выбраны идеально сочетающиеся слои (PML) в количестве 8 слоев со стандартным профилем в формулировке растяжения координат (stretched-coordinate). Для того чтобы смягчить последствия лестничного приближения неплоских поверхностей на декартовой вычислительной сетке, был применен конформный алгоритм субпиксельного сглаживания.

Источник света представлял собой точечный диполь, расположенный в центре люминофора, и вектор которого направлен в сторону центра золотой сферы (в случае одной сферы) или параллельно прямой, проходящей через центры золотых сфер (в случае двух сфер). Диапазон излучаемых длин волн — 300–800 нм.

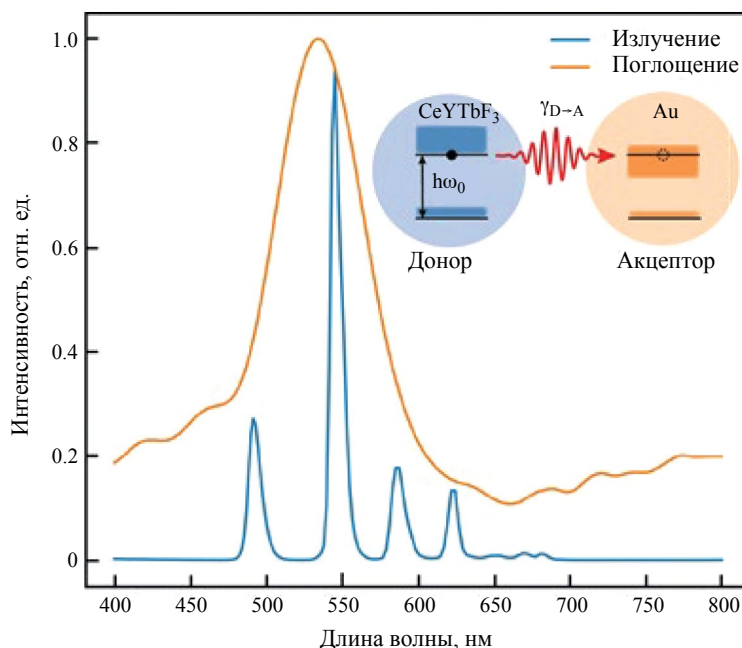


Рис. 1. Нормированный экспериментальный спектр люминесценции ионов Tb^{3+} (синий спектр) и спектр поглощенной в золоте мощности (оранжевый спектр). Во вставке представлено схематичное изображение безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПАРСЕЛЛА И ФЕРСТЕРА ВБЛИЗИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОТ ТОЛЩИНЫ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ОБОЛОЧКИ ЛЮМИНОФОРА

Проводилось моделирование плазмонного усиления спонтанного излучения (эффекта Парселла) и ближнепольного переноса энергии (эффект Ферстера) в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeTbF_3 радиусом $r_L = 10$ нм, покрытой оболочкой полиэтиленimina с толщиной d от 0 до 20 нм, и одной или двух золотых частиц, радиусом $r_{\text{Au}} = 25$ нм.

Были построены графики зависимости каждого коэффициента от толщины линкера (ПЭИ). На рис. 2 показаны результаты моделирования. Видно, что при всех толщинах слоя линкера парселловское усиление спонтанного излучения превосходит в несколько

раз усиление ферстеровского обмена. Заметим, что степень функции спада ферстеровского усиления с расстоянием оказалась не больше 4. Связано это с тем, что золотая частица не является точечным объектом, следовательно, она поглощает фотоны люминесценции ионов тербия всем своим объемом. Для того чтобы проверить это, было смоделировано взаимодействие люминофора с золотой частицей меньшего радиуса. Показатель степени увеличился (рис. 2б), тем самым подтвердив причину менее слабой зависимости коэффициента Ферстера от расстояния.

Стоит также отметить, что показатели степени зависимостей обоих факторов в конфигурации двух золотых наночастиц оказываются больше вследствие лучшей локализации ближнего поля, что равносильно возбуждению полей более высокого порядка мультипольности. Подтверждением этого факта служит наличие дополнительной моды плазмонного

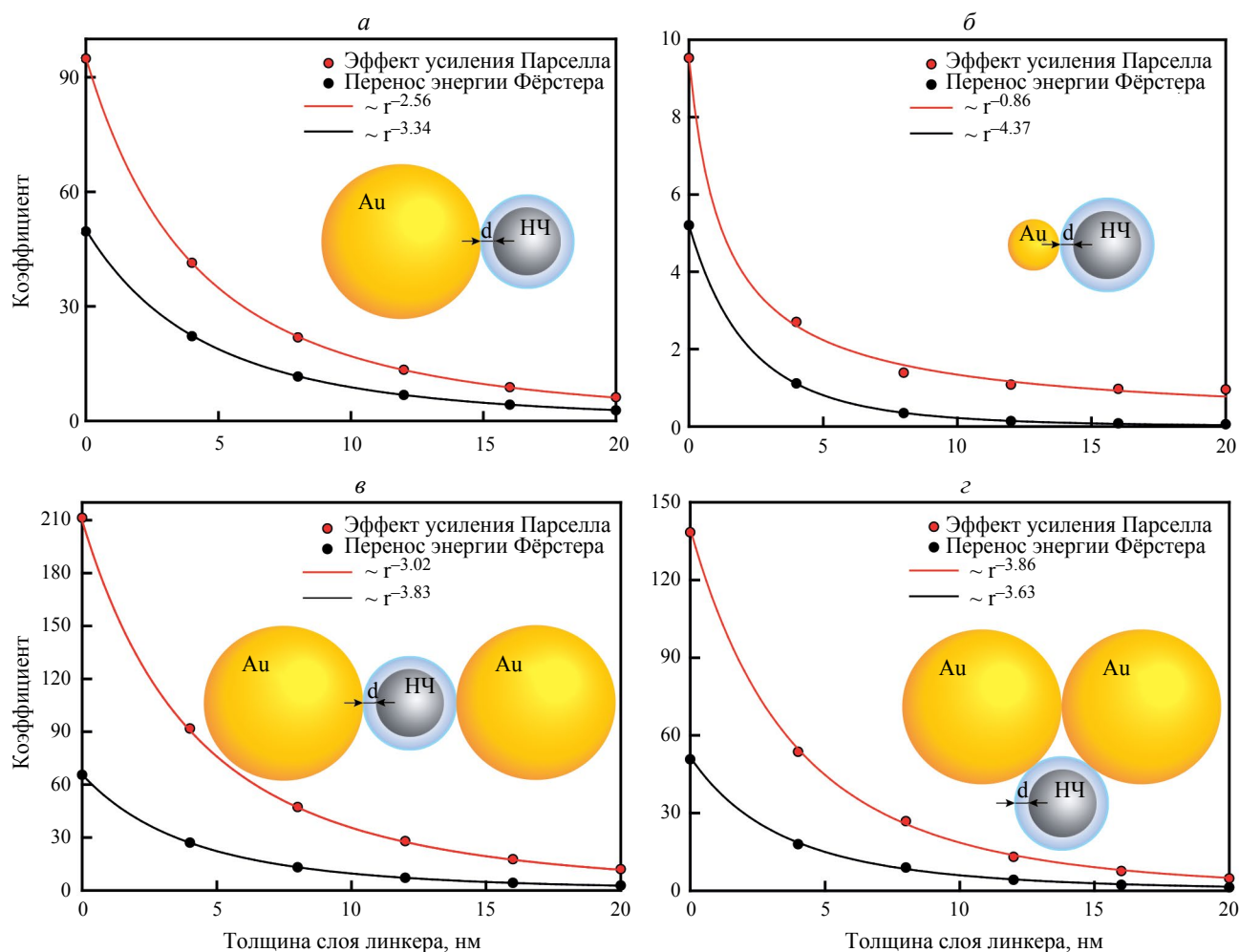


Рис. 2. Зависимость коэффициентов Парселла и Ферстера от толщины слоя линкера в конфигурации с одной золотой наночастицей диаметром 95 (а) и 10 нм (б), в параллельной конфигурации с двумя золотыми наночастицами диаметрами 95 нм (в) и в конфигурации, в которой люминофор связан с двумя соприкасающимися золотыми наночастицами (з). Во вставке представлены схематические изображения конфигураций системы.

резонанса в оранжевой области спектра при «боковом» расположении люминофора относительно оси димера. Однако, степень зависимости коэффициента усиления Парселла от расстояния меньше степени зависимости коэффициента Ферстера. Так как графики вычисленных коэффициентов не пересекаются и коэффициент Парселла больше коэффициента Ферстера, самой оптимальной является минимальная толщина слоя линкера.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ АНАЛИТА НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС НАНОЧАСТИЦЫ

Проводилось моделирование изменения плазмонного резонанса в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeTbF_3 радиусом $r_L = 10$ нм и одной золотой наночастицы радиусом $r_{\text{Au}} = 25$ нм, покрытой оболочкой полиэтиленimina (ПЭИ) с толщиной $d = 4$ нм, при присутствии одной

или нескольких молекул аналита вблизи рассматриваемой системы. В качестве аналита тестировался радахлорин и краситель бенгальский розовый.

Моделирование проводилось для случаев отсутствия аналитов, а также наличия 1, 3, 5 аналитов, которые располагались симметрично оси системы в области ближнего поля, возбужденного локализованного плазмонного резонанса.

На рис. 3а показан результат моделирования. Как видно из рисунка наличие даже нескольких аналитов не приводит к какому-либо заметному изменению плазмонного резонанса. Однако детектирование сверхнизких концентраций аналита фактически означает значительное влияние отдельных молекул на плазмонный резонанс золотой наночастицы или их кластеров. Так как молекулы могут оказывать влияние на него главным образом посредством своей поляризуемости (что равносильно показателю преломления получившегося раствора), то наибольшего эффекта следует ожидать в случае, когда частота

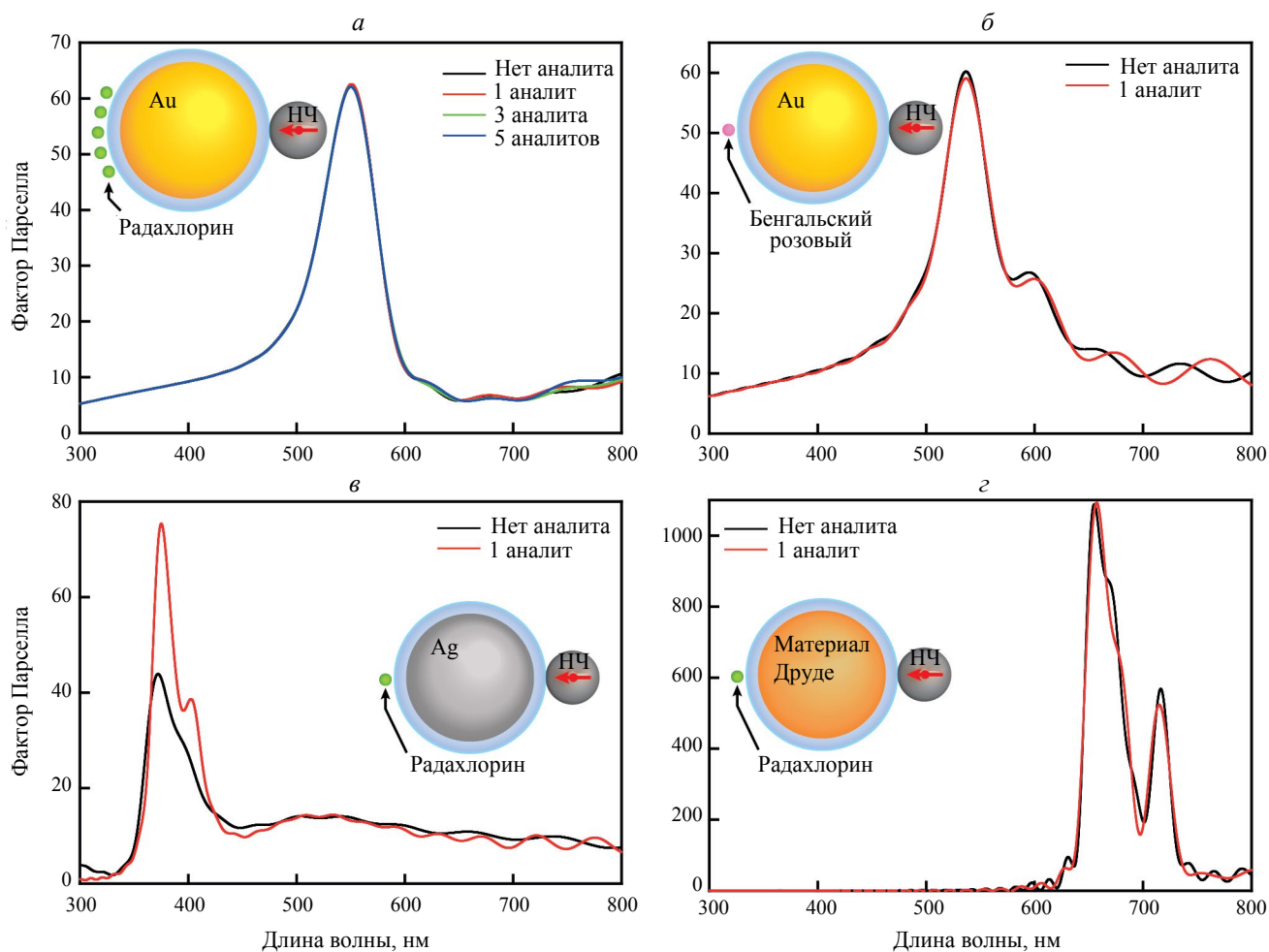


Рис. 3. Коэффициент усиления Парселла в случаях одиночной золотой наночастицы с различным числом молекул аналита (радахлорин) вблизи нее (а), одной молекулы аналита (радахлорин) с серебряной наночастицей (б) и частицей из друде-материала (в), и одной молекулы аналита (бенгальского розового) с золотой наночастицей (г).

электронного перехода в молекуле совпадает с частотой плазмонного резонанса. В этом случае поляризуемость молекулы достигает одного из своих максимумов, немаловажную роль также играет вероятность (или матричный элемент) молекулярного перехода.

Для того чтобы проверить эту гипотезу, было проведено моделирование, в котором материал плазмонной наночастицы подбирался так, чтобы плазмонный резонанс попадал в полосу поглощения аналита. В случае радахлорина использовалось серебро, т. к. плазмонный резонанс серебряной наночастицы находится в фиолетовой части спектра вблизи полосы поглощения радахлорина, и искусственный материал с диэлектрической проницаемостью по модели Друде:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (6)$$

где $\omega_p = 5.35 \cdot 10^{15}$ рад/с — плазменная частота, $\gamma = 2 \cdot 10^{13}$ рад/с — частота столкновений. В случае золотой наночастицы была выбрана молекула красителя бенгальского розового, у которого полоса поглощения находится в зеленой части видимого спектра.

На основании представленных на рис. 3б–г результатов моделирования можно отметить, что воздействие даже одной молекулы аналита существенно влияет на плазмонный резонанс наночастиц. Наблюдаемый сдвиг плазмонного резонанса является подтверждением необходимости выбора оптимального плазмонного материала в зависимости от характеристик анализируемых молекул.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ АНАЛИТА НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС КЛАСТЕРА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ЗОЛОТОЙ ПОДЛОЖКЕ

Проводилось моделирование изменения плазмонного резонанса в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeTbF_3 радиусом $r_L = 10$ нм и 5 золотых наночастиц радиусом $r_{Au} = 47$ нм, покрытых оболочкой полиэтиленimina (ПЭИ) с толщиной $d = 4$ нм, на золотой подложке в форме правильной четырехугольной пирамиды при присутствии одной молекулы аналита вблизи рассматриваемой системы.

5 золотых наночастиц располагались на поверхности золотой подложки, образуя правильную четырехугольную пирамиду, люминофор находился в центре пирамиды. Внутри пирамиды из золотых наночастиц вблизи люминофора располагается сфера аналита. Схематичное изображение конфигурации системы (вид сбоку) представлено на рис. 4а. Моделирование проводилось для случаев отсутствия аналитов, а также наличия аналитов обоих видов. На рис. 4б приведены коэффициенты Парселла для всех трех случаев. Видно, что присутствие одной молекулы каждого типа приводит к модификации плотности электромагнитных состояний. Причина этого кроется в том, что данная геометрия кластера наночастиц поддерживает несколько мод плазмонного резонанса. Например, радахлорин также имеет переходы в красно-оранжевой части видимого спектра, что приводит к заметному влиянию на коэффициент Парселла в этой части спектра.

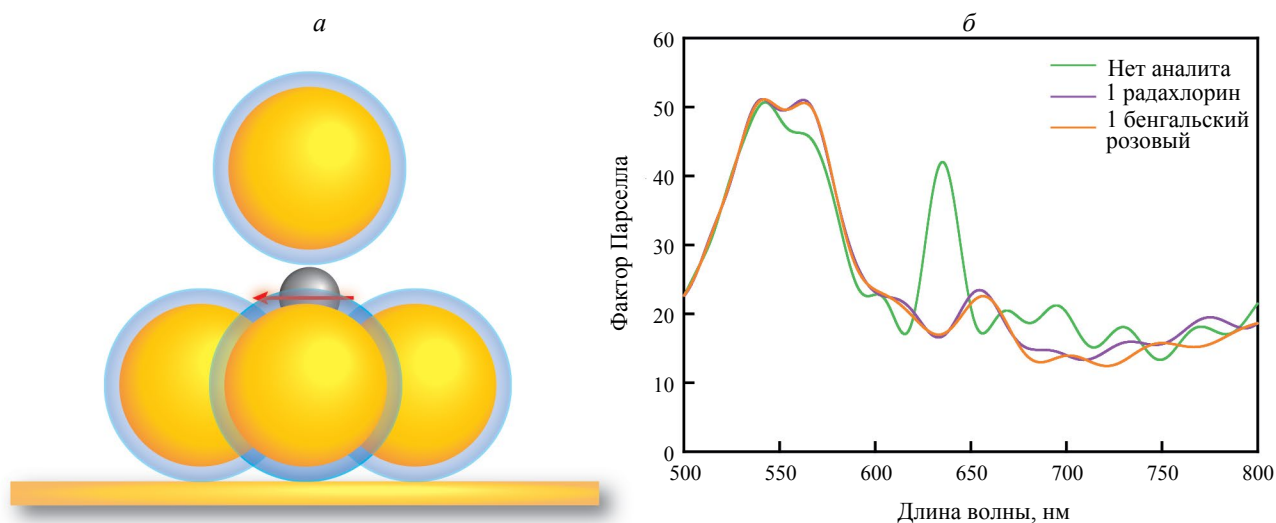


Рис. 4. Коэффициент усиления Парселла для конфигурации 5 золотых наночастиц на золотой подложке в форме пирамиды (а) для случаев отсутствия аналита и присутствия радахлорина или бенгальского розового (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена возможность обнаружения одиночной молекулы анализируемого вещества с помощью плазмонно-усиленной люминесценции фторидных наночастиц, играющих роль меток. Выполнено моделирование эффектов Ферстера и Парселла в коллоидном растворе люминесцентных наночастиц в присутствии наночастиц золота, которые ответственны за усиление и тушение люминесценции. Показано, что плазмонный резонанс для одночастичных и двухчастичных конфигураций золотых наночастиц, превышающих по размеру ЛНЧ, приводит к доминированию эффекта Парселла при любой толщине слоя полимерного покрытия ЛНЧ. С одной стороны покрытия позволяют регулировать эти эффекты, а с другой позволяют формировать в растворе кластеры плазмонных наночастиц, в которых величина коэффициента Парселла может достигать 200.

Рассмотрев одночастичную конфигурацию, мы показали, что для заметного изменения люминесценции необходимо, чтобы плазмонный резонанс совпадал по частоте с частотой электронного перехода молекулы. В этом случае молекула своим присутствием оказывает наибольшее влияние на плазмонный резонанс, который в свою очередь теснейшим образом связан с интенсивностью люминесценции. Следует отметить, что рассмотренный в работе люминофор содержит в видимом спектре четыре линии, тем самым обеспечивая гибкость в настройке частоты усиления люминесценции для обнаружения молекул, имеющих переход в разных частях спектра. Так, например, для обнаружения радахлорина более оптимальным является сенсор на основе серебряных наночастиц.

Конфигурации димера при которых, частица люминофора располагается между двумя золотыми наночастицами имеет плазмонный резонанс в зеленой области (пик 540 нм), в то время как «боковое» расположение люминофора относительно оси димера в случае наночастиц размером $r_{Au} = 47$ нм приводит к возбуждению дополнительной моды плазмонного резонанса в оранжевой области спектра. Нанокластеры с большим числом частиц или расположенные на золотой подложке поддерживают возбуждение плазмонного резонанса в других областях видимого спектра. Моделирование плазмонного резонанса в присутствии одной или нескольких молекул аналита вблизи люминофора в кластере золотых наночастиц на золотой подложке приводит к небольшому изменению спектральной зависимости коэффициента Парселла, что позволяет спроектировать биосенсор на основе коллоидных ЛНЧ и плазмонных наночастиц.

Исследование выполнено за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию в сфере научной деятельности (номер проекта FZSM-2022-0021). Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н., доц.

Низамутдинову А. С. и к. ф.-м. н. Пудовкину М. С. за плодотворное обсуждение и предоставление экспериментальных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cohen L., Cui N., Cai Y. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. No. 8. P. 9491.
2. Barik A., Otto L.M., Yoo D. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. No. 4. P. 2006.
3. Избасарова Э.А., Газизов А.Р., Харинцев С.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1788; Izbasarova E.A., Gazizov A.R., Kharintsev S.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1862.
4. Qin X., Xu J., Wu Y., Liu X. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. P. 29.
5. Chen G., Ohulchanskyy T.Y., Liu S. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. No. 4. P. 2969.
6. Shah S.J., Li W., Tang Y. et al. // Appl. Catal. B. 2022. V. 315. Art. No. 121555.
7. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1746; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1486.
8. Mendez-Gonzalez D., Lopez-Cabarcos E., Rubio-Retama J., Laurenti M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 249. P. 66.
9. Yang B., Chen H., Zheng Z., Li G. // J. Luminescence. 2020. V. 223. Art. No. 117226.
10. Han Y., Noor M.O., Sedighi A. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. No. 45. P. 12839.
11. Mendez-Gonzalez D., Melle S., Calderón O.G. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. No. 29. P. 13832.
12. Kushlyk M., Tsiumra V., Zhydashchuk Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 804. P. 202.
13. Lu D., Cho S.K., Ahn S. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. No. 8. P. 7780.
14. Sun Q.C., Munderoor H., Ribot J.C. et al. // ACS Nano. 2014. V. 14. No. 1. P. 101.
15. Saboktakin M., Ye X., Chettiar U.K. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. No. 8. P. 7186.
16. Greybush N.J., Saboktakin M., Ye X. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. No. 9. P. 9482.
17. Yi G., Moon B.S., Wen X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 24. P. 13047.
18. Das A., Mao C., Cho S. et al. // Nature Commun. 2018. V. 9. No. 1. P. 4828.
19. Zhang S.Z., Sun L.D., Tian H. et al. // Chem. Commun. 2009. No. 18. P. 2547.
20. Wu Q., Long Q., Li H. et al. // Talanta. 2015. V. 136. P. 47.

21. Li Z., Wang L., Wang Z. *et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 8. P. 3291.
22. Seregina E.A., Seregin A.A., Tikhonov G.V. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. No. 3. P. 438.
23. Terra I.A., Borrero-González L.J., Almeida J.M. *et al.* // Quim. Nova. 2020. V. 43. P. 188.
24. Ramble J.R. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2021. 1550 p.
25. https://www.chemsrc.com/en/cas/9002-98-6_658402.html
26. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
27. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
28. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
29. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
30. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. *et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. No. 15. P. 154104.
31. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
32. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Meleshko T.K. *et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 89.
33. <https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/084.html>.
34. Pudovkin M.S., Kalinichenko S.I., Nizamutdinov A.S. // Opt. Mater. 2024. V. 148. Art. No. 114831.
35. Nizamutdinov A., Lukinova E., Shamsutdinov N. *et al.* // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. P. 255.
36. Khusainova A.I., Nizamutdinov A.S., Shamsutdinov N.I. *et al.* // Materials. 2024. V. 17. P. 316.
37. Gazizov A.R., Salakhov M.Kh., Kharintsev S.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S71.
38. Газизов А.Р., Салахов М.Х., Харинцев С.С. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 9. С. 670; Gazizov A.R., Salakhov M. Kh., Kharintsev S.S. // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 9. P. 668.

Single molecules detection according to plasmon-enhanced photoluminescence in CeYbF₃ colloidal nanoparticles

E. A. Izbasarova^{1,*}, A. R. Gazizov¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: Izbasarova.E.A@mail.ru

The interaction of luminescent nanoparticles with plasmonic nanoparticles changes their luminescence, which is associated with the appearance of Förster and Purcell effects. To enhance luminescence, it is important to reduce the effect of the Förster effect. The finite difference method in the time domain made it possible to determine the conditions for the predominance of the Purcell effect and to develop a technique for analyzing the amplification of transitions, which increases the sensitivity of sensors based on fluorescent nanoparticles.

Keywords: plasmonic nanoparticles, Purcell effect, Förster resonant energy transfer, FDTD simulation, luminescent nanoparticles, molecule detection.