УДК 535.373.2+544.722.22

Замедленная флуоресценция молекул на поверхности слоистой ферроплазмонной наночастицы

М. Г. Кучеренко, И. Р. Алимбеков, П. П. Неясов

Оренбургский государственный университет (Россия, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, д. 13)

Аннотация. Разработана специальная математическая модель для расчета скорости аннигиляционной замедленной флуоресценции (ЗФ) органических молекул, локализованных на поверхности слоистой сферической наночастицы в предположении, что одна из молекул неподвижна, а другая способна диффузионно перемещаться по поверхности частицы. Рассмотрен случай композитной наночастицы, состоящей из ферромагнитного (кобальтового, никелевого или магнетитного) ядра и металлической плазмонной оболочки (Au, Ag). Помимо внешнего однородного магнитного поля, в котором находилась частица, в ее внешней приповерхностной области учитывалось, также, неоднородное, анизотропное магнитное поле, создаваемое ферромагнитным ядром композита. Обнаружена зависимость скорости замедленной флуоресценции молекул от структурных и геометрических параметров системы (соотношения радиуса ядра и толщины оболочки) в первую очередь – в результате плазмонного увеличения/уменьшения вероятности радиационных переходов (более 30%-ный эффект). Проявление магнитного фактора в скорости реакции триплет-триплетной аннигиляции не являлось столь же ощутимым (около 10 %). Полученные спектры ЗФ ферроплазмонного слоистого нанокompозита с оболочками из серебра и золота демонстрируют отчетливую зависимость от материала и толщины оболочки.

Ключевые слова: ферроплазмонная наночастица, структура "ядро-оболочка", кобальтовый кор, магнитное поле, замедленная флуоресценция, плазмонный резонанс.

✉ Илдар Алимбеков, e-mail: alimbekov2010@mail.ru

Delayed Fluorescence of Molecules on the Surface of a Ferroplasmonic Nanoparticle

Michael G. Kucherenko, Ildar R. Alimbekov, Petr P. Neyasov

Orenburg State University (Prospect Pobedy, 13, Orenburg, 460018, Russian Federation)

Summary. The rate of annihilation delayed fluorescence (DF) of organic molecules on the surface of a layered spherical nanoparticle is calculated based on an original mathematical model under the assumption that one of the molecules remains stationary, while the other diffusively moves along the outer surface of the particle. A composite particle consists of a ferromagnetic (cobalt) core and a plasmon shell (gold or silver). The calculations took into account the inhomogeneous and anisotropic nature of the magnetic field created by the ferromagnetic core of the composite. The features of the formation of delayed fluorescence spectra of photoactivated molecules of organic dyes in the near-surface region of ferroplasmonic nanocomposites with a complex layered structure are investigated. The predominant influence of the dimensional parameters of the system on the rate of delayed fluorescence by means of a plasmon increase in the probability of transitions in the molecule (more than 30 %) is shown. The manifestation of the magnetic factor in the rate of the triplet-triplet annihilation (TTA) reaction was not as noticeable (about 10 %). The DF spectra demonstrate a clear dependence of the signal amplitude on the ratio of the core radius and the shell thickness of the layered nanocomposite. The magnetic field of the cobalt core of the composite affected the rate of the TTA, which is the source of the DF, and the plasmon shell contributed to a significant increase in the intensity of the observed output luminescence with the transformation of its resulting spectrum due to the presence of characteristic plasmon resonance bands of the nanoparticle in it. Comparison of gold and silver shells in the composition of the nanocomposite showed that they provide different spectral and intensity characteristics of the resulting DF signals, despite the close values of the plasma frequencies of these metals. Obviously, these differences are provided not only by plasma frequencies, but also by the frequencies of electron collisions, which are different for different metals. When using layered nanocomposites of a more complex shape, spheroidal or ellipsoidal, one can expect an even more complex behavior of the output signals of the DF near ferroplasmonic nanoparticles.

Keywords: ferroplasmonic nanocluster, "core-shell" nanoparticle, cobalt core, delayed fluorescence, plasmon resonance.

✉ Ildar Alimbekov, e-mail: alimbekov2010@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Синтезированные металлоорганические наноструктуры, сочетающие в себе свойства отдельных составляющих их компонентов, весьма актуальны при создании функциональных систем магнитоуправляемой молекулярной фотоники [1 – 3]. В [4] наблюдалась частотно-трансформированная флуоресценция (ап-конверсия) при сверхнизкой интенсивности возбуждения (порядка $1 - 10 \text{ Вт/см}^2$). Исследованная система представляла собой полимерную матрицу, с внедренными в нее металлизированными порфириновыми макроциклами, излучающую в синей области спектра. Был сделан вывод о том, что наблюдаемая ап-конверсионная флуоресценция является следствием процесса двухчастичной триплет-триплет аннигиляции (ТТА). В работе [5] сообщается об усилении флуоресценции в ходе увеличения эффективности триплет-триплетной аннигиляции при внесении наночастиц серебра в плёнки полиметилметакрилата с $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Pd}$ (октаэтилпорфирином палладия (II)) и $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ (9,10-дифенилантраценом). Результаты исследований показали, что наночастицы (НЧ) Ag повышают общую эффективность процесса аннигиляции в обоих случаях. Сообщается, что этот эффект может быть использован для улучшения фотовольтаических характеристик некоторых материалов. Авторы [6] предположили, что скорость возбуждения и эффективность смешивания состояний различной мультиплетности сенсibilизатора, а также эффективность передачи энергии между сенсibilизатором и акцептором повышаются поверхностными плазмонами наночастиц Au, что приводит к повышению общей эффективности процесса ТТА. В своей работе авторы сообщают о поверхностном плазмон-индуцированном усилении как гомогенной, так и гетерогенной ТТА электронных возбуждений НЧ золота [7].

В работе [8] получены наночастицы Core@shell Co@Au размером около 8 нм методом конденсации инертного газа. Показано, что большинство наночастиц Co-Au имеют икосаэдрическую форму. Магнитные наночастицы вида ядро-оболочка с покрытием из золота находят активное применение в медицине, например, для иммобилизации белков и последующей магнитной сепарации [9]. Создаются датчики глюкозы на основе благородных металлов, которые обладают высокой селективностью и чувствительностью, и не подвержены таким разрушающим факторам, как влияние pH, температуры и едких химикатов [10]. Диапазон определения концентраций глюкозы составил от 0.5 ммоль/л до 10 ммоль/л с временем отклика около 3 с. Чувствительность метода составляла $23.17 \text{ мкА} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мМ}^{-1}$, а предел обнаружения аналита – $15.7 \cdot 10^{-3} \text{ мМ}$ [10].

Авторами [11] были получены наночастицы Ni@Au методом внесения HAuCl_4 (прекурсор золота) в раствор с наночастицами никеля. При внедрении 0.4 г прекурсора размер наночастиц со структурой "ядро-оболочка" составил около 9.5 нм [11].

В [12] изучены различные конфигурации системы из ферромагнитного железного ядра и золотой оболочки. Смещение максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в ультрафиолетовую или инфракрасную область спектра контролировалось соотношением масс материалов ядра и оболочки. Результаты, полученные в данной работе, хорошо согласуются с результатами теории Ми для сферических наночастиц типа ядро-оболочка. Возможность изменения размера ядра и толщины оболочки, соотношения сторон многогранников и конфигураций нанокомпозитов открывает новые возможности использования подходящих ферро-плазмонных наноструктур в терапии рака, доставке лекарств и других областях медицины [12]. В работе [13] исследовалась эффективность поглощения и коэффициенты усиления ближнего электрического поля в кластерах Au и $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$. Расчёт проводился с использованием приближения дискретных диполей (DDA) и электростатического приближения. Обнаружено, что эффект усиления электрического поля в кубе магнетита положителен для частот меньше частоты ППП в продольной моде (LM) и отрицателен в нерезонансной области в поперечной моде (TM). Максимальные коэффициенты усиления, полученные из ППП, могут быть достигнуты в LM.

Процессы люминесценции с антистоксовым сдвигом частоты составляют исключительно богатую область исследований в области фотоники и электроники. В данном процессе повышение энергии излучения происходит за счет нелинейных процессов, представленных двухфотонным поглощением (ДФП) и триплет-триплетной аннигиляцией. В [14] сообщается о каскадном процессе ДФП в неорганических перовскитных квантовых точках (PQD) CsPbBr_3 и ТТА в органических молекулах (9,10-дифенилантрацена), акцептором в котором являлся октаэтилпорфирин платины (II) (PtOEP). В результате переноса энергии четыре фотона от фемтосекундного лазера ближнего инфракрасного диапазона на длине волны 800 нм преобразуются в один фотон на 430 нм с большим антистоксовым сдвигом ~ 1.3 эВ. Наноструктуры, описанные в [14], представляют собой новое направление исследований, получившее признание во многих областях, от здравоохранения до энергетики. Морфология композитных наносистем типа ядро-оболочка способна подавлять механизмы тушения, что способствует эффективной люминесценции красителей вблизи наночастиц, которая может использоваться, например, в качестве метки при локализации раковых клеток [15 – 18].

Предполагается, что такие системы смогут осуществлять, например, магнитную модуляцию скорости безызлучательного триплет-синглетного переноса энергии между молекулами в составе нанокомпозита. Это становится возможным благодаря изменению условий протекания реакции триплет-триплетной аннигиляции экситонов или возбужденных электронных состояний молекул во внешнем магнитном поле или поле ферромагнитной наночастицы [19 – 20]. В силу этого представляется важным создание гибридных наноструктур из металлических наночастиц (плазмонных и ферромагнитных), ассоциированных с органическими молекулами или квантовыми точками, а также макромолекулярными линкерами (экситоногенными или пассивными в отношении электронной активации) [22 – 23]. Одной из возникающих при этом задач является оптимизация параметров таких наноструктур для их эффективного функционирования. Вместе с ее решением необходимо детальное исследование влияния плазмонных наночастиц на выход замедленной флуоресценции, сопровождающей спин-селективную магнитоиндуцированную реакцию ТТА. Осуществление люминесцентного мониторинга процесса дает возможность оперативного получения информации о состоянии электрон-активированной наноструктуры, степени ее чувствительности к магнитополевому воздействию, мобильности адсорбированных на поверхности НЧ молекул и эффективности ТТА.

Использование нанореакторных комплексов создает необходимые условия для концентрирования парамагнитных молекул-реагентов вблизи частиц-источников магнитного поля [19 – 20]. В нашей недавней работе [21] исследована возможность магнитного управления скоростью спин-селективной реакции посредством внедрения в наноструктурированную систему ферромагнитных частиц, например, оксидов железа: магнетита Fe_3O_4 [24], или маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающих остаточной намагниченностью, или приобретающих таковую в результате включения внешнего магнитного поля.

Целью данной работы является создание математической модели процесса магнитоиндуцированной аннигиляции триплетных электронно-возбужденных состояний молекул на поверхности слоистой ферроплазмонной наночастицы. Такая модель должна учитывать тот факт, что магнитное ядро композита (Co, Ni, Fe) влияет на скорость спин-селективной аннигиляции, а плазменная оболочка (Au, Ag) изменяет условия для замедленной флуоресценции (ЗФ) органических молекул, сопровождающей реакцию ТТА с их участием. Разрабатываемая модель должна обеспечивать возможность расчета на ее основе спектров ЗФ, форма полос которых будет отражать объемные доли плазмонной и ферромагнитной частей нанокомпозитной частицы, и включать в себя параметрические зависимости от диэлектрических и магнитных характеристик различных металлов, составляющих композит.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В данном разделе рассмотрим электромагнитные характеристики наносистемы (рис. 1), состоящей из слоистого сферического комплекса с ферромагнитным ядром (Co, Ni) и покрывающей его оболочкой из металла (Au, Ag) с высокой электрической проводимостью, а значит и выраженными плазмонными свойствами. Предполагается, что магнитный момент $\mathbf{m}$ ядра наведён внешним магнитным полем с постоянной напряженностью $\mathbf{H}_0$ и направлен вертикально вдоль оси z . Стрелками на рис. 1 показано пространственное распределение векторов напряженности магнитного поля, создаваемого намагниченным ферромагнитным кором композитной наносистемы, которое вне композита, т.е. снаружи от него, совпадает с картиной поля магнитодипольного источника.

Рис. 1. Пространственное распределение напряженности $\mathbf{H}$ магнитного поля слоистого сферического нанокompозита с ферромагнитным (Co, Ni, Fe_2O_3) ядром и плазмонной (Au, Ag) оболочкой. Справа – сечение композита с указанием радиусов компонентов

Fig 1. Spatial distribution of the magnetic field strength $\mathbf{H}$ of a layered spherical nanocomposite with a ferromagnetic (Co, Ni, Fe_2O_3) core and a plasmon (Au, Ag) shell. On the right is a cross-section of the composite showing the radii of the components

Будем полагать, на поверхности наночастицы расположены две молекулы (белые сферы), например, органических красителей, одна из которых закреплена в месте наибольшего значения напряженности магнитного поля – "магнитном полюсе", а другая может свободно перемещаться по поверхности диффузионным образом. Ниже будет рассмотрено семейство нанокompозитов с варьируемыми радиусами ядра – R_1 и толщины плазмонной оболочки $R_2 - R_1$.

Плазмонные свойства нанокompозита

Частотные зависимости диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_j(\omega)$ материалов ядра ($j = 1$) и оболочки ($j = 2$) представлены обобщенной моделью Друде-Лоренца [25]

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{j\infty} - \frac{\omega_{pl(j)}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_j}, \quad (1)$$

где $\omega_{pl(j)}$, γ_j – плазменная частота и частота столкновений электронов металла сорта j ; $\varepsilon_{j\infty}$ – постоянная высокочастотная часть диэлектрической проницаемости металла j , вводимая в связи с необходимостью учета межзонных переходов в металле.

Особенности взаимодействия частицы с монохроматическим внешним электромагнитным полем частоты ω представляются электрической дипольной динамической поляризуемостью $\alpha_e(\omega)$ слоистой наночастицы [25]

$$\alpha_e(\omega) = \frac{(\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_3)(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2(\omega)) + \xi^3(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2(\omega))(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2(\omega))}{(\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_3)(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2(\omega)) + 2\xi^3(\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_3)(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2(\omega))} R_2^3, \quad (2)$$

где $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ – частотнозависимые диэлектрические проницаемости (ДП) металлов кора и оболочки соответственно, $\varepsilon_3 = \text{const}$ – ДП среды; R_1 и R_2 – радиус кора и внешний радиус, $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса ядра к внешнему радиусу нанокомпозита. В случае достаточно большой толщины оболочки (малого радиуса кора) параметр $\xi \ll 1$, и тогда единственный заметный – высокоамплитудный плазмонный резонанс поляризуемости (2) возникает на частоте ω_{res}

$$\omega_{res} = \frac{\omega_{pl2}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty 2} + 2\varepsilon_3}} \left[1 - \frac{1}{8} \frac{\gamma_2^2}{\omega_{pl2}^2} (\varepsilon_{\infty 2} + 2\varepsilon_3) \right], \quad (3)$$

т.е. как и в случае однородного металлического шара с ДП $\varepsilon_2(\omega)$. При записи (3) учтено, что $\gamma_2^2 / \omega_{pl2}^2 \ll 1$. В более общем случае произвольного значения параметра $\xi \leq 1$ плазмонный резонанс в поглощении (рассеянии) света будет наблюдаться при стремлении знаменателя выражения (2) к нулю

$$(\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_3)(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2(\omega)) + 2\xi^3(\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_3)(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2(\omega)) \rightarrow 0. \quad (4)$$

Для двух нулей функции (4) в этом случае получаем

$$\varepsilon_2^\pm(\omega_{res}) = -\beta \pm \sqrt{\beta^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_3}, \quad (5)$$

где

$$\beta = \frac{[(\varepsilon_1 + 4\varepsilon_3) + 2\xi^3(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)]}{4(1 - \xi^3)}. \quad (6)$$

Две резонансные частоты $\omega_{res}^\pm$ для коллективных электронных колебаний оболочки теперь могут быть получены относительно простым способом, если учесть, что частотная дисперсия ДП металла оболочки, имеющего более высокую электрическую проводимость, будет и более ярко выражена, чем частотная зависимость ДП материала ферромагнитного ядра. Это обстоятельство может быть представлено в виде неравенства

$$\frac{d\varepsilon_1}{d\omega} \ll \frac{d\varepsilon_2}{d\omega}, \quad \forall \omega \in (0, \omega_{pl2}].$$

Тогда в области частот плазмонного резонанса оболочки ДП $\varepsilon_1(\omega)$ может считаться постоянной в нулевом приближении $\varepsilon_1 \approx \text{const}$. Сами частоты $^{(1)}\omega_{res}^\pm$ плазмонного резонанса в первом приближении могут быть определены как

$$^{(1)}\omega_{res}^\pm = \frac{\omega_{pl2}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty 2} + \beta_0 \pm \sqrt{\beta_0^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_3}}} \left[1 - \frac{1}{8} \frac{\gamma_2^2}{\omega_{pl2}^2} (\varepsilon_{\infty 2} + \beta_0 \pm \sqrt{\beta_0^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_3}) \right]. \quad (7)$$

Здесь, в (7) величина β_0 нулевого приближения определена выражением (6) при $\varepsilon_1 \approx \text{const}$.

Для резонансных частот ${}^{(2)}\omega_{res}^{\pm}$ второго приближения можем записать

$${}^{(2)}\omega_{res}^{\pm} = \frac{\omega_{pl2}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty 2} + \beta({}^{(1)}\omega_{res}^{\pm}) \pm \sqrt{\beta^2({}^{(1)}\omega_{res}^{\pm}) - \varepsilon_1({}^{(1)}\omega_{res}^{\pm})\varepsilon_3}}} \times \\ \times \left[1 - \frac{1}{8} \frac{\gamma_2^2}{\omega_{pl2}^2} \left(\varepsilon_{\infty 2} + \beta({}^{(1)}\omega_{res}^{\pm}) \pm \sqrt{\beta^2({}^{(1)}\omega_{res}^{\pm}) - \varepsilon_1({}^{(1)}\omega_{res}^{\pm})\varepsilon_3} \right) \right]. \quad (8)$$

Данная итерационная процедура может быть продолжена до достижения необходимой точности в определении резонансных частот $\omega_{res}^{\pm} = {}^{(n)}\omega_{res}^{\pm}$. В частном случае полого нанокompозита, состоящего только из одной плазмонной оболочки $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = \varepsilon_{\infty 2} = 1$ в воздухе (вакууме) формула (5) переходит в

$$\varepsilon_2^{\pm}(\omega_{res}) = -\frac{5 + 4\xi^3}{4(1 - \xi^3)} \pm \frac{3\sqrt{(1 + 8\xi^3)}}{4(1 - \xi^3)}, \quad (5')$$

а формула (8), в пренебрежении постоянной затухания плазмонов $\gamma_2^2 / \omega_{pl2}^2 \ll 1$, в формулу

$$\omega_{res}^{\pm} = \frac{\omega_{pl2}}{\sqrt{2}} \left[1 \pm \frac{\sqrt{(1 + 8\xi^3)}}{3} \right]. \quad (8')$$

Именно в виде (5') и (8') величины $\varepsilon_2^{\pm}(\omega_{res})$ и $\omega_{res}^{\pm}$ приведены в работе [25]. В рассматриваемом нами случае ферромагнитного кора с плазмонной оболочкой надлежит использовать более общие формулы (5) и (8).

Характеристики ферромагнитного ядра нанокompозита и создаваемого им поля

Вектор $\mathbf{m} = \alpha_m \mathbf{H}_0$ магнитодипольного момента слоистого нанокompозита определяется через его магнитную дипольную (МД) поляризуемость α_m в поле напряженностью $\mathbf{H}_0$. Сферический слоистый нанокompозит, составленный из двух ферромагнитных материалов (например, Fe-Co или магнетит-Fe) характеризуется магнитной дипольной поляризуемостью α_m , определяемой выражением, аналогичным (2) с заменой $\varepsilon_j \rightarrow \mu_j$

$$\alpha_m = \frac{[(\mu_1 + 2\mu_2)(\mu_2 - \mu_3) + (\mu_1 - \mu_2)(2\mu_2 + \mu_3)\xi^3]}{[(\mu_1 + 2\mu_2)(\mu_2 + 2\mu_3) + 2(\mu_1 - \mu_2)(\mu_2 - \mu_3)\xi^3]} R_2^3. \quad (9)$$

В случае ферромагнитной оболочки с проницаемостью μ_2 и немагнитным кором $\mu_1 = \mu_3 = 1$ из (9) получаем

$$\alpha_m = \frac{(\mu_2 - 1)(1 + 2\mu_2)(1 - \xi^3)}{(\mu_2 + 2)(1 + 2\mu_2) - 2(\mu_2 - 1)^2 \xi^3} R_2^3. \quad (10)$$

Без ощутимых потерь в точности описания можно полагать магнитные проницаемости материала оболочки μ_2 и окружающей среды μ_3 постоянными и приближенно равными друг другу величинами: $\mu_2 \approx \mu_3 \approx 1$. Наконец для представляющего наибольший интерес шарового композита со структурой "ферромагнитный кор-плазмонная оболочка", т.е. внешним слоем из хорошо проводящего диа- или парамагнитного металла, для которого $\mu_2 \approx 1$ и $\mu_3 \approx 1$ получаем

$$\alpha_m = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} R_1^3. \quad (11)$$

Магнитное поле $\mathbf{H}^{(e)}$ в области локализации реагирующих Т-молекул, формируется из двух частей: $\mathbf{H}^{(e)}(r, \theta) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m(r, \theta)$, где $\mathbf{H}_m(r, \theta)$ – поле магнитного диполя с моментом $\mathbf{m} = \alpha_m \mathbf{H}_0$, и имеет вид

$$\mathbf{H}^{(e)}(r, \theta) = \mathbf{H}_0 + \frac{\alpha_m}{r^3} \left[3 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} - \mathbf{I} \right] \mathbf{H}_0. \quad (12)$$

Наноккомпозит с ферромагнитным компонентом (оболочкой или кором) искажает однородное поле $\mathbf{H}_0$ вокруг наночастицы посредством наложения поля $\mathbf{H}_m(r, \theta)$ магнитного диполя.

Выражения (9) и (11) записаны без учета остаточной намагниченности ферромагнитного кора. При ее наличии вектор $\mathbf{m}$ магнитного момента наноккомпозита может быть представлен следующим выражением [26]

$$\mathbf{m} = \frac{4\pi R_1^3}{2\mu_2 + \mu_1} \mathbf{M}_0 + \frac{\mu_1 - \mu_2}{2\mu_2 + \mu_1} R_1^3 \mathbf{H}_0, \quad (13)$$

где $\mathbf{M}_0$ – вектор остаточной намагниченности ферромагнитного кора, $\mathbf{H}_0$ – напряжённость внешнего магнитного поля, μ_1, μ_2 – магнитные проницаемости ферромагнитного ядра и его окружения (среды).

Первое слагаемое в правой части выражения для магнитного момента $\mathbf{m}$ в (13) учитывает вклад остаточной намагниченности в формируемый суммарный магнитный момент $\mathbf{m}$ ферромагнитного кора. Таким образом теперь произведён учёт того факта, что при выключении внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$, в ферромагнитном коре остаётся собственное магнитное поле, создаваемое собственной намагниченностью $\mathbf{M}_0$.

Теперь для вектора напряженности результирующего магнитного поля вне композита вместо выражения (12) следует писать

$$\mathbf{H}^{(e)} = \mathbf{H}_0 + \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3}, \quad (14)$$

где $\mathbf{r}$ – вектор, проведённый из центра наночастицы в точку наблюдения вне композита, а вектор $\mathbf{m}$ магнитного момента наноккомпозита, определенный выражением (13).

Т-Т-аннигиляция, ускоренная двумерной диффузией молекул на сферической поверхности наночастицы

Одночастичная функция Грина $G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau)$ уравнения диффузии на поверхности сферы радиуса R с коэффициентом диффузии $D_\Omega = D_R / R^2$ в угловом пространстве $\Omega = (\theta, \varphi)$ и начальным условием в момент τ

$$G(\theta, \varphi, \tau | \theta', \varphi', \tau) = (1/2\pi) \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (15)$$

имеет вид [20]

$$G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau) = \frac{1}{4\pi} \sum_l (2l+1) \exp[-D_\Omega l(l+1)(t-\tau)] P_l(\cos \beta_l), \quad (16)$$

где $\cos \beta_l = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')$, а $P_l(\cos \beta_l)$ – полином Лежандра степени l .

В условиях диффузии обеих Т-молекул на сфере S_R для аддитивной магниточувствительной части $K(\Omega'_1, \Omega'_2)$ константы скорости бимолекулярной реакции Т-Т-аннигиляции можем записать [20]

$$K(\Omega'_1, \Omega'_2) = \int_0^\infty dt \iint_{S_R} U(l(\Omega_1, \Omega_2)) \rho_{00}(\Omega_1, \Omega_2, t) G(\Omega_1, t | \Omega'_1) G(\Omega_2, t | \Omega'_2) \exp[-(K_s + K_{-1})t] R^4 d^2\Omega_1 d^2\Omega_2, \quad (17)$$

где $d^2\Omega_j = \sin\theta_j d\theta_j d\varphi_j$, $l(\Omega_1, \Omega_2) = R_2 \sqrt{2(1 - \cos\beta_2)}$ – расстояние между двумя точками на сфере радиуса R_2 ; $\cos\beta_2 = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$; $U(l) = U_0 \exp(-2l/l_0)$ – скорость элементарного акта ТТА, l_0 – характерный радиус обменной реакции ТТА. Кинетика населенности синглетного спинового состояния Т-Т-пары определяется матричным элементом $\langle 00 | \hat{\rho}(\mathbf{H}(\Omega), t) | 00 \rangle = \rho_{00}(\mathbf{H}(\Omega), t)$ спин-гамильтониана $\hat{H}(\Omega_1, \Omega_2)$ Т-Т-пары молекул [27]

$$\hat{H}(\Omega_1, \Omega_2) = g_1 \mu_B H_Z^{(e)}(\Omega_1) \hat{S}_{1Z} + g_2 \mu_B H_Z^{(e)}(\Omega_2) \hat{S}_{2Z} - 2J_{exc}(r_{12}) \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 - \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{D}}(\omega_1) \hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\mathbf{D}}(\omega_2) \hat{\mathbf{S}}_2. \quad (18)$$

Первые два слагаемых в (18) определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g-факторами g_1 и g_2) Т-Т-пары с локальным магнитным полем индукции $H^{(e)}(\Omega_j)$ на сферической поверхности с угловыми координатами $\Omega_j = (\theta_j, \varphi_j)$, создаваемым ферромагнитной композитной наночастицей в точках размещения молекул 1 и 2, третье – межмолекулярное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r_{12})$, зависящим от расстояния r_{12} между триплетными парами, а два последних – внутритриплетные спин-спиновые взаимодействия. Операторы $\hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\hat{\mathbf{D}}(\omega_j)$ – тензор магнитного диполь-дипольного взаимодействия; ω_j – угловые параметры, задающие ориентацию молекулы 1 или 2; μ_B – магнетон Бора. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия $\hat{V}_{ss} = -\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{D}}_1 \hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\mathbf{D}}_2 \hat{\mathbf{S}}_2$ учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие, межтриплетное спин-спиновое взаимодействие предполагается малым из-за относительно большого радиуса молекулярной пары. Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $|JM\rangle$ состояний суммарного электронного спина $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ Т-Т-пары реагентов (J, M – квантовые числа суммарного спинового момента и его Z-проекции). На больших межмолекулярных расстояниях r_{12} величина обменного интеграла быстро падает $J_{exc}(r_{12}) \rightarrow 0$.

В случае, когда одна из Т-молекул неподвижна (например, локализована на магнитном полюсе наночастицы), угол $\beta_2 = \theta$, а выражение (17) значительно упрощается

$$K(\mathbf{H}^{(e)}(0) | \Omega') = \int_0^\infty dt \int_{4\pi} U(l(\Omega)) \rho_{00}(\mathbf{H}^{(e)}(\Omega), t) G(\Omega, t | \Omega') \exp[-(K_s + K_{-1})t] R^2 d^2\Omega. \quad (19)$$

Наличие Т-молекул двух сортов в системе актуализирует специфический механизм смешивания спиновых состояний $|JM\rangle$ друг с другом в магнитном поле, известный как "дельта g"-механизм: $\Delta g = g_1 - g_2$. Этот механизм, играющий большую роль в магниточувствительности радикальных реакций, был рассмотрен нами ранее применительно к процессу ТТА в ряде работ [19 – 21, 24, 27]. Однако для реакций с участием триплетных молекул более типичным является другой механизм, основанный на проявлении внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия [28]. В данной работе мы произвели одновременный учет действия обоих механизмов, как на основе взаимодействия тонкой структуры триплета, так и на основе той части зеемановского взаимодействия, которая

связана с разностью $\Delta g = g_1 - g_2$. Кроме того, была учтена неоднородность $\text{grad } H^{(e)}(\mathbf{r})$ магнитного поля наночастицы, играющая важную роль в перемешивании спиновых состояний $|JM\rangle$ Т-Т-пары.

В проводимых расчетах предполагалось, что g-факторы Т-молекул имели близкие значения, но неоднородность магнитного поля на поверхности наночастицы учитывалась в явном виде посредством выражения: $\mathbf{H}(\theta) = \mathbf{H}(0)(3 \cos^2 \theta - 1)$, где $\mathbf{H}(0) = \mu_B / R_2^3$. Таким образом, во внимание принимались как взаимодействие тонкой структуры, связанное с оператором спин-спиновой взаимодействия $\hat{V}_{ss} = -\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{D}}_1 \hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\mathbf{D}}_2 \hat{\mathbf{S}}_2$, так и $\text{grad } H(\mathbf{r})$ -механизм влияния магнитного поля на спиновую динамику молекулярной Т-Т-пары.

Магнито-зависимая замедленная флуоресценция молекул на поверхности композитной наночастицы

Экспериментально измеряемой характеристикой светового сигнала – люминесценции, является спектральная плотность числа фотонов, испущенных молекулой на частоте ω , которая при выбранной скоростной нормировке определяется выражением [29]

$$N(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{w_{sp}(\omega) \Gamma^2(\omega)}{(\omega - \omega_{if})^2 + \Gamma^2(\omega)} \eta(\omega), \quad (20)$$

где $\eta(\omega) = w_{sp}(\omega) / \Gamma(\omega)$ – квантовый выход люминесценции; $\Gamma(\omega)$ – полуширина спектральной полосы молекулярной люминесценции: $\Gamma(\omega) = w_{sp}(\omega) + U(\omega) + K$, $K = \text{const}$. Выражение для скорости $w_{sp}(\omega | r)$ спонтанной эмиссии молекулы-партнера по аннигиляции, расположенной вблизи наночастицы на расстоянии r от ее центра, может быть записано в следующем виде [29]:

$$w_{sp}(\omega | \mathbf{r}) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} \left| \left[\tilde{\mathbf{I}} + \alpha_e(\omega) \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \right] \mathbf{p}_M \right|^2, \quad (21)$$

где $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = r^{-3} [3(\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}) / r^2 - \tilde{\mathbf{I}}]$ – тензорная функция Грина квазистатического электрического поля точечного дипольного источника; $\tilde{\mathbf{I}}$ – единичный тензор.

Скорость тушения возбужденного синглетного состояния молекулы композитной сферической наночастицей с электрической дипольной динамической поляризуемостью $\alpha_e(\omega)$, центр которой расположен на расстоянии r от молекулы, определяется выражением

$$U(\omega) = \frac{\mathbf{p}_M^2}{2\hbar \varepsilon_m r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta) \text{Im}(\alpha_e(\omega)). \quad (22)$$

В формулах (21) и (22) $\mathbf{p}_M$ – вектор электронного дипольного момента перехода в молекуле; ε_m – диэлектрическая проницаемость внешней среды.

Оригинальная формула для наблюдаемой скорости $w_{DF}(\omega) \sim dn_s / dt$ испускания квантов замедленной флуоресценции (ЗФ), возникающей в результате аннигиляции двух триплетных электронных молекулярных возбуждений вблизи ферроплазмонной наночастицы записывается в виде комбинации выражения (20) и скорости $K_{ann}(H) n_T^2$ генерации возбужденных синглетных состояний молекул в акте ТТА:

$$w_{DF}(\omega) = K_{ann}(H) n_T^2 N(\omega) / \Gamma(\omega) = K_{ann}(H) n_T^2 \frac{1}{2\pi} \frac{w_{sp}(\omega) \Gamma(\omega)}{(\omega - \omega_{if})^2 + \Gamma^2(\omega)} \eta(\omega). \quad (23)$$

где $K_{ann}(H)$ – полная константа скорости триплет-триплетной аннигиляции, зависящая от напряжённости магнитного поля и, как следствие, от радиуса ферромагнитного кора, как это

видно из формул (13) – (14); n_s – концентрация синглет-возбужденных молекул, возникающих в акте ТТА; n_T^2 – квадрат концентрации триплет-возбужденных молекул на сфере; $\omega_{if} \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – резонансная частота излучательного перехода $i \rightarrow f$ в молекуле.

Таким образом, как это видно из (23), ферромагнитная часть нанокompозита влияет на константу скорости ТТА посредством магнитного поля, создаваемого ядром наночастицы [21, 24], величина которого рассчитывается по формуле (14), а плазменная часть композита – на скорость $w_{sp}(\omega|r)$ радиационного распада синглет-возбужденной молекулы вблизи наночастицы.

Константа скорости второго порядка $K_{ann}(H)$ – процесса триплет-триплетной аннигиляции – вычисляется на основе общей модели, учитывающей вклад всех трёх механизмов формируемой магниточувствительности: спин-спинового взаимодействия, Δg -механизма и градиента магнитного поля ∇H [11].

На рис. 2, а с помощью цветовой палитры показано радиальное распределение индукции магнитного поля ферромагнитного кора в экваториальном сечении так, что вектор B_0 индукции внешнего магнитного поля направлен вдоль оси x , перпендикулярной плоскости сечения. Тогда полюсы НЧ совпадают с магнитными полюсами, как у постоянного магнита. Величина индукции магнитного поля в экваториальной области составляет половину амплитудного значения индукции поля, т.е. поля на полюсе. Как видно из рис. 2, а амплитуда магнитного поля достаточно мала и имеет величину около 300 мТл.

Рис. 2. Радиальное распределение индукции магнитного поля, создаваемого ферромагнитным кором в экваториальном сечении при нормальной ориентации вектора B индукции магнитного поля к плоскости рисунка (а) и зависимость скорости ТТА от радиуса R_C ферромагнитного кора (b)

Fig. 2. Radial distribution of the magnetic field induction created by the ferromagnetic core in the equatorial section with the normal orientation of the magnetic field induction vector B to the plane of the figure (a) and the dependence of the TTA rate on the radius R_C of the ferromagnetic core (b)

Рис. 2, b демонстрирует влияние радиуса кора на скорость ТТА. Мы видим монотонное возрастание величины скорости $K_{ann}(H)$ в диапазоне радиусов от 3 до 9 нм, индукция B_0 внешнего магнитного поля принималась равной 350 мТл.

Возрастание скорости аннигиляции связано с тем, что были учтены различные механизмы формирования магниточувствительности реакции ТТА, в том числе в ряде случаев доминирующий градиентный механизм, связанный с неоднородностью магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основе вышеприведенных формул математической модели были произведены расчеты спектров замедленной флуоресценции молекул органических красителей, сопровождающей ТТА на поверхности сферического ферроплазмонного нанокompозита с кобальтовым кором и плазмонноактивной оболочкой из золота и серебра. Скорость $w_{DF}(\omega) \sim dn_s / dt$ испускания квантов замедленной флуоресценции, представленная формулой (23), пропорциональна экспериментально измеряемому сигналу ЗФ, и по этой причине она может непосредственно сравниваться с результатами прямых спектральных и кинетических измерений люминесцентных сигналов коллоидных систем, содержащих молекулы люминофоров и слоистых ферроплазмонных наночастиц. В то же время следует отметить, что такие эксперименты пока не известны авторам, и указанное сравнение теории и эксперимента ожидается произвести в недалеком будущем.

Золотая оболочка

На рис. 3 показаны спектры скорости излучения замедленной флуоресценции молекул типичных органических красителей ксантенового ряда (эозин, эритрозин, бенгальский розовый), находящихся на поверхности составной системы "кобальтовое ядро – золотая оболочка" при изменении радиуса R_C кобальтового ядра и неизменном внешнем радиусе R композита. Толщина ΔR оболочки при этом изменялась соответствующим образом $\Delta R = R - R_C$. Благодаря присутствию разнородных материалов в композите, вклад в общую скорость $w_{DF}(\omega)$ замедленной флуоресценции вносят как магнитное ядро, так и плазмонная оболочка. Индукция магнитного поля кобальтового ядра оказывает влияние на скорость протекания реакции триплет-триплетной аннигиляции, причем основным механизмом такого влияния выступает неоднородность поля $\mathbf{H}^{(e)}(r, \theta) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m(r, \theta)$.

Рис. 3. Спектры замедленной флуоресценции молекул красителей, на поверхности ферроплазмонного нанокompозита с золотой оболочкой для различных радиусов ядра R_C : а) на частоте молекулярного перехода $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; б) на частотах $\omega_{res}^{(1)} = (4.5 \div 5) \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ и $\omega_{res}^{(2)} = (6.5 \div 7) \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, соответствующих плазмонным резонансам слоистой системы

Fig. 3. Spectra of delayed fluorescence of dye molecules on the surface of a ferroplasmonic nanocomposite with a gold shell for different core radii R_C : а) at the molecular transition frequency $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$; б) at frequencies $\omega_{res}^{(1)} = (4.5 \div 5) \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ and $\omega_{res}^{(2)} = (6.5 \div 7) \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ corresponding to plasmon resonances of the layered system

Амплитуда спектров скорости излучения, представленных на рис. 3, *a*, имеет наибольшее резонансное значение порядка $10^9 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ на частоте молекулярного перехода $\omega_{\text{ff}} = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Зависимость от изменения радиуса кора выражена слабо, и составляет около 20 %. При переходе в высокочастотную область (рис. 3, *b*) наблюдается значительное ослабление амплитуды скорости свечения комплекса, которая становится равной по порядку величины $10^2 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Теперь изменение радиуса ядра и соответствующей ему толщины оболочки приводят к плавному сдвигу по частотам обеих резонансных полос скорости $w_{\text{DF}}(\omega)$, а, следовательно, и интенсивности замедленной флуоресценции. На рис. 3, *b* наблюдаются два плазмонных резонанса, отвечающих золотой оболочке и кобальтовому ядру композита, это спектральные полосы в диапазонах частот $\omega_{\text{res}}^{(1)} = (4.5 \div 5) \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и $\omega_{\text{res}}^{(2)} = (6.5 \div 7) \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Рост радиуса кора существенно повышает интенсивность высокочастотной плазмонной полосы, и снижает интенсивность низкочастотной.

Далее рассмотрим непосредственный вклад константы $K_{\text{ann}}(H(R_C))$ скорости ТТА в результирующее значение скорости $w_{\text{DF}}(\omega)$ замедленной флуоресценции. Для оценки данного вклада была искусственно "заморожена" плазмонная часть общей скорости (23) ЗФ и изменялись значения фактора $K_{\text{ann}}(R_C)$. На рис. 4, *a*, *b* при изменении радиуса кобальтового ядра наблюдаем последовательность серии спектров, обратную той, которая имела место на рис. 3. Это означает, что множитель $K_{\text{ann}}(H(R_C))$, отвечающий за изменения полной скорости (23) с увеличением напряженности магнитного поля кора обеспечивает увеличение интенсивности замедленного свечения молекул-реагентов на поверхности композитной наночастицы. Увеличение скорости ТТА с ростом напряженности магнитного поля обусловлено доминирующим действием градиентного механизма магнитного поля кора и незначительностью на его фоне механизма, связанного с внутритриплетным спин-спиновым взаимодействием в молекулах.

Рис. 4. Спектры скорости испускания замедленной флуоресценции молекул красителей, на поверхности ферроплазмонного нанокompозита с золотой оболочкой для различных радиусов кобальтового кора R_C при учёте влияния только аннигиляционной части скорости (23): *a*) на частоте молекулярного перехода $\omega_{\text{ff}} = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; *b*) на частотах $\omega_{\text{res}}^{(1)} = 4.75 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и $\omega_{\text{res}}^{(2)} = 6.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, соответствующих плазмонным резонансам композита из золотой оболочки и кобальтового ядра

Fig. 4. Spectra of the emission rate of delayed fluorescence of dye molecules on the surface of a ferroplasmonic nanocomposite with a gold shell for different radii of the cobalt core R_C , taking into account the effect of only the annihilation part of the rate (23): *a*) at the molecular transition frequency $\omega_{\text{ff}} = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$; *b*) at frequencies $\omega_{\text{res}}^{(1)} = 4.75 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ and $\omega_{\text{res}}^{(2)} = 6.5 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ corresponding to Plasmon resonances of a composite of a gold shell and a cobalt core

В таблице отображена зависимость константы K_{ann} Т-Т-аннигиляции от радиуса R_C кобальтового кора на поверхности композита радиуса $R = 10$ нм. С ростом радиуса R_C возрастает величина магнитного момента кора, поэтому напряженность магнитного поля на поверхности композита увеличивается. Соответствующий этому рост величины K_{ann} говорит об определяющей роли градиентного механизма в формировании эффекта магнитного поля ТТА.

Таблица – Зависимость константы K_{ann} от радиуса R_C кобальтового кора
Table – Dependence of the constant K_{ann} from the radius R_C of the cobalt core

R_C , нм	3	3.6	4	4.2	4.8	5	5.4	6
$K_{ann}(R_C)$, $10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	0.88840	0.88919	0.89020	0.89065	0.89268	0.89396	0.89637	0.90372
R_C , нм	6.6	7	7.2	7.5	7.8	8	8.4	9
$K_{ann}(R_C)$, $10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	0.91403	0.92801	0.93334	0.94879	0.96348	0.97856	1.0077	1.0780

На рис. 5 представлена дистанционная зависимость спектров аннигиляционной ЗФ красителей на резонансной частоте молекулярного перехода $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Из рис. 5 видно, что с увеличением расстояния между центром нанокompозита и молекулой-реагентом в ТТА на 2 нм происходит резкое ослабление сигнала замедленной флуоресценции. Наибольшее амплитудное значение скорости свечения составляет величину порядка $10^9 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и достигается при модуле радиус-вектора локализации молекулы равном 10 нанометрам, что соответствует внешнему радиусу наночастицы. Наименьшее значение скорости замедленной флуоресценции равно $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и соответствует расстоянию от центра равному 12 нанометров, и эффект ослабления сигнала при этом составляет около 80 %.

Рис. 5. Спектры замедленной флуоресценции молекул красителей, на поверхности ферроплазмонного нанокompозита с золотой оболочкой для различных расстояний r от молекул-реагентов до центра наночастицы. Максимум сигнала на частоте молекулярного перехода $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$

Fig. 5. Spectra of delayed fluorescence of dye molecules on the surface of a ferroplasmonic nanocomposite with a gold shell for different distances r from the reagent molecules to the center of the nanoparticle. Signal maximum at the molecular transition frequency $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$

Рис. 6. Сравнение амплитудных значений спектров замедленной флуоресценции системы "молекула-реагент композитная наночастица Co-Au" для случаев учета суммарного вклада магнитозависящего $K_{ann}(H)$ и плазмонного факторов в скорость w_{DF} испускания ЗФ для $R_C = 4$ и 5 нм

Fig. 6. Comparison of the amplitude values of the delayed fluorescence spectra of the system "molecule-reagent composite nanoparticle Co-Au" for cases of taking into account the total contribution of the magnetically dependent $K_{ann}(H)$ and plasmon factors to the rate w_{DF} of emission of the DF for $R_C = 4$ and 5 nm

На рис. 6 представлены два спектра скорости w_{DF} ЗФ, соответствующие радиусам кора $R_C = 4$ и 5 нм. При расчете на основе выражения (23) учитывался полный вклад в величину w_{DF} испускания ЗФ и плазмонного и магнитозависящего аннигиляционного множителей.

Кривые рисунка 6 были построены при неизменном внешнем радиусе композита $R = 10$ нм. Черная кривая отвечала радиусу кора $R_C = 4$ нм, а красная кривая – 5 нм. Для случая $R_C = 4$ нм магнитное поле на поверхности композита имело меньшую величину, а значит и фактор K_{ann} был меньше, чем в случае с 5 нм кором. Тем не менее, амплитуда сигнала 3Ф (черная кривая) была выше именно для композита с меньшим радиусом кора. Так происходит потому, что плазменная оболочка композита для кора с 4 нм радиусом имеет толщину 6 нм. При этом фактор плазмонного усиления 3Ф будет больше, чем для оболочки 5 нм (красная кривая), причем эффект плазмонного усиления результирующего сигнала свечения делает незаметным спад фактора K_{ann} в магнитном поле малой напряженности. Сравнивая амплитуды двух спектральных кривых можно рассчитать величину результирующего эффекта плазмонного усиления/ослабления сигнала в процентном отношении при изменении соотношения радиуса кора к толщине плазмонного слоя композита. Расчёт показывает, что в случае используемых для рис. 6 параметров эта разница составляет около 10 %. То есть увеличение радиуса ферромагнитного ядра нанокompозита в случае золотой оболочки приводит к уменьшению интенсивности замедленной флуоресценции общей системы "молекула-реагент – композитная наночастица" на 10 %. Кроме того, при изменении структуры многослойной системы необходимо учитывать частотный сдвиг спектральных полос – кривых рис. 6, который указывает на опосредованное влияние радиуса кора и изменения толщины плазмонной оболочки на результирующую резонансную частоту радиационных переходов в системе.

Серебряная оболочка

Приведенные ниже спектральные зависимости отражают различия в скорости испускания формируемой 3Ф при замене золотой оболочки композита на серебряную.

На рис. 7 показаны спектры замедленной флуоресценции молекул органических красителей, находящихся на поверхности ферроплазмонного нанокompозита ($R = \text{const} = 10$ нм) при изменении радиуса кобальтового ядра R_C и, соответственно, толщины серебряной оболочки композита.

Ширина одного из пиков плазмонного резонанса на частоте $\omega_{res}^{(1)} = 5.5 \div 6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ в случае замены золота на серебро становится меньше. Однако, для второго, высокочастотного плазмонного пика с $\omega_{res}^{(2)} = 7.6 \div 8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, наоборот, линии более широкие, но их амплитуда очень мала. Для предыдущего рассмотренного случая композита с золотой оболочкой наблюдалась прямо противоположная картина: высокочастотный плазмонный резонанс превышал по своей величине низкочастотный резонанс. Такое различие в спектрах объясняется разными плазменными частотами для золота и серебра, при неизменной плазменной частоте для кобальта, а также различиями γ_{Au}, γ_{Ag} частот столкновений электронов этих металлов.

Амплитуда спектров, представленных на рис. 7, а, наибольшая на частоте молекулярного перехода $\omega_{if} = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, порядка $9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Зависимость высоты спектрального пика от изменения радиуса кора в случае серебряной оболочки заметна ещё слабее, чем в случае золотой, и не превышает 11 %. При переходе в высокочастотную область на рис. 7, б замечаем значительное ослабление амплитуды замедленного свечения комплекса, которое составляет $10^4 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ для резонансного пика на частоте $\omega_{res}^{(1)} = 5.5 \div 6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, и $10^2 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ для пика на частоте $\omega_{res}^{(2)} = 7.6 \div 8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (показан на врезке рис. 7, б). Как и в случае сферического Au-слоя, изменение радиуса ядра и толщины Ag-оболочки приводят к плавному сдвигу частот обоих плазмонных резонансов в высокочастотную область. Амплитудные значения спектральных полос флуоресценции изменялись по-разному: интенсивность низкочастотной полосы падала, а высокочастотной – возрастала.

Рис. 7. Спектры скорости испускания замедленной флуоресценции молекул красителей, на поверхности слоистого ферроплазмонного нанокompозита с серебряной оболочкой для различных радиусов кора R_C : а) на частоте молекулярного перехода $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$; б) на частотах $\omega_{res}^{(1)} = 5.5 \div 6 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ и $\omega_{res}^{(2)} = 7.6 \div 8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ плазмонных резонансов системы "серебряная оболочка – кобальтовое ядро"

Fig. 7. Spectra of the emission rate of delayed fluorescence of dye molecules on the surface of a layered ferroplasmonic nanocomposite with a silver shell for different core radii R_C : а) at the molecular transition frequency $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$; б) at frequencies $\omega_{res}^{(1)} = 5.5 \div 6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ and $\omega_{res}^{(2)} = 7.6 \div 8 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ plasmon resonances of the "silver shell – cobalt core" system

Далее, как и в случае композита с золотой оболочкой, рассмотрим вклад константы скорости ТТА в результирующую скорость w_{DF} испускания замедленной флуоресценции. Как и ранее, для оценки величины этого вклада значения фактора $K_{ann}(R_C)$ изменялись при фиксированной плазмонной части общей скорости (23). На рис. 8, а, б наблюдается рост максимумов всех трех спектральных полос при увеличении радиуса кобальтового ядра, в отличие от рис. 7. Этот рост обеспечивается множителем $K_{ann}(H(R_C))$, отвечающим за изменение полной скорости (23), с увеличением напряженности магнитного поля кора.

Рис. 8. Спектры скорости испускания замедленной флуоресценции молекул красителей, на поверхности ферроплазмонного нанокompозита с серебряной оболочкой для различных радиусов кора R_C при учёте влияния только аннигиляционной части (23): а) на частоте $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ молекулярного перехода; б) на частоте $\omega_{res}^{(1)} = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, соответствующей низкочастотному плазмонному резонансу

Fig. 8. Spectra of the emission rate of delayed fluorescence of dye molecules on the surface of a ferroplasmonic nanocomposite with a silver shell for different core radii R_C , taking into account the effect of only the annihilation part (23): а) at the molecular transition frequency $\omega_f = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$; б) at a frequency $\omega_{res}^{(1)} = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ corresponding to low-frequency plasmon resonance

В результате обеспечивается увеличение интенсивности замедленного свечения молекул-реагентов на поверхности композитной наночастицы. Как и в случае композита с золотой оболочкой, увеличение скорости ТТА с ростом напряженности магнитного поля обусловлено определяющим действием градиентного механизма магнитного поля кора.

Из рис. 9 видно, что с увеличением расстояния между центром нанокompозита и молекулой-реагентом происходит ослабление сигнала замедленной флуоресценции. Наибольшее амплитудное значение скорости около $9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ достигается при радиусе r равном 10 нанометрам, что соответствует расстояниям до точек поверхности наночастицы. Наименьшее значение скорости замедленной флуоресценции равно $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, и это соответствует расстоянию от молекулы до центра НЧ, равному 12 нанометров. Таким образом, эффект ослабления сигнала ЗФ с увеличением расстояния до центра НЧ составляет около 70 %.

На рис. 10 представлены две спектральные кривые для скорости w_{DF} ЗФ, соответствующие радиусам кора $R_C = 4$ и 5 нм. Расчет производился на основе (23) с учетом суммарного вклада плазмонного и магнитного множителей в скорость w_{DF} : $R_C = 4$ нм – черная кривая, и $R_C = 5$ нм – красная кривая. Отметим, что расчет кривых рис. 10, как и в случае рассмотренного прежде рис. 6, производился при неизменном внешнем радиусе композита $R = 10$ нм.

Рис. 9. Изменение амплитуды скорости замедленной флуоресценции на частоте резонансного перехода молекул красителей, на поверхности ферроплазмонного нанокompозита с серебряной оболочкой для различных расстояний r от молекул-реагентов до центра наночастицы

Fig. 9. Change in the amplitude of the delayed fluorescence rate at the frequency of the resonance transition of dye molecules on the surface of a ferroplasmonic nanocomposite with a silver shell for different distances r from the reagent molecules to the center of the nanoparticle

Рис. 10. Сравнение амплитудных значений спектров скорости w_{DF} замедленной флуоресценции системы "молекула-реагент – композитная наночастица Co-Ag" при совокупном вкладе магнитного $K_{am}(H)$ и плазмонного факторов в скорость w_{DF} испускания ЗФ для $R_C = 4$ и 5 нм

Fig. 10. Comparison of the amplitude values of the spectra of the rate w_{DF} of delayed fluorescence of the system "molecule-reagent - composite nanoparticle Co-Ag" with the combined contribution of the magnetic $K_{am}(H)$ and plasmon factors to the rate w_{DF} of emission of the DF for $R_C = 4$ and 5 nm

Сравнение амплитуд двух спектральных кривых для композитов с серебряной оболочкой показывает, что их разница составляет около 40 %, против 10 % для такого же по геометрии композита, но с золотой оболочкой. Следовательно при использовании в качестве оболочки нанокompозита внешнего серебряного слоя получаем больший эффект уменьшения интенсивности сигнала свечения с ростом радиуса кора, чем в предыдущей ситуации с золотой оболочкой. Частотный сдвиг между спектральными кривыми рис. 10 также более существенен, и составляет величину около $0.1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе были исследованы особенности формирования спектров замедленной флуоресценции фотоактивированных молекул органических красителей в приповерхностной области ферроплазмонных нанокомпозитов со сложной слоистой структурой. Магнитное поле кобальтового кора композита влияло на скорость ТТА, являющейся источником ЗФ, а плазмонная оболочка способствовала существенному увеличению интенсивности наблюдаемого выходного свечения с трансформацией его результирующего спектра за счет присутствия в нем характерных полос плазмонного резонанса наночастицы. Сравнение золотых и серебряных оболочек в составе нанокомпозита показало, что они обеспечивают различные спектральные и интенсивностные характеристики результирующих сигналов ЗФ, несмотря на близкие значения плазменных частот этих металлов. Очевидно, что эти различия обеспечиваются не только плазменными частотами, но и частотами электронных столкновений, которые различны у разных металлов. При использовании слоистых нанокомпозитов более сложной формы, сфероидальной или эллипсоидальной, можно ожидать еще более сложного поведения выходных сигналов ЗФ вблизи ферроплазмонных наночастиц [30]. Это будет связано с изменениями частот поверхностного плазмонного резонанса, а также более сложной структурой магнитного поля несферического кора композита. В то же время, в таком случае, появятся дополнительные факторы влияния на результирующие люминесцентные сигналы молекул. По мере появления экспериментальных данных о влиянии ферроплазмонных нанокомпозитов на замедленную флуоресценцию органических молекул, формируемую по механизму аннигиляционного типа, полученные в данной работе спектральные кривые сигналов ЗФ могут быть сопоставлены с результатами измерений, с последующим определением микропараметров исследованных систем. Обнаруженные в ходе проведения модельных расчетов закономерности могут быть использованы для контроля магниточувствительных световых сигналов в некоторых разрабатываемых устройствах формирующейся органической нанофотоники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

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-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brulot W., Valev V. K., Verbiest T. Magnetic-plasmonic nanoparticles for the life sciences: calculated optical properties of hybrid structures // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, vol. 8, iss. 5, pp. 559-568. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.09.004>
2. Riva E. R., Pastoriza-Santos I., Lak A., Pellegrino T., Pérez-Juste J., Mattoli V. Plasmonic/magnetic nanocomposites: Gold nanorods-functionalized silica coated magnetic nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 502, pp. 201-209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.089>
3. Runowski M., Stopikowska N., Goderski S., Lis S. Luminescent-plasmonic, lanthanide-doped core/shell nanomaterials modified with Au nanorods – Up-conversion luminescence tuning and morphology transformation after NIR laser irradiation // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 762, pp. 621-630. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.211>
4. Balushev S., Yu F., Miteva T., Ahl S., Yasuda A., Nelles G., Knoll W., Wegner G. Metal-Enhanced Up-Conversion Fluorescence: Effective Triplet-Triplet Annihilation near Silver Surface // *Nano Letters*, 2005, vol. 5, no. 12, pp. 2482-2484. <https://doi.org/10.1021/nl0517969>
5. Poorkazem K., Hesketh A. V., Kelly T. L. Plasmon-Enhanced Triplet-Triplet Annihilation Using Silver Nanoplates // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, iss. 12, pp. 6398-6404. <https://doi.org/10.1021/jp412223m>
6. Cao X., Hu B., Ding R., Zhang P. Plasmon-enhanced Homogeneous and Heterogeneous Triplet-Triplet Annihilation by Gold Nanoparticles // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol. 17, iss. 22, pp. 14479-14483. <https://doi.org/10.1039/C5CP01876E>

7. Wang L., Clavero C., Huba Z., Carroll K. J., Carpenter E. E., Gu D., Lukaszew R. A. Plasmonics and Enhanced Magneto-Optics in Core-Shell Co-Ag Nanoparticles // *Nano Letters*, 2011, vol. 11, iss. 3, pp. 1237-1240. <https://doi.org/10.1021/nl1042243>
8. Mayoral A., Llamasa D., Huttel Y. A novel Co@Au structure formed in bimetallic core@shell nanoparticles // *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, iss. 40, pp. 8442-8445. <https://doi.org/10.1039/C5CC00774G>
9. Park H.-Y., Schadt M. J., Wang, Lim S., Njoki P. N., Kim S. H., Jang M.-Y., Luo J., Zhong C.-J. Fabrication of Magnetic Core@Shell Fe Oxide@Au Nanoparticles for Interfacial Bioactivity and Bio-separation // *Langmuir*, 2007, vol. 23, iss. 17, pp. 9050-9056. <https://doi.org/10.1021/la701305f>
10. Gao X., Du X., Liu D., Gao H., Wang P., Yang J. Core-shell gold-nickel nanostructures as highly selective and stable nonenzymatic glucose sensor for fermentation process // *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, Art. no. 1365. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58403-x>
11. She H., Chen Y., Chen X., Zhang K., Wang Z., Peng D.-L. Structure, optical and magnetic properties of Ni@Au and Au@Ni nanoparticles synthesized via non-aqueous approaches // *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, iss. 5, pp. 2757-2765. <https://doi.org/10.1039/C1JM14479K>
12. Bhatia P., Verma S. S., Sinha M. M. Tuning the optical properties of Fe-Au core-shell nanoparticles with spherical and spheroidal nanostructures // *Physics Letters A*, 2019, vol. 383, iss. 21, pp. 2542-2550. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.05.009>
13. Wang B., Qu S. Absorption spectra and near-electric field enhancement effects of Au- and Ag-Fe₃O₄ dimers // *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 1002-1008. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.103>
14. Izakura S., Gu W., Nishikubo R., Saeki A. Photon Upconversion through a Cascade Process of Two-Photon Absorption in CsPbBr₃ and Triplet-Triplet Annihilation in Porphyrin/Diphenylanthracene // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, iss. 26, pp. 14425-14433. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05508>
15. Sun T., Ai F., Zhu G., Wang F. Upconversion in Nanostructured Materials: From Optical Tuning to Biomedical Applications // *Chemistry An Asian Journal*, 2018, vol. 13, iss. 4, pp. 373-385. <https://doi.org/10.1002/asia.201701660>
16. Chen G., Ågren H., Ohulchanskyy T. Y., Prasad P. N. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications // *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, iss. 6, pp. 1680-1713. <https://doi.org/10.1039/C4CS00170B>
17. Chen X., Peng D., Ju Q., Wang F. Photon upconversion in core-shell nanoparticles // *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, iss. 6, pp. 1318-1330. <https://doi.org/10.1039/C4CS00151F>
18. Duan C., Liang L., Li L., Zhang R., Xu Z. P. Recent progress in up-conversion luminescence nanomaterials for biomedical applications // *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, vol. 6, iss. 2, pp. 192-209. <https://doi.org/10.1039/C7TB02527K>
19. Neyasov P. P., Kucherenko M. G., Alimbekov I. R. Annihilation delayed fluorescence of organic molecules in nanoreactors with ferromagnetic particles // *Proc. IX Russian-Japanese Conference "Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials"*. Orenburg, 30-31 okt. 2018 года. Оренбург: Изд-во ИПК "Университет", 2018. С. 39-42.
20. Кучеренко М. Г., Алимбеков И. Р., Неясов П. П. Спин-селективная кросс-аннигиляция электронных состояний мобильных триплетных молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы // *Материалы Всерос. научно-метод. конф. "Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры"*. Оренбург: Изд-во ОГУ, 2019. С. 2896-2902.
21. Кучеренко М. Г., Неясов П. П. Особенности спиновой динамики и аннигиляции триплетных молекулярных возбуждений в нанореакторах с ферромагнитными частицами // *Химическая физика и мезоскопия*. 2018. Т. 20, № 1. С. 33-48.
22. Kucherenko M. G., Nalbandyan V. M. Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field // *Physics Procedia*, 2015, vol. 73, pp. 136-142. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.134>
23. Налбандян В. М., Селиверстова Е. В., Темирбаева Д. А., Кучеренко М. Г., Ибраев Н. Х. Плазмон-активированные процессы в гибридном молекулярном кластере со сферической наночастицей // *Материалы 11 Междунар. науч. конф. "Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент"*. Караганда: Изд-во КарГУ, 2019. С. 122-128. URI: <http://rep.ksu.kz/handle/data/8845> (дата обращения: 15.03.2021).
24. Кучеренко М. Г., Алимбеков И. Р., Неясов П. П. Особенности аннигиляционной замедленной флуоресценции органических молекул вблизи сферического ферроплазмонного нанокомпозита // *Материалы Всерос. научно-метод. конф. "Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры"*. Оренбург: Изд-во ОГУ, 2020. С. 2222-2229.
25. Климов В. В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
26. Меледин Г. В., Черкасский В. С. Электродинамика в задачах. Часть 1 Электродинамика частиц и полей. Глава 5 Магнитостатика в среде. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003. С. 124-136.
27. Kucherenko M. G., Dusembaev R. N. Positive magnetic field effect on mutual triplet-triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive heterofusion induced by difference of g-factors // *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 487, iss. 1, pp. 58-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.016>
28. Atkins P. W., Evans G. T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions // *Molecular Physics*, 1975, vol. 29, iss. 3, pp. 921-935. <https://doi.org/10.1080/00268977500100801>

29. Кучеренко М. Г., Налбандян В. М. Люминесценция двухчастичного комплекса из сферической квантовой точки и плазмонной наноглобулы во внешнем магнитном поле // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128, № 11. С. 1776-1783. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.11.50184.153-20>
30. Неясов П. П., Алимбеков И. Р., Кучеренко М. Г. Формирование импульсов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул в нанореакторах с частицами магнетита // *Сборник трудов VIII междунар. конф. по фотонике и информационной оптике*. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. С. 467-468.

REFERENCES

1. Brulot W., Valev V. K., Verbiest T. Magnetic-plasmonic nanoparticles for the life sciences: calculated optical properties of hybrid structures. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, vol. 8, iss. 5, pp. 559-568. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.09.004>
2. Riva E. R., Pastoriza-Santos I., Lak A., Pellegrino T., Pérez-Juste J., Mattoli V. Plasmonic/magnetic nanocomposites: Gold nanorods-functionalized silica coated magnetic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 502, pp. 201-209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.089>
3. Runowski M., Stopikowska N., Goderski S., Lis S. Luminescent-plasmonic, lanthanide-doped core/shell nanomaterials modified with Au nanorods – Up-conversion luminescence tuning and morphology transformation after NIR laser irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 762, pp. 621-630. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.211>
4. Balushev S., Yu F., Miteva T., Ahl S., Yasuda A., Nelles G., Knoll W., Wegner G. Metal-Enhanced Up-Conversion Fluorescence: Effective Triplet-Triplet Annihilation near Silver Surface. *Nano Letters*, 2005, vol. 5, no. 12, pp. 2482-2484. <https://doi.org/10.1021/nl0517969>
5. Poorkazem K., Hesketh A. V., Kelly T. L. Plasmon-Enhanced Triplet-Triplet Annihilation Using Silver Nanoplates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, iss. 12, pp. 6398-6404. <https://doi.org/10.1021/jp412223m>
6. Cao X., Hu B., Ding R., Zhang P. Plasmon-enhanced Homogeneous and Heterogeneous Triplet-Triplet Annihilation by Gold Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol. 17, iss. 22, pp. 14479-14483. <https://doi.org/10.1039/C5CP01876E>
7. Wang L., Clavero C., Huba Z., Carroll K. J., Carpenter E. E., Gu D., Lukaszew R. A. Plasmonics and Enhanced Magneto-Optics in Core-Shell Co-Ag Nanoparticles. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, iss. 3, pp. 1237-1240. <https://doi.org/10.1021/nl1042243>
8. Mayoral A., Llamasa D., Huttel Y. A novel Co@Au structure formed in bimetallic core@shell nanoparticles. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, iss. 40, pp. 8442-8445. <https://doi.org/10.1039/C5CC00774G>
9. Park H.-Y., Schadt M. J., Wang, Lim S., Njoki P. N., Kim S. H., Jang M.-Y., Luo J., Zhong C.-J. Fabrication of Magnetic Core@Shell Fe Oxide@Au Nanoparticles for Interfacial Bioactivity and Bio-separation. *Langmuir*, 2007, vol. 23, iss. 17, pp. 9050-9056. <https://doi.org/10.1021/la701305f>
10. Gao X., Du X., Liu D., Gao H., Wang P., Yang J. Core-shell gold-nickel nanostructures as highly selective and stable nonenzymatic glucose sensor for fermentation process. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, Art. no. 1365. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58403-x>
11. She H., Chen Y., Chen X., Zhang K., Wang Z., Peng D.-L. Structure, optical and magnetic properties of Ni@Au and Au@Ni nanoparticles synthesized via non-aqueous approaches. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, iss. 5, pp. 2757-2765. <https://doi.org/10.1039/C1JM14479K>
12. Bhatia P., Verma S. S., Sinha M. M. Tuning the optical properties of Fe-Au core-shell nanoparticles with spherical and spheroidal nanostructures. *Physics Letters A*, 2019, vol. 383, iss. 21, pp. 2542-2550. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.05.009>
13. Wang B., Qu S. Absorption spectra and near-electric field enhancement effects of Au- and Ag-Fe₃O₄ dimers. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 1002-1008. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.103>
14. Izakura S., Gu W., Nishikubo R., Saeki A. Photon Upconversion through a Cascade Process of Two-Photon Absorption in CsPbBr₃ and Triplet-Triplet Annihilation in Porphyrin/Diphenylanthracene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, iss. 26, pp. 14425-14433. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05508>
15. Sun T., Ai F., Zhu G., Wang F. Upconversion in Nanostructured Materials: From Optical Tuning to Biomedical Applications. *Chemistry An Asian Journal*, 2018, vol. 13, iss. 4, pp. 373-385. <https://doi.org/10.1002/asia.201701660>
16. Chen G., Ågren H., Ohulchanskyy T. Y., Prasad P. N. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, iss. 6, pp. 1680-1713. <https://doi.org/10.1039/C4CS00170B>
17. Chen X., Peng D., Ju Q., Wang F. Photon upconversion in core-shell nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, iss. 6, pp. 1318-1330. <https://doi.org/10.1039/C4CS00151F>
18. Duan C., Liang L., Li L., Zhang R., Xu Z. P. Recent progress in up-conversion luminescence nanomaterials for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, vol. 6, iss. 2, pp. 192-209. <https://doi.org/10.1039/C7TB02527K>

19. Neyasov P. P., Kucherenko M. G., Alimbekov I. R. Annihilation delayed fluorescence of organic molecules in nanoreactors with ferromagnetic particles. *Proc. IX Russian-Japanese Conference "Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials"*. Orenburg: OSU, 2018, pp. 39-42. (In Russian).
20. Kucherenko M. G., Alimbekov I. R., Neyasov P. P. Spin-selektivnaya kross-annigilyatsiya elektronnykh sostoyaniy mobil'nykh tripletnykh molekul na poverkhnosti ferromagnitnoy nanochastitsy [Spin-selective cross-annihilation of electronic states of mobile triplet molecules on the surface of a ferromagnetic nanoparticle]. *Materialy Vseros. nauchno-metod. konf. "Universitetskiy kompleks kak regional'nyy tsentr obrazovaniya, nauki i kul'tury"* [Materials of the All-Russian scientific method. conf. "University complex as a regional center of education, science and culture"]. Orenburg: OGU Publ., 2019, pp. 2896-2902. (In Russian).
21. Kucherenko M. G., Neyasov P. P. Osobennosti spinovoy dinamiki i annigilyatsii tripletnykh molekulyarnykh vzbuzhdeniy v nanoreaktorakh s ferromagnitnymi chastitsami [Features of spin dynamics and annihilation of triplet molecular excitations in nanoreactors with ferromagnetic particles]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2018, vol. 20, no. 1, pp. 33-48. (In Russian).
22. Kucherenko M. G., Nalbandyan V. M. Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field. *Physics Procedia*, 2015, vol. 73, pp. 136-142. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.134>
23. Nalbandjan V. M., Seliverstova E. V., Temirbaeva D. A., Kucherenko M. G., Ibraev N. H. Plazmon-aktivirovannye processy v gibridnom molekulyarnom klastere so sfericheskoy nanochasticej [Plasmon-activated processes in a hybrid molecular cluster with a spherical nanoparticle]. *Materialy 11 Mezhdunar. nauch. konf. "Haos i struktury v nelinejnykh sistemah. Teorija i jeksperiment"* [Materials 11 Intern. scientific. conf. "Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and experiment". Karaganda: KarGU Publ., 2019, pp. 122-128. URL: <http://rep.ksu.kz/handle/data/8845> (accessed March 15, 2021). (In Russian).
24. Kucherenko M. G., Alimbekov I. R., Nejasov P. P. Osobennosti annigilyatsionnoj zamedlennoj fluorescencii organicheskikh molekul vblizi sfericheskogo ferroplazmonnogo nanokompozita [Features of annihilation delayed fluorescence of organic molecules near a spherical ferroplasmonic nanocomposite]. *Materialy Vseros. nauchno-metod. konf. "Universitetskiy kompleks kak regional'nyy tsentr obrazovaniya, nauki i kul'tury"* [Proc. All-Russian Scientific and Methodological Confer. "University complex as a regional center of education, science and culture"]. Orenburg: OGU Publ., 2020, pp. 2222-2229. (In Russian).
25. Klimov V. V. *Nanoplazmonika* [Nanoplasmonics]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2009. 480 p.
26. Meledin G. V., Cherkasskiy V. S. *Elektrodinamika v zadachakh. Chast' 1 Elektrodinamika chastits i poley. Glava 5 Magnitostatika v srede* [Electrodynamics in problems. Part 1 Electrodynamics of particles and fields. Chapter 5 Magnetostatics in matter]. Novosibirsk: NGU Publ., 2003, pp. 124-136. (In Russian).
27. Kucherenko M. G., Dusembaev R. N. Positive magnetic field effect on mutual triplet-triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive heterofusion induced by difference of g-factors. *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 487, iss. 1, pp. 58-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.016>
28. Atkins P. W., Evans G. T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. *Molecular Physics*, 1975, vol. 29, iss. 3, pp. 921-935. <https://doi.org/10.1080/00268977500100801>
29. Kucherenko M. G., Nalbandyan V. M. Luminescence of a Two-Particle Complex from a Spherical Quantum Dot and Plasmon Nanoglobule in an External Magnetic Field. *Optics and Spectroscopy*, 2020, vol. 128, no. 11, pp. 1776-1783. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X20110156>
30. Neyasov P. P., Alimbekov I. R., Kucherenko M. G. Formirovanie impul'sov kross-annigilyatsionnoy zamedlennoj fluorescencii molekul v nanoreaktorakh s chastitsami magnetita [Formation of pulses of cross-annihilation delayed fluorescence of molecules in nanoreactors with magnetite particles]. *Sbornik trudov VIII mezhdunar. konf. po fotonike i informatsionnoy optike* [Proc. VIII Internat. Confer. on Photonics and Informat. Optics]. Moscow: NIYaU MIFI Publ., 2019, pp. 467-468. (In Russian).

Поступила 11.08.2021; после доработки 17.09.2021; принята к опубликованию 20.09.2021
Received 11 August 2021; received in revised form 17 September 2021; accepted 20 September 2021

Кучеренко Михаил Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, директор Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ, Оренбург, Российская Федерация

Michael G. Kucherenko, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Director of the Center for Laser and Information Biophysics Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation

Алибегов Ильядар Ринатович, младший научный сотрудник, аспирант ОГУ, Оренбург, Российская Федерация, e-mail: alimbekov2010@mail.ru

Ildar R. Alimbekov, Junior Researcher, Post-Graduate Student, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation, e-mail: alimbekov2010@mail.ru

Неясов Петр Петрович, младший научный сотрудник, ведущий инженер, ОГУ, Оренбург, Российская Федерация

Petr P. Neyasov, Junior Researcher, Lead Engineer, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation,