Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 8, с. 642 – 649

Борсодержащие нанооболочки для усиления флуоресценции

А. П. Шмидберская[+], Я. Б. Мартынов[*], Е. А. Сидоров[+], П. П. Гладышев[+], Р. Г. Назмитдинов[×+1)]

[+]*Государственный университет "Дубна", 141982 Дубна, Россия*

[*]*Научно-производственное предприятие "Исток" им. Шокина, 141120 Фрязино, Россия*

[×]*Лаборатория теоретической физики им. Боголюбова,*
Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2024 г.
После переработки 12 марта 2025 г.
Принята к публикации 13 марта 2025 г.

Показано, что наночастицы, состоящие из борсодержащего ядра и слоя металлической оболочки, могут обеспечить сильное поглощение, приводящее к возникновению плазмонного резонанса в ближней инфракрасной области спектра. Эта особенность, основанная на явлении резонанса Фано, позволяет использовать такие наночастицы для усиления флуоресценции борсодержащих наночастиц, которые могут быть задействованы в качестве биомаркеров раковых клеток. В рамках дипольного приближения выведено в замкнутой форме аналитическое выражение для асимметричного резонанса в нанооболочке.

DOI: 10.31857/S0370274X25040169, EDN: FJWTKJ

I. Введение. В настоящее время бор–нейтронозахватная терапия (БНЗТ) привлекает большое внимание как селективный и неинвазивный метод лечения онкологических заболеваний. Этот метод основан на захвате низкоэнергетических тепловых нейтронов ядрами (^{10}B) с последующей ядерной реакцией (^{10}B(n,α)^{7}Li), в результате которой образуются альфа-частица, литий-7 и гамма-излучение с энергией 2.31 МэВ (94 %) или 2.79 МэВ (6 %). Продукты реакции приводят к уничтожению клеток, в которых локализованы атомы бора. Поскольку такое сильное радиационное излучение должно быть ограничено приблизительно диаметром одной клетки, погибнут только те клетки, находящиеся в потоке нейтронов, в которых локализовано значительное содержание атомов бора (см. обзор [1]).

Сочетание таких свойств, как биосовместимость, низкая цитотоксичность, высокая химическая стабильность и возможность тонкой настройки оптических характеристик, делает борсодержащие наночастицы (B_4C, BN, B) перспективными компонентами для БНЗТ [2]. Желательно, чтобы конъюгаты таких наночастиц с биовекторами, обеспечивающих их адресную доставку к поверхности опухолевых клеток, также могли бы использоваться в качестве флуоресцентных маркеров. В этом случае борсодержащие наночастицы могли бы выполнять не только терапевтическую функцию, но и служить инструментом для диагностики различных заболеваний при исследовании пункций и гистологических срезов.

Идея использования наночастиц (или квантовых точек) для визуализации напрямую связана с их физико-химическими свойствами, упомянутыми выше, а также с зависимостью диапазона люминесценции возбуждаемых квантовых точек от их размера при использовании одного источника излучения (см. обзор [3]). Диапазон флуоресценции борсодержащих наночастиц обычно находится в области 400–550 нм [4–7]. Для изменения флуоресцентных свойств, например, квантовых точек из нитрида бора используют функционализацию различными лигандами, которые присоединяются к их поверхности в процессе синтеза. Наиболее часто используемыми лигандами для функционализации таких квантовых точек являются мочевина (CH_4N_2O), тиомочевина ($CS(NH_2)_2$) и изомеры фенилендиамина ($C_6H_8N_2$). Функционализация квантовых точек нитрида бора n-фенилендиамином ($C_6H_8N_2$) приводит к значительному красному смещению полосы флуоресценции вплоть до 600 нм [8]. Следует отметить, что для диагностики заболеваний флуоресцентными методами предпочтительным является оптическое окно прозрачности биологических тканей (750–1000 нм). В связи с этим важно максимально сдвинуть полосы возбуждения и испускания флуоресценции борсодержащих наночастиц в ближнюю инфракрасную (БИК) область спектра.

1)e-mail: rashid@theor.jinr.ru

Вдобавок к сказанному, для медицинских применений также важно повышение квантового выхода флуоресценции борсодержащих квантовых точек (БКТ). Вполне возможно, что функционализация БКТ, например, L-глутаминовой кислотой ($C_5H_9NO_4$) и *o*-фенилендиамином ($C_6H_8N_2$) может привести к значительному смещению полос возбуждения и испускания флуоресценции в БИК область спектра [9]. Отметим, что максимальный квантовый выход флуоресценции с красным излучением, достигнутый для квантовых точек нитрида бора, составляет 19.79 % [8], что может быть недостаточным для их использования в биомедицинских приложениях. Увеличение квантового выхода, очевидно, позволит повысить чувствительность, снизить пределы обнаружения при использовании БКТ *in vitro*, а также улучшить контрастность изображений при их применении в качестве флуоресцентных маркеров *in vivo*. Основная цель данной статьи – предложить эффективное решение обсуждаемых проблем.

При рассеянии света на частицах, полностью или частично состоящих из металлов, наблюдается множество различных эффектов. Например, люминесценция коллоидных квантовых точек Ag_2S при формировании оболочек SiO_2 сопровождается значительным увеличением квантового выхода рекомбинационной люминесценции [10]. Появление нанотехнологий дало импульс развитию области плазмоники, которая позволяет оперировать светом в наномасштабах, недоступных для классических методов. Современные исследования оптических, магнито–оптических и нелинейных оптических свойств гиперболических метаматериалов (где плазмонные и магнитные свойства сочетаются с гиперболической дисперсией) обещают появление новых эффектов в нанофотонике (см. обзор [11]). Существует большое количество экспериментальных и теоретических работ, направленных на изучение свойств локализованных поверхностных плазмонных резонансов (ППР) в наночастицах, состоящих из диэлектрического ядра + металлической оболочки или наоборот. В соответствие с принятой терминологией такие составные наночастицы называются нанооболочками.

Для нанооболочек взаимодействие электромагнитной волны с различными модами собственных колебаний свободных электронов в металле (плазмонами) приводит к появлению аномального рассеяния, поглощения или появлению областей прозрачности [12–14]. В случае аномального рассеяния или поглощения соответствующее сечение рассеяния нанооболочки может возрастать на порядок по сравнению с ее геометрическим размером. В частности, когда частота внешнего излучения совпадает с собственной частотой плазмонной моды, это приводит к значительному увеличению амплитуды электромагнитного поля вблизи плазмона. В другом диапазоне частот сечение экстинкции нанооболочки может уменьшаться на порядок по сравнению с ее геометрическим размером. Это происходит, если внешнее излучение способно одновременно возбуждать две собственные плазмонные моды, колебания которых протекают в противофазе. Следует отметить, что свойства ППР могут контролироваться путем изменения размеров, формы, состава нанооболочек и окружающей среды. Таким образом, наноплазмоника позволяет использовать различные уникальные оптические свойства нанооболочек для конструирования флуоресцентных зондов.

II. Модель. Рассмотрим наночастицу, состоящую из диэлектрического ядра и однородной металлической оболочки. В рамках теории рассеяния Ми можно показать, что путем изменения отношения толщины оболочки к общему диаметру частицы удается добиться невидимости наночастицы на определенной длине волны [15–18]. В этом случае подавление рассеяния основано на отрицательной локальной поляризуемости нанооболочки относительно положительной поляризуемости диэлектрического ядра. Кроме того, взаимодействие плазмонов на внутренней и внешней поверхностях оболочки приводит к возникновению двух гибридных плазмонных мод, энергии которых также могут меняться с изменением отношения внутреннего к внешнему радиусу оболочки [19]. Сочетание невидимости и сильного поглощения – два важных ингредиента, которые мы предлагаем использовать для создания эффективных флуоресцентных маркеров, содержащих бор.

Рассмотрим сферический рассеиватель, состоящий из ядра радиусом a_2 с диэлектрической проницаемостью ε_2, окруженного металлической оболочкой радиусом a_1 с диэлектрической проницаемостью ε_1 (см. рис. 1). Предположим, что нанооболочка погружена в кровь человека с диэлектрической проницаемостью ε_m. Пусть падающее излучение представляет собой монохроматическую плоскую волну $E_0 e^{-i\omega t}$, а рассматриваемый объект локализован, без потери общности, в начале сферической системы координат. Используя стандартное разложение Ми, можно записать рассеянное поле от плоской волны в виде известного дискретного ряда сферических гармоник с комплексными амплитудами c_n^{TE} и c_n^{TM} ($n \geq 1$ – целое число) соответственно для TE и TM сферических волн (см., например, [20]). В наших расчетах полное сечение включает все мультиполя в

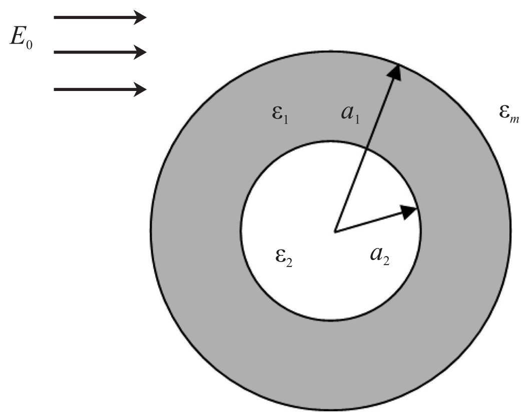

Рис. 1. Схема поперечного сечения сферического рассеивателя, состоящего из ядра, окруженного концентрическим слоем, в подходящей сферической системе координат. Ядро и слой изготовлены из различных изотропных материалов

разложении Ми до $n = 10$. В результате мы прослеживаем вклад сечений поглощения $\sigma_{\rm ab}$ и рассеяния $\sigma_{\rm sc}$ в сечение экстинкции $\sigma_{\rm ext} = \sigma_{\rm sc} + \sigma_{\rm ab}$.

Очевидно, что положение максимумов и минимумов сечения экстинкции может варьироваться при соответствующем выборе отношения β (см. рис. 2). В дальнейшем, для удобства обсуждения все результаты сечений нормированы на площадь поперечного сечения сферического рассеивателя $S = \pi a_1^2$ (см. рис. 1). Для выявления эффекта мы выбрали значительно большую толщину серебряной оболочки при фиксированном значении размеров ядра. При большой толщине серебряной оболочки рассеяние вносит основной вклад в единственный максимум экстинкции. С уменьшением толщины серебряного слоя увеличение поглощения влияет на сечение экстинкции, приводя к формированию двух максимумов. Амплитуды этих максимумов меняются от большего значения при небольших значениях длин волн (при $\beta = 0.01$) к большему значению максимума амплитуды при больших длинах волн (при $\beta = 0.15$). Таким образом, при фиксированном значении радиуса ядра уменьшение толщины серебряной оболочки приводит к доминированию поглощения в сечение экстинкции, что явно свидетельствует о формировании двух плазмонных резонансов. Данный результат указывает на необходимость дальнейшего уменьшения толщины серебряного слоя. Чтобы достичь возбуждения доминирующего плазмонного резонанса в БИК-диапазоне, а не в УФ-видимом диапазоне, мы получаем желаемый результат при $\beta = 0.44$ (см. рис. 3). Доминирующий плазмонный резонанс расположен в диапазоне длин волн 700–850 нм. Руководствуясь этим результатом, мы применяем стандартный подход Ми к другим наночастицам, окруженным серебряной оболочкой. Поскольку наша цель – сместить положение доминирующего плазмонного резонанса в БИК-диапазон, мы получили следующие оптимальные значения параметра β: 0.54 (B_4C), 0.52 (BN). Необходимо отметить, что максимум амплитуды плазмонного резонанса для наночастицы с ядром из бора (B) меньше по сравнению с максимумами амплитуд двух других плазмонных резонансов с ядрами B_4C и BN. С другой стороны, при том же значении параметра β доминирующий плазмонный резонанс смещается в область более низких частот для нанооболочки с ядром из бора (см. рис. 4). Основной механизм в этих процессах объясняется явлением поглощения.

III. Обсуждение результатов. В работе [17] было показано, что дипольный член ($n = 1$) является доминирующим в разложении Ми при рассеянии света на сферической нанооболочке с радиусом ядра $a_2 \leq \lambda/10$, где λ – длина волны. Наши расчеты подтверждают этот результат (см. рис. 3). Рассмотрим дипольное приближение более подробно. В дипольном приближении сечение экстинкции определяется через сечения рассеяния $\sigma_{\rm sc}$ и поглощения $\sigma_{\rm ab}$, которые имеют следующий вид (см., например, [18]):

$$\sigma_{\rm sc} = 8\pi k^4 |\alpha|^2/3 \,, \tag{1}$$

$$\sigma_{\rm ab} = 4\pi k {\rm Im}(\alpha) \,, \tag{2}$$

$$k = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m} f/c \,. \tag{3}$$

Здесь k – волновое число, f – частота падающего фотона; ε_m – диэлектрическая проницаемость окружающей среды, а дипольная поляризуемость определяется выражением:

$$\alpha = a_1^3 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) + \beta(\varepsilon_m + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) + 2\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \,. \tag{4}$$

Очевидно, что если поляризуемость равна нулю $\alpha = 0$, то сечение рассеяния наночастицы также становится равным нулю. Это приводит к значительному увеличению прозрачности среды, состоящей из таких наночастиц. В общем случае диэлектрические проницаемости являются комплексными величинами. Однако для понимания физики процесса полезно сначала рассмотреть только действительные значения диэлектрических проницаемостей. Такое приближение вполне оправдано, поскольку в определении (4) только диэлектрическая проницаемость серебра имеет мнимую составляющую. Более того, при $\lambda \geq 350$ нм $|Im(\varepsilon_s)| \ll |Re(\varepsilon_s)|$, т.е. для серебра мнимая часть экспериментальной диэлектрической про-

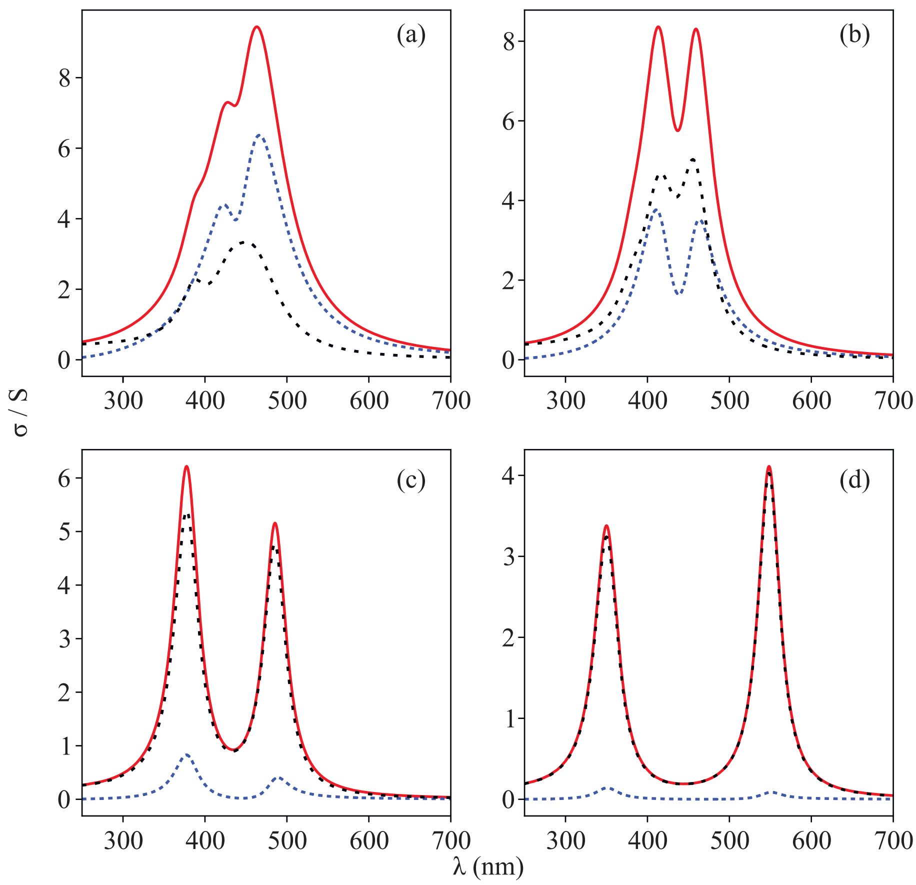

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры экстинкции (сплошная линия), рассеяния (пунктирная линия) и поглощения (штриховая линия) в зависимости от длины волны падающего света для различных нанооболочек. Диэлектрическая проницаемость окружающей среды $\varepsilon_m = 1.811$ (кровь человека, [21]); ядро ^{10}B характеризуется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2 = 10.24$ и радиусом $a_2 = 6$ нм. Экспериментальные значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости серебра ε_1 в зависимости от длины волны взяты из работы [22]. Сечения рассчитаны в стандартном приближении Ми [20] в зависимости от параметра $\beta = (a_2/a_1)^3$: (a) – $\beta = 0.005$; (b) – $\beta = 0.01$; (c) – $\beta = 0.05$; (d) – $\beta = 0.15$. Здесь β – отношение объема ядра к полному объему

ницаемости значительно меньше действительной части (см. рис. 5).

Требование $\alpha = 0$ определяет аналитическое уравнение зависимости свойств оболочки от размера и диэлектрических характеристик ядра наночастицы и среды. В результате получаются два решения, которые мы обозначим как $\varepsilon^t_{1,2}$:

$$\varepsilon^{(t)}_{1,2} = -\frac{\varepsilon_m}{y}\left\{\left(t-\frac{x}{2}\right) \pm \left[\left(t-\frac{x}{2}\right)^2 + \frac{y^2}{2}t\right]^{1/2}\right\}. \quad (5)$$

Здесь мы ввели следующие обозначения: $t = \varepsilon_2/\varepsilon_m$, $x = 2(\beta+2)/(2\beta+1)$, $y = 4(1-\beta)/(2\beta+1)$. Таким образом, ориентация вектора поляризации в диэлектрическом ядре ($\varepsilon_2 > 0$) противоположна ориентации локального вектора поляризации в оболочке наночастицы. Первое решение уравнения (5) (будучи всегда отрицательным) демонстрирует сильную зависимость от параметра β (см. рис. 6a). Второе решение уравнения (5) всегда положительное, что создает еще одну возможность для достижения нулевой поляризуемости. Однако второе решение обеспечивает окно прозрачности при малых значениях длин волн, т.е. в области высоких частот, что выходит за рамки наших интересов.

Когда знаменатель обращается в ноль, создаются условия для возбуждения падающим светом (электромагнитной волной с частотой $\omega = 2\pi f$) поверхностных плазмонов. Этот процесс зависит от диэлектрической проницаемости металлической поверхности (оболочки), и данный эффект используется в спектроскопии ППР. Для наночастиц с радиусом, сравнимым с длиной волны плазмонного резонанса, поверхностный плазмон доминирует в электромагнитном отклике структуры.

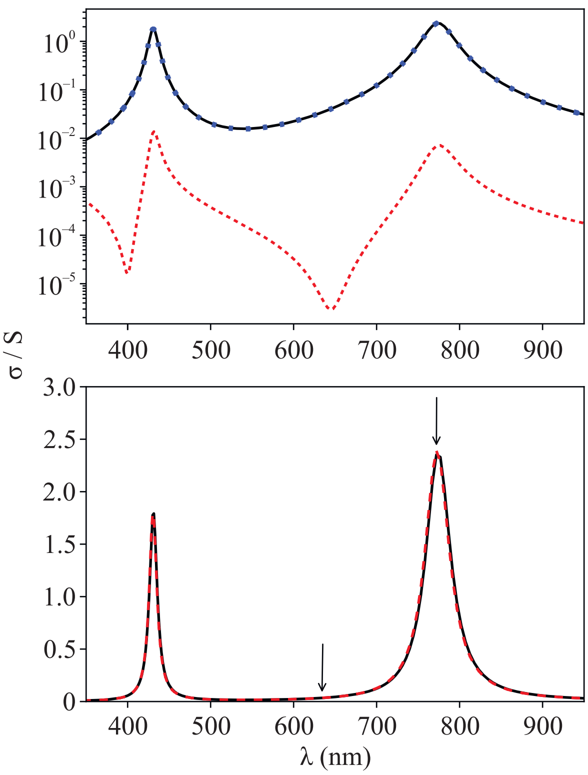

Рис. 3. (Цветной онлайн) Верхняя панель: спектры экстинкции (сплошная линия), рассеяния (пунктирная линия) и поглощения (сплошная линия со значками квадратов) в зависимости от длины волны падающего света для нанооболочки (^{10}B + Ag) при $\beta = 0.44$. Нижняя панель: сравнение полного сечения рассеяния (сплошная линия), рассчитанного в стандартном подходе Ми (верхняя панель), с рассчитанным в дипольном приближении (пунктирная линия). Сечения рассчитаны в стандартном приближении Ми [20] для того же набора параметров ядра и оболочки, что и для рис. 2. Стрелками обозначены положения окна прозрачности (см. ур. (5)) и низкочастотного плазмонного резонанса (см. ур. (6))

Фактически, две плазмонные частоты возникают на внутренней и внешней поверхностях оболочки. Эти резонансы возбуждаются, если диэлектрическая проницаемость оболочки удовлетворяет условию:

$$\varepsilon_{1,2}^{(p)} = -\frac{\varepsilon_m}{y}\left\{(t+x) \pm \left[(t+x)^2 - y^2 t\right]^{1/2}\right\}. \qquad (6)$$

Приближение Друде (без учета поглощения) $(\omega_p/\omega)^2 = 1 - \varepsilon_s^p(\omega)$ (где ω_p – плазмонная частота объемного металла) и уравнения (6) позволяют определить два решения для плазмонных частот при фиксированном значении энергии возбуждения. Плазмонные частоты могут значительно варьироваться в зависимости от соотношения внутреннего

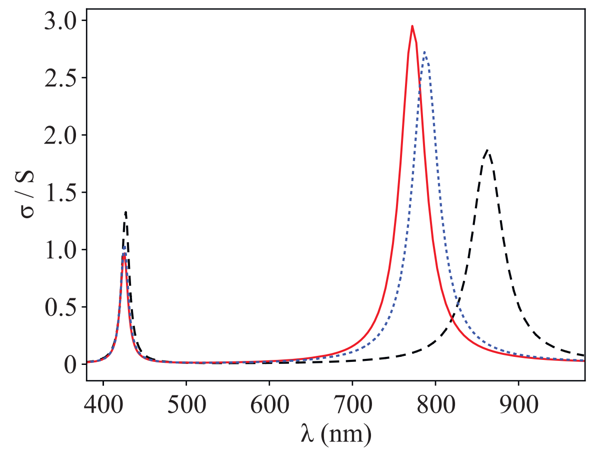

Рис. 4. (Цветной онлайн) Сечения экстинкции в зависимости от длины волны падающего света для различных ядер при фиксированном значении $\beta = 0.54$ и радиусе ядра $a_2 = 6$ нм: B_4C (сплошная линия); BN (пунктирная линия); B (штриховая линия). Сечения рассчитаны в стандартном подходе Ми при следующих значениях диэлектрической проницаемости ядер: $\varepsilon_2 = 6.5$ (B_4C); $\varepsilon_2 = 7.1$ (BN); $\varepsilon_2 = 10.24$ (B). Диэлектрическая проницаемость окружающей среды была равной $\varepsilon_m = 1.811$

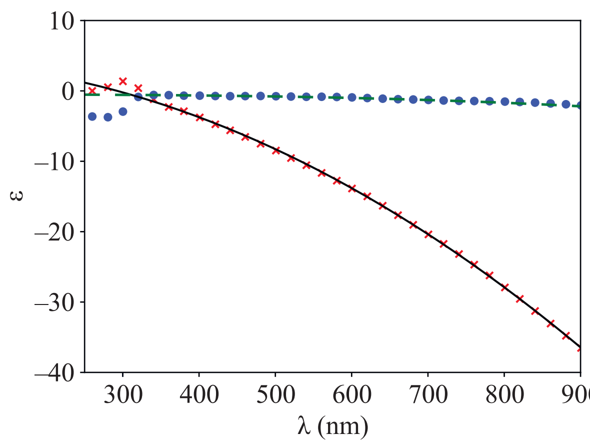

Рис. 5. (Цветной онлайн) Диэлектрическая проницаемость оболочки ε_s в зависимости от длины волны λ. Re(ε_s): приближение Друде (сплошная линия), экспериментальные значения (крестики); Im(ε_s): приближение Друде (пунктирная линия), экспериментальные значения (точки). Экспериментальные значения взяты из работы [22]. Приближение Друде задается соотношением (7). Подробнее см. текст, следующий за этим соотношением

и внешнего радиусов оболочки (или параметра β) (см. рис. 2). С помощью простых аналитических оценок, следующих из уравнений (5), (6), можно определить для выбранного значения параметра β наиболее вероятное значение частоты доминирующего плазмонного резонанса и окна прозрачности

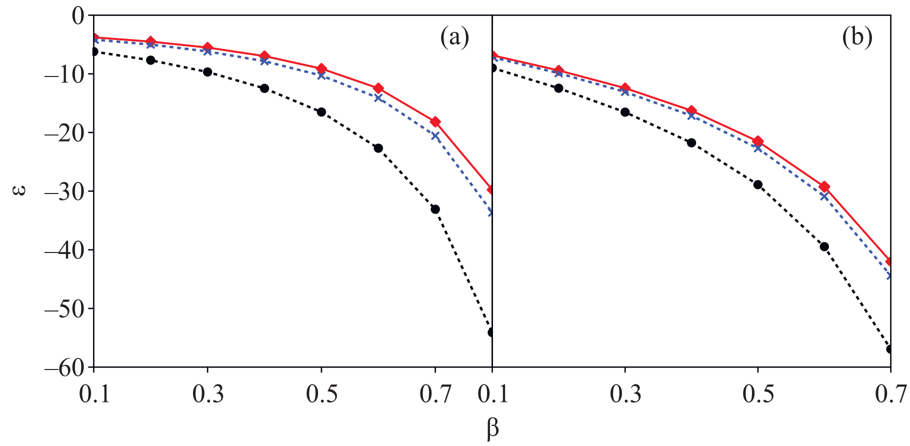

Рис. 6. (Цветной онлайн) Диэлектрическая проницаемость оболочки как функция отношения $\beta = (a_2/a_1)^3$ для различных значений диэлектрической проницаемости ядра ε_2. Различные значения диэлектрической проницаемости ядра обозначены символами: квадраты, соединенные сплошной линией, используются для $\varepsilon_2 = 6.5$ (B_4C); крестики, соединенные пунктирной линией, используются для $\varepsilon_2 = 7.1$ (BN); сплошные круги, соединенные штриховой линией, используются для $\varepsilon_2 = 10.24$ (B). Диэлектрическая проницаемость окружающей среды была установлена равной $\varepsilon_m = 1.811$. Левая панель (a): диэлектрическая проницаемость оболочки для отрицательных решений уравнения (5), обеспечивающих *условия прозрачности*. Правая панель (b): диэлектрическая проницаемость оболочки для решений уравнения (6), приводящих к *плазмонному резонансу*

для борсодержащих нанооболочек (см. рис. 3). Таким образом, удается избежать дорогостоящих и трудоемких экспериментальных усилий по синтезу нанооболочек для требуемой области длин волн.

Сравнение сечений экстинкции и рассеяния (см. рис. 2) указывает на наличие общего механизма, ответственного за области прозрачности и поглощения. Напомним, что интерференция двух резонансов является ключевой особенностью резонанса Фано (см., например, обзоры [23, 24]). Для понимания данного механизма необходимо учитывать комплексную частотно-зависимую диэлектрическую проницаемость металлов. Отметим, что для благородных металлов вклад ионной решетки становится значительным. Как следствие, диэлектрическая проницаемость для этих металлов принимает следующий вид [14, 25]:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\,. \tag{7}$$

Для удобства мы по-прежнему называем выражение (7) приближением Друде. В случае серебра для сравнения экспериментальных данных [22] с результатами, полученными с помощью выражения (7), были использованы значения $\varepsilon_\infty = 4.3$, $\hbar\omega_p = 8.8$ эВ, $\tau = 1/\gamma = 10.8$ фс (см. рис. 5). Стоит отметить, что точность приближения Друде зависит от выбора подгоночных параметров. Действительная часть диэлектрической проницаемости менее чувствительна к выбору параметров, в отличие от мнимой части, которая будучи малой, может быть менее точной в рамках приближения Друде (см. например, табл. 3.3 в книге [14]).

Учитывая соотношения (5)–(7) и проводя прямые вычисления, мы получаем для поляризуемости (соотношение (4)) следующее выражение:

$$\alpha = k_0 a_1^3 \frac{(x_1+i)(x_2+i)}{(y_1+i)(y_2+i)}\,, \tag{8}$$

$$k_0 = \frac{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1^{(t)})(\varepsilon_\infty - \varepsilon_2^{(t)})}{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1^{(p)})(\varepsilon_\infty - \varepsilon_2^{(p)})}\,. \tag{9}$$

Здесь мы ввели следующие определения: $x_{1,2} = (\omega^2 - z_{1,2}^2)/\gamma\omega$, $y_{1,2} = (\omega^2 - z_{3,4}^2)/\gamma\omega$. Переменные z_i^2, $i = 1, 4$, имеют следующий вид:

$$z_{1,2}^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_{1,2}^{(t)}}\,, \quad z_{3,4}^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_{1,2}^{(p)}}\,. \tag{10}$$

С помощью приведенных выше соотношений мы преобразуем сечение рассеяния (1) к следующему виду:

$$\sigma_{sc} = \frac{8\pi}{3} k^4 k_0^2 a_1^6 \frac{(x_1^2+1)(x_2^2+1)}{(y_1^2+1)(y_2^2+1)}\,. \tag{11}$$

Здесь $k = \omega\sqrt{\varepsilon_m}/c = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m}/\lambda$. Чтобы получить узкое окно прозрачности, предположим условие близости окна прозрачности $x_1 = 0$ и положения плазмонного резонанса $y_1 = 0$. Это предположение сводится к следующим соотношениям:

$$x_1 = y_1 + q\,, \quad q = \frac{z_3^2 - z_1^2}{\gamma\omega}\,. \tag{12}$$

Вводя следующие определения:

$$\Gamma = \frac{\gamma\omega}{\omega + z_3}\,, \quad \epsilon = \frac{(\omega - z_3)}{\Gamma}\,, \tag{13}$$

с помощью соотношений (12), (13), мы преобразуем соотношение (11) к следующему виду:

$$\sigma_{sc}(\omega) = P \times \frac{(\epsilon + q)^2 + 1}{\epsilon^2 + 1}\,, \tag{14}$$

$$P = \frac{8\pi}{3} k^4 k_0^2 a_1^6 \frac{(x_2^2 + 1)}{(y_2^2 + 1)}\,. \tag{15}$$

Формула (14) соответствует общей формуле для асимметричного резонанса (резонанса Фано) в неконсервативной системе [26].

IV. Заключение. Мы показали, что комплексная наночастица, состоящая из диэлектрического ядра, окруженного металлической оболочкой, может быть создана с хорошо настраиваемым резонансом Фано. Варьируя параметр $\beta = (a_2/a_1)^3$, а также диэлектрические проницаемости ядра и оболочки, можно достичь узкого окна прозрачности между двумя плазмонными резонансами. Проведенный анализ демонстрирует возможность подбора такого набора параметров, который позволяет объединить два ключевых аспекта – эффекты прозрачности и поглощения комплексной наночастицы – для достижения необходимого результата. Основными требованиями для их применения является точный контроль размера и состава наночастиц. Наши простые оценки (см. соотношения (5, 6)) могут служить ориентирами в экспериментальных усилиях по низкозатратному синтезу борсодержащих нанооболочек с однородными размерами и формой.

Известно, что размещение излучающего диполя (например, флуоресцентной наночастицы) в ближнем поле нанооболочки может привести к двум основным эффектам: усилению электрического поля и интенсивности излучения вблизи нанооболочки, а также изменению квантового выхода излучения диполя за счет ускорения спонтанной рекомбинации, то есть эффекта Парселла (см., например, [27]). Другими словами, нанооболочки служат плазмонными наноантеннами, которые значительно усиливают локальные поля и могут повышать квантовый выход флуорофоров (см. также обсуждение в книге [14]). При создании дублета "металлическая нанооболочка + флуорофор" необходимо, чтобы нанооболочка и флуорофор (например, БКТ) находились на определенном расстоянии друг от друга. Данное условие позволяет вызвать эффект усиления флуоресценции за счет плазмонного резонанса (см., например, [28]). Необходимое расстояние между нанооболочкой и флуорофором можно создать с помощью "спейсера". Чаще всего в качестве спейсеров используют пептиды (вещества, молекулы которых состоят из более чем двух аминокислотных остатков) или белковые молекулы (высокомолекулярные вещества, состоящие из аминокислот, например: антиген, антитело, стрептавидин и т.д.). Такие спейсеры могут иметь разные размеры. Это позволяет варьировать их выбор для создания дублетов "нанооболочка + квантовая точка" с различными расстояниями между компонентами, что можно использовать для управления эффектом усиления флуоресценции, вызванным ППР. В частности, белковая пара "бычий сывороточный альбумин – стрептавидин" выступает в качестве спейсера, который задает определенное расстояние между флуоресцентным красителем и нанооболочкой [29]. Создание таких дублетов приводит к увеличению интенсивности флуоресценции красителя в 3–5 раз. Более того, сообщалось об усилении флуоресценции за счет плазмонного резонанса для нанооболочек ($Ag@SiO_2$), легированных Rh800. Усиление интенсивности примерно в 20 раз превышает флуоресценцию нанопузырьков (без Ag) [30]. По-видимому есть все основания утверждать, что для видимого и инфракрасного оптического спектров металлы с большой отрицательной диэлектрической проницаемостью ($\mathrm{Re}(\varepsilon_s) \leq -10$) и малым поглощением $\mathrm{Im}(\varepsilon_s)$ (близким к нулю) лучше всего соответствуют указанным требованиям по усилению флуоресценции. Согласно доступным источникам [22, 31], серебро и золото являются наиболее подходящими кандидатами для металлических нанооболочек. Такие нанооболочки, действительно, могут служить усилителями флуоресценции БКТ для использования последних в качестве маркеров в опухолевых клетках.

Суммируя, отметим, что функционализация борсодержащей нанооболочки органическими лигандами и создание дублетов может сместить полосу испускания флуоресценции борсодержащих наночастиц в красную область, а также значительно увеличить квантовый выход флуоресценции. Эта проблема является предметом предстоящей публикации.

Финансирование работы. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема # 124110600041-0 Конъюгаты борсодержащих квантовых точек с биовекторами для диагностики и борнейтронозахватной терапии поверхностных злокачественных опухолей).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. K. Hu, Z. Yang, L. Zhang, L. Xie, L. Wang, H. Xu, L. Josephson, S. H. Liang, and M.-R. Zhang, Coord. Chem. Reviews **405**, 213139 (2020).
2. A. Zaboronok, P. Khaptakhanova, S. Uspenskii, R. Bekarevich, L. Mechetina, O. Volkova, B. J. Mathis, V. Kanygin, E. Ishikawa, A. Kasatova, D. Kasatov, I. Shchudlo, T. Sycheva, S. Taskaev, and A. Matsumura, Pharmaceutics **14**, 761 (2022).
3. A. A. Rempel, O. V. Ovchinnikov, I. A. Weinstein, S. V. Rempel, Y. V. Kuznetsova, A. V. Naumov, M. S. Smirnov, I. Yu. Eremchev, A. S. Vokhmintsev, and S. S. Savchenko, Russ. Chem. Rev. **93**, RCR5114 (2024).
4. J. Hao, G. Tai, J. Zhou, R. Wang, C. Hou, and W. Guo, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 17669 (2020).
5. P. Singh, M. Kaur, K. Singh, R. Meena, M. Kumar, J,-H. Yun, A. Thakur, F. Nakagawa, M. Suzuki, H. Nakamura, and A. Kumar, Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures **132**, 114766 (2021).
6. L. Chen, X. Zhang, Z. Zhao, F. Wang, Y. Huang, C. Bai, L. An, and Y. Yu, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **614**, 126181 (2021).
7. J. Rawat, D. Sajwan, S. V. Garimella, H. Sharma, and C. Dwivedi, Nano Trends **2**, 100008 (2023).
8. Y. Ding, P. He, S. Li, B. Chang, S. Zhang, Z. Wang, J. Chen, J. Yu, S. Wu, H. Zeng, and L. Tao, ACS Nano **15**, 14610 (2021).
9. X. Shi, H. Meng, Y. Sun, L. Qu, Y. Lin, Z. Li, and D. Du, Small **15**, 1901507 (2019).
10. A. S. Perepelitsa, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, I. G. Grevtseva, T. S. Kondratenko, S. V. Aslanov, S. Yu. Turishchev, O. A. Chuvenkova, and D. A. Bondarenko, Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **86**, 687 (2022).
11. I. A. Kolmycheka, I. V. Malysheva, V. B. Novikova, A. I. Maydykovskiya, A. P. Leontieva, K. S. Napolskii, and T. V. Murzina, JETP Lett. **114**, 653 (2021).
12. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, Nat. Mater. **9**, 193 (2010).
13. B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. N. Chong, Nat. Mater. **9**, 707 (2010).
14. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, Pan Stanford Publishing, Singapore (2011).
15. M. Kerker, J. Opt. Soc. Am. **65**, 376 (1975).
16. H. Chew and M. Kerker, J. Opt. Soc. Am. **66**, 445 (1976).
17. A. Alú and N. Engheta, Phys. Rev. E **72**, 016623 (2005).
18. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* Wiley, New York (1998).
19. E. Prodan, C. Radloff, H. J. Halas, and P. Nordlander, Science **302**, 419 (2003).
20. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed., Wiley, New York (1999).
21. S. Liu, Z. Deng, J. Li, J. Wang, N. Huang, R. Cui, Q. Zhang, J. Mei, W. Zhou, C. Zhang, Q. Ye, and J. Tian, J. Biomed Opt. **24**, 1 (2019).
22. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, San Diego (1998), v. 1.
23. A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Yu. S. Kivshar, Rev. Mod. Phys. **82**, 2257 (2010).
24. M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, and Y. S. Kivshar, Nat. Photonics **11**, 543 (2017).
25. P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and Al. Boltasseva, Laser Photonics Rev. **4**, 795 (2010).
26. B. Gallinet and O. J. F. Martin, Phys. Rev. B **83**, 235427 (2011).
27. A. E. Krasnok, A. P. Slobozhanyuk, C. R. Simovski, S. A. Tretyakov, A. N. Poddubny, A. E. Miroshnichenko, Y. S. Kivshar, and P. A. Belov, Sci. Rep. **5**, 12956 (2015).
28. D. V. Guzatov, S. V. Vaschenko, V. V. Stankevich, A. Ya. Lunevich, Y. F. Glukhov, and S. V. Gaponenko, J. Phys. Chem. C **116**, 10723 (2012).
29. K. Aslan, J. R. Lakowicz, H. Szmacinski, and C. D. Geddes, J. Fluoresc. **14**, 677 (2004).
30. K. Aslan, M. Wu, J. R. Lakowicz, H. Szmacinski, and C. D. Geddes, J. Fluoresc. **17**, 127, (2007).
31. M. J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC Press, New York (2003).