## 09,12

# Гибридные сферические микрорезонаторы с люминесцентными органическими красителями FITC и DCM

© А.А. Дукин, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, А.Н. Смирнов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия E-mail: dookin@gvg.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 апреля 2023 г. В окончательной редакции 4 апреля 2023 г. Принята к публикации 16 апреля 2023 г.

Изготовлены люминесцентные гибридные сферические микрорезонаторы двух типов, состоящие из монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 3.5 µm, покрытых либо молекулами красителя FITC, либо мезопористой оболочкой кремнезема толщиной 200 nm, содержащей краситель DCM. Исследованы спектры люминесценции микрорезонаторов и выполнено моделирование экспериментальных спектров излучения с использованием метода матриц переноса сферических волн. Проанализировано соотношение интенсивностей для линий излучения в моды шепчущей галереи с разной поляризацией и одинаковыми полярными и радиальными индексами. Показано, что соотношение зависит от ориентации дипольного момента излучательного перехода молекул красителей относительно поверхности сферических частиц кремнезема.

Ключевые слова: сферический микрорезонатор, моды шепчущей галереи, органические красители, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55667.52

## 1. Введение

Сферические микрорезонаторы (СМР) обладают уникальными оптическими свойствами и привлекают большое внимание в различных областях оптики [1–7]. Их свойства обусловлены модами шепчущей галереи (МШГ) — особым типом собственных мод электромагнитного поля микросферы. МШГ характеризуются высокой добротностью и малым эффективным объемом. Электромагнитное поле МШГ локализовано вблизи поверхности СМР и частично проникает в окружающее пространство, что оказывает влияние на спонтанную эмиссию светоизлучающих материалов, находящихся на поверхности СМР. Светоизлучающие материалы и частицы могут быть, например, прикреплены к поверхности микросферы или введены в оболочку, покрывающую ее поверхность.

На основе СМР созданы гибридные светоизлучающие структуры, в которых с микросферами связывались квантовые точки [8], J-агрегаты [9], MoS<sub>2</sub> [10], углеродные наноточки [11], нанокристаллы алмазов с центрами окраски [12]. Такие гибридные структуры могут быть использованы для детектирования параметров окружающей среды, химических и биологических веществ, и т.д. [13,14].

Для создания новых гибридных светоизлучающих структур перспективными люминесцентными материалами являются органические красители, такие как флуоресцеин изотиоцианат (FITC) [15] и 4-дицианометилен-2-метил-6-(р-(диметиламино)стирил)-4Н-пиран (DCM). Они имеют широкий спектр люминесценции в видимом диапазоне, высокий квантовый выход, и активно применяются как люминофоры [16].

В настоящей работе изготовлены светоизлучающие гибридные сферические микрорезонаторы (ГСМР) двух типов, состоящие из монодисперсных сферических частиц оптически прозрачного кремнезема, покрытых либо молекулами FITC, либо мезопористой оболочкой кремнезема, содержащей DCM. Исследованы спектры люминесценции ГСМР и выполнено моделирование экспериментальных спектров излучения изученных структур.

За счет взаимодействия электромагнитного поля МШГ с электронными возбуждениями молекул FITC и DCM в спектре спонтанной эмиссии красителей возникает серия узких пиков, положение которых совпадает с модами шепчущей галереи ГСМР. Длина волны МШГ сильно зависит от показателя преломления окружающей среды, оптических и геометрических параметров ГСМР. Это открывает возможность создания на основе ГСМР люминесцентных датчиков химических и биологических веществ, температуры, давления, показателя преломления окружающей среды и т.д. [13]. Широкий спектр излучения органических красителей позволяет регистрировать и анализировать одновременно набор линий фотолюминесценции (ФЛ), соответствующий МШГ, что увеличивает чувствительность детектирования биологических веществ [14]. ГСМР с люминесцентными органическими красителями могут быть использованы в качестве датчиков, вводимых непосредственно в живую клетку, поскольку оптический сигнал будет возбуждаться и детектироваться дистанционно.

# 2. Изготовление гибридных сферических микрорезонаторов с люминесцентными органическими красителями

Сферические частицы кремнезема (a-SiO<sub>2</sub>) синтезированы посредством основного гидролиза тетраэтоксисилана (TEOS) в спирто-водно-аммиачной среде [17,18]. Первоначально были получены частицы диаметром  $700 \pm 25$  nm. Затем проводилась процедура "доращивания" [18], для чего в реакционную смесь аналогичного состава, содержащую полученные частицы кремнезема диаметром 700 nm, с равными промежутками времени порциями добавляли TEOS, в результате гидролиза которого исходные частицы покрывались слоем гидратированного a-SiO<sub>2</sub>, что приводило к росту частиц (увеличению их диаметра). На последнем этапе синтезированные частицы отжигались на воздухе при 500°С. В результате получены сферические частицы кремнезема диаметром  $3.5 \pm 0.15 \,\mu$ m.

Функционализация поверхности сферических частиц кремнезема красителем FITC осуществлялась в два этапа. На первом этапе поверхность кремнезема модифицировалась  $NH_2$ -группами методом адсорбции аминопропилтриэтоксисилана из его раствора в толуоле в течение суток. После этого частицы отжигались при температуре  $100^{\circ}$ C в течение 2 h. На втором этапе проводилась хемосорбция FITC из его спиртового раствора. Затем частицы отделялись центрифугированием и промывались деионизованной водой для удаления неспецифически связанного FITC. Оставшиеся молекулы FITC были химически связаны с поверхностью микросфер через N=C=S-группу.

Другим использованным в работе люминесцентным материалом являлся краситель DCM (Sigma-Aldrich), который обладает высокой эффективностью [19] и активно применяется как в различных жидких системах (растворителях), так и в твердых матрицах. Недостатком выбранного красителя являются его ярко выраженные мутагенные свойства [20]. Кроме того, в работе [21] показано, что характеристики растворителя, в котором находится краситель (например, его полярность), могут значительно влиять на спектры поглощения и люминесценции DCM. Поэтому в рамках настоящего исследования предложен подход, заключающийся во введении DCM в оболочку мезопористого кремнезема. Известно, что использование кремнезема в качестве матрицы для DCM позволяет увеличить его фотостабильность [22]. При этом нахождение красителя внутри оболочки позволяет, с одной стороны, минимизировать негативное влияние DCM на окружающую среду, а с другой стороны, предотвратить деградацию излучательных свойств DCM за счет влияния внешней среды.

Покрытие исходных частиц оболочкой мезопористого *a*-SiO<sub>2</sub> проводилось по методике, аналогичной методике синтеза мезопористых частиц кремнезема [23]. Для этого исходные a-SiO<sub>2</sub> частицы диспергировали в спиртоводно-аммиачной среде, содержащей порообразующее вещество — цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) и DCM. К полученному раствору по каплям добавляли TEOS при перемешивании. Продолжительность синтеза составила 6 h, после чего полученные частицы отделяли центрифугированием, затем сушили. Состав смеси и условия синтеза обеспечивали нанесение на частицы оболочек мезопористого кремнезема одинаковой толщины. Установлено, что добавление красителя в реакционную смесь не влияет на механизм формирования мезопористого кремнезема. При этом, вероятно, молекулы DCM, подобно молекулам родамина [24], встраиваются в процессе синтеза в структуру кремнезема. В результате получены частицы, представляющие собой непористое ядро a-SiO<sub>2</sub>, покрытое оболочкой мезопористого кремнезема толщиной 200 nm, содержащей внутри краситель DCM и СТАВ.

## 3. Результаты и их обсуждение

Излучение ГСМР осуществляется в МШГ, которые описываются сферическими волнами, характеризуются тремя числами: полярным индексом  $l \ (l \ge 1)$ , азимутальным индексом m (m = l или m близко к l), радиальным индексом  $q \ (q \ge 1)$  и двумя поляризациями (ТЕ и ТМ). Полярный индекс l и азимутальный индекс m описывают угловое распределение поля (число максимумов моды в экваториальном сечении равно 2|m|, число максимумов моды в меридиональном сечении равно l - |m| + 1). Радиальный индекс q соответствует числу максимумов моды, лежащих внутри ГСМР по радиусу. Для МШГ с ТЕ-поляризацией вектор электрического поля направлен параллельно внешней поверхности ГСМР, для МШГ с ТМ-поляризацией вектор электрического поля направлен почти перпендикулярно внешней поверхности ГСМР (рис. 1). В дальнейшем МШГ будут обозначаться как  $TE_l^q$  или  $TM_l^q$ , где TE и TM — поляризации МШГ, q и *l* — соответствующие индексы. Внутри ГСМР поле МШГ прижато к внешней поверхности в виде узкого кольца по экватору. Снаружи ГСМР на небольшом расстоянии от поверхности поле МШГ экспоненциально затухает (область эванесцентного поля).

Спектры излучения ГСМР, радиальное распределение поля и параметры МШГ (длина волны, поляризация, полярные и радиальные индексы) рассчитаны с использованием разложения поля электромагнитной волны в базисе векторных сферических гармоник и метода матриц переноса сферических волн [25]. При этом использовано условие непрерывности тангенциальных компонент электрического и магнитного поля на границах оболочки и на поверхности микросферы. При подгонке рассчитанных значений длин волн МШГ к полученным экспериментально варьировался диаметр микросферы a-SiO<sub>2</sub>, толщина и показатель преломления мезопористой оболочки a-SiO<sub>2</sub>, заполненной СТАВ и DCM.



impregnated with DCM

Рис. 1. Схематическое изображение части сечения а) ГСМР-FITС и b) ГСМР-DСМ. Маленькими двусторонними стрелками вблизи поверхности микросферы (а) и внутри оболочки (b) показана ориентация излучающего дипольного момента молекул FITC (a) и DCM (b). На вставках: структура молекулы FITC, прикрепленной к поверхности микросферы (a), молекулы DCM в порах (b) и ориентация вектора дипольного излучательного момента d этих молекул. На обоих рисунках приведено изображение векторов электрического поля Е, магнитного поля Н и волнового вектора k для TE и TM поляризованных МШГ, а также приведен график, показывающий характерное распределение напряженности электрического поля Е по радиальной координате r для ТЕ-поляризованной МШГ с q = 1.

В рассчитанном спектре интенсивность излучения диполя на поверхности микросферы и внутри оболочки нормирована на интенсивность излучения диполя в однородной среде, у которой значения относительных диэлектрической и магнитной проницаемостей равны таковым для среды на поверхности микросферы (для ГСМР–FITС) или внутри оболочки (для ГСМР–DСМ). Рассчитанный спектр излучения ГСМР состоит из пар узких пиков, соответствующих излучению в МШГ с одинаковыми индексами l и q = 1, но с различной поляризацией ТЕ и ТМ [25]. Подробно методика расчета изложена в [26].

На рис. 1, a и *b* показано схематическое изображение части сечения ГСМР-FITC и ГСМР-DCM. Рядом с внешней границей ГСМР показаны векторы электрического поля Е, магнитного поля Н и волнового вектора k для TE- и TM-поляризованных МШГ. Также показано характерное распределение напряженности электрического поля по радиальной координате для ТЕ-поляризованной МШГ с q = 1. Оно имеет широкий максимум, который находится внутри микросферы (рис. 1, a) или внутри оболочки (рис. 1, b) и небольшую область эванесцентного поля за внешней границей ГСМР. В ГСМР-FITС молекулы красителя прикреплены к поверхности микросферы и взаимодействуют с эванесцентным полем МШГ (рис. 1, *a*). Размер молекулы FITC равен приблизительно 1.5 nm, а размер области эванесцентного поля, как показывают расчеты, равен 310-390 nm, поэтому молекулы FITC целиком находятся в этой области. В ГСМР-DCM молекулы DCM находятся в порах внутри оболочки и взаимодействуют с полем бегущей волны МШГ; при этом значительная часть поля МШГ и его максимум находятся внутри оболочки (рис. 1, *b*).

Люминесценция молекул красителей, таких как FITC и DCM, описывается дипольным моментом излучательного перехода [16,27]. Векторы дипольного момента молекул красителей изображены маленькими двусторонними стрелочками на поверхности микросферы ГСМР–FITC (рис. 1, a) и внутри оболочки ГСМР–DCM (рис. 1, b). Рядом с сечением ГСМР показана структура молекулы FITC, прикрепленной к поверхности a-SiO<sub>2</sub> микросферы (рис. 1, a), и молекулы DCM в порах оболочки (рис. 1, b) в увеличенном масштабе, и указана ориентация вектора дипольного момента излучательного перехода **d** относительно структуры молекул.

В работе исследованы спектры ФЛ ГСМР при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000, оснащенном конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался He–Cdлазер с длиной волны 442 nm и Nd: YAG-лазер с длиной волны 532 nm.

На рис. 2, а показан экспериментальный спектр фотолюминесценции ГСМР–FITС. В спектре на фоне широкой полосы видна серия узких пиков большой амплитуды, между которыми расположены пики меньшей амплитуды. На рис. 2, b приведен рассчитанный спектр излучения этого ГСМР для двух случаев: когда излучающие диполи ориентированы параллельно поверхности микросферы (кривая 1) и когда они ориентированы во всех направлениях с равной вероятностью (кривая 2). Сопоставление с рассчитанными спектрами (рис. 2, b)

**Рис. 2.** *а*) Экспериментальный спектр ФЛ гибридного сферического микрорезонатора с FITC. Длина волны возбуждения  $\lambda = 442$  nm. Вертикальные штриховые линии показывают положения обозначенных МШГ. *b*) Рассчитанный спектр излучения ГСМР–FITC, *1* — излучающие диполи ориентированы параллельно поверхности, *2* — излучающие диполи ориентированы во всех направлениях с равной вероятностью.

позволило идентифицировать наблюдаемые пики в спектре ФЛ как линии излучения FITC в МШГ с ТЕ-поляризацией (пики с большой амплитудой) и с ТМ-поляризацией (пики с малой амплитудой) и определить полярные и радиальные индексы соответствующих мод.

В экспериментальном спектре амплитуда пиков с ТЕ-поляризацией намного больше амплитуды пиков с ТМ-поляризацией для МШГ с одними и теми же индексами l и q. Это может быть объяснено ориентацией вектора дипольного момента излучательного перехода молекулы FITC. Молекула FITC с максимальной интенсивностью излучает в те моды электромагнитного поля, вектор электрического поля которых параллелен вектору дипольного момента, и ничего не излучает в те моды, вектор электрического поля которых перпендикулярен вектору дипольного момента. Если излучающие диполи молекул FITC на поверхности микросферы ориентированы с равной вероятностью во всех направлениях, то излучение осуществляется как в МШГ с ТЕ- поляризацией, в которых вектор электрического поля направлен параллельно поверхности ГСМР, так и в МШГ с ТМ-поляризацией, в которых вектор электрического поля направлен почти перпендикулярно поверхности ГСМР. Влияние ориентации диполей на спектр ФЛ подтверждается расчетами спектра излучения ГСМР-FITC для случаев, когда излучающие диполи молекул FITC ориентированы параллельно поверхности микросферы (рис. 2, b, кривая 1) и когда они ориентированы с равной вероятностью во всех направлениях (рис. 2, b, кривая 2). При ориентации диполей во всех направлениях отношение амплитуд пиков, соответствующих, например, поляризованным модам  $TE_{25}^1$  и  $TM_{25}^1$  с одинаковыми индексами, в рассчитанном спектре (рис. 2, b, кривая 2) равно 2.6, что меньше, чем в экспериментальном спектре (рис. 2, a), в котором данное отношение равно 8.1.

В изготовленном ГСМР молекулы FITC химически связаны с поверхностью микросферы через N=C=Sгруппу, и вследствие этого звено ксантена ориентировано параллельно поверхности ГСМР (увеличенное изображение прикрепленной молекулы FITC показано на рис. 1, a). Для FITC вектор дипольного момента излучательного перехода ориентирован вдоль звена ксантена [28-30], и соответственно, параллельно поверхности ГСМР. За счет такой ориентации бо́льшая часть излучения молекул FITC осуществляется в ТЕ-поляризованные МШГ, в которых направление вектора электрического поля почти совпадает с направлением вектора дипольного момента, и намного меньшая часть излучения молекул FITC осуществляется в ТМ-поляризованные МШГ, в которых вектор электрического поля почти перпендикулярен вектору дипольного момента. Соответственно, амплитуда ТЕ-пиков много больше амплитуды ТМ-пиков с одинаковыми индексами. Это подтверждается расчетом спектра излучения слоя диполей на поверхности микросферы, когда они ориентированы параллельно поверхности (рис. 2, b, кривая 1). В рассчитанном спектре отношение амплитуд пиков с одинаковыми индексами приблизительно такое же, как в экспериментальном. За счет такой упорядоченной ориентации молекул FITC можно уменьшить число детектируемых линий МШГ в экспериментальных спектрах, что позволит уменьшить плотность частотного спектра собственных мод в ГСМР.

На рис. 3 показан экспериментальный (*a*) и рассчитанный (*b*) спектры ФЛ ГСМР–DСМ. В экспериментальном спектре на фоне широкой полосы видна серия пиков большой амплитуды, между которыми расположены пики меньшей амплитуды. Расчет позволил подогнать значения длин волн МШГ под длины волн максимумов пиков в спектре ФЛ. Таким образом, все пики были идентифицированы как линии излучения DCM в МШГ, а также были определены поляризация, полярные и радиальные индексы соответствующих МШГ. Подгонка позволила уточнить значения показателя преломления (n = 1.438) и толщины (200.4 nm) оболочки.

Для ГСМР-DСМ показатель преломления оболочки, определенный из подгонки, несколько превышает зна-





**Рис. 3.** *а*) Экспериментальный спектр ФЛ гибридного сферического микрорезонатора с DCM. Длина волны возбуждения  $\lambda = 532$  nm. Вертикальные штриховые линии показывают положения обозначенных МШГ. *b*) Рассчитанный спектр излучения ГСМР–DCM, излучающие диполи ориентированы во всех направлениях с равной вероятностью.

чение показателя преломления ядра n = 1.39. Следует отметить, что в структуре, в которой показатель преломления оболочки больше показателя преломления ядра, амплитуда пика ТЕ-моды может на несколько порядков превосходить амплитуду пика ТМ-моды с теми же индексами [31]. Это может быть в принципе реализовано, если показатель преломления оболочки значительно больше показателя преломления ядра, а оболочка имеет субволновую толщину. При таких параметрах оболочки МШГ будут распространяться внутри нее как волноводные моды [31].

Дипольный момент молекулы DCM направлен приблизительно вдоль оси молекулы между концевыми электроно-донорным (диметиламиногруппа) и электроно-акцепторным (пирановое кольцо с двумя цианогруппами) заместителями [32] (рис. 1, *b*). Молекулы DCM располагаются в порах оболочки и ориентированы произвольно относительно поверхности микросферы, поэтому излучающие дипольные моменты молекул DCM так же ориентированы с равной вероятностью во всех направлениях. В результате отношение амплитуд пиков, соответствующих ТЕ- и ТМ-поляризованным МШГ с одинаковыми индексами, в экспериментальном спектре приблизительно такое же, как и в рассчитанном спектре с произвольной ориентацией излучающих диполей.

Пики МШГ в спектре ФЛ ГСМР–DCM шире, чем пики МШГ в спектре ФЛ ГСМР–FITC. Это может быть объяснено дополнительным уширением МШГ в ГСМР–DCM за счет рассеяния света на неоднородностях объема и на шероховатостях поверхности мезопористой оболочки, а также уширением за счет влияния возможной несферичности изготовленного ГСМР–DCM.

## 4. Заключение

В настоящей работе изготовлены два типа люминесцентных гибридных сферических микрорезонаторов с органическими красителями. Микрорезонаторы состоят из монодисперсных сферических частиц оптически прозрачного кремнезема диаметром 3.5 µm, поверхность которых покрыта либо молекулами красителя FITC, либо мезопористой оболочкой кремнезема толщиной 200 nm с введенным красителем DCM. В спектрах фотолюминесценции во всем диапазоне длин волн излучения красителей наблюдались интенсивные узкие линии, связанные с излучением красителей в моды шепчущей галереи микрорезонаторов. Из сопоставления с расчетом спектров фотолюминесценции, выполненным с использованием метода матриц переноса сферических волн, идентифицированы все наблюдаемые линии. Проанализировано соотношение интенсивностей для линий излучения в моды шепчущей галереи с разной поляризацией и одинаковыми полярными и радиальными индексами. Показано, что соотношение зависит от ориентации дипольного момента излучательного перехода молекул красителей относительно поверхности сферических частиц кремнезема.

#### Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания 0040-2019-0012.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- M.R. Foreman, J.D. Swaim, F. Vollmer. Adv. Opt. Photon. 7, 2, 168 (2015).
- [2] J. Ward, O. Benson. Laser Photon. Rev. 5, 4, 553 (2011).
- [3] A. Chiasera, Y. Dumeige, P. Féron, M. Ferrari, Y. Jestin, G. Nunzi Conti, S. Pelli, S. Soria, G.C. Righini. Laser Photon. Rev. 4, 3, 457 (2010).

- [4] Y.P. Rakovich, J.F. Donegan. Laser Photon. Rev. 4, 2, 179 (2010).
- [5] G.C. Righini, S. Soria. Sensors 16, 6, 905 (2016).
- [6] L. Cai, J. Pan, Y. Zhao, J. Wang, S. Xiao. Phys. Status Solidi A 217, 6, 1900825 (2020).
- [7] D. Venkatakrishnarao, E.A. Mamonov, T.V. Murzina, R. Chandrasekar. Adv. Opt. Mater. 6, 18, 1800343 (2018).
- [8] C.E. Finlayson, P.J.A. Sazio, R. Sanchez-Martin, M. Bradley, T.A. Kelf, J.J. Baumberg. Semicond. Sci. Technol. 21, 3, L21 (2006).
- [9] D. Melnikau, D. Savateeva, A. Chuvilin, R. Hillenbrand, Y.P. Rakovich. Opt. Expr. 19, 22, 22280 (2011).
- [10] Y. Mi, Z. Zhang, L. Zhao, S. Zhang, J. Chen, Q. Ji, J. Shi, X. Zhou, R. Wang, J. Shi, W. Du, Z. Wu, X. Qiu, Q. Zhang, Y. Zhang, X. Liu. Small 13, 42, 1701694 (2017).
- [11] Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Курдюков, А.А. Дукин, А.Н. Смирнов, В.Г. Голубев. ФТТ **62**, *10*, 1690 (2020).
  [D.A. Eurov, E.Yu. Stovpiaga, D.A. Kurdyukov, A.A. Dukin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. Phys. Solid State **62**, *10*, 1898 (2020).]
- [12] S. Schietinger, O. Benson. J. Phys. B 42, 11, 114001 (2009).
- [13] T. Reynolds, N. Riesen, A. Meldrum, X. Fan, J.M.M. Hall, T.M. Monro, A. François. Laser Photon. Rev. 11, 2, 1600265 (2017).
- [14] M. Himmelhaus, S. Krishnamoorthy, A. Francois. Sensors 10, 6, 6257 (2010).
- [15] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista. Spectrochimica A 51, 6, L7 (1995).
- [16] J.R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, Singapore (2006). 954 p.
- [17] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Коллоидный журн. 73, 4, 535 (2011). [Е.Yu. Trofimova, А.Е. Aleksenskii, S.A. Grudinkin, I.V. Korkin, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. Colloid J. 73, 4, 546 (2011).]
- [18] С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, К.В. Богданов, А.В. Баранов, А.В. Фёдоров, В.Г. Голубев. Письма в ЖТФ **39**, 7, 51 (2013). [S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, V.G. Golubev. Tech. Phys. Lett. **39**, 4, 341 (2013).]
- [19] P.R. Hammond. Opt. Commun. 29, 3, 331 (1979).
- [20] B.J. Wuebbles, J.S. Felton. Environ Mutagen. 7, 4, 511 (1985).
- [21] M. Meyer, J.C. Mialocq, B. Perly. J. Phys. Chem. 94, 1, 98 (1990).
- [22] K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane,
   B. Dunn. J. Sol-Gel Sci. Technol. 4, 1, 67 (1995).
- [23] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. Nanotechnol. 24, 15, 155601 (2013).
- [24] Е.Ю. Трофимова, С.А. Грудинкин, Ю.А. Кукушкина, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. ФТТ 54, 6, 1220 (2012). [Е.Үи. Trofimova, S.A. Grudinkin, Yu.A. Kukushkina, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. Phys. Solid State 54, 6, 1298 (2012).]
- [25] J.M.M. Hall, T. Reynolds, M.R. Henderson, N. Riesen, T.M. Monro, S. Afshar. Opt. Expr. 25, 6, 6192 (2017).
- [26] А.А. Дукин, В.Г. Голубев. Опт. Спектр. 129, 10, 1314 (2021). [А.А. Dukin, V.G. Golubev. Opt. Spectroscopy 130, 13, 2033 (2022).]

- [27] B. Valeur. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Wiley-VCH, Germany (2007). 381 p.
- [28] T. Baumgärtel, C. von Borczyskowski, H. Graaf. Beilstein J. Nanotechnol. 4, 218 (2013).
- [29] A. Penzkofer, J. Wiedmann. Opt. Commun. 35, 1, 81 (1980).
- [30] F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez. Chem. Mater. 18, 6, 1407 (2006).
- [31] А.А. Дукин, В.Г. Голубев. Опт. спектр. 130, 11, 1731 (2022). [А.А. Dukin, V.G. Golubev. Opt. Spectroscopy 130, 11, 1465 (2022).]
- [32] I. Gozhyk. PhD Thesis. École normale supérieure de Cachan, France (2012). 250 p.

Редактор Е.В. Толстякова