

ОДНОФОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТАТИСТИКА ИЗЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Н. В. Белько¹, В. Н. Чижевский¹, М. В. Пархат¹, С. В. Лепешкевич¹,
Т. А. Кулагова², Д. С. Могилевцев^{1*}

УДК 543.42;535.37

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-220-229>

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: d.mogilevtsev@ifanbel.bas-net.by

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь

(Поступила 7 февраля 2023)

Методами однофотонной спектроскопии исследовано фотообесцвечивание графеновых квантовых точек в агрегированном состоянии на кремниевой подложке, в полимерных матрицах и мембранных эритроцитах. Установлены типичные времена и характер изменения статистических свойств флуоресценции графеновых квантовых точек. Показано, что изменение микроокружения нанообъектов не приводит к корреляции испущенных фотонов. Результаты важны при использовании графеновых квантовых точек для биомедицинской визуализации.

Ключевые слова: графеновые квантовые точки, однофотонная спектроскопия, фотостабильность, полимерные матрицы, эритроциты.

Single-photon spectroscopy is used to study photobleaching of graphene quantum dots in aggregated state on a silicon substrate, in polymer matrices and red blood cell membranes. We have established typical photobleaching times and characterized changes in the emission statistics of graphene quantum dots in the single-photon detection regime. We have also found that changing the microenvironment of nanoobjects does not lead to significant correlations of emitted photons. The reported results are important for the implementation of graphene quantum dots in biomedical imaging.

Keywords: graphene quantum dots, single-photon spectroscopy, photostability, polymer matrices, red blood cells.

Введение. Исследование испускания отдельных квантовых объектов под воздействием внешнего возбуждения имеет давнюю традицию в Институте физики НАН Беларуси. Начало подобных исследований было положено академиком Б. И. Степановым, который развел квантово-механическую теорию люминесценции и поглощения света, позволяющую единым образом описать характеристики этих процессов, и внес значительный вклад в понимание природы их спектров [1]. Б. И. Степанов совместно со своим учеником академиком П. А. Апанасевичем развили спектральную теорию простейших излучающих систем, обладающих лишь несколькими энергетическими уровнями, и, в частности, для системы с двумя уровнями П. А. Апанасевич предсказал появление специфической формы спектра, впоследствии названной “триплетом Апанасевича”, под действием интенсивной классической накачки [1, 2].

SINGLE-PHOTON SPECTROSCOPY AND EMISSION STATISTICS OF GRAPHENE QUANTUM DOTS IN ORGANIC STRUCTURES

N. V. Belko¹, V. N. Chizhevsky¹, M. V. Parkhats¹, S. V. Lepeshkevich¹, T. A. Kulahava², D. S. Mogilevtsev^{1*} (¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: d.mogilevtsev@ifanbel.bas-net.by; ²Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus)

Данная работа посвящена анализу излучения под действием когерентной накачки одной из важных разновидностей подобных систем с небольшим числом уровней, задействованных в излучательном процессе, — квантовых точек, а именно их реализации на основе графена.

Графеновые квантовые точки (ГКТ) — перспективный углеродный наноматериал с набором свойств, подходящих для различных применений в биомедицине [3—9]. ГКТ могут обладать интенсивной флуоресценцией в видимом диапазоне [6, 7, 9—13], отличаются малым размером [6, 11, 14—17], биосовместимостью и низкой токсичностью [3, 5, 8, 12]. Одним из направлений использования ГКТ является визуализация биологических объектов. Примеры использования ГКТ в качестве флуорофоров для различных методов сверхразрешающей микроскопии показаны в [16, 18, 19].

В работе [20] исследованы флуоресцентные свойства ГКТ с целью оптимизации применения данного наноматериала для сверхразрешающей микроскопии. В частности, предполагалось использование данного наноматериала в качестве флуорофора для метода сверхразрешающей визуализации оптических флуктуаций (SOFI, super-resolution optical fluctuation imaging [21]), где для повышения латерального разрешения рассчитываются кумулянты серии микроскопических изображений образца с введенными в него ГКТ.

Проведены исследования некоторых особенностей флуоресценции ГКТ, образовавших агрегаты на подложке [20]. Такие образцы просты в приготовлении и в то же время позволяют регистрировать флуоресценцию на однофотонном уровне. Для агрегированных ГКТ исследована зависимость флуоресценции от температуры и установлена стохастическая природа испускания, в частности, наличие переключений частиц между излучающими и неизлучающими состояниями (так называемых “мерцаний” [22]) и динамического гистерезиса в испускании. Для применения ГКТ данного типа в агрегированном состоянии весьма важно падение интенсивности флуоресценции со временем при воздействии непрерывным оптическим излучением. Во многих работах сообщается о высокой фотостабильности ГКТ [9, 12, 13, 23—27] и лишь в некоторых упоминается их фотообесцвечивание [28]. Повидимому, фотостабильность некоторого типа ГКТ зависит от метода синтеза и состава поверхностных функциональных групп. Поскольку и для микроскопии в общем, и для метода SOFI в частности, одним из ключевых параметров является стационарность флуоресценции флуорофора, представляется необходимым подробное изучение динамики флуоресценции ГКТ и ее статистических особенностей.

В данной работе изучается и сравнивается фотостабильность ГКТ, агрегированных как на кремниевой подложке, так и в различном органическом окружении. Имея в виду биомикроскопические приложения, мы исследуем также изменение агрегации и фотолюминесцентных свойств ГКТ в клеточных мембранах, в частности мембранных эритроцитов, зафиксированных параформальдегидом и иммобилизованных на подложках.

Эксперимент. Исследованы диспергированные в воде ГКТ с флуоресценцией в области 500—700 нм (CAS 7440-44-0, Sigma-Aldrich [29, 30]). Образцы агрегированных ГКТ изготовлены путем нанесения 50 мкл их водной суспензии (концентрация 1 мг/мл) на чистую кремниевую подложку с последующим высыханием суспензии в естественных условиях. Также получены образцы ГКТ в полимерных матрицах. Использованы следующие водорастворимые полимеры: поливиниловый спирт (Sigma-Aldrich, 99 %, средняя молярная масса 94000 г/моль), поливинилсульфат (Sigma-Aldrich, 99 %, калиевая соль, 170000 г/моль) и поливинипирролидон (Sigma-Aldrich, 99 %, 10000 г/моль). Суспензию ГКТ добавляли к водным растворам полимеров (поливинилового спирта, поливинилсульфата и поливинипирролидона) и 50 мкл полученных смесей наносили на кремниевые подложки. Концентрации ГКТ в растворах полимеров 50 мкг/мл, поливинилового спирта и поливинилсульфата 0.5 мас.%, поливинипирролидона 10 мас.%.

Мембранны (“тени”) эритроцитов получали путем осмотического гемолиза этих клеток крови здоровых доноров. Осаждение эритроцитов в гепаринизированной крови проводили путем добавления 7 % декстрана. После удаления лейкоплазмы осажденные эритроциты в количестве 500 мкл разбавляли в 9 мл 0.15 моль/л NaCl, конечная концентрация эритроцитов 10^7 клеток/мл. Клетки дважды центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об./мин и отмывали раствором NaCl. Затем проводили лизис эритроцитов путем добавления ледяной воды. Полученные “тени” эритроцитов четырежды отмывали раствором NaCl центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об./мин с целью удаления гемоглобина. “Тени” эритроцитов инкубировали в фосфатно-солевом буфере (pH 7.4) с 50 мкг/мл ГКТ в течение 1 ч, отмывали центрифугированием и фиксировали 2%-ным раствором параформальдегида в течение 15 мин. После отмычки суспензию “теней” эритроцитов концентрировали в 2 мл воды, наносили на чистую кремниевую подложку (три раза по 50 мкл) и сушили в темноте.

Флуоресцентные изображения образцов ГКТ получены с помощью микроскопа Nikon Eclipse Ti-U с объективом CFI Plan Fluor DLL 10×. Источником возбуждающего излучения служил светодиод с максимумом спектра испускания при 470 нм. Сигнал флуоресценции зарегистрирован с использованием монохроматической камеры DS-Qi2 с КМОП-матрицей на 16 мегапикселей и набором спектральных фильтров BrightLine Pinkel.

Однофотонная спектроскопия образцов ГКТ осуществлялась с помощью специально изготовленной установки. В качестве источника возбуждающего излучения использован полупроводниковый лазерный диод Thorlabs PL450B с максимумом спектра излучения в области 450 нм. Плотность мощности возбуждающего излучения на образце изменялась в диапазоне 4—135 Вт/см². Излучение, испущенное образцом ГКТ, регистрировалось детектором одиночных фотонов (ID Quantique ID100-MMF50) с частотой темновых отсчетов 32 Гц. Экспериментальная установка описана в [20]. Отсчеты с детектора регистрировались осциллографом TiePie HS5-540, затем обрабатывались с использованием пакета программ MATLAB. Период дискретизации временных сигналов с детектора 5 нс.

Для статистического анализа проводили накопление выборки, содержащей $\geq 10^5$ отсчетов с детектора одиночных фотонов с длительностью 160 мс (о статистике фотоотсчетов электромагнитного поля и ее обработке см. [31]). Сигнал с детектора редуцировали до последовательности мгновенных импульсов и определяли времена ожидания Δt — интервалы между соседними отсчетами фотонов в выборке. Кумулянты распределения времен Δt :

$$\mu = E(\Delta t), \quad (1)$$

$$\mu_k = E\left((\Delta t - E(\Delta t))^k\right), \quad k = \overline{2, 4}, \quad (2)$$

где μ — среднее значение; μ_2 — дисперсия; μ_3 и μ_4 — третий и четвертый центральные моменты; E — математическое ожидание величины в скобках.

Результаты и их обсуждение. Как показано в [20], интенсивность флуоресценции агрегированных ГКТ на подложке убывает с течением времени при воздействии непрерывным излучением. Поскольку данный эффект, возможно, обусловлен агрегацией или является свойством отдельных частиц, в данной работе исследуется фотостабильность в различном микроокружении. ГКТ введены в матрицы поливинилпирролидона, поливинилового спирта и поливинилсульфата. Считается, что флуоресценция ГКТ данного типа обусловлена присутствием на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп, а не делокализацией электронов в пределах графенового ядра [30]. ГКТ содержат многочисленные карбоксильные и карбонильные группы, за счет чего возможно образование водородных связей. Вследствие этого выбранные полимеры могут взаимодействовать с ГКТ различным образом. Карбонильные группы поливинилпирролидона могут выступать в качестве акцепторов водородных связей, а карбоксильные группы поливинилового спирта могут быть как донорами, так и акцепторами водородных связей. Поливинилсульфат является полиэлектролитом и не может формировать водородные связи с функциональными группами ГКТ. Можно ожидать, что введение ГКТ в полимерные матрицы затруднит их агрегацию и модифицирует поверхностные группы, в результате чего изменятся флуоресцентные свойства.

На рис. 1 показано флуоресцентное изображение ГКТ в матрице поливинилпирролидона. Степень агрегации ГКТ в полимерных матрицах значительно меньше по сравнению с образцом ГКТ, нанесенных на подложку без добавления полимера [20]. Аликвота раствора полимера, содержащего ГКТ, нанесена на подложку. Изображение демонстрирует всю каплю после высыхания. Увеличение интенсивности флуоресценции на краю капли обусловлено большей толщиной слоя полимера.

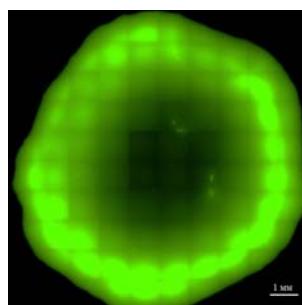


Рис. 1. Флуоресцентное изображение ГКТ в матрице поливинилпирролидона

ГКТ в полимерных матрицах, как и агрегированные ГКТ, демонстрируют уменьшение интенсивности флуоресценции со временем при воздействии непрерывным излучением (рис. 2). Поскольку исследуемые образцы ГКТ не обладают фотостабильностью, можно предположить, что фотообесцвечивание ГКТ является особенностью отдельных частиц, на которые слабо влияет микроокружение и состояние агрегации. Следует отметить, что фотообесцвечивание ГКТ является частично обратимым, однако для восстановления сигнала флуоресценции требуется достаточно длительный промежуток времени (не менее 1 ч) [20]. Представленные результаты согласуются с данными [32], где показано, что флуоресцентные свойства ГКТ являются преимущественно свойством отдельных частиц и слабо зависят от химического микроокружения.

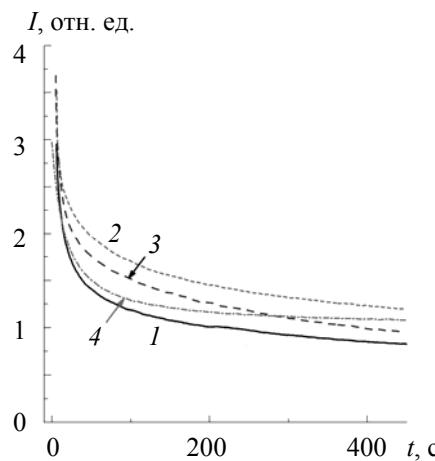


Рис. 2. Зависимости интенсивности флуоресценции от времени, зарегистрированные при воздействии непрерывным излучением на ГКТ в матрице поливинилсульфата (1), поливинилового спирта (2), поливинилпирролидона (3), а также агрегированных на подложке ГКТ (4); плотность мощности возбуждающего излучения 23 Вт/см² для образцов ГКТ в полимерных матрицах и 135 Вт/см² для образца агрегированных ГКТ

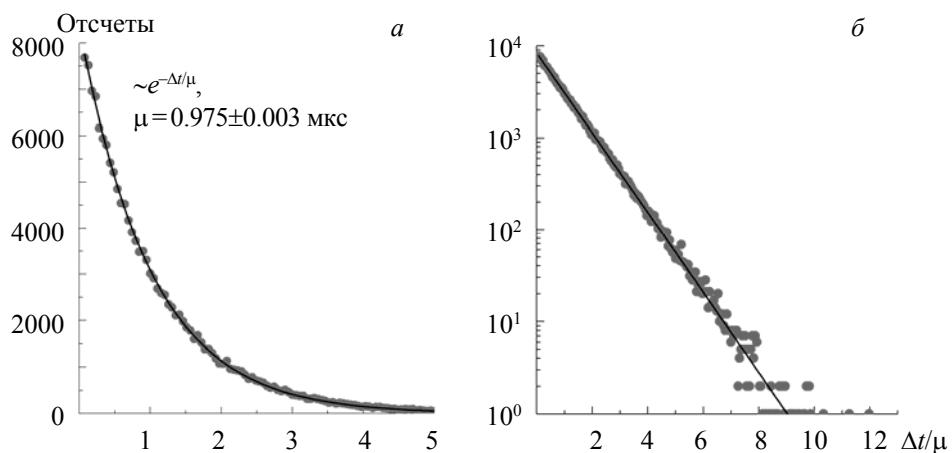


Рис. 3. Типичное экспериментальное распределение времен ожидания Δt и аппроксимирующая экспоненциальная функция для ГКТ в матрице поливинилпирролидона при плотности мощности возбуждающего излучения 4 мВт/см²; приведены параметры аппроксимирующей функции; *а* — часть распределения для малых значений Δt в линейном масштабе, *б* — полное распределение в полулогарифмическом масштабе; точки — эксперимент, кривая — аппроксимация

Исследована статистика фотонов, испущенных ГКТ в различных микроокружениях. Установлено, что распределение времен ожидания отсчетов фотонов (Δt в (1) и (2)) хорошо описывается экспонентой для всех образцов. Типичное распределение для Δt показано на рис. 3. Таким образом, образцы ГКТ демонстрируют пуассоновскую статистику излучения по крайней мере для времен регистра-

ции, сопоставимых со средним временем ожидания. Такая статистика фотонного поля характерна для ансамбля независимых излучателей.

Распределение времен ожидания (рис. 3) исследовано для выборки отсчетов фотонов длительностью 160 мс. На данном временном масштабе можно пренебречь фотообесцвечиванием ГКТ (данная особенность обсуждается ниже, см. рис. 6). Изучена также эволюция среднего значения и кумулянтов более высоких порядков распределения Δt при воздействии непрерывным излучением. Образцы ГКТ, введенные в различные полимерные матрицы или образовавшие агрегаты на подложке, демонстрируют аналогичное поведение. На рис. 4 показана эволюция кумулянтов для образца ГКТ в матрице поливинилпирролидона.

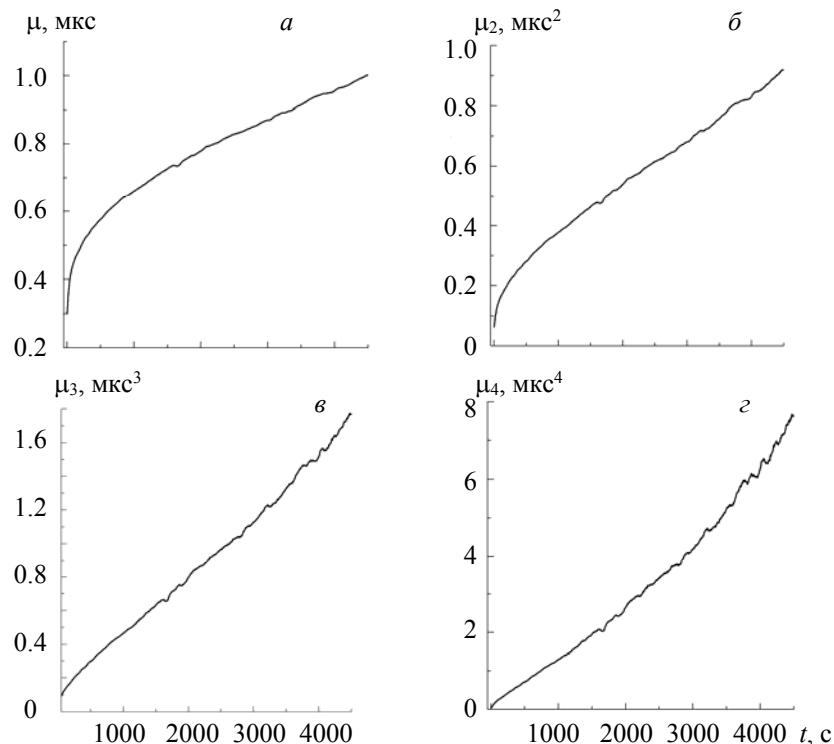


Рис. 4. Зависимости среднего значения (а), дисперсии (б), третьего (в) и четвертого (г) центральных моментов распределения времен ожидания Δt от времени для образца ГКТ в матрице поливинилпирролидона при воздействии непрерывным излучением с плотностью мощности 4 Вт/см²

Рассчитанные производные кумулянтов по времени демонстрируют относительно большие значения в течение короткого промежутка времени после начала измерения (рис. 5), что свидетельствует о быстром фотообесцвечивании ГКТ. После стадии быстрого изменения наблюдается медленный и близкий к линейному рост значений кумулянтов: относительная величина производной μ не превышает 5 %, а производных μ_2 , μ_3 , μ_4 составляет $\sim 10\%$. В данном промежутке времени кумулянты можно считать медленно меняющимися линейными функциями времени. Данное предположение может быть полезно для учета дрейфа кумулянтов при обработке данных для SOFI.

Как следует из рис. 4 и 5, на временном масштабе порядка 1000 с кумулянты распределения Δt испытывают значительный дрейф под действием непрерывного излучения. В то же время дрейф кумулянтов пренебрежимо мал в пределах выборки длительностью 160 мс (рис. 6) даже в области быстрого роста кумулянтов, показанного на рис. 4. Таким образом, излучение фотонов квантовыми точками может считаться стационарным процессом в пределах достаточно короткого промежутка времени. Если получение достаточной выборки отсчетов фотонов за 160 мс невозможно для некоторого образца, сбор данных может осуществляться после достижения кумулянтами стадии более медленного изменения, когда длительность выборки можно существенно увеличить. По-видимому, длительность стадии быстрого роста кумулянтов зависит от концентрации ГКТ, их микроокружения и плотности мощности возбуждающего излучения.

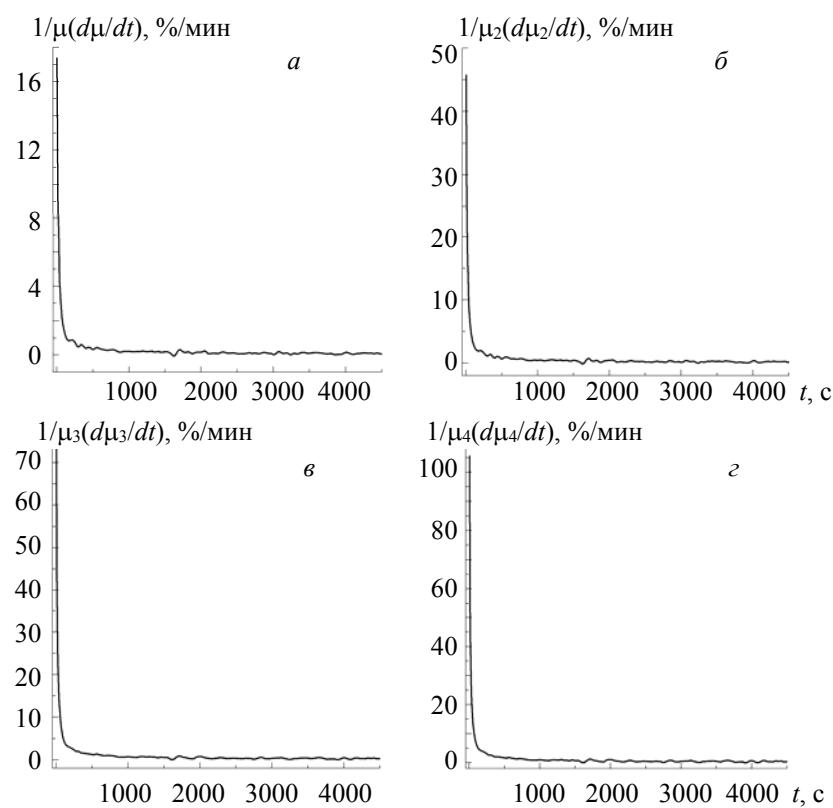


Рис. 5. Зависимости нормированных производных по времени кумулянтов, показанных на рис. 4, от времени

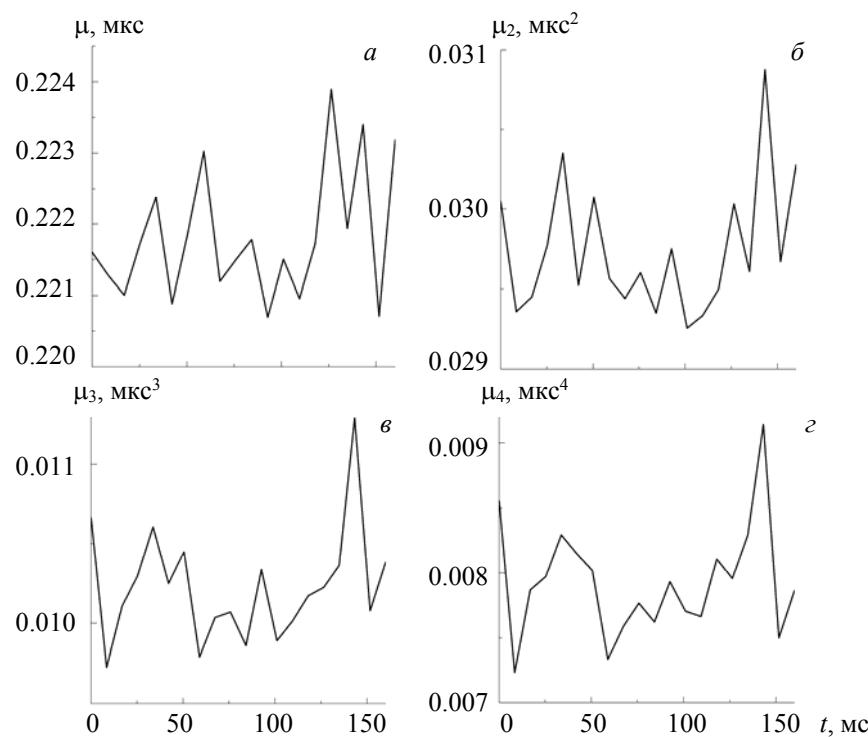


Рис. 6. Зависимости среднего значения (а), дисперсии (б), третьего (в) и четвертого (г) центральных моментов распределения времен ожидания Δt от времени для образца ГКТ в матрице поливинилпирролидона при воздействии непрерывным излучением с плотностью мощности $4 \text{ Вт}/\text{см}^2$ в пределах выборки длительностью 160 мс

Для исследуемых образцов ГКТ при плотности мощности $1.3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ линейный и более медленный рост кумулянтов начинается спустя ~ 5 мин после начала облучения. Для определения достаточной задержки между началом облучения образца и регистрацией отсчетов фотонов необходимо проводить тестовые измерения при конкретных условиях эксперимента.

Исследованы также флуоресцентные свойства ГКТ, встроенных в мембранные эритроциты. Интенсивность флуоресценции ГКТ в таком микроокружении снижается с течением времени под действием непрерывного излучения (рис. 7). “Тени” эритроцитов обладают собственной флуоресценцией, однако ее интенсивность невелика и изменяется медленно в сравнении с флуоресценцией ГКТ.

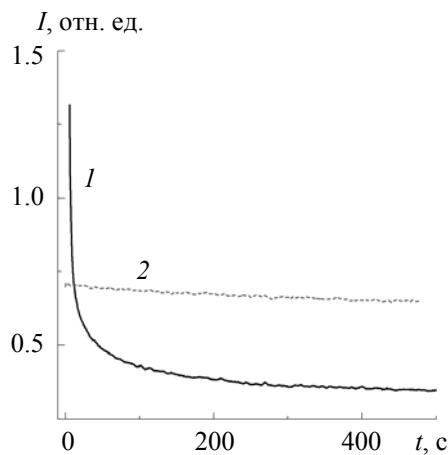


Рис. 7. Зависимости интенсивности флуоресценции, зарегистрированные при воздействии непрерывным излучением на фиксированные “тени” эритроцитов после инкубирования с ГКТ (1) и на контрольный образец (2) от времени; плотность мощности возбуждающего излучения $70 \text{ Вт}/\text{см}^2$

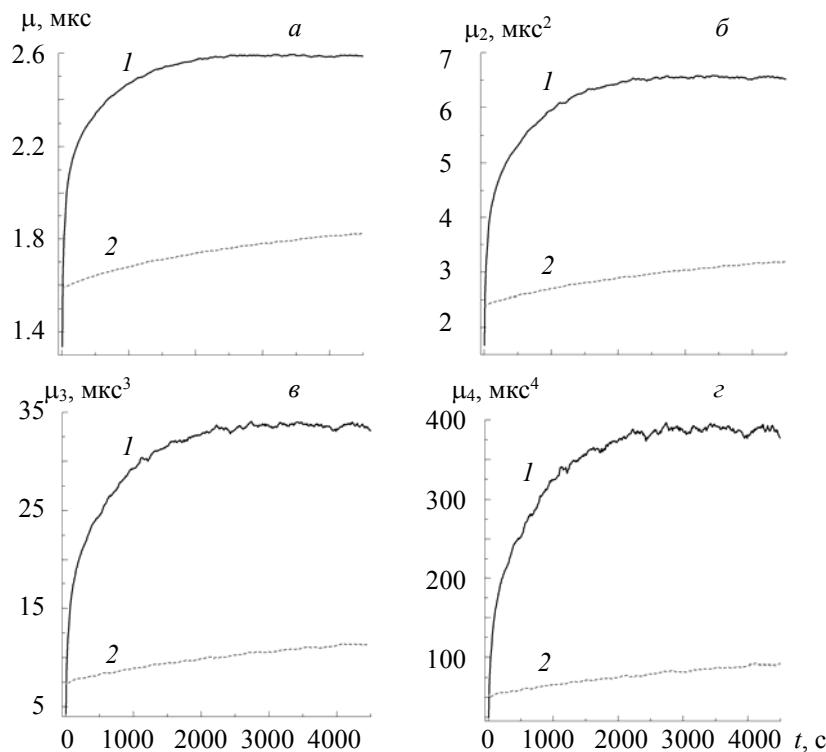


Рис. 8. Зависимость среднего значения (а), дисперсии (б), третьего (в) и четвертого (г) центральных моментов распределения времен ожидания Δt от времени для фиксированных “теней” эритроцитов после инкубирования с ГКТ (1) и в контрольных образцах (2) при воздействии непрерывным излучением с плотностью мощности $70 \text{ Вт}/\text{см}^2$

Кумулянты распределения величины Δt возрастают с течением времени при постепенном уменьшении скорости роста (рис. 8). Вкладом собственной флуоресценции “теней” эритроцитов в величины кумулянтов можно пренебречь в связи с ее низкой интенсивностью.

Распределение величины Δt для испускания ГКТ в мембранах эритроцитов, а также для собственной флуоресценции эритроцитов является экспоненциальным (рис. 9). Пуассоновская статистика свидетельствует об отсутствии коллективных эффектов и переноса энергии между излучателями. Таким образом, поведение ГКТ в мембранах эритроцитов аналогично таковому в других микроокружениях.

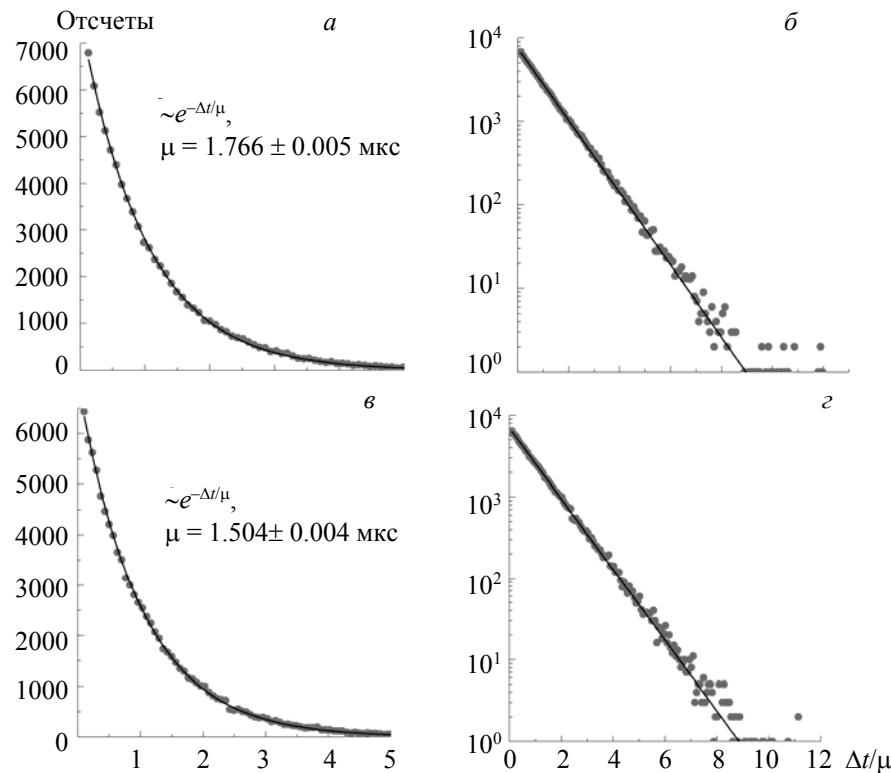


Рис. 9. Экспериментальные распределения времен ожидания Δt и аппроксимирующие экспоненциальные функции для фиксированных “теней” эритроцитов после инкубирования с ГКТ (*a, б*) и в контрольных образцах (*в, г*); приведены параметры аппроксимирующих функций; плотность мощности возбуждающего излучения $70 \text{ Вт}/\text{см}^2$; *а, в* — часть распределения для малых значений Δt в линейном масштабе, *б, г* — полное распределение в полулогарифмическом масштабе; точки — эксперимент, кривая — аппроксимация

Заключение. Методом однофотонной спектроскопии исследованы флуоресцентные свойства графеновых квантовых точек в полимерных матрицах, в агрегированном состоянии и мембранах эритроцитов в микросекундном временном диапазоне. Графеновые квантовые точки, распределенные в полимерных матрицах и в агрегированном состоянии, демонстрируют аналогичное фотообесцвечивание и статистику излученного фотонного поля одного типа. Наблюдаемое ослабление сигнала флуоресценции со временем при воздействии непрерывным излучением и характер статистики фотонов слабо зависят от микроокружения и состояния агрегации графеновых квантовых точек и являются свойствами отдельных частиц, а не проявлением их коллективной динамики или взаимодействий со средой.

На основании представленных экспериментальных данных можно сформулировать следующие рекомендации по применению данного типа графеновых квантовых точек в качестве флуорофора для SOFI. Поскольку такие графеновые квантовые точки обладают достаточно высоким квантовым выходом флуоресценции (17 % [30]), следует использовать умеренные плотности мощности возбуждающего излучения для замедления фотообесцвечивания. Получение изображений с широким полем

зрения предпочтительно по сравнению со сканированием, поскольку позволяет уменьшить время регистрации. Если такие условия не могут быть соблюдены, регистрация данных может быть начата с некоторой задержкой (от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от условий эксперимента) после начала воздействия возбуждающего излучения, при этом линейный дрейф кумулянтов может быть компенсирован на этапе обработки данных. Таким образом, для использования графеновых квантовых точек для SOFI и прочих методов сверхразрешающей микроскопии, требующих стационарности флуоресценции, необходим тщательный подбор условий эксперимента.

Отсутствие фотостабильности является недостатком при использовании графеновых квантовых точек в качестве флуорофоров для SOFI. В то же время такое свойство графеновых квантовых точек данного типа является проявлением их химической лабильности, которая может считаться важным преимуществом для некоторых биомедицинских применений графеновых квантовых точек. В частности, химическая лабильность графеновых квантовых точек способствует их быстрому метаболизму внутри клеток [28] и препятствует накоплению данного наноматериала внутри организма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф22В-008).

- [1] **Б. И. Степанов, В. П. Грибковский.** Введение в теорию люминесценции, Минск, АН БССР (1963); London: Ilisse Books (1968, 1970)
- [2] **П. А. Апанасевич.** Основы теории взаимодействия света с веществом, Минск, Наука и техника (1977)
- [3] **M. Bacon, S. J. Bradley, T. Nann.** Part. Part. Syst. Charact., **31**, N 4 (2014) 415—428
- [4] **T. Gao, X. Wang, J. Zhao, P. Jiang, F. L. Jiang, Y. Liu.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, N 19 (2020) 22002—22011
- [5] **T. K. Henna, K. Pramod.** Mater. Sci. Eng. C, **110** (2020) 110651
- [6] **G. Perini, V. Palmieri, G. Ciasca, M. De Spirito, M. Papi.** Int. J. Mol. Sci., **21**, N 10 (2020) 3712
- [7] **M. R. Younis, G. He, J. Lin, P. Huang.** Front. Chem., **8** (2020) 424
- [8] **S. Karmakar, T. K. Das, S. Kundu, S. Maiti, A. Saha.** J. Ind. Chem. Soc., **98**, N 5 (2021) 100069
- [9] **S. Chung, R. A. Revia, M. Zhang.** Adv. Mater., **33**, N 22 (2021) 1904362
- [10] **X. Yuan, Z. Liu, Z. Guo, Y. Ji, M. Jin, X. Wang.** Nanoscale Res. Lett., **9**, N 1 (2014) 1—9
- [11] **H. Ding, S. B. Yu, J. S. Wei, H. M. Xiong.** ACS Nano, **10**, N 1 (2016) 484—491
- [12] **Q. Zhang, S. Deng, J. Liu, X. Zhong, J. He, X. Chen, B. Feng, Y. Chen, K. Ostrikov.** Adv. Funct. Mater., **29**, N 5 (2019) 1805860
- [13] **V. A. Chhabra, R. Kaur, N. Kumar, A. Deep, C. Rajesh, K. H. Kim.** RSC Adv., **8**, N 21 (2018) 11446—11454
- [14] **X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo, P. Chen.** Small, **11**, N 14 (2015) 1620—1636
- [15] **S. K. Das, C. M. Luk, W. E. Martin, L. Tang, D. Y. Kim, S. P. Lau, C. I. Richards.** J. Phys. Chem. C, **119**, N 31 (2015) 17988—17994
- [16] **H. He, S. Li, X. Shi, X. Wang, X. Liu, Q. Wang, A. Guo, B. Ge, N. U. Khan, F. Huang.** Bioconjugate Chem., **29**, N 11 (2018) 3658—3666
- [17] **M. Li, T. Chen, J. J. Gooding, J. Liu.** ACS Sens., **4**, N 7 (2019) 1732—1748
- [18] **A. M. Chizhik, S. Stein, M. O. Dekaliuk, C. Battle, W. Li, A. Huss, M. Platen, I. A. T. Schaap, I. Gre-gor, A. P. Demchenko, C. F. Schmidt, J. Enderlein, A. I. Chizhik.** Nano Lett., **16**, N 1 (2016) 237—242
- [19] **J. Lu, S. Zong, Z. Wang, C. Chen, Y. Zhang, H. Wang, Y. Cui.** ACS Omega, **6**, N 13 (2021) 8808—8815
- [20] **N. Belko, L. Golubewa, V. Chizhevsky, S. Karuseichyk, D. Filimonenko, M. Jankunec, H. Rehman, T. Kulahava, P. Kuzhir, D. Mogilevtsev.** J. Phys. Chem. C, **126**, N 25 (2022) 10469—10477
- [21] **M. Pawlowska, R. Tenne, B. Ghosh, A. Makowski, R. Lapkiewicz.** J. Phys. Photon., **4**, N 1 (2022) 012002
- [22] **S. Y. Kilin, T. M. Maevskaia, A. P. Nizovtsev, V. N. Shatokhin, P. R. Berman, C. Von Borczyskowski, J. Wrachtrup, L. Fleury.** Phys. Rev. A, **57**, N 2 (1998) 1400
- [23] **Q. Xu, Q. Zhou, Z. Hua, Q. Xue, C. Zhang, X. Wang, D. Pan, M. Xiao.** ACS Nano, **7**, N 12 (2013) 10654—10661
- [24] **H. Sun, L. Wu, N. Gao, J. Ren, X. Qu.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, N 3 (2013) 1174—1179

- [25] S. Ghosh, A. M. Chizhik, N. Karedla, M. O. Dekaliuk, I. Gregor, H. Schuhmann, M. Seibt, K. Bodensiek, I. A. T. Schaap, O. Schulz, A. P. Demchenko, J. Enderlein, A. I. Chizhik. *Nano Lett.*, **14**, N 10 (2014) 5656—5661
- [26] N. Wang, Z. X. Liu, R. S. Li, H. Z. Zhang, C. Z. Huang, J. Wang. *J. Mater. Chem. B*, **5**, N 31 (2017) 6394—6399
- [27] S. Zhao, J. Lavie, L. Rondin, L. Orcin-Chaix, C. Diederichs, P. Roussignol, Y. Chassagneux, C. Voisin, K. Müllen, A. Narita, S. Campidelli, J. S. Lauret. *Nat. Commun.*, **9**, N 1 (2018) 3470
- [28] S. Khan, N. C. Verma, A. Gupta, C. K. Nandi. *Sci. Rep.*, **5**, N 1 (2015) 11423
- [29] <https://www.sigmaaldrich.com/BY/en/product/aldrich/900712>, дата доступа: 31.01.2023
- [30] L. Golubewa, T. Kulahava, A. Klimovich, D. Rutkauskas, I. Matulaitiene, R. Karpicz, N. Belko, D. Mogilevtsev, A. Kavalenka, M. Fetisova, P. Karvinen, Y. Svirko, P. Kuzhir. *Nanotechnol.*, **33**, N 9 (2022) 095101
- [31] С. Я. Килин. Квантовая оптика: поля и их детектирование, Москва, Едиториал УРСС (2003) 106—170
- [32] S. Ghosh, N. Oleksiievets, J. Enderlein, A. I. Chizhik. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, N 17 (2020) 7356—7362