

00

## Механизмы трансформации люминесценции красителя индоцианина зеленого в присутствии наностержней золота

© Т.С. Кондратенко<sup>1</sup>, Т.А. Чевычелова<sup>1</sup>, О.В. Овчинников<sup>1</sup>, М.С. Смирнов<sup>1,2</sup>, А.С. Перепелица<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036 Воронеж, Россия

e-mail: optichka@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

В окончательной редакции 27.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Установлены спектрально-люминесцентные проявления плазмон-экситонного взаимодействия наностержней золота (Au NRs) со средними значениями длины и диаметра  $35 \pm 5$  nm и  $9 \pm 2$  nm, пассивированных молекулами цетилтриметиламмония бромида (СТАВ), с молекулами красителя индоцианина зеленого (ICG). Обнаружено тушение люминесценции ICG вблизи Au NRs и ее разгорание при пространственном разделении компонентов гибридных наносистем, достигаемом путем формирования сферической оболочки SiO<sub>2</sub> средней толщиной  $26 \pm 5$  nm на Au NRs. Усиление люминесценции при наращивании диэлектрической оболочки обеспечивается за счет блокирования стерических трансформаций полиметиновой цепи ICG при возникновении взаимодействия красителя с кремнеземной оболочкой и эффекта Перселла.

**Ключевые слова:** люминесценция, индоцианин зеленый, золотые наностержни, эффект Перселла.

DOI: 10.21883/OS.2022.06.52636.2938-21

### Введение

Разработка устойчивых мультифункциональных комплексов, обеспечивающих направление и локализацию действующих и люминесцентных агентов *in vivo*, в настоящее время является актуальной проблемой для диагностики онкологических заболеваний [1–3,4]. Одним из перспективных материалов в области современной медицины являются комплексы на основе красителя индоцианина зеленого (ICG) [5–12]. Его поглощение и люминесценция находятся в ближней ИК области (780–910 nm), совпадающей с терапевтическим окном прозрачности биотканей [13–20]. Данный краситель способен работать не только как биометка в ближней ИК области, но и может выступать агентом для фототермической и фотодинамической терапии [5–7,11,12]. Однако присущие ICG недостатки, такие как низкий квантовый выход ИК люминесценции ( $\sim 2.5\%$  в водном растворе), которому способствует подвижность молекулярной структуры, особенно полиметиновой цепи, низкая фото- и термостабильность, препятствуют его биомедицинскому применению.

В качестве решения указанных проблем предлагают ряд способов стабилизации ICG: инкапсуляция с использованием производных фосфата кальция [21], мезопористых кремневых наночастиц [22], полимерных нанокомпозитов [23], связывание с липидными наночастицами [24,25], молекулами альбумина [26,27], нановолокнами, квантовыми точками [28–30], плазмонными наночастицами [12,27,31–36].

Создание гибридных наноструктур на основе люминесцирующих объектов и плазмонных наночастиц серебра и золота для различных приложений фотоники и биомедицины, а также исследование их спектральных свойств сегодня является актуальным [12,31–46]. Активно обсуждаются вопросы влияния поля плазмонных наночастиц на люминесцентные свойства излучателей в плексионных наноструктурах [37–40]. В работах обсуждаются приемы создания гибридных наноструктур на основе коллоидных квантовых точек и плазмонных наночастиц, обеспечивающие проявление плазмон-экситонного взаимодействия различного типа в спектрально-люминесцентных свойствах. Основной проблемой является подбор условий (расстояние между компонентами, геометрия наноструктур, настройка резонанса частот эмиттера и резонатора), обеспечивающих эффективное усиление люминесценции.

Другим типом активно исследуемых люминесцирующих объектов являются наноструктуры молекул красителей различных классов с металлическими наночастицами. Действие металлических наночастиц на свойства красителей может быть очень разнообразным [12,27,31–36,42–46]. Возможно изменение типа и вероятности самоассоциации красителя, тушение флуоресценции красителя вследствие безызлучательного переноса электронного возбуждения, а также изменение вероятности спонтанной эмиссии вследствие эффекта Перселла [47–49]. Вероятно также уменьшение числа степеней свободы и достижения жесткости молекулярного каркаса молекулы при ее адсорбции на поверхности плазмонной наночастицы.

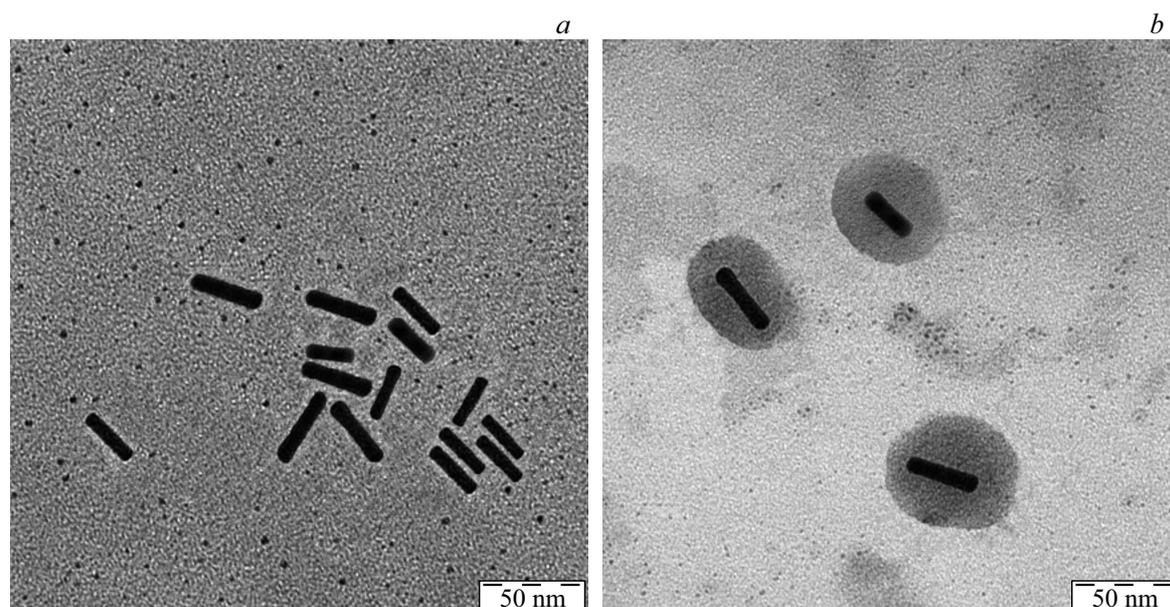


Рис. 1. ПЭМ-изображения Au NRs (a), Au NRs/SiO<sub>2</sub> (b).

Для ICG имеется ряд исследований, в которых продемонстрировано успешное применение золотых наночастиц для улучшения свойств ICG при его использовании в качестве медицинского наполнителя [28–36]. При этом чаще всего исследуется биомедицинская сторона проблемы [30–36]. Обсуждается применение создаваемых плазмон-экситонных наноструктур в области биомаркирования, фототермической и фотодинамической терапии и их цитотоксичность. Так, в работе [34] представлены параметры оптимальной конфигурации наноплатформы Au@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>, которая обеспечивает почти двукратное повышение температуры, пятикратное увеличение эффективности образования активных форм кислорода и, наконец, трехкратное увеличение способности нейтрализовать раковые клетки по сравнению со свободными молекулами ICG.

В работе [35] продемонстрирована работа сложных функционализированных пептидом tLур-1-структур, содержащих (ICG) мезопористые, покрытые диоксидом кремния золотые наностержни. Показано, что они обладают двойной функцией, могут применяться в качестве флуоресцентного зонда в ближней ИК области и агента фотодинамической терапии, нацеленного на опухолевые клетки.

Сопряжение красителя, растворенного в сывороточном альбумине HAS, с островковыми пленками серебряных наночастиц, состоящими из прерывистого покрытия из частиц серебра на стеклянной подложке и нанесенными путем химического восстановления серебра, или сложными слоистыми наноструктурами золотые наносферы/кремнезем/золотые наносферы увеличивает свечение красителя в 20–30 раз [33–36].

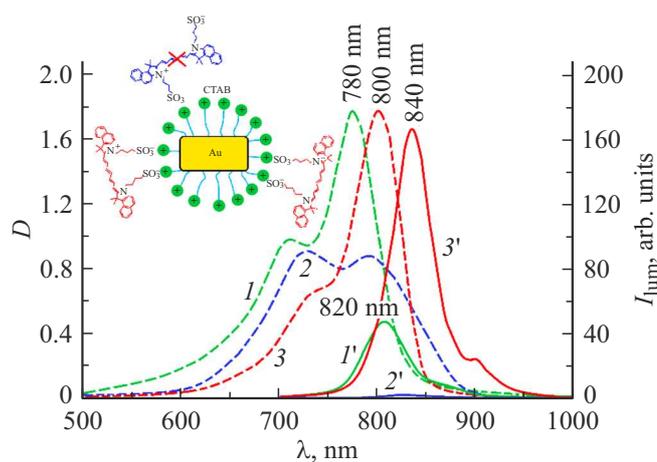
Для успешного использования ICG и структур на его основе актуальной фундаментальной задачей явля-

ется управление фотопроцессами в молекулах красителя ICG, обеспечивающими оптимальные ИК люминесцентные свойства. Однако в имеющихся исследованиях совершенно не уделяется внимания физико-химическим механизмам, обеспечивающим улучшение параметров работы ICG в качестве многофункционального медицинского наполнителя при сопряжении молекул с плазмонными наночастицами.

В настоящей работе рассматриваются особенности проявлений в спектрах и кинетике люминесценции красителя ICG плазмон-экситонного взаимодействия, реализующегося при ассоциации с наностержнями золота, пассивированными молекулами СТАВ и покрытыми сферической диэлектрической оболочкой из диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>).

## Материалы и методы

Объектом исследования были смеси красителя ICG с наностержнями золота (Au NRs), а также Au NRs, покрытые диэлектрической оболочкой SiO<sub>2</sub> (Au NRs/SiO<sub>2</sub>). Плазмонные Au NRs получали в рамках коллоидного синтеза в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), который служит координатором роста для наностержней золота [39,40,50]. Процедура получения золотых Au NRs является многостадийной и заключается в последовательном приготовлении и смешивании затравочного и ростового растворов. В качестве затравочного раствора использовали раствор сферических наночастиц золота Au NPs (~ 3 nm), полученный в результате химического восстановления HAuCl<sub>4</sub> (7 μl, 0.36 M) раствором NaBH<sub>4</sub> (1.0 ml, 5 mM) в присутствии СТАВ (20 ml, 0.02 mM). Ростовый раствор получали в результате смешивания



**Рис. 2.** Спектры экстинкции света (штриховая линия) и люминесценции (сплошная линия) исследуемых образцов: 1, 1' — ICG в водном растворе ( $10^{-5}$  М); 2, 2' — ICG + СТАВ в соотношении  $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 10^2$  m.f.; 3, 3' — ICG + СТАВ в соотношении  $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 2 \cdot 10^{-2}$  m.f. На врезке — схема координации молекул ICG в присутствии СТАВ.

$\text{HAuCl}_4$  (28  $\mu\text{l}$ , 0.36 М), СТАВ (50 ml, 0.1 mM) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (5 ml, 0.05  $\mu\text{M}$ ). Добавление в ростовой раствор 60  $\mu\text{l}$   $\text{AgNO}_3$  (0.02 М) координирует рост Au NRs.

Формирование структур Au NRs/ $\text{SiO}_2$  достигали в рамках водной методики с использованием (3-меркаптопропил)триметоксисилана (3-MPTMS) в качестве связующего агента на поверхности Au NRs и метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве прекурсора основного слоя  $\text{SiO}_2$  [40].

Полученные коллоидные растворы Au NRs и Au NRs/ $\text{SiO}_2$  освобождали от продуктов реакции путем многократного центрифугирования и повторного диспергирования осадка в дистиллированной воде.

Размеры и морфологию Au NRs и Au NRs/ $\text{SiO}_2$  определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, Libra 120, CarlZeiss, Германия). Анализ ПЭМ-изображений показал, что используемая методика позволяет получать Au NRs со средними значениями длины и диаметра  $35 \pm 5$  nm и  $9 \pm 2$  nm соответственно, соотношение длины к диаметру наностержней составляет 3.8 (рис. 1). Толщина оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности Au NRs —  $26 \pm 5$  nm (рис. 1, b). Дисперсия Au NRs в ансамбле составила  $\sim 30\%$ .

Смеси молекул органического красителя с Au NRs получали путем внесения водного раствора ICG ( $10^{-5}$  М) в коллоидный раствор NRs в следующем соотношении числа молекул красителя к числу золотых наностержней  $[n(\text{ICG})]:[n(\text{NRs})] = 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000, 1:1500$ .

Существенно отметить, что молекулы СТАВ не только являются координаторами роста для Au NRs, но и обладают свойством образования мицелл с возможностью инкапсуляции в них молекул ICG. Поэтому в качестве образца сравнения для исследования был рассмотрен краситель в водном растворе СТАВ. Для образова-

ния мицелл СТАВ растворяли в воде в концентрации  $5 \cdot 10^{-2}$  М и подогревали до температуры  $40^\circ\text{C}$ . Инкапсуляцию ICG осуществляли введением водного раствора красителя в раствор СТАВ в молярных соотношениях  $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 10^2, 2 \cdot 10^{-2}$  m.f. при температуре  $30^\circ\text{C}$ . Данная концентрация СТАВ эквивалентна концентрации, используемой при синтезе Au NRs.

Спектры оптического поглощения и люминесценции приготовленных образцов записывали с помощью спектрофотометра USB2000+ (OceanOptics, USA). Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером LPC-836 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 660 nm с мощностью 300 mW.

Кинетику ИК люминесценции в полосе свечения мономера ICG исследовали с помощью системы PicoSingleTCSPC время-коррелированного счета фотонов с однофотонным детектором InGaAsKIT-IF-25C (MicroPhotonDevices, Италия) и модуля ФЭУ PMC-100-20 с контроллером (Becker & Hickel). В качестве возбуждающего источника использовали полупроводниковый импульсный лазер PICOPOWERLD660 (длина волны 660 nm, длительность импульса 60 ps) (Alphasal, Германия). Временное разрешение данной конфигурации установки составляло 0.12 ns и ограничивалось характеристиками однофотонного детектора. При аппроксимации кривых затухания люминесценции ICG использовали деконволюцию с экспериментально измеренным откликом аппаратуры, что позволяло контролировать изменение времени затухания люминесценции с точностью не менее 0.05 ns.

Квантовый выход люминесценции ICG определяли относительным методом с использованием выражения

$$QY = QY_R \frac{I}{I_R} \frac{D_R}{D} \frac{n^2}{n_R^2}, \quad (1)$$

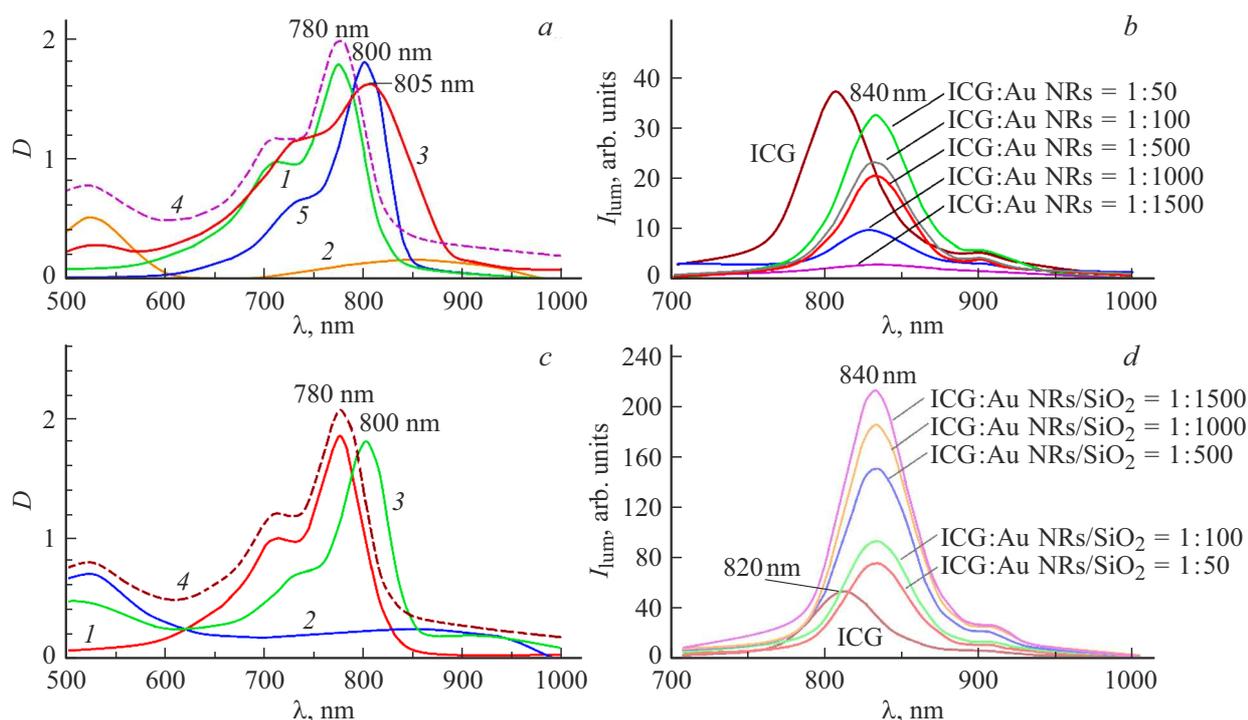
где  $QY_R$  — квантовый выход люминесценции эталона,  $I$  и  $I_R$  — интегральная интенсивность в полосе люминесценции образца и эталона,  $D$  и  $D_R$  — оптические плотности на длине волны возбуждения для образца и эталона (в экспериментах была  $\sim 0.1$ ),  $n$  и  $n_R$  — коэффициенты преломления раствора с образцом и эталоном соответственно. В качестве эталона для квантового выхода люминесценции в ИК области использован раствор DMSO красителя ICG с квантовым выходом 12% в области 830 nm [51].

Представляемые результаты получены при температуре 300 К.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

### Спектры оптического поглощения и люминесценции молекул ICG в водном растворе и СТАВ-мицеллах

Ввиду возможного влияния СТАВ на спектральные и структурные свойства красителей [52] прежде всего



**Рис. 3.** Спектры поглощения (*a, c*) и люминесценции (*b, d*) ICG в смесях с Au NRs и Au NRs/SiO<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{возб}} = 660 \text{ nm}$ : 1 — ICG в водном растворе ( $10^{-5} \text{ M}$ ), 2 — Au NRs (Au NRs/SiO<sub>2</sub>), 3 — Au NRs (Au NRs/SiO<sub>2</sub>) + ICG (экспериментально полученный спектр), 4 — сумма спектров Au NRs (Au NRs/SiO<sub>2</sub>) и ICG, ICG + СТАВ в соотношении  $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m.f.}$

было рассмотрено поведение спектральных свойств ICG в его присутствии. Исходно спектр поглощения водного ICG с концентрацией  $10^{-5} \text{ M}$  (рис. 2, кривая 1) представляет собой кривую с максимумом в области 780 nm, который соответствует поглощению мономера ICG, и особенностью в области 700 nm, которая соответствует колебательной структуре  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода мономера [13,18]. В спектре люминесценции этого раствора при возбуждении на 660 nm наблюдается пик с максимумом 820 nm, соответствующий свечению мономера ICG (рис. 2, кривая 1').

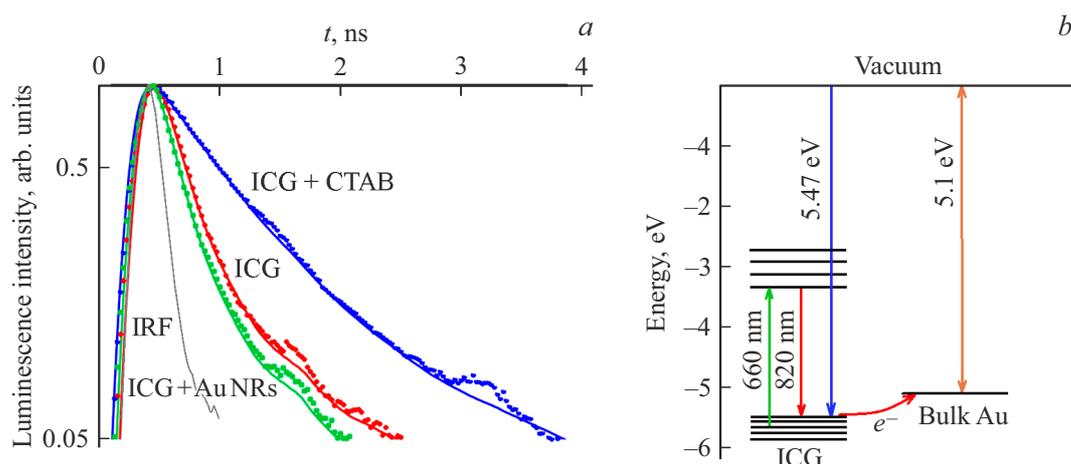
При добавлении в раствор ICG молекул СТАВ спектры поглощения красителя существенно трансформируются. При малых концентрациях молекул СТАВ в растворе, когда на одну молекулу ПАВ приходится около 100 молекул ICG ( $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 10^2 \text{ m.f.}$ ), кривая поглощения ICG имеет два максимума при 715 и 800 nm (рис. 2, кривая 2). Максимум при 800 nm соответствует полосе поглощения мономера, сдвинутой в длинноволновую область по сравнению с максимумом в водном растворе ICG на 20 nm, а пик при 710 nm принадлежит поглощению света димерной формы ICG [13–20]. Он также сдвинут относительно пика поглощения водного раствора, содержащего димеры ICG, на 10 nm. Такие сдвиги обусловлены электростатическим взаимодействием катионных СТАВ-мицелл с отрицательно заряженными хромофорными группами ICG. Таким образом, при малой концентрации СТАВ в растворе характерна сборка красителя в димеры, что проявляется в резком

падении интенсивности его свечения (рис. 2, кривая 2'). Отметим, что максимум спектра люминесценции мономера ICG при инкапсуляции в СТАВ-мицеллы (840 nm) так же, как и пик поглощения, сдвигается в длинноволновую область по сравнению с водным раствором, что обусловлено взаимодействием хромофорных групп красителя с молекулами СТАВ.

С повышением концентрации молекул СТАВ в растворе ( $\nu_{\text{ICG}}/\nu_{\text{СТАВ}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m.f.}$ ) спектр поглощения ICG снова имеет максимальную оптическую плотность в области поглощения мономера красителя (800 nm), а интенсивность свечения увеличивается в 4 раза (рис. 2, кривые 3 и 3'). Увеличение интенсивности свечения при стабилизации красителя ICG мицеллами СТАВ обусловлено блокировкой стерических трансформаций полиметиновой цепи ICG за счет взаимодействия с молекулами СТАВ.

### Спектры оптического поглощения и люминесценции молекул ICG в присутствии наночастиц золота

Рассмотрим поведение спектральных свойств красителя в присутствии Au NRs в двух различных ситуациях: близкое расположение компонентов смеси (расстояние порядка длины молекулы СТАВ, 2.5 nm [53]) и на расстоянии порядка толщины оболочки SiO<sub>2</sub>,  $26 \pm 5 \text{ nm}$  для Au NRs/SiO<sub>2</sub> + ICG (рис. 3).



**Рис. 4.** Кинетика затухания люминесценции (а), схема переноса электронного возбуждения в гибридных наноструктурах ICG + Au NRs (b).

В спектре экстинкции Au NRs наблюдали два пика, расположенных при 530 и 840 nm, соответствующих поперечной и продольной дипольным модам локализованного плазмонного резонанса, характерного для наностержней золота [54] (рис. 3, а, кривая 2). Формирование систем Au NRs/SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению рассеяния по всему спектральному контуру. При этом максимум в области 840 nm практически не меняет своего положения. Значительная полуширина пиков поперечного и продольного локализованных плазмонных резонансов Au NRs и Au NRs/SiO<sub>2</sub> преимущественно обусловлена неоднородным уширением. Таким образом, пик продольной дипольной моды локализованного плазмонного резонанса лежит в области свечения мономера ICG.

При смешивании водного раствора красителя с раствором Au NRs спектры экстинкции имели максимум в области 805 nm, соответствующий поглощению мономеров красителя, и сдвиг относительно положения пика в водном растворе, как и в случае СТАВ-мицелл. Однако форма спектра экстинкции существенно отличается от спектра красителя в СТАВ-мицеллах и не является простой суммой спектров экстинкции исходных компонентов смеси (рис. 3, а, кривые 3 и 4), что свидетельствует об их взаимодействии в растворе. Наличие на поверхности металлической наночастицы молекул координатора роста СТАВ, по-видимому, как и в случае инкапсуляции молекул красителя в СТАВ-мицеллы, обеспечивает формирование конструкции, представленной на врезке к рис. 2, за счет электростатического взаимодействия катионных СТАВ-мицелл с отрицательно заряженными хромофорными группами красителя.

При смешивании водного раствора красителя с раствором Au NRs/SiO<sub>2</sub> пик в спектре экстинкции, соответствующий поглощению мономеров красителя, имеет сдвиг относительно положения пика в водном растворе, как и в случае СТАВ-мицелл (рис. 3, с). Однако в данном случае молекулы СТАВ на поверхности Au NRs закрыты кремнеземной оболочкой, таким образом трансформации

спектрального контура молекул ICG обусловлены взаимодействием с плазмонными Au NRs/SiO<sub>2</sub>.

Люминесцентные свойства красителя ICG в присутствии Au NRs и Au NRs/SiO<sub>2</sub> изменяются по-разному. Для смесей Au NRs + ICG в спектрах люминесценции, возбуждаемой излучением с длиной волны 660 nm, наблюдали сдвиг максимума свечения в длинноволновую область на 20 nm к 840 nm по сравнению с водным раствором красителя. При этом происходит тушение свечения по мере увеличения концентрации Au NRs в растворе (рис. 3, b). Наблюдаемые изменения вызваны фотопереносом заряда между молекулой красителя ICG и Au NRs. При этом взаимодействие СТАВ и красителя ICG при сохранении красителя в мономерной форме, вероятно, должно только увеличивать интенсивность его люминесценции (рис. 3, а, кривая 3).

При формировании смесей Au NRs/SiO<sub>2</sub> с ICG в спектрах люминесценции наблюдается увеличение интенсивности свечения в пять раз с повышением концентрации Au NRs/SiO<sub>2</sub> в смеси (рис. 3, d). Квантовый выход люминесценции красителя увеличился от 3.2% в водном растворе до 15% в смеси с Au NRs/SiO<sub>2</sub>. В этом случае расстояние между Au NRs/SiO<sub>2</sub> и молекулой красителя определяется средней толщиной оболочки SiO<sub>2</sub>.

Возможны два механизма такого увеличения интенсивности свечения: блокирование безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с кремнеземной оболочкой и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как нанорезонатор.

На рис. 4, а представлены кривые затухания люминесценции в полосе свечения красителя ICG 840 nm. Для молекул ICG в водном растворе и в смеси с Au NRs кривые затухания не отличаются друг от друга, т.е. среднее значение времени жизни люминесценции в полосе свечения мономера ICG не изменяется (рис. 4, а). Значение среднего времени жизни люминесценции для ICG в водном растворе и в смеси с Au NRs составило

$0.18 \pm 0.05$  ns. Заметим, что среднее время жизни люминесценции определяли по экспериментальным кривым затухания люминесценции, используя для аппроксимации выражения

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 a_i \tau_i, \quad \langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^2 i = 1^2 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^2 a_i}, \quad (2)$$

где  $a_i$  — амплитуда и  $\tau_i$  — постоянная времени  $i$ -компоненты в кривой затухания люминесценции. Данные о величинах  $a_i$  и  $\tau_i$  получали в результате аппроксимации кривых затухания люминесценции суммой двух экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 a_i \exp[t/\tau_i]. \quad (3)$$

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что значительное тушение люминесценции мономера красителя в присутствии Au NRs при неизменном времени жизни люминесценции происходит вследствие фотоиндуцированного переноса заряда. Взаимное расположение НОМО-LUMO-уровней красителя и уровня Ферми золота подтверждает такую возможность (рис. 4, *с*). Энергия фотоионизации красителя составляет около 5.47 eV [55]. Энергия уровня Ферми для Au — 5.1 eV [56]. Положение НОМО-уровня красителя ниже уровня Ферми для металла и составляет 5.5 eV.

В случае инкапсуляции ICG в СТАВ-мицеллы разгортывание люминесценции мономера сопровождается замедлением кинетики затухания и увеличением среднего времени жизни люминесценции красителя до 0.56 ns. Таким образом, молекулы координатора роста СТАВ, применяемого при синтезе Au NRs, способствуют координации красителя на поверхности наночастицы, но не вносят существенного вклада в формирование люминесцентных свойств ICG в присутствии Au NRs.

При формировании смесей ICG с Au NRs/SiO<sub>2</sub> наряду с ростом квантового выхода люминесценции первых наблюдали существенное ускорение кинетики затухания люминесценции вплоть до предела разрешающей способности установки (порядка 0.12 ns). Такое поведение люминесцентных свойств указывает на проявление эффекта Перселла [47–49]. По-видимому, создание структур типа Au NRs/SiO<sub>2</sub> с толщиной слоя SiO<sub>2</sub> 26 nm нарушает условия для переноса заряда между компонентами смеси, и Au NRs/SiO<sub>2</sub> играют роль нанорезонаторов, моды колебаний которых близки к частоте люминесценции мономера ICG.

## Заключение

В работе выполнено исследование влияния Au NRs со средними значениями длины и диаметра  $35 \pm 5$  nm и  $9 \pm 2$  nm на люминесцентные свойства молекул органического красителя ICG. Показано, что ассоциация молекул ICG с Au NRs приводит к тушению люминесценции в полосе мономера красителя, которое можно

объяснить фотоиндуцированным переносом заряда между компонентами. При пространственном разделении компонентов ассоциатов за счет формирования структур Au NRs/SiO<sub>2</sub> в смесях с молекулами красителя ICG наблюдается увеличение интенсивности свечения красителя в 5 раз при одновременном сокращении времени жизни люминесценции. Эти изменения отнесены к проявлению эффекта Перселла.

## Финансирование

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3411.2021.1.2.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Ogawa, N. Kosaka, P.L. Choyke, H. Kobayashi. *Cancer Res.*, **69**, 1268 (2007). DOI: 10.1158/0008-5472.can-08-3116
- [2] P. Xue, R. Yang, L. Sun, Q. Li, L. Zhang, Zh. Xu, Y. Kang. *Nano-Micro Lett.*, **10** (74), 1 (2018). DOI: 10.1007/s40820-018-0227-z
- [3] А.Н. Спицын, Д.В. Уткин, О.С. Кузнецов, П.С. Ерохин, Н.А. Осина, В.И. Кочубей. *Опт. и спектр.*, **129** (1), 100 (2021). DOI: 10.21883/OS.2022.06.52636.2938-21
- [4] P. Das, A. Sedighi, U.J. Krull. *Anal. Chim. Acta*, **1041**, 1 (2018). DOI: 10.1016/j.aca.2018.07.060
- [5] H.-J. Lim, Ch.-H. Oh. *Photodiagnosis. Photodyn. Ther.*, **8** (4), 337 (2011). DOI: 10.1016/j.pdpdt.2011.06.002
- [6] C. Shirata, J. Kaneko, Y. Inagaki et al. *Sci. Rep.*, **7**, 13958 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-14401-0
- [7] S. Li, S. Yang, C. Liu, J. He, T. Li, C. Fu, X. Meng, H. Shao. *Int. J. Nanomedicine*, **16**, 433 (2021). DOI: 10.2147/IJN.S275938
- [8] A. Hackethal, M. Hirschburger, S. Eicker et al. *Geburtshilfe und Frauenheilkunde*, **78** (01), 54 (2018). DOI: 10.1055/s-0043-123937
- [9] Y.-H. Han, Ranjith K. Kankala, Sh.-B. Wang, Ai-Zheng. Chen. *Nanomaterials*, **8** (6), 360 (2018). DOI: 10.3390/nano8060360
- [10] G. Jo, B.Y. Lee, E.J. Kim, M.H. Park, H. Hyun. *Biomedicines*, **8** (11), 476 (2020). DOI: 10.3390/biomedicines8110476
- [11] K. Gowsalya, V. Yasothamani, R. Vivek. *Nanoscale Adv.*, **3**, 3332 (2021). DOI: 10.1039/D1NA00059D
- [12] W. Li, H. Zhang, X. Guo et al. *ACS Appl. Mater Interfaces*, **9**, 3354 (2017). DOI: 10.1021/acsami.6b13351
- [13] R. Philip, A. Penzkofer, W. Bäiumler, R.M. Szeimies, C. Abels. *J. Photochem. Photobiol. A*, **96** (1–3), 137 (1996). DOI: 10.1016/1010-6030(95)04292-X
- [14] S. Reindl, A. Penzkofer, S.H. Gong, M. Landthaler, R. Szeimies, C. Abels, W. Bumler. *J. Photochem. Photobiol. A*, **105** (1), 65 (1997). DOI: 10.1016/s1010-6030(96)04584-4
- [15] A. Gerega, N. Zolek, T. Soltysinski, D. Milej, P. Sawosz, B. Toczylowska, A. Liebert. *J. Biomed. Opt.*, **16** (6), 067010 (2011). DOI: 10.1117/1.3593386

- [16] N.Y. Hong, H.R. Kim, H.M. Lee, D.S. Sohn, K.G. Kim. *Biomed. Opt. Express*, **7** (5), 1637 (2016). DOI: 10.1364/BOE.7.001637
- [17] T. Jin, S. Tsuboi, A. Komatsuzaki, Y. Imamura, Y. Muranaka, T. Sakata, H. Yasuda. *Med. Chem. Commun.*, **7**, 632 (2016). DOI: 10.1039/c5md00580a
- [18] E.H. Lee, J.K. Kim, J.S. Lim, S.J. Lim. *Colloids Surf. B*, **136**, 305 (2015). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.09.025
- [19] A.K. Kirchherr, A. Briel, K. Mader. *Mol. Pharm.*, **6** (2), 480 (2009). DOI: 10.1021/mp8001649
- [20] B. Jung, V.I. Vullev, B. Anvari. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **20** (2), 7000409 (2014). DOI: 10.1109/jstqe.2013.2278674
- [21] E.I. Altnol, T.J. Russin, J.M. Kaiser, B.M. Barth, P.C. Eklund, M. Kester, J.H. Adair. *ACS Nano*, **2** (10), 2075 (2008). DOI: 10.1021/nn800448r
- [22] C.H. Lee, S.H. Cheng, Y.J. Wang, Y.C. Chen, N.T. Chen et al. *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2), 215 (2009). DOI: 10.1002/adfm.200800753
- [23] R.H. Patel, A.S. Wadajkar, N.L. Patel, V.C. Kavuri, K.T. Nguyen, H. Liu. *J. Biomed. Opt.*, **17** (4), 046003 (2012). DOI: 10.1117/1.jbo.17.4.046003
- [24] F.P. Navarro, M. Berger, S. Guillermet, V. Josserand, L. Guyon, E. Neumann, F. Vinet, I. Texier. *J. Biomed. Nanotechnol.*, **8**, 730 (2012). DOI: 10.1166/jbn.2012.1430
- [25] Z. Sheng, D. Hu, M. Zheng, P. Zhao, H. Liu et al. *ACS Nano*, **8**, 12310 (2014). DOI: 10.1021/nn5062386
- [26] Q. Chen, C. Liang, X. Wang, J. He, Y. Li, Z. Liu. *Biomaterials*, **35**, 9355 (2014). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.07.062
- [27] P. Huang, Y. Gao, J. Lin, H. Hu, H. Liao, et al. *ACS Nano*, **9**, 9517 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b03874
- [28] T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, A.N. Latyshev. *Opt. Spectrosc.*, **128** (8), 1278 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20080172
- [29] T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva. *J. Nanopart. Res.*, **22** (9), 271 (2020). DOI: 10.1007/s11051-020-04981-w
- [30] T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva. *J. Fluoresc.*, **30** (3), 581 (2020). DOI: 10.1007/s10895-020-02521-2
- [31] E.S. Tuchina, V.V. Tuchin, B.N. Khlebtsov, N.G. Khlebtsov. *Quantum Elec.*, **41** (4), 354 (2011). DOI: 10.1070/QE2011v041n04ABEH014595
- [32] R. Jijie, T. Dumych, L. Chengnang, J. Bouckaert, K. Turche niuk et al. *J. Mater. Chem. B*, (2016). DOI: 10.1039/C5TB02697K
- [33] J. Malicka, I. Gryczynski, C.D. Geddes, J.R. Lakowicz. *J. Biomed. Opt.*, **8** (3), 472 (2003). DOI: 10.1117/1.1578643
- [34] B. Zhang, L. Wei, Zh. Chu. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **375**, 244 (2019). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.02.028
- [35] Y. Liu, M. Xu, Q. Chen, G. Guan, W. Hu, X. Zhao et al. *Int. J. Nanomedicine*, 4747 (2015). DOI: 10.2147/IJN.S82940
- [36] F. Tam, G.P. Goodrich, Br.R. Johnson, N.J. Halas. *Nano Lett.*, **7** (2) 496 (2007). DOI: 10.1021/nl062901x
- [37] N. Toropov, A. Kamaliev, R.O. Volkov, E. Kolesova. *Optics & Laser Technology*, **121**, 105821 (2020). DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105821
- [38] Y. Luo, J. Zhao. *Nano Research*, **12** (9), 2164 (2019). DOI: 10.1007/s12274-019-2390-z
- [39] И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, А.С. Паршина. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **23** (1), 25 (2021). DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3294 [I.G. Grevtseva, T.A. Chevychelova, V.N. Derepko, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perpelitsa, A.S. Parshina. *Condensed Matter and Interphases*, **23** (1), 25 (2021). DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3294].
- [40] И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, Э.И. Еникеев, В.Н. Дерепко, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, П.А. Головинский, О.В. Овчинников, А.С. Селюков. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **48** (3), 29 (2021). [I.G. Grevtseva, T.A. Chevychelova, V.N. Derepko, M.S. Smirnov, A.N. Latyshev, O.V. Ovchinnikov, E.I. Enikeev, P.A. Golovinski, A.S. Selyukov. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **48** (3), 81 (2021). DOI: 10.3103/S1068335621030052].
- [41] V.V. Savchuk, R.V. Gamernyk, I.S. Virt et al. *AIP Advances*, **9**, 045021 (2019). DOI: 10.1063/1.5090900
- [42] A.L. Rodarte, A.R. Tao. *J. Phys. Chem. C*, **121** (6), 3496 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08905
- [43] X. Meng, A.V. Kildishev, K. Fujita et al. *Nano Lett.*, **13** (9), 4106–4112 (2013). DOI: 10.1021/nl4015827
- [44] N. Toropov, A. Kamaliev, A. Starovoytov, S. Zaki, T. Vartanyan. *Adv. Photonics Res.*, **2**, 2000083 (2021). DOI: 10.1002/adpr.202000083
- [45] B.I. Shapiro, E.S. Kol'tsova, A.G. Vitukhnovskii et al. *Nanotechnologies in Russia*, **6**, 456 (2011). DOI: 10.1134/S1995078011040112
- [46] A.N. Kamaliev, N.A. Toropov, K.V. Bogdanov, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **124** (3), 319 (2018). DOI: 10.1134/S1995078011040112
- [47] E.M. Purcell. *Phys. Rev.*, **69**, 681 (1946). DOI: 10.1103/PhysRev.69.674.2
- [48] J. Li, A. Krasavin, L. Webster et al. *Sci Rep.*, **6**, 21349 (2016). DOI: 10.1038/srep21349
- [49] E. Tóth, D. Ungor, T. Novák et al. *Nanomaterials*, **10**, 1048 (2020). DOI: 10.3390/nano10061048
- [50] R. Becker, B. Liedberg, P.-O. Käll. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **343** (1) 25 (2010). DOI: 10.1016/j.jcis.2009.10.075
- [51] F.W.B. van Leeuwen, B. Cornelissen, F. Caobelli et al. *EJNMMI Radiopharm. Chem.*, **2** (15), (2017). DOI: 0.1186/s41181-017-0034-8
- [52] A.-K. Kirchherr, A. Briel, K. Mader. *Mol. Pharm.*, **6** (2), 480 (2009). DOI: 10.1021/mp8001649
- [53] M. Törnblom, U. Henriksson, M.J. Ginley. *Phys. Chem. B*, **101** (19) 3901 (1997). DOI: 10.1021/jp9708660
- [54] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed. *Phys. Chem. B*, **103** (16), 3073 (1999). DOI: 10.1021/jp990183f
- [55] T.C. Barros, S.H. Toma, H.E. Toma, E.L. Bastos, M.S. Baptista. *J. Phys. Org. Chem.*, **23**, 893 (2010). DOI: 10.1002/poc.1692
- [56] J.R. Lombardi, R.L. Birke. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5605 (2008). DOI: 10.1021/jp800167v