

Универсальный перестраиваемый микрорезонатор для исследования взаимодействия света с веществом в режиме сильной связи

© К.Е. Мочалов¹, П.С. Самохвалов³, Ю.К. Гунько²

¹Лаборатория молекулярной биофизики, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, 117997 Москва, Россия

²Лаборатория nano-биоинженерии и лаборатория гибридных фотонных наноматериалов, Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (Московский инженерно-физический институт), 115409 Москва, Россия

e-mail: mochalov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

В окончательной редакции 30.11.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Взаимодействие между ансамблем молекул и электромагнитным полем в сильно ограниченном объеме позволяет управлять свойствами вещества и является в связи с этим исключительно перспективной областью исследований. Наиболее распространенным способом достижения слабой или сильной связи поле–вещество является помещение ансамбля молекул в резонатор микронного размера. В такой системе взаимодействие света с веществом проявляется в виде изменения спектрального отклика системы, который зависит от силы связи между ансамблем молекул и модами резонатора. В настоящее время не существует общего и удобного для пользователя подхода, позволяющего изучать большое количество различных образцов в широком оптическом диапазоне с использованием одного и того же резонатора. В представленной работе описана конструкция устройства, которое позволяет преодолеть этот недостаток, ускорить и облегчить исследование взаимодействия света с веществом, а также получать режимы слабой и сильной связи свет–вещество для большого количества образцов в УФ, видимой и ИК областях оптического спектра. Созданное устройство основано на использовании перестраиваемого нестабильного $\lambda/2$ микрорезонатора Фабри-Перо, состоящего из плоского и выпуклого зеркал, которые удовлетворяют условию плоскопараллельности по крайней мере в одной точке изогнутого зеркала и позволяют существенно уменьшить модовый объем. С помощью разработанного устройства было исследовано влияние режима сильной связи на флуоресцентные свойства красителя Родамин 6Ж (Р6Ж), внедренного в матрицу из наночастиц нитрида бора. Было установлено, что использование нитрида бора (h-BN) в качестве несущей матрицы, оказывает ориентирующее действие на молекулы красителя, что приводит к увеличению силы связи свет–вещество при меньшей требуемой энергии моды резонатора.

Ключевые слова: микроспектроскопия, оптический микрорезонатор, сильная связь, нитрид бора.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54546.4317-22

Введение

Резонансное взаимодействие между ансамблями молекул и электромагнитным (ЭМ) полем в сильно ограниченном объеме дает возможность контроля за свойствами связанного вещества и является крайне перспективной областью исследований. Впервые возможность управления спонтанным испусканием квантовой системы при ее взаимодействии с ЭМ полем в ограниченном объеме была описана Парселлом [1]. Взаимодействие в такой системе описывается как связывание помещенного в резонатор вещества с квантованными модами ЭМ поля таким образом, что свойствами вещества можно манипулировать [2–6]. В резонаторе сила связи зависит от скорости обмена энергии света с веществом по сравнению с необратимыми потерями энергии, возникающими из-за малого времени жизни связанного вещества в возбужденном состоянии. При этом режимом слабой связи называется такой режим,

при котором происходит возбуждение и связывание ансамбля молекул с дискретными модами ЭМ поля, однако потери энергии доминируют. В этом режиме время жизни возбужденных состояний изменяется из-за ограничения модового объема поля в резонаторе. Такой режим называется эффектом Парселла, который может быть использован для усиления или ослабления спонтанного излучения. В отличие от эффекта Парселла режим сильной связи возникает в том случае, когда скорость обмена энергией между светом и веществом велика по сравнению со скоростью затухания возбуждения связанных молекул вещества, т.е. происходит когерентное связывание фотонных мод резонатора и экситонов вещества. Также в зависимости от типа резонатора вместо фотонных мод резонатора могут выступать возбужденные плазмоны, при этом когерентно связанные экситоны и плазмоны, либо фотонные моды порождают новые оптические возбуждения — поляри-

тоны, возникающие благодаря сильной связи этих двух систем осцилляторов. Так, исследования наноструктур, представляющих собой комплексы *J*-агрегатов и золотых наночастиц показали, что в такого рода системах обнаруживается сильно-связанное состояние гибридованных мод не только в спектрах экстинкции, но и фотолюминесценции [7,8]. Примечательно, что в сигнале фотолюминесценции таких систем была прослежена эволюция двух пиков, соответствующих верхней и нижней поляритонным ветвям, по мере того как энергия плазмона отстраивается от экситонного резонанса. Кроме того, ранее были проведены исследования влияния ближнего поля наночастиц серебра, являющихся наноразмерными резонаторами, на фотофизические свойства полупроводниковых квантовых точек составов CdSe/ZnS и InGaAs в матрице из AlGaAs при стационарном и импульсном возбуждении [9,10]. При этом при исследовании параметров спектров фотолюминесценции квантовых точек при возбуждении в области плазмонной полосы было обнаружено увеличение поглощения квантовых точек в ближнем поле наночастиц серебра [9,10].

Одним из наиболее интересных особенностей режима сильной связи свет–вещество является потенциальная возможность изменения фундаментальных свойств молекул вещества, что открывает новые перспективы в биологии, химии и других областях науки [11]. В частности, в работе Коулза и др. [12] был продемонстрирован микрорезонатор, состоящий из пленки поливинилового спирта толщиной 205 nm с внедренными в нее хлоросомами (фотосинтетическими антенными комплексами зелёных серобактерий), которая была помещена между двумя полупрозрачными зеркалами толщиной 40 nm. В описанной системе величина расщепления Раби электронных уровней фотосинтетических антенных комплексов, определяющих пути переноса энергии при фотосинтезе, достигала 150 meV. Результаты этого исследования показали, что сильное взаимодействие света и вещества может быть использовано для модификации путей переноса энергии в фотосинтезирующих организмах. Кроме этого, при использовании микрорезонатора состоящего из 620-nm слоя смеси *J*-агрегатов двух разных красителей в матрице, помещенной между двумя металлическими зеркалами, было показано, что в режиме сильной связи энергия может передаваться по механизму резонансного переноса на расстояния, намного превышающие радиус Фёрстера [13].

Не менее интересным является эффект сильной связи между фотонной модой микрорезонатора в ИК диапазоне и колебательными модами вещества, что может быть использовано, например, для изменения скорости химических реакций и воздействия на процессы ферментативного катализа в биологии и медицине. Так, в экспериментах со слоем поливинилацетата толщиной 2 μm , помещенном между двумя золотыми зеркалами толщиной 10 nm, нанесенными на германиевые

подложки, наблюдалось расщепление Раби колебательных переходов достигающее 20.7 meV [14]. Позднее тот же подход был использован для демонстрации того, что сильная связь на колебательных переходах может быть использована и для усиления комбинационного рассеяния [15]. Успешным продолжением этих работ стало обнаружение сильной связи колебательных мод бычьего сывороточного альбумина в среднем ИК диапазоне [16], что может быть важно для выяснения роли колебательной динамики в ферментативном катализе в биологии и в экспериментах по водородно-дейтериевому обмену. В работе [17] этой же группой было установлено влияние сильной связи на скорость химических реакций с участием связи Si-C.

За последние два десятилетия успехи в разработке и создании новых микрорезонаторов оказали огромное влияние на исследования взаимодействий света с веществом. Различные виды микрорезонаторов применялись для достижения режима сильной связи, сопровождающегося изменениями свойств связанного вещества с различными значениями величин расщепления Раби [18–22]. Выбор микрорезонатора для конкретного эксперимента зависит от нескольких факторов, таких как конструктивные свойства (простота изготовления и использования) и внутренние параметры микрорезонатора (коэффициент добротности, модовый объем). В этом отношении микрорезонатор Фабри-Перо предлагает неоспоримые преимущества: простоту конструкции, универсальность и возможность обеспечить очень малый модовый объем [23–26]. Ранее в работе [27] для создания условий сильной связи „свет–вещество“ было предложено устройство на основе перестраиваемого нестабильного $\lambda/2$ микрорезонатора Фабри-Перо. Конструкция устройства включает выпуклое зеркало для обеспечения минимального модового объема, а также для удовлетворения условия плоскопараллельности, по крайней мере, в одной точке такого зеркала, что устраняет необходимость строго параллельного смещения двух параллельных зеркал относительно друг друга. Настройка длины оптического пути такого микрорезонатора осуществляется тремя пьезоактюаторами, которые изменяют вертикальное положение верхнего выпуклого зеркала. Однако такая конструкция имеет несколько недостатков, которые ограничивают ее применение: (i) замена образца трудоемка, (ii) согласование образца с рабочей зоной микрорезонатора затруднено, (iii) устройство может работать только в узком диапазоне длин волн.

В настоящей работе мы представляем универсальный перестраиваемый микрорезонатор, который является модификацией вышеупомянутого подхода. Конструктивно устройство представляет собой гибкий и простой перестраиваемый микрорезонатор, который позволяет получить электромагнитное поле с минимальным модовым объемом с рабочим диапазоном в УФ, видимой и ИК областях спектра, дающий возможность быстрой

замены образца, что делает конфигурацию очень удобной для исследования взаимодействия света с веществом.

Конструкция универсального перестраиваемого микрорезонатора

На рис. 1, *a* показана схема универсального перестраиваемого микрорезонатора, демонстрирующая ее общую функциональность. В основе предлагаемой конструкции лежит использование двух взаимно-позиционируемых пластин (1 и 2), на которых смонтированы зеркала резонатора. Перестраиваемый неустойчивый микрорезонатор Фабри-Перо состоит из выпуклого зеркала (3), плосковыпуклая линза с радиусом кривизны 77.3 mm и диаметром 25.4 mm, покрытая слоем Al толщиной 60 nm и слоем SiO₂ толщиной 20 nm, установлена на верхней пластине) и плоского зеркала (4, покровное стекло с аналогичным покрытием, установлено на нижней пластине) и является основой всей конструкции. Выпуклое зеркало не жестко закреплено на верхней пластине с помощью магнитного держателя (5), имеющего три точки контакта с верхней подвижной пластиной, и устанавливается в соответствующие пазы. Использование нежесткого крепления верхнего зеркала диктуется необходимостью предотвращения возможности повреждения покрытий зеркал в случае их прямого контакта при вертикальном позиционировании. Верхняя пластина (1) может прецизионно перемещаться в XY-направлениях с помощью двух линейных позиционеров (6) для выравнивания рабочей зоны микрорезонатора по отношению к образцу. Грубая перестройка длины резонатора осуществляется с использованием высокоточного дифференциального регулятора (7, DRV3, 8 mm High Precision Differential Micrometer, Thorlabs, США) с шагом 1 μm. Рычаг действия регулятора соотносится с местом крепления линзы как 1:4 для увеличения точности вертикального позиционирования до 250 nm. Плоскость верхней пластины можно отрегулировать с помощью двух винтов, служащих также точками крепления верхней пластины. Для фиксации и прижима верхней пластины используются постоянные магниты. Такая фиксация позволяет легко снимать верхнюю пластину, обеспечивая доступ к держателю образца, который состоит из стального кольца с приклеенным к нему нижним плоским зеркалом, на которое непосредственно наносится образец. В свою очередь, держатель образца нежестко (с использованием постоянных магнитов) крепится на магнитной пластине Z-пьеопозиционера (8), что позволяет грубо менять положение образца в поле зрения объектива инвертированного конфокального микроспектрометра (9), а также быстро менять образец. Основная функция Z-пьеопозиционера — точная настройка оптической длины микрорезонатора с точностью до нанометра. Z-пьеопозиционер управляется контроллером атомно-силового

микроскопа (АСМ), который очень хорошо подходит для этой цели благодаря высокому динамическому диапазону используемых напряжений, что дает возможность работать как в полном диапазоне напряжений (вертикальное перемещение плоского зеркала до 10 μm), так и в узком диапазоне напряжений для точной настройки микрорезонатора в пределах нескольких nm. Нижняя пластина (2) служит основой всей конструкции микрорезонатора. На ней крепятся все вышеперечисленные компоненты, и она может быть установлена на микрометрический XY-позиционер оптического конфокального инвертированного микроспектрометра. Установка осуществляется с использованием трех опорных микрометрических винтов (10), позволяющих, в свою очередь, выравнивание плоскости всего микрорезонатора относительно оптической оси микроспектрометра.

Оптическая схема использования универсального перестраиваемого микрорезонатора

На рис. 1, *b* приведена оптическая схема универсального перестраиваемого микрорезонатора в комбинации с инвертированным конфокальным микроспектрометром. Разработанная оптическая система предназначена для интеграции перестраиваемого микрорезонатора как с инвертированным оптическим конфокальным микроспектрометром, так и с прямым видеомикроскопом Optem Zoom 125 (5), оснащенным либо видеокамерой, либо „белым“ светодиодом в зависимости от процедуры настройки микрорезонатора.

В оптической системе используются два типа конфигурации освещения микрорезонатора.

1. Освещение снизу коллимированным лазерным лучом (объектив микроспектрометра (7) снят) используется как для предварительной настройки микрорезонатора, так и для конфокальной микроспектрометрии — объектив микроспектрометра установлен. В первом случае коллимированный лазерный луч, проходящий через микрорезонатор, формирует кольца Ньютона, которые можно наблюдать в прямом микроскопе Optem Zoom 125 (Excelitas Technologies, США) с использованием видеокамеры MOTIC 3.0. (Motic, Гонконг). Данный режим используется для сближения зеркал и корректировки рабочей области микрорезонатора в латеральной плоскости. В режиме конфокальной микроспектрометрии лазерное возбуждение и сбор вторичного излучения (комбинационного рассеяния и/или флуоресценции) осуществляется через установленный объектив инвертированного микроскопа. Регистрируемое вторичное излучение от образца (3), нанесенного на поверхность нижнего зеркала (2), проходит через конфокальный модуль и попадает на монохроматор Andor Shamrock 750, оснащенный ПЗС-

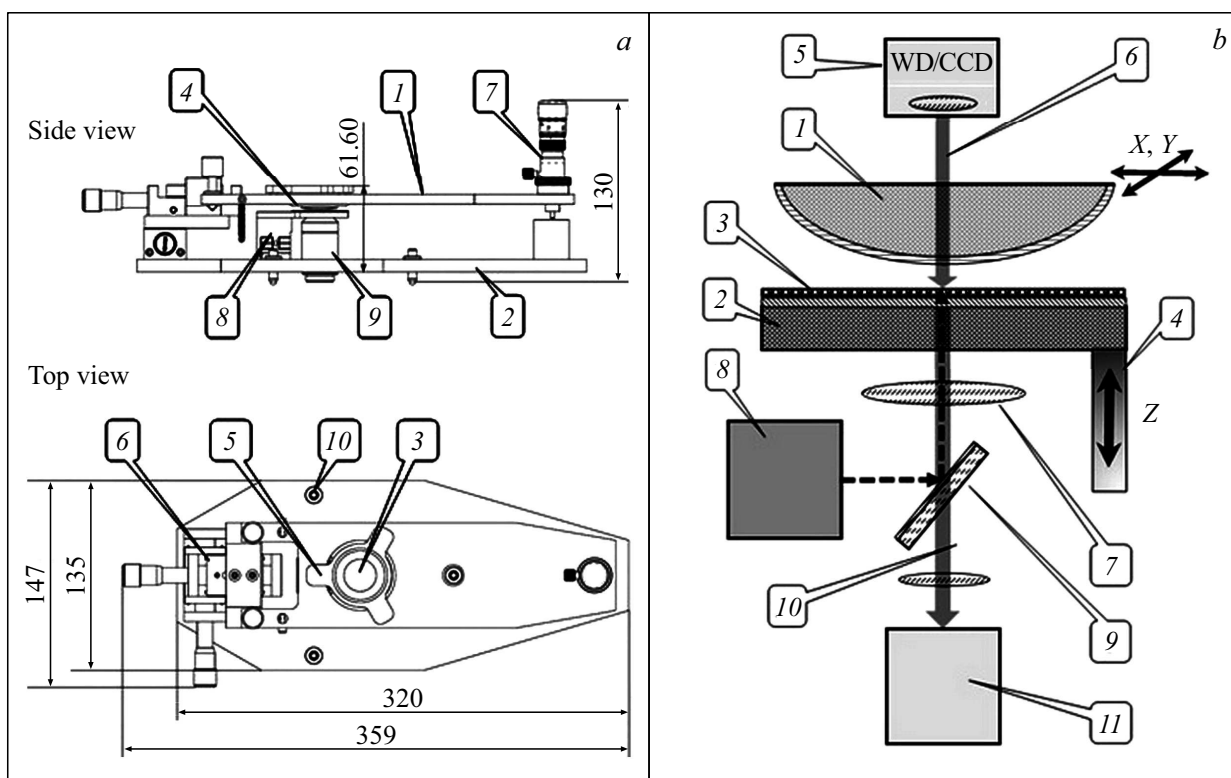


Рис. 1. (а) Конструкция универсального перестраиваемого микрорезонатора: 1 — верхняя пластина; 2 — нижняя пластина; 3 — плоско-выпуклая металлизированная линза — верхнее зеркало микрорезонатора; 4 — металлизированное покровное стекло — нижнее зеркало микрорезонатора; 5 — магнитный держатель верхнего зеркала; 6 — прецизионный XY-позиционер верхнего зеркала; 7 — высокоточный дифференциальный регулятор; 8 — Z-пьезопозиционер; 9 — объектив инвертированного конфокального микроспектрометра; 10 — опорные микрометрические винты. (б) Оптическая схема универсального перестраиваемого микрорезонатора: 1 — плоско-выпуклая металлизированная линза — верхнее зеркало микрорезонатора; 2 — металлизированное покровное стекло — нижнее зеркало микрорезонатора; 3 — образец; 4 — Z-пьезопозиционер; 5 — блок, содержащий „белый“ светодиод, ПЗС и оптический коллиматор; 6 — широкополосное излучение; 7 — объектив инвертированного микроскопа; 8 — лазер; 9 — оптический НЧ-фильтр; 10 — анализируемое излучение; 11 — конфокальный модуль и монохроматор, оборудованный ПЗС.

матрицей Andor DU971P-BV (Andor Technology, Oxford Instruments, Великобритания). Конфокальный режим микроспектрометрических измерений используется для пространственного ограничения области регистрации вторичного излучения в области существования моды резонатора.

2. Вертикальное освещение (б) широкополосным источником света („белый“ светодиод MWWHF2, Thorlabs, США) осуществляется через оптический тракт прямого микроскопа Ortem Zoom 125. Данный режим используется для спектральной характеристики модового состава микрорезонатора. Процесс настройки модового состава микрорезонатора осуществляется за счет плавного перемещения Z-пьезопозиционера (4). Спектральный состав проходящего через микрорезонатор излучения регистрируется тем же способом, что и вторичное излучение от образца. При этом оба спектра могут регистрироваться одновременно, что позволяет с высокой точностью настраивать резонатор под электронные переходы исследуемых молекул.

Важно отметить, что подобный способ контроля оптической длины микрорезонатора позволяет с высокой точностью добиваться полуволнового режима его работы.

Исследования влияния режима сильной связи на флуоресцентные свойства красителя Р6Ж, внедренного в матрицу из наночастиц нитрида бора

На данном этапе нами была разработана методика внедрения молекул флуоресцентного красителя Р6Ж в наночастицы нитрида бора (h-BN) и образования плотноупакованных слоев таких наночастиц на поверхности плоских зеркал описанного в предыдущих разделах перестраиваемого микрорезонатора. Было установлено, что использование поливинилпирролидона (ПВП) при внедрении Р6Ж в матрицы из h-BN позволяет добиться изоляции отдельных молекул Р6Ж (отсутствие

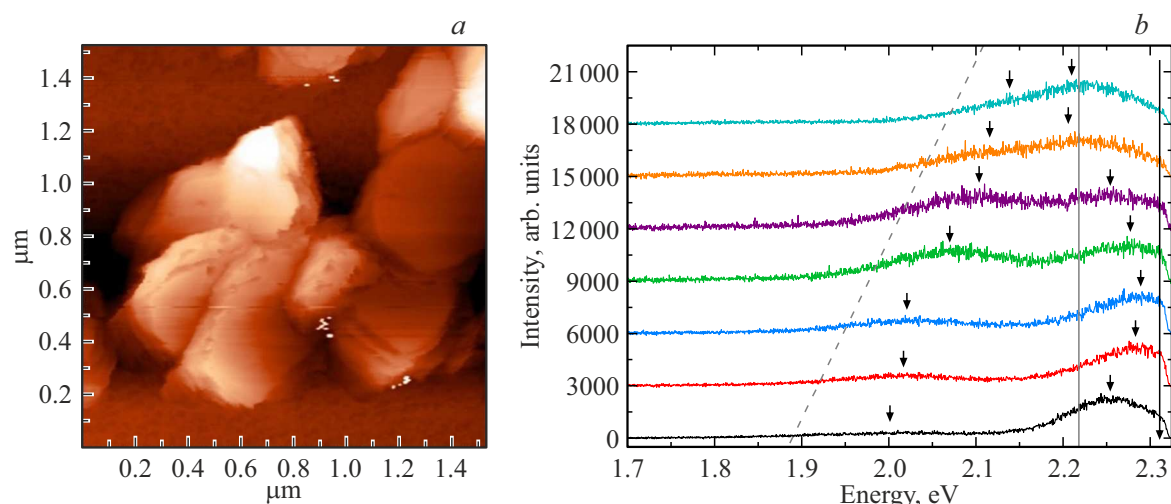


Рис. 2. (а) Атомно-силовое изображение единичных кластеров наночастиц h-BN, допированных красителем Р6Ж. (б) Спектры фотолюминесценции (цветные кривые) пленки Р6Ж-(h-BN)-ПВП, связанные с перестраиваемым микрорезонатором с разным расстоянием между отражающими зеркалами (67%). Сверху вниз расстояние увеличено с 988 до 1195 nm. Соответствующее положение максимумов пропускания отмечено штриховой серой линией. Сплошная серая линия обозначает максимум излучения несвязанной пленки Р6Ж. Черные стрелки обозначают максимумы излучения поляритонов.

характерного красного смещения в спектрах флуоресценции Р6Ж), что существенно повышает квантовый выход флуоресценции всей системы. Плотнупакованные слои наночастиц h-BN, допированные красителем Р6Ж в матрице ПВП и осажденные на нижнем зеркале микрорезонатора, были охарактеризованы с помощью АСМ. Было установлено, что наночастицы h-BN, допированные красителем Р6Ж, располагаются в виде отдельных агрегатов с высотами, достигающими 60 nm. При этом распределение полученных агрегатов имеет достаточно узкое распределение по высоте в области 43 nm, что означает достаточно однородное по высоте покрытие, позволяющее приблизить зеркала резонатора на необходимое для режима сильной связи расстояние. Также было выполнено исследование ориентации залегания единичных кластеров наночастиц h-BN, допированных красителем Р6Ж. На рис. 2, а приводится АСМ-изображение такого кластера. Из приведенного рисунка следует, что большинство допированных наночастиц h-BN располагается почти параллельно плоскости нижнего зеркала резонатора, что обеспечивает совпадение дипольного момента переходов красителя Р6Ж с вектором напряженности электрического поля в резонаторе.

В экспериментах по исследованию влияния режима сильной связи на флуоресцентные свойства Р6Ж, внедренного в матрицу из наночастиц нитрида бора, мы варьировали расстояние между зеркалами микрорезонатора от 988 до 1195 nm с небольшим шагом порядка 30 nm, при этом свободный спектральный диапазон составлял 0.4 eV (рис. 2, б). Из представленных на рисунке данных можно видеть явный антикроссинг, а также большие энергии расщепления, которые коррелируют с разницей в оптических свойствах электромагнитных мод резона-

тора. Соответствующая энергия моды составляла от 1.88 до 2.07 eV, не перекрывая области вокруг максимумов излучения пленки Р6Ж, при этом сила связи достигала 208 meV. Для сравнения со случаем неориентированного Р6Ж мы провели исследование этого же красителя, но внедренного в матрицу из ПММА. Методом ультрамикротомирования были получены тонкие срезы ПММА с внедренным Р6Ж и далее перенесены на плоскость нижнего зеркала резонатора. В данном эксперименте расстояние между зеркалами изменилось с 1790 nm до 1970 nm с шагом в 30 nm. Соответствующая энергия моды варьировала от 2.1 до 2.3 eV, охватывая область вокруг максимумов излучения Р6Ж инкапсулированного в пленке ПММА. При этом наибольшее расщепление и, следовательно, сила связи возникали, когда энергия фотонов резонатора строго равнялась максимумам излучения Р6Ж около 2.22 eV и достигла 184 meV.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение нитрида бора в систему приводит к увеличению силы связи при меньшей требуемой энергии моды резонатора за счет ориентирующего действия наночастиц h-BN. При этом увеличение энергии связи в нашем случае составляет величину порядка 15%. Поскольку величина энергии связи прямо пропорциональна скалярному произведению дипольного момента переходов красителя и вектора напряженности электрического поля, очевидно, что наибольшее значение эта энергия имеет при совпадении направлений обоих векторов. Теоретическое и экспериментальное рассмотрение данного вопроса дано в работах [28,29]. В частности, в работе [29] рассматривается изменение величины расщепления Раби (энергии связи) в зависимости от степени упорядоченности молекул жидких кристаллов, помещенных в полость микро-

резонатора. Так, при переходе из изотропной (полностью неупорядоченной) фазы в упорядоченную смектическую фазу, в которой молекулы жидкого кристалла и соответственно их дипольные моменты лежат в плоскости зеркал микрорезонатора, происходит увеличение энергии связи на 30%. Такое увеличение очень близко к теоретическому пределу увеличения какой-либо величины, пропорциональной скалярному произведению векторов при переходе от их случайного расположения относительно друг друга к коллинеарному расположению. Известно, что молекулы жидкого кристалла в смектической фазе обладают высочайшей степенью упорядоченности, что, в свою очередь, и определяет столь сильное увеличение энергии связи в этом эксперименте. В нашем случае мы наблюдали величину прироста энергии связи, вдвое меньшую, чем в описанных выше работах, что тем не менее является примечательным результатом, поскольку прирост силы связи в 15% был достигнут не в идеализированной, а во в некотором роде универсальной системе, позволяющей ориентировать достаточно широкий класс красителей.

Заключение

В настоящей работе предложена новая конструкция универсального перестраиваемого микрорезонатора Фабри-Перо, адаптированного под широкий круг исследований взаимодействия света с веществом в режиме сильной связи при серийных и систематических исследованиях большого количества образцов. Разработанный микрорезонатор открывает пути для дальнейшего продвижения в изучении влияния силы связи света и вещества на эффективность эффекта комбинационного рассеяния, скорости химических и биологических реакций, проводимость, генерацию излучения, эффективность и характерные расстояния безызлучательного переноса энергии и других процессов. С помощью разработанного устройства исследовано влияние режима сильной связи на флуоресцентные свойства красителя РБЖ, внедренного в ориентирующую матрицу из наночастиц нитрида бора, способствующую увеличению силы связи при меньшей требуемой энергии моды резонатора за счет ориентирующего действия наночастиц h-BN. Создание описанной системы и разработанных методов ее использования является важным шагом на пути к многочисленным практическим применениям эффекта взаимодействия света и вещества в области разработки новых материалов с уникальными свойствами.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда. Работы по разработке и созданию микрорезонатора, функционирующего в режиме сильной

связи, и его использования для изучения систем на основе наночастиц h-BN поддержана грантом РФФ № 21-79-30048. Часть работы, связанная с нанофотонными измерениями, поддержана грантом РФФ № 18-72-10143-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.M. Purcell. *Phys. Rev.*, **69**, 681 (1946).
- [2] M. Steiner, F. Schleifenbaum, C. Stupperich, A. Virgilio Failla, A. Hartschuh, A.J. Meixner. *Chem. Phys. Chem.*, **6** (10), 2190 (2005). DOI: 10.1002/cphc.200500108
- [3] A. Chizhik, F. Schleifenbaum, R. Gutbrod, A. Chizhik, D. Khoptyar, A.J. Meixner, J. Enderlein. *Phys. Rev. Lett.*, **102** (7), 073002 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.073002
- [4] F. Schleifenbaum, K. Elgass, M. Steiner, J. Enderlein, S. Peter, A.J. Meixner. *Proc. SPIE*, **7185**, 718504 (2009). DOI: 10.1117/12.809325
- [5] F. Schleifenbaum. *Energy Transfer in the Red Fluorescent Protein DsRed in Confined Optical Fields: Energieüberträge in Dem Rot Fluoreszierenden Protein DsRed in Definiert Begrenzten Optischen Feldern*, Rhombos (2008).
- [6] M. Steiner, A.V. Failla, A. Hartschuh, F. Schleifenbaum, C. Stupperich, A.J. Meixner. *New J. Phys.*, **10** (12), 123017 (2008). DOI: 10.1088/1367-2630/10/12/123017
- [7] D. Melnikau, R. Esteban, D. Savateeva, A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, Mikolaj K. Schmidt, L.M. Liz-Marzán, J. Aizpurua, Yu.P. Rakovich. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2), 354 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b02512
- [8] N.T. Fofang, N.K. Grady, Z. Fan, A.O. Govorov, N.J. Halas. *Nano Lett.*, **11** (4), 1556 (2011). DOI: 10.1021/nl104352j
- [9] A.G. Bakanov, N.A. Toropov, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **118** (2) 290 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15020034
- [10] A.N. Kosarev, V.V. Chaldyshev, A.A. Kondikov, T.A. Vartanyan, N.A. Toropov, I.A. Gladskikh, P.V. Gladskikh, I. Akimov, M. Bayer, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *Opt. Spectrosc.*, **126** (5), 492 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19050151
- [11] T.W. Ebbesen. *Acc. Chem. Res.*, **49** (11), 2403 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00295
- [12] D.M. Coles, Y. Yang, Y. Wang, R.T. Grant, R.A. Taylor, S.K. Saikin, A. Aspuru-Guzik, D.G. Lidzey, J.K.H. Tang, J.M. Smith. *Nat. Commun.*, **5**, 5561 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6561
- [13] D.M. Coles, N. Somaschi, P. Michetti, C. Clark, P.G. Lagoudakis, P.G. Savvidis, D.G. Lidzey. *Nat. Mater.*, **13** (7), 712 (2014). DOI: 10.1038/nmat3950
- [14] A. Shalabney, J. George, J. Hutchison, G. Pupillo, C. Genet, T.W. Ebbesen. *Nat. Commun.*, **6**, 5981 (2015). DOI: 10.1038/ncomms6981
- [15] A. Shalabney, J. George, H. Hiura, J.A. Hutchison, C. Genet, P. Hellwig, T.W. Ebbesen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (27), 7971 (2015). DOI: 10.1002/ange.201502979
- [16] R.M.A. Vergauwe, J. George, T. Chervy, J.A. Hutchison, A. Shalabney, V.Y. Torbeev, T.W. Ebbesen. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (20), 4159 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01869

- [17] A. Thomas, J. George, A. Shalabney, M. Dryzhakov, S.J. Varma, J. Moran, T. Chervy, X. Zhong, E. Devaux, C. Genet, J.A. Hutchison, T.W. Ebbesen. *Angewandte Chem.*, **128** (38), 11634 (2016). DOI: 10.1002/anie.201605504
- [18] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E.C. Lin, Y.H. Lee, S. Kéna-Cohen, V.M. Menon. *Nat. Photonics*, **9** (1), 30 (2015). DOI: 10.1038/nphoton.2014.304
- [19] K.S. Daskalakis, S.A. Maier, R. Murray, S. Kéna-Cohen. *Nat. Mater.*, **13** (3), 271 (2014). DOI: 10.1038/nmat3874
- [20] J.D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, R.F. Mahrt. *Nat. Mater.*, **13** (3), 247 (2014). DOI: 10.1038/nmat3825
- [21] C.P. Dietrich, A. Steude, L. Tropic, M. Schubert, N.M. Kronenberg, K. Ostermann, S. Höfling, M.C. Gather. *Sci. Adv.*, **2** (8), e1600666 (2016). DOI: 10.1126/sciadv.1600666
- [22] L. Tropic, C.P. Dietrich, S. Herbst, A.L. Kanibolotsky, P.J. Skabara, F. Würthner, I.D. Samuel, M.C. Gather, S. Höfling. *Appl. Phys. Lett.*, **110** (15), 153302 (2017). DOI: 10.1063/1.4978646
- [23] D.M. Coles, Y. Yang, Y. Wang, R.T. Grant, R.A. Taylor, S.K. Saikin, A. Aspuru-Guzik, D.G. Lidzey, J.K.H. Tang, J. M. Smith. *Nat. Commun.*, **5**, 5561 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6561
- [24] D.M. Coles, N. Somaschi, P. Michetti, C. Clark, P.G. Lagoudakis, P.G. Savvidis, D.G. Lidzey. *Nat. Mater.*, **13** (7), 712 (2014). DOI: 10.1038/nmat3950
- [25] A. Shalabney, J. George, J. Hutchison, G. Pupillo, C. Genet, T.W. Ebbesen. *Nat. Commun.*, **6**, 5981 (2015). DOI: 10.1038/ncomms6981
- [26] J.P. Long, B.S. Simpkins. *ACS Photonics*, **2** (1), 130 (2014). DOI: 10.1021/ph5003347
- [27] A. Konrad, A.M. Kern, M. Brecht, A.J. Meixner. *Nano Lett.*, **15** (7), 4423 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00766
- [28] T. Ishii, F. Bencheikh, S. Forget, S. Chénais, B. Heinrich, D. Kreher, L.S. Vargas, K. Miyata, K. Onda, T. Fujihara, S. Kéna-Cohen, F. Mathevet, C. Adachi. *Advanced Optical Materials*, **9** (22), 2101048 (2021). DOI: 10.1002/adom.202101048
- [29] G. Stemo, H. Yamada, H. Katsuki, H. Yanagi. *J. Phys. Chem. B*, **126** (45), 9399 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04004