

Определение фотофизических параметров твердых растворов $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}$ в суспензиях с помощью теории Джадда–Офельта

С. А. Буриков⁺¹⁾, О. Д. Котова⁺, О. Э. Сарманова⁺, С. В. Кузнецов*, В. Ю. Пройдакова*, В. В. Воронов*, П. П. Федоров*, С. В. Падаева⁺, Т. А. Доленко⁺

⁺ Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

* Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 апреля 2020 г.

После переработки 3 апреля 2020 г.

Принята к публикации 3 апреля 2020 г.

В работе представлены результаты применения теории Джадда–Офельта для определения времени жизни возбужденного состояния новых твердых растворов $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}$ в суспензиях диметилсульфоксида. Сравнительный анализ полученных в эксперименте и рассчитанных теоретически значений времен жизни возбужденного состояния твердых растворов $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}$ показал, что модель Джадда–Офельта адекватно описывает фотофизические процессы в исследованных веществах.

DOI: 10.31857/S1234567820090098

1. Введение. В современной биологии и медицине большое внимание уделяется разработке методов неинвазивного исследования и контроля процессов, протекающих в живых организмах, в том числе на клеточном уровне. Одним из наиболее перспективных является метод оптической визуализации [1], в котором широко используется люминесцентная спектроскопия [2–4]. Для реализации этого метода, как правило, в клетки и в биоткани внедряются специально синтезированные частицы, обладающие интенсивными люминесцентными свойствами [5–6]. В настоящее время с этой целью широко используются органические красители [6], комплексы на основе благородных и тяжелых металлов [7, 8], квантовые точки [9], люминесцентные белки [10], углеродные наночастицы [11, 12], комплексы на основе редкоземельных ионов (РЗИ) [13].

Одной из основных проблем оптической визуализации биологических объектов является наличие флуоресценции естественных флуорофоров биологической ткани – аутофлуоресценции [14], спектр которой перекрывается со спектром фотолюминесценции самих наночастиц. Существуют различные подходы к решению этой проблемы. Один из них заключается в применении методов машинного обучения для анализа спектров. Так, для выделения полезного сигнала люминесценции углеродных наночастиц на фоне люминесценции биологической среды успешно рекомендовал себя метод искусственных нейронных се-

тей [15]. Другой подход основан на синтезе веществ (как правило, с использованием РЗИ), в которых можно реализовать режим возбуждения антистоксовой люминесценции [16]. Еще одним перспективным способом избавиться от аутофлуоресценции является время-разрешенная спектроскопия [17]. Так как время жизни флуоресценции естественных флуорофоров, как правило, составляет единицы наносекунд [17], то для успешной визуализации необходимо использовать наночастицы с временами жизни излучательных состояний, лежащими в микро- и миллисекундном диапазоне. В этом контексте весьма перспективными являются ионы редкоземельных элементов, так как они обладают относительно долгоживущими возбужденными состояниями [18].

В последнее время разработаны неорганические кристаллические наноструктуры, состоящие из матрицы, легированной одним [17] или несколькими ионами лантаноидов [16, 19]. Комбинация малых размеров кристаллических частиц и наличие легирующих примесей РЗИ – люминесцентных центров – обеспечивает высокую эффективность и стабильность люминесценции таких материалов по сравнению со многими другими упомянутыми люминофорами, что обуславливает расширение потенциальных областей их применения. Хорошо известно, что окружающая матрица существенно изменяет свойства внедренных в нее РЗИ [20]. Более того, при переходе к наноразмерным образцам эти изменения становятся более значимыми. При уменьшении размера происходит искажение структуры, влияющее на ло-

¹⁾e-mail: sergey.burikov@gmail.com

кальное окружение РЗИ: изменяются их люминесцентные свойства – квантовая эффективность, радиационное время жизни, безызлучательная релаксация, механизмы передачи энергии возбуждения. Поэтому очень важно исследовать фотофизические состояния таких комплексов, уметь определять параметры этих состояний и анализировать механизмы передачи энергии.

Ионы редкоземельных элементов интересны тем, что для них разработан теоретический метод, позволяющий рассчитывать многие фотофизические параметры, такие как излучательные времена жизни состояний, вероятности переходов, внутренний квантовый выход по спектрам поглощения или люминесценции [21–24]. Такие расчеты проводят с помощью теории Джадда–Офельта [21–23]. Используя эту теорию, можно рассчитать параметры электрических и магнитных дипольных переходов между штарковскими подуровнями РЗИ без знания явного вида волновых функций электрона в кристаллическом поле. Таким образом, модель Джадда–Офельта многократно упрощает расчеты и позволяет теоретически предсказывать характеристики твердых растворов лантаноидов без их экспериментальных измерений [23]. Легирование различных матриц ионами европия представляет особый интерес, так как именно для этого иона теория упрощается и позволяет оценивать времена жизни люминесценции исключительно по форме спектров люминесценции, в то время как для прочих ионов лантаноидов для решения той же задачи необходимо использовать и спектры поглощения [23]. Однако, как указывалось ранее, свойства ионов существенно зависят от матриц, в которые они внедрены. Поэтому необходимо всегда проводить оценку корректности применения теории Джадда–Офельта для новых комплексов РЗИ.

Авторами настоящей работы исследуются новые твердые растворы на основе матрицы NaGdF_4 низкотемпературной модификации, легированные ионами европия. В последние десятилетия наблюдается значительный рост интереса к неорганическим фторидам [25], особенно к структуре NaGdF_4 [26]. Препараты на основе NaGdF_4 гексагональной модификации могут быть использованы в качестве материала-тераностика для магнитно-резонансной томографии, рентгеновской, стоковой и ап-конверсионной биовизуализации, так как они обладают низкой токсичностью [27]. Следует отметить, что к настоящему моменту не проводились исследования фотофизического состояния комплексов $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}$, в том числе, с помощью теории Джадда–Офельта.

В данной работе проведена оценка корректности применения теории Джадда–Офельта для расчета времени жизни возбужденного состояния новых комплексов $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}$. Представлены результаты сравнительного анализа экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных значений времен жизни возбужденного состояния указанных комплексов в суспензиях. Еще раз показана перспективность применения комплексов $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}$ для оптической визуализации в биотканях посредством время-разрешенной спектроскопии.

2. Теория Джадда–Офельта для определения фотофизических параметров ионов редкоземельных элементов. Теория Джадда–Офельта используется для описания фотофизических процессов, протекающих в наноконкомплексах, легированных РЗИ, и получения ряда их спектроскопических параметров, таких как силы осцилляторов переходов, параметры интенсивности Джадда–Офельта, излучательные времена жизни состояний, вероятности спонтанных переходов [21–23]. Преимущество теории заключается в том, что для ее использования в общем случае необходим только спектр поглощения и показатель преломления образца.

Вероятность оптических переходов между уровнями РЗИ определяется взаимодействием 4f-электронов с полем кристаллической матрицы. Воздействие окружения матрицы, т.е. ее кристаллическое поле, рассматривается как возмущение Гамильтониана свободного иона, “смешивающее” состояния противоположной четности и обеспечивающее наличие дипольных переходов внутри 4f-оболочки.

Рассмотрим интенсивности переходов между двумя уровнями. В общем случае сила осциллятора электрического дипольного оптического перехода из начального состояния α в конечное состояние β будет иметь вид:

$$f = \frac{8\pi^2 m c}{3h\tilde{\lambda}(2J+1)e^2} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \times \sum |\langle \alpha J M | \mathbf{P} | \beta J' M' \rangle|^2, \quad (1)$$

где m – масса электрона, n – показатель преломления, $\tilde{\lambda}$ – длина волны перехода, J – полный угловой момент начального состояния.

Полагая, что все Штарковские компоненты начального состояния заселены одинаково и что случай оптически изотропен, получим, что сила осциллятора электрического дипольного перехода из начально-

го состояния $\langle \varphi_a |$ на все Штарковские компоненты конечного состояния $|\varphi_b\rangle$ [21, 22]:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\tilde{\lambda}(2J+1)e^2} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \varphi_a \| U^{(\lambda)} \| \varphi_b \rangle|^2, \quad (2)$$

где $\langle \varphi_a \| U^{(\lambda)} \| \varphi_b \rangle$ – приведенные матричные элементы единичных тензорных операторов (их значения практически не зависят от типа кристаллической матрицы; для многих редкоземельных элементов они были рассчитаны [28, 29]), Ω_λ – параметры интенсивности Джадда–Офельта.

Отметим, что в таком случае выражение для силы осциллятора дипольного перехода представлено в виде суммы произведений двух параметров, один из которых зависит исключительно от типа кристаллической матрицы (параметр интенсивности Джадда–Офельта), а второй (тензорный оператор) зависит только от типа РЗИ.

В общем случае сила осциллятора электрического дипольного перехода может быть выражена через интегральное сечение поглощения на этом переходе:

$$f = \frac{9mcn}{\pi e^2 (n^2+2)^2 N_0} \int k(\tilde{\lambda}) d\tilde{\lambda}, \quad (3)$$

где N_0 – концентрация РЗИ, $k(\tilde{\lambda})$ – коэффициент поглощения, n – показатель преломления. Таким образом, измеряя интегральное сечение поглощения перехода и вычисляя с помощью выражения (3) силу осциллятора дипольного перехода, можно определить параметры интенсивности Джадда–Офельта Ω_λ . В свою очередь, с их помощью можно вычислить такие важные спектроскопические характеристики, как вероятность спонтанных излучательных переходов, коэффициент ветвления и излучательное время жизни уровня.

Европий обладает двумя уникальными свойствами, позволяющими рассчитывать параметры Джадда–Офельта только с помощью спектров люминесценции. Во-первых, в спектре люминесценции европия присутствует разрешенный магнитный дипольный переход ${}^5D_0 - {}^7F_1$, интенсивность которого практически не зависит от окружающей кристаллической матрицы и точечной симметрии люминесцирующего центра. Таким образом, можно оценить значение силы осциллятора магнитного дипольного перехода f_{MD} и с ее помощью оценить вероятность спонтанного перехода $A_1 = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{k}_1^3 n^3 f_{MD}$. Во-вторых, все значения $|\langle J \| U^{(\lambda)} \| J' \rangle|^2 \equiv U^{(\lambda)}$ для

электрических дипольных переходов с уровня 5D_0 равны нулю, за исключением переходов на ${}^7F_\lambda$, $\lambda = 2, 4, 6$. Для них $U^{(2)} = 0.0032$, $U^{(4)} = 0.0023$, $U^{(6)} = 0.0002$ [29].

Чтобы вычислить вероятности спонтанных переходов ${}^5D_0 - {}^7F_{2,4,6}$, необходимо сравнить интегральные интенсивности этих переходов с соответствующей величиной для ${}^5D_0 - {}^7F_1$ [30]:

$$A_\lambda = A_1 \frac{I_\lambda \tilde{k}_1}{I_1 \tilde{k}_\lambda}, \quad (4)$$

где $I_\lambda = \int I_\lambda(\tilde{k}) d\tilde{k}$ – интегральная интенсивность перехода с 5D_0 на ${}^7F_\lambda$, $\tilde{k} = \int \frac{\tilde{k} I_\lambda(\tilde{k})}{I_\lambda} d\tilde{k}$ – среднее волновое число [см⁻¹], $\lambda = 1, 2, 4, 6$, $n = n(\tilde{\lambda})$ – значение показателя преломления.

С учетом связи между вероятностями спонтанных излучательных переходов и параметрами Джадда–Офельта:

$$A(J'; J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\tilde{\lambda}^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 S_{ED} + n^3 S_{MD} \right], \quad (5)$$

где S_{ED} , S_{MD} – интенсивность линии электрического и магнитного дипольного перехода:

$$S_{ED} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle J' \| U^{(\lambda)} \| J \rangle|^2, \quad (6)$$

$$S_{MD} = \frac{1}{4mc^2} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle J' \| L + 2S \| J \rangle|^2. \quad (7)$$

Решая систему уравнений, можно найти параметры Джадда–Офельта.

Далее становится возможным рассчитать такие величины, как излучательное время жизни, коэффициенты ветвления, сечение вынужденного излучения, квантовую эффективность люминесценции, оптическое усиление, квантовый выход и эффективность сенсбилизации [31].

Например, суммируя по всем излучательным переходам из начального состояния $|J\rangle$, можно найти излучательное время жизни уровня $|J'\rangle$:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_J A(J'; J)}. \quad (8)$$

3. Материалы и эксперимент. В качестве объектов исследования выступали суспензии новых твердых растворов на основе матриц NaGdF₄, легированных ионами Eu, в диметилсульфоксиде (ДМСО). Образцы отличались концентрацией Eu в

матрице (5, 8 и 10 мол. %). В дальнейшем они будут обозначаться К5, К8 и К10 в соответствии с концентрацией европия.

3.1. Синтез и характеристика твердых растворов $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$.

Наночастицы $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ были синтезированы сольвотермальным методом синтеза в высококипящем растворителе по методике, описанной ранее в [19, 32]. Ацетаты европия и гадолиния марки чистоты 99.99 (ЛАНХИТ, Россия) добавляли к олеиновой кислоте (ВЕКТОН) и 90% октадецен-1 (ВЕКТОН). Реакционную смесь нагревали до 130°C при перемешивании в атмосфере аргона до полного растворения осадка, далее в вакууме удаляли воду и уксусную кислоту. NaOH и NH_4F марки чистоты Х.Ч. (ЛАНХИТ) растворяли в метаноле марки чистоты ОС.Ч. (ХИММЕД). В реакционную смесь при комнатной температуре добавляли смесь растворов NaOH и NH_4F , нагревали всю смесь до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение одного часа, после чего метанол удаляли в вакууме. После удаления всего метанола реакционную смесь нагревали до 290°C и выдерживали в течение 1.5 ч, а затем охлаждали до 25°C . Осадок наночастиц отделяли от раствора центрифугированием (Eppendorf 5804, 6500 об/мин, 5 мин). Полученные наночастицы три раза последовательно диспергировали в хлороформе и промывали 96% этанолом.

Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре Bruker D8 Discover с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Параметры решетки были рассчитаны в программе Powder 2.0 ($\Delta Q < 10$). Рентгенограмма типичного синтезированного образца $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ представлена на рис. 1. Сравнение рентгенограммы с базой данных JCPDS 27-0699 ($a = 6.020 \text{ \AA}$, $c = 3.601 \text{ \AA}$) для $\beta\text{-NaGdF}_4$ не выявило дополнительных пиков, что свидетельствует о синтезе однофазных образцов низкотемпературной гексагональной фазы. Результаты расчета параметров решетки представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты синтеза образцов $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$

Состав	Параметры решетки образцов, Å
К5 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ (5 мол. %)	$a = 6.041(2)$, $c = 3.592(1)$
К8 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ (8 мол. %)	$a = 6.040(3)$, $c = 3.594(3)$
К10 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ (10 мол. %)	$a = 6.042(2)$, $c = 3.595(2)$

В дальнейшем из полученных порошков $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ были приготовлены суспензии в ДМСО с концентрацией 4.3 г/л. Методом дина-

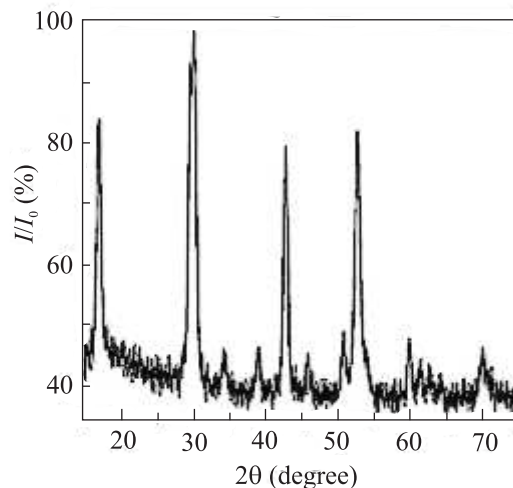


Рис. 1. Рентгенограмма образца К8 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ (8 мол. %)

мического светорассеяния был определен их размер в суспензии, оказавшийся равным 264 нм.

3.2. Фотoluminesцентная спектроскопия. Люминесцентные свойства полученных суспензий были исследованы с помощью спектрофлуориметра Solar CM2203 (Беларусь) в 90° -геометрии при комнатной температуре. Для измерений использовали стандартные кварцевые кюветы для флуориметрии с длиной оптического пути 10 мм. Прибор использовался в режиме регистрации фосфоресценции, т.е. регистрация спектров осуществлялась с задержкой в 20 мкс относительно возбуждающего импульса ксеноновой лампы. Спектральное разрешение составляло 10 нм.

4. Результаты и обсуждение.

4.1. Время-разрешенная спектроскопия твердых растворов $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ в ДМСО. Были получены спектры возбуждения фосфоресценции всех исследуемых суспензий в диапазоне 250–600 нм при регистрации фосфоресценции на длине волны 616 нм (рис. 2). Установлено, что оптимальной для интенсивной люминесценции образцов является длина волны возбуждения 272 нм.

Полученные спектры фосфоресценции исследованных твердых растворов европия в области 575–775 нм при возбуждении на длине волны 272 нм представлены на рис. 3. На рисунке отмечены электронные переходы в европии, которым соответствует данная полоса фосфоресценции.

Кинетики затухания фосфоресценции $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ измерялись при возбуждении светом с длиной волны 272 нм и регистрировались на длинах волн 590, 616, 690 нм, соответствующих положениям максимумов самых интенсивных полос

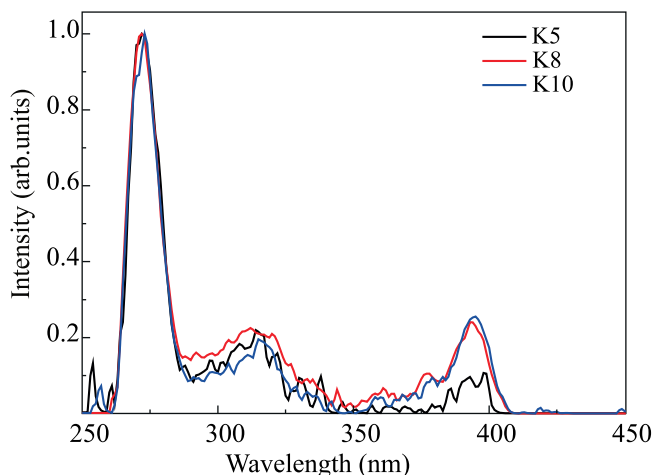


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры возбуждения фосфоресценции исследуемых образцов. Спектры нормированы на максимум интенсивности

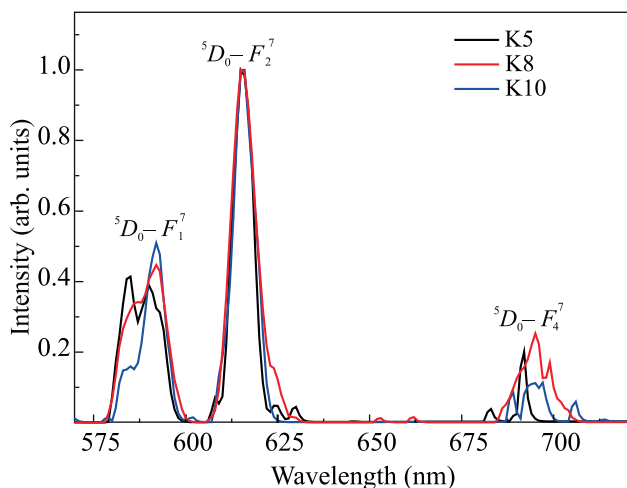


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры люминесценции образцов $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ при возбуждении на длине волны 272 нм. Спектры нормированы на максимум интенсивности

спектра (рис. 3). Для каждого образца проводилось по 3–5 повторений регистрации кинетик затухания фосфоресценции. Обработка кинетики затухания заключалась в построении зависимостей от времени в полулогарифмическом масштабе, определении прямолинейного участка, нахождении коэффициента линейной регрессии для данного участка и расчете времени жизни фосфоресценции возбужденного состояния европия. Значения времени жизни усреднялись по количеству повторений для одного и того же образца, затем рассчитывалась среднеквадратичная погрешность измерения.

На рисунке 4 представлена полученная кинетика затухания фотолюминесценции для твердого раствора K8. В таблице 2 представлены измеренные времена затухания фосфоресценции исследованных твердых растворов для разных полос спектра и среднее время затухания.

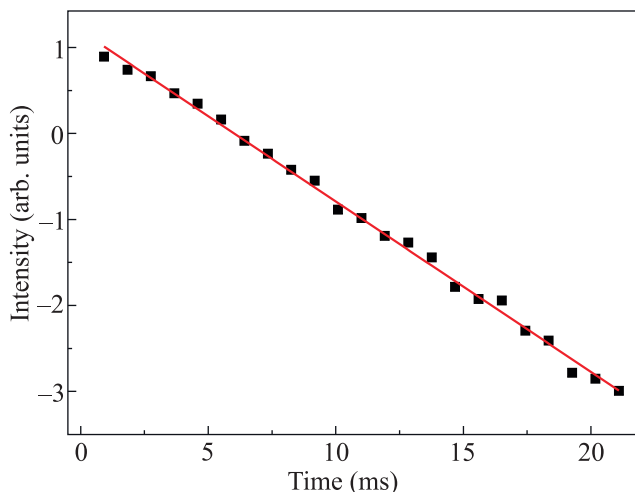


Рис. 4. (Цветной онлайн) Кинетика затухания фосфоресценции образца K8 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ с содержанием европия 8 % – в полулогарифмическом масштабе. Концентрация твердого раствора в суспензии 4.3 г/л

Точность определения времени затухания составляла в среднем 0.3 мс.

Как видно из табл. 2, для всех образцов были получены близкие значения времен затухания фосфоресценции. Для образца с наибольшей концентрацией европия (10 %) время оказалось несколько меньше, что может быть связано с тем, что при высоких концентрациях европия в матрице повышается вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния (концентрационное тушение).

4.2. Применение теории Джарда–Офельта для определения времени жизни возбужденного состояния твердых растворов $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$. Для необходимых расчетов было использовано программное обеспечение JOEs [31]. Параметры Джарда–Офельта рассчитывались по формуле:

$$\Omega_\lambda = \frac{f_{\text{MD}} \bar{k}_1^3}{e^2 \bar{k}_\lambda^3 U(\lambda)} \frac{9n_1^3}{n_\lambda (n_\lambda^2 + 2)^2} \frac{J_\lambda}{J_1}, \quad (9)$$

где $J_\kappa = \int I_\kappa(\tilde{k}) d\tilde{k}$ – интегральная интенсивность перехода с 5D_0 на ${}^7F_\kappa$, $\bar{k}_\kappa = \int \frac{\tilde{k} I_\kappa(\tilde{k})}{J_\kappa} d\tilde{k}$ – среднее волновое число [см^{-1}], $\kappa = 1, 2, 4, 6$, $n = n(\lambda)$ – значение показателя преломления, принятое для исследуемых частиц равным $n = 1.45$ [33].

Таблица 2. Измеренные времена затухания фосфоресценции твердых растворов NaGdF₄:Eu

Образец	Время затухания фосфоресценции, мс			
	Полоса 590 нм	Полоса 616 нм	Полоса 690 нм	Среднее время затухания
K5 (5 % Eu)	5.6	5.3	5.7	5.5
K8 (8 % Eu)	5.4	5.5	6.2	5.7
K10 (10 % Eu)	5.4	4.7	4.7	4.9

Таблица 3. Измеренные экспериментально и рассчитанные значения времен жизни возбужденного состояния твердых растворов NaGdF₄:Eu

Образец	Время жизни возбужденного состояния (рассчитанное), мс	Время затухания фотолуминесценции (эксперимент), мс
K5 (5 % Eu)	7.5	5.5
K8 (8 % Eu)	6.9	5.7
K10 (10 % Eu)	7.1	4.9

Для случая с европием:

$$f_{ED}^{\lambda} = e^2 \Omega_{\lambda} U^{(\lambda)}, \quad (10)$$

где $e = 4.803 \cdot 10^{-10}$ – элементарный заряд [СГСЭ], $h = 6.63 \cdot 10^{-27}$ – постоянная Планка [эрг · с].

С учетом рассчитанных параметров Джадда–Офельта были определены вероятности излучательных переходов:

$$A_{\lambda} = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{k}_{\lambda}^3 \frac{n_{\lambda}(n_{\lambda}^2 + 2)^2}{9} f_{ED}^{\lambda}, \quad (11)$$

$$A_1 = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{k}_1^3 n_1^3 f_{MD}.$$

$A_R = \sum A_i$ – общая вероятность излучательных переходов.

Далее было определено радиационное время жизни:

$$\tau_{\text{calc}}^{\text{rad}} = \frac{1}{A_R}. \quad (12)$$

Рассчитанные значения времен жизни возбужденного состояния представлены в табл. 3. Для сравнения в той же табл. 3 представлены средние значения времен затухания фотолуминесценции, полученные из экспериментальных измерений.

Сравнительный анализ полученных в эксперименте и рассчитанных значений времени жизни возбужденного состояния твердых растворов NaGdF₄:Eu (табл. 3) показывает, что теоретически рассчитанные времена больше экспериментально измеренных. Это объясняется тем, что теоретически рассчитываются времена, учитывающие только излучательную релаксацию возбужденных состояний, а экспериментально полученные из кинетик

затухания значения времен жизни учитывают как излучательную, так и безызлучательную релаксацию.

Таким образом, полученные результаты подтверждают корректность применения теории Джадда–Офельта для расчета времени жизни возбужденного состояния твердых растворов NaGdF₄:Eu.

Выводы. В данной работе впервые проведена оценка корректности применения теории Джадда–Офельта для расчета времени жизни возбужденного состояния новых твердых растворов NaGdF₄:Eu в суспензиях ДМСО. Были экспериментально измерены времена жизни затухания фотолуминесценции и теоретически рассчитаны излучательные времена жизни возбужденных состояний исследованных твердых растворов. В результате сравнительного анализа получено хорошее согласие значений этих параметров. Таким образом, модель Джадда–Офельта адекватно описывает фотофизические процессы в исследованных образцах. Показана перспективность применения твердых растворов NaGdF₄:Eu для оптической визуализации в биотканях посредством время-разрешенной спектроскопии.

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 18-02-01023-а.

1. R. Weissleder and M. J. Pittet, *Nature* **452**(7187), 580 (2008).
2. P.N. Prasad, *Introduction to Nanomedicine and Nanobioengineering*, Wiley-Interscience, Hoboken (2012).
3. I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, and H. Mattoussi, *Nature Mater.* **4**, 435 (2005).

4. K. Welsher, Z. Liu, S.P. Sherlock, J.T. Robinson, Z. Chen, D. Daranciang, and H.J. Dai, *Nature Nanotech.* **4**, 773 (2009).
5. M. Ryvolova, J. Chomoucka, J. Drbohlavova, P. Kopel, P. Babula, D. Hynek, V. Adam, T. Eckschlager, J. Hubalek, M. Stiborova, J. Kaiser, and R. Kizek, *Sensors* **12**(11), 14792 (2012).
6. K. Wang, X. Zhang, X. Zhang, B. Yang, Z. Li, Q. Zhang, Z. Huangand, and Y. Wei, *Macromol. Chem. Phys.* **216**, 678 (2015).
7. A. Llevot and D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **41**(1), 242 (2012).
8. Q. Zhao, C. Huang, and F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **40**(5), 2508 (2011).
9. B. A. Kairdolf, A. M. Smith, T. H. Stokes, M. D. Wang, A. N. Young, and S. Nie, *Rev. Anal. Chem.* **6**, 143 (2013).
10. K. B. Bravaya, B. L. Grigorenko, A. V. Nemukhin, and A. I. Krylov, *Acc. Chem. Res.* **45**, 265 (2012).
11. N. Prabhakar, T. Näreoja, E. von Haartman, D. SenKaraman, S.A. Burikov, T. A. Dolenko, T. Deguchi, V. Mamaeva, P.E. Hanninen, I.I. Vlasov, O. A. Shenderovah, and J. M. Rosenholm, *Nanoscale* **7**, 10410 (2015).
12. J. M. Rosenholm, I. I. Vlasov, S. A. Burikov, T. A. Dolenko, and O. A. Shenderova, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 959 (2015).
13. I. Hemmila and V. Laitala, *J. Fluoresc.* **15**(4), 529 (2005).
14. M. Zellweger, *Fluorescence spectroscopy of exogenous, exogenously-induced and endogenous fluorophores for the photodetection and photodynamic therapy of cancer*, EPFL, Lausanne (2000).
15. T. A. Dolenko, S. A. Burikov, A. M. Vervalde, I. I. Vlasov, S. A. Dolenko, K. A. Laptinskiy, J. M. Rosenholm, and O. A. Shenderova, *J. Biomed. Opt.* **19**(11), 117007 (2014).
16. O. E. Sarmanova, S. A. Burikov, and T. A. Dolenko, *Proc. SPIE* **11067**, 110671E (2019).
17. H. Schneckenburger, M. Wagner, P. Weber, W.S. Strauss, and R. Sailer, *J. Fluoresc.* **14**(5), 649 (2004).
18. N. E. Borisova, A. V. Ivanov, A. V. Kharcheva, T. B. Sumyanova, U. V. Surkova, P. I. Matveev, and S. V. Patsaeva, *Molecules* **25**, 62 (2020).
19. J. Liu, G. Chen, S. Hao, and C. Yang, *Nanoscale* **9**, 91 (2017).
20. Y. Li, J. Zhang, X. Zhang, Y. Luo, S. Lu, X. Ren, X. Wang, L. Sun, and C. Yan, *Chem. Mater.* **21**, 468 (2009).
21. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1961).
22. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
23. B. M. Walsh, *Judd–Ofelt theory: Principles and practices*, ed. by B. Di Bartolo and O. Forte, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Springer Verlag, Berlin **21**, 403 (2006).
24. Ю. В. Князев, А. В. Лукоянов, Ю. Н. Кузьмин, S. Gupta, K. G. Suresh, *Письма в ЖЭТФ* **150**(4), 738 (2016).
25. Т. Т. Басиев, А. Я. Карасик, А. А. Корниенко, А. Г. Папашвили, К. К. Пухов, *Письма в ЖЭТФ* **78**(5), 768 (2003).
26. D. V. Pominova, I. D. Romanishkin, V. Y. Proydakova, P. V. Grachev, A. S. Moskalev, A. V. Ryabova, V. I. Makarov, K. G. Linkov, S. V. Kuznetsov, O. V. Uvarov, and V. B. Loschenov, *Methods Appl. Fluoresc.* **8**, 025006 (2020).
27. W. H. Tse, L. Chen, C. M. McCurdy, C. M. Tarapacki, B. A. Chronik, and J. Zhang, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **97**, 2678 (2019).
28. M. J. Weber, *Phys. Rev. APS* **171**(2), 283 (1968).
29. W. T. Carnall, P. R. Fields, and B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **42**, 3797 (1965).
30. S. Nigam, V. Sudarsan, and R. K. Vatsa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**(3), 357 (2013).
31. A. Ćirić, S. Stojadinović, M. Sekulić, and M. D. Dramicanin, *J. Luminesc.* **205**, 351 (2018).
32. V. Sedov, S. Kuznetsov, A. Martyanov, V. Proydakova, V. Ralchenko, A. Khomich, V. Voronov, S. Batygov, I. Kamenskikh, D. Spassky, S. Savin, and P. Fedorov, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 1324 (2020).
33. A. Bednarkiewicz, A. Mech, M. Karbowski, and W. Strek, *J. Luminesc.* **114**, 247 (2005).