

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПЛЕКСОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ZnS, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn²⁺, С ХЛОРИНОМ e6

© 2014 г. А. К. Вишератина^{*}, студент; И. В. Мартыненко^{*}, аспирант;
А. О. Орлова^{*}, канд. техн. наук; В. Г. Маслов^{*}, доктор физ.-мат. наук;
Ю. К. Гунько^{**}, канд. хим. наук; А. В. Федоров^{*}, доктор физ.-мат. наук;
А. В. Баранов^{*}, доктор физ.-мат. наук

^{*}Университет ИТМО, Санкт-Петербург

^{**}School of Chemistry and CRANN Institute, Trinity College, Dublin, Dublin 2, Ireland

E-mail: a.o.orlova@gmail.com

В работе созданы комплексы квантовых точек ZnS, допированных ионами марганца Mn²⁺, с молекулами хлорина e6, в которых наблюдается перенос энергии фотовозбуждения от квантовых точек к молекулам хлорина e6. Методами стационарной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии исследованы оптические свойства данных комплексов. Установлено, что эффективность переноса энергии фотовозбуждения составляет примерно 40%. При этом увеличение относительной концентрации хлорина e6 в комплексе приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции хлорина e6, связанного в комплекс с квантовыми точками.

Ключевые слова: полупроводниковые ZnS квантовые точки, хлорин e6, перенос энергии.

Коды OCIS: 160.4236, 300.6500.

Поступила в редакцию 08.05.2014.

Введение

Современные тенденции к замещению традиционных материалов различными наночастицами и структурами на их основе в области энергетики, сенсорики, экологии и биомедицине свидетельствуют о высокой перспективности данного направления [1]. В то же время до сих пор существует несколько наукоемких областей, таких как современная медицина, в которых использование большинства наноструктурированных материалов находится на стадии проведения исследований в научных лабораториях. В первую очередь это относится к внедрению в клиническую практику комплексов и структур на основе коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ) и молекул тетрапиррольного ряда [2]. Последние сегодня достаточно широко используются в качестве люминесцентных маркеров и сенсбилизаторов для диагностики и терапии онкологических заболеваний. Несмотря на применение лекарственных препаратов на основе тетрапирролов в клинической практике, сегодня остаются актуальными поиск и разработка новых соединений и систем для диагностики и терапии рака [3–7].

В последнее десятилетие проводятся активные исследования по созданию и оптимизации комплексов на основе полупроводниковых КТ и тетрапиррольных молекул [8–13]. Квантовые точки являются наноразмерными полупроводниковыми кристаллами, обладающими уникальными оптическими свойствами, такими как высокая поглощательная способность, высокий квантовый выход люминесценции, высокая фотостабильность [14–16]. Благодаря этому КТ могут быть использованы в качестве высокоэффективных доноров энергии фотовозбуждения в комплексах с тетрапиррольными молекулами. Перенос энергии фотовозбуждения от КТ к тетрапиррольным молекулам позволяет увеличить эффективность генерации синглетного кислорода последними [17].

Следует отметить, что до последнего времени в таких комплексах использовались КТ на основе селенида, сульфида или теллурида кадмия [17–27]. Очевидно, что наличие в составе КТ ионов кадмия является серьезным аргументом против использования данных комплексов в реальных биологических и медицинских приложениях. Биосовместимые КТ на основе сульфида цинка относятся к новому типу колло-

идных КТ. Большая ширина запрещенной зоны данных полупроводников приводит к тому, что полоса фундаментального перехода и экситонная люминесценция у квантовых точек ZnS смещены в УФ область спектра. Это обстоятельство затрудняет реализацию переноса энергии фотовозбуждения от КТ к тетрапиррольным молекулам тетрапиррола [28]. В настоящее время существуют методики коллоидного синтеза, которые позволяют внедрить ионы переходных металлов, например ионы марганца (Mn^{2+}), в КТ. Это позволяет получать биосовместимые нетоксичные КТ, люминесценция которых наблюдается в видимой области спектра. Поэтому данные КТ могут быть использованы в качестве эффективных доноров энергии в комплексах с тетрапиррольными соединениями для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

В настоящей работе спектрально-люминесцентными методами были исследованы условия формирования и оптические свойства комплексов КТ ZnS:Mn/хлорин е6 в водных растворах в результате электростатического взаимодействия, а также проведена оценка эффективности внутрикомплексного переноса энергии от ZnS:Mn КТ к молекулам хлорина е6 (Ce6).

Материалы и методы

В работе были использованы КТ ZnS:Mn, полученные методом высокотемпературного металлоорганического синтеза [28]. Размер КТ, вычисленный аналогично [29], составляет 4.0 нм. Коэффициент экстинкции КТ ϵ на длине волны пика экситонного поглощения составляет $2.75 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Квантовые точки были переведены в водную фазу путём замещения гидрофобных молекул солилизатора КТ триоктилфосфин оксида (ТОРО) на молекулы цистеина, что обеспечило положительный заряд на их поверхности и, как следствие, растворимость данных КТ в воде. Для этого раствор КТ в хлороформе был очищен от избытков ТОРО в результате однократного переосаждения с использованием трехкратного избытка (по объему) метанола. Для замещения ТОРО к раствору КТ в хлороформе добавили сильно концентрированный раствор цистеина в метаноле. После проведения реакции КТ осадили центрифугированием в течение 5 мин на скорости 5000 об/мин. Затем КТ растворили в воде. После солибили-

зации раствор КТ был прозрачным и однородным, что свидетельствовало о том, что процедура прошла успешно.

В качестве тетрапиррольной молекулы использовался N-диметилглюкаминавая соль хлорина е6, являющаяся основным компонентом препарата для фотодинамической терапии «Фотодитазин» [30].

Для исследования зависимости оптических свойств комплексов КТ/Ce6 от концентрации хлорина е6 в смешанном растворе к раствору КТ последовательно добавлялись микроколичества раствора хлорина е6 в воде.

Стационарные спектры поглощения и люминесценции растворов образцов регистрировались на спектрофотометре “Shimadzu UV-360” (“Shimadzu Corporation”, Япония) и спектрофлуориметре “Cary Eclipse” (“Cary”, Великобритания) соответственно.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения и люминесценции растворов ZnS:Mn КТ в дистилляте. Край экситонной полосы поглощения КТ находится в области 300 нм. Видно, что собственная люминесценция КТ полностью потушена в результате переноса энергии на примесные ионы Mn^{2+} [31], фосфоресценция которых наблюдается в области 590 нм [32].

Спектры поглощения, люминесценции и структурная формула хлорина е6 приведены на рис. 2. Спектр люминесценции КТ достаточно хорошо перекрывается со спектром поглощения хлорина е6, у которого Q-полосы расположены в области от 500 нм до 650 нм. Следо-

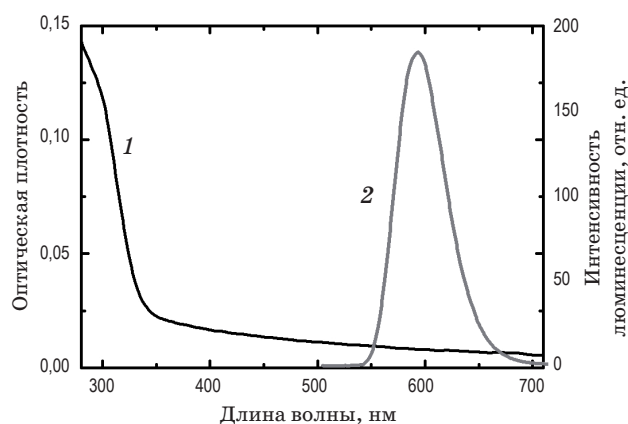


Рис. 1. Спектры водных растворов КТ. 1 — спектр поглощения, 2 — спектр люминесценции (возбуждение светом с $\lambda = 300$ нм).

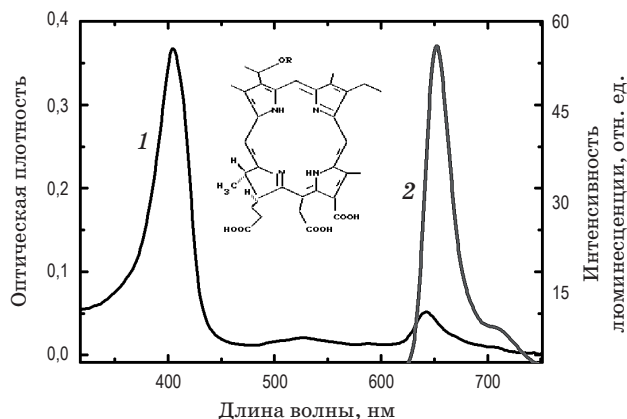


Рис. 2. Спектры хлорина еб в дистиллированной воде. 1 – спектр поглощения, 2 – спектр люминесценции. На рисунке приведена структурная формула хлорина еб. Возбуждение люминесценции осуществлялось светом с длиной волны 400 нм.

вательно, в случае формирования комплексов КТ ZnS:Mn с хлорином еб КТ может выступить донором энергии, а хлорин – акцептором. Обратный перенос энергии от хлорина еб к ZnS:Mn КТ представляется маловероятным в силу отсутствия резонанса нижнего возбужденного состояния хлорина еб с электронными переходами ZnS КТ и энергетическими уровнями примесного иона марганца [33].

В случае ZnS:Mn квантовых точек, солюбилизированных молекулами цистеина, формирование комплексов с молекулами хлорина еб происходит при смешивании растворов данных компонентов в результате электростатического взаимодействия аминогрупп цистеина с карбоксильными группами Себ. Как показано на рис. 3, добавление раствора Себ к раствору КТ в дистилляте привело к заметному изменению спектра поглощения хлорина еб. Так, наблюдается смещение первой полосы поглощения и появление новой полосы поглощения в области 500 нм. Полоса $\text{Core } \lambda \approx 400 \text{ нм}$ при этом практически не сдвигается, но наблюдается её значительное уширение. Следует отметить, что аналогичные изменения спектра поглощения хлорина еб наблюдались ранее в работах [23] при образовании комплексов хлорина еб и CdSe КТ.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции раствора КТ до и после смешивания с раствором хлорина еб. Видно, что добавление к раствору КТ раствора хлорина еб приводит примерно к 40%-ному уменьшению интенсивности люминесценции КТ и возникновению

полосы люминесценции с максимумом 670 нм, которая соответствует люминесценции хлорина еб, связанного в комплекс с КТ [23].

Анализ спектров люминесценции хлорина, приведенных на рис. 4, показал, что соотношение его интенсивности люминесценции при возбуждении светом с длинами волн 400 и 300 нм

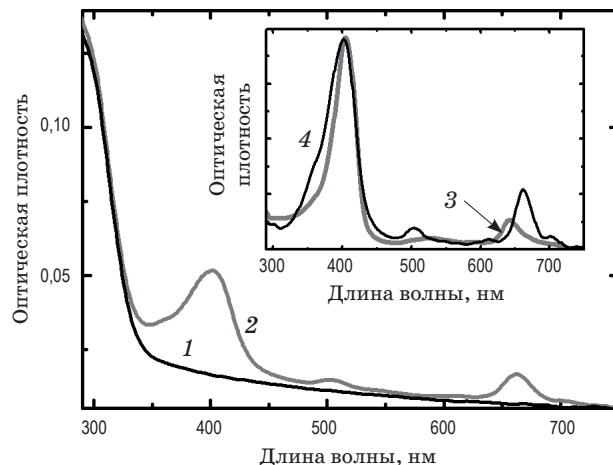


Рис. 3. Спектры поглощения. 1 – КТ, 2 – комплексов КТ с хлорином еб. На вставке приведены спектры поглощения свободного хлорина еб, а также спектр его поглощения в комплексе с КТ (кривые 3 и 4 соответственно). Последний был получен путём вычитания спектра поглощения КТ (кривая 1) из спектра поглощения смеси КТ и хлорина еб (кривая 2).

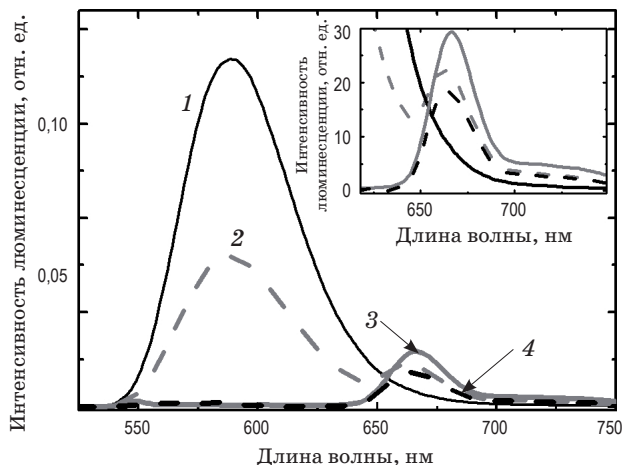


Рис. 4. Спектры люминесценции. 1 и 2 – ZnS:Mn КТ до и после смешивания с раствором Себ (возбуждение светом с $\lambda = 300 \text{ нм}$) соответственно; 3 – смешанный раствор КТ с Себ (возбуждение светом с длиной волны 400 нм); 4 – спектр люминесценции Себ, полученный в результате вычитания спектра люминесценции КТ из зарегистрированного спектра люминесценции смешанного раствора (2). На вставке в увеличенном масштабе участок спектра 615–740 нм.

$I_{400}/I_{300} \approx 1.6$, в то время как отношение оптических плотностей на этих длинах (см. рис. 3, вставка, кривая 3) $D_{400}/D_{300} \approx 10$. Поскольку на $\lambda = 400$ нм поглощает практически только хлорин е6, а на $\lambda = 300$ нм основной вклад в поглощение образцов вносят ZnS:Mn КТ, то наблюдаемая зависимость квантового выхода люминесценции Се6 от длины волны возбуждающего света однозначно указывает на эффективный перенос энергии от КТ к молекулам хлорина.

Более строгим доказательством эффективного переноса энергии в комплексах от КТ к хлорину е6 является наличие полосы поглощения КТ с максимумом на $\lambda \approx 300$ нм в спектре возбуждения люминесценции хлорина е6, зарегистрированного в максимуме полосы его люминесценции на $\lambda = 668$ нм (кривая 3) рис. 5. Так как в данном случае на длине волны регистрации люминесценции 668 нм наблюдалась остаточная люминесценция КТ, то в спектре возбуждения люминесценции хлорина е6 в комплексе с КТ был учтён вклад от собственной люминесценции КТ. На вставке рис. 5 приведены спектры возбуждения люминесценции смешанного раствора с учетом вклада собственной люминесценции КТ на длине волны регистрации и без него (кривые 3 и 4 соответственно).

В отличие от большинства органических молекул, КТ может одновременно присоединить

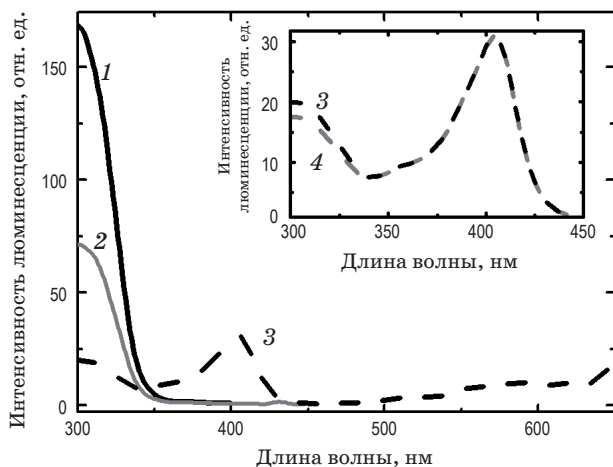


Рис. 5. Спектры КТ и комплексов КТ-хлорин е6. 1 – спектр поглощения КТ; 2 – спектр возбуждения люминесценции комплексов КТ с хлорином е6 ($\lambda_{\text{рег}} = 590$ нм); 3 – спектр возбуждения люминесценции комплексов КТ с хлорином е6 ($\lambda_{\text{рег}} = 668$ нм). На вставке приведены спектры возбуждения люминесценции хлорина е6 в комплексах с КТ ($\lambda_{\text{рег}} = 668$ нм) с учетом (3) и без учета (4) вклада люминесценции КТ на длине волны регистрации.

к себе довольно много акцепторов. Как правило, в таких системах зависимость интенсивности люминесценции КТ от концентрации акцепторов описывается экспоненциальной функцией, поскольку распределение акцепторов на поверхности КТ определяется статистическим распределением Пуассона [34]. Следует отметить, что в случае ZnS:Mn КТ излучение люминесценции происходит в результате интеркомбинационного перехода между уровнями Mn^{2+} . В этом состоит значительное отличие данных КТ и, следовательно, систем на их основе от гибридных структур, в которых перенос энергии непосредственно осуществляется между собственным электронным уровнем КТ и молекулой.

На рис. 6 приведена зависимость относительной интенсивности люминесценции КТ I/I_0 (I и I_0 – интенсивности люминесценции КТ в присутствии хлорина е6 и при его отсутствии соответственно) от относительной концентрации хлорина е6 в смешанном растворе.

Из рис. 6 отчетливо видно, что в данных комплексах зависимость интенсивности люминесценции донора от концентрации акцептора носит линейный характер. Примечательно, что практически во всех случаях в комплексах с коллоидными квантовыми точками, где КТ выступают в качестве донора энергии, данная зависимость носит экспоненциальный характер [23–24]. Физические причины вырождения экспоненциальной зависимости интенсивности люминесценции ZnS:Mn КТ от концентрации хлорина е6 в линейную предполагается установить в ходе дальнейшего исследования.

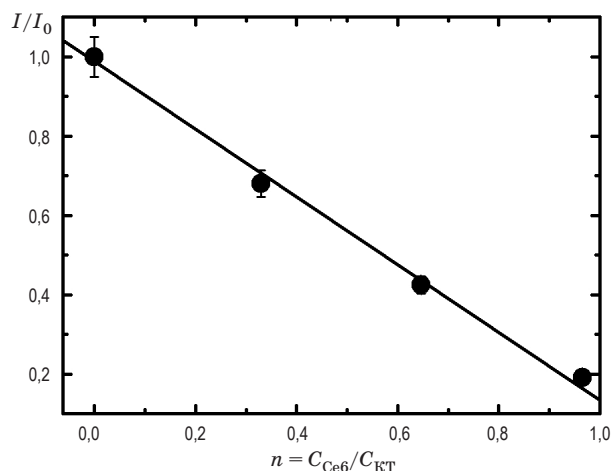


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности люминесценции КТ от соотношения концентраций $C_{\text{Се6}}/C_{\text{КТ}}$.

Образование комплексов КТ с органическими молекулами, в частности с молекулами тетрапиррольного ряда, может сопровождаться появлением новых безызлучательных каналов дезактивации возбужденного состояния КТ [23]. Поэтому в случае комплексов КТ эффективность переноса энергии от КТ к молекулам хлорина е6 целесообразно оценивать через его квантовый выход сенсibilизированной люминесценции как

$$E_{\text{exp}} = \frac{I_{\text{сенс}}(\lambda_{\text{КТ}}^{\text{ex}})D_{\text{М}}(\lambda_{\text{М}}^{\text{ex}})}{I_{\text{М}}(\lambda_{\text{М}}^{\text{ex}})D_{\text{КТ}}(\lambda_{\text{КТ}}^{\text{ex}})F}, \quad (1)$$

где $I_{\text{сенс}}$ – интенсивность сенсibilизированной донором люминесценции акцептора (с учетом вклада прямого возбуждения люминесценции акцептора); $I_{\text{М}}$ – интенсивность люминесценции акцептора, связанного в комплекс с донором, в отсутствие возбуждения донора; $\lambda_{\text{КТ}}$ и $\lambda_{\text{М}}$ – длины волн возбуждения люминесценции, на которых доминирующий вклад в поглощение смеси имеют квантовые точки и молекулы красителя соответственно; F – степень тушения люминесценции КТ

$$F = 1 - \frac{I}{I_0}. \quad (2)$$

Согласно оценкам, полученным с использованием формул (1) и (2), эффективность переноса энергии от КТ к хлорину е6 составляет 40% и практически не зависит от концентрации хлорина е6 в смеси с КТ (см. рис. 7, кривая 1).

В то же время, как видно из рис. 7, квантовый выход люминесценции хлорина е6, обусловленный его собственным поглощением, заметно уменьшается при увеличении концентрации Се6 в смешанном растворе. Следует отметить, что наблюдаемая в данном случае зависимость квантового выхода люминесценции Се6, связанного в комплекс с КТ, от его относительной концентрации в смешанном растворе аналогична его поведению в комплексах с КТ на основе селенида кадмия [2, 23].

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Aguilar Z. *Nanomaterials for Medical Applications*. USA: Elsevier Science, 2012. 544 p.
2. Maslov V.G., Orlova A.O., Baranov A.V. *Combination Therapy: Complexing of QDs with tetrapyrrols and other dyes. Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security*. Springer-Verlag, Ed. Springer, 2012. 678 p.
3. Mishra A.K. *Nanomedicine for Drug Delivery and Therapeutics*. Canada: Wiley, 2013. 536 p.

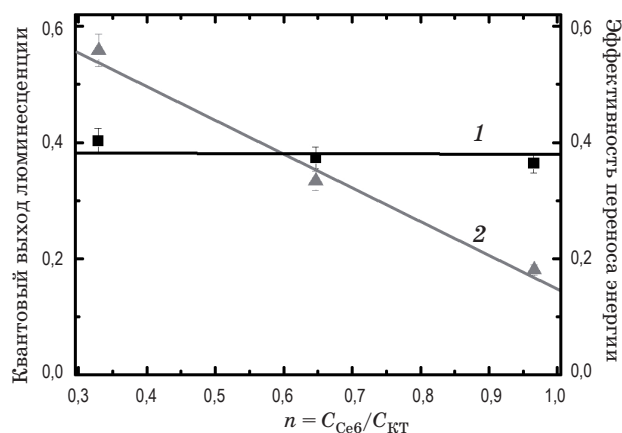


Рис. 7. Зависимости эффективности переноса энергии (1) и квантового выхода люминесценции хлорина е6 (2) от соотношения концентраций $C_{\text{Се6}}/C_{\text{КТ}}$.

Заключение

В результате электростатического взаимодействия сформированы новые комплексы на основе квантовых точек сульфида цинка, допированных ионами марганца, и молекул хлорина е6. Показано, что в комплексах наблюдается перенос энергии фотовозбуждения от КТ к молекулам Се6, величина которого составляет порядка 40% и не зависит от концентрации молекул Се6 в смешанном растворе. Показано, что в тоже время увеличение концентрации Се6 в образцах приводит к падению квантового выхода люминесценции Се6, связанного в комплекс с КТ. Отметим, что данное поведение хлорина е6 в комплексах с ZnS:Mn КТ аналогично его поведению в комплексах с CdSe/ZnS КТ. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования комплексов ZnS:Mn КТ–Се6 в качестве нового фотосенсibilизатора для фотодинамической диагностики и терапии онкологических заболеваний. В продолжение работы предполагается исследовать зависимость фотодинамического эффекта от применения этих комплексов в клеточных культурах.

4. *Shibu E.S., Hamada M., Murase N., Biju V.* Nanomaterials formulations for photothermal and photodynamic therapy of cancer // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2013. V. 15. P. 53–72.
5. *Summers H.D.* Nanomedicine. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2013. 304 p.
6. *Thakor A.S., Gambhir S.S.* Nanooncology: The Future of Cancer Diagnosis and Therapy // *CA-Cancer J. Clin.* 2013. V. 63. P. 395–418.
7. *Tiwari A., Tiwari A.* Nanomaterials in Drug Delivery, Imaging, and Tissue Engineering. USA: Wiley, 2013. 576 p.
8. *Biju V., Mundayoor S., Omkumar R.V., Anas A., Ishikawa M.* Bioconjugated quantum dots for cancer research: present status, prospects and remaining issues // *Biotechnology advances*. 2010. V. 28. № 2. P. 199–213.
9. *Chen W.* Nanoparticle fluorescence based technology for biological applications // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2008. V. 8. № 3. P. 1019-51.
10. *Medintz I.L., Mattoussi H.* Quantum dot-based resonance energy transfer and its growing application in biology // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. V. 11. P. 17–45.
11. *Probst C.E., Zrazhevskiy P., Bagalkot V., Gao X.* Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2013. V. 65. № 5. P. 703–718.
12. *Samia A.C., Chen X., Burda C.* Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. V. 125. P. 15736-7.
13. *Yaghini E., Seifalian A.M., MacRobert A.J.* Quantum dots and their potential biomedical applications in photosensitization for photodynamic therapy // *Nanomedicine (London, England)*. 2009. V. 4. P. 353-63.
14. *Efros A.L., Lockwood D.J., Tsybeskov L.* Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications. USA: Springer, 2003. 263 p.
15. *Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю.* Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб: Наука, 2011. 188 с.
16. *Gaponenko S.V.* Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. UK: Cambridge University Press, 1998. 245 p.
17. *Duong H.D., Rhee J.I.* Singlet oxygen production by fluorescence resonance energy transfer (FRET) from green and orange CdSe/ZnS QDs to protoporphyrin IX (PpIX) // *Chemical Physics Letters*. 2011. V. 501. № 4 - 6. P. 496–501.
18. *Clapp A.R., Medintz I.L., Mauro J.M., Fisher B.R., Bawendi M.G., Mattoussi H.* Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dot Donors and Dye-Labeled Protein Acceptors // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. V. 126. P. 301–310.
19. *Dworak L., Matytilsky V.V., Ren T., Basch T., Wachtveitl J.* Acceptor Concentration Dependence of Förster Resonance Energy Transfer Dynamics in Dye–Quantum Dot Complexes // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118. № 8. P. 4396-4402.
20. *Fowley C., Nomikou N., McHale A.P., McCarron P.A., McCaughan B., Callan J.F.* Water soluble quantum dots as hydrophilic carriers and two-photon excited energy donors in photodynamic therapy // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22. P. 6456–6462.
21. *Li L., Zhao J.F., Won N., Jin H., Kim S., Chen J.Y.* Quantum dot-aluminum phthalocyanine conjugates perform photodynamic reactions to kill cancer cells via fluorescence resonance energy transfer // *Nanoscale research letters*. 2012. V. 7. P. 386 (8 pp).
22. *Ma J., Chen J.Y., Idowu M., Nyokong T.* Generation of singlet oxygen via the composites of water-soluble thiol-capped CdTe quantum dots-sulfonated aluminum phthalocyanines // *The journal of physical chemistry. B*. 2008. V. 112. №15. P. 4465–4469.
23. *Martynenko I.V., Orlova A.O., Maslov V.G., Baranov A.V., Fedorov A.V., Artemyev M.* Energy transfer in complexes of water-soluble quantum dots and chlorin e6 molecules in different environments // *Beilstein journal of nanotechnology*. 2013. V. 4. P. 895–902.
24. *Orlova A.O., Martynenko I.V., Maslov V.G., Fedorov A.V., Gun'ko Y.K., Baranov A.V.* Investigation of Complexes of CdTe Quantum Dots with the AlOH-Sulphophthalocyanine Molecules in Aqueous Media // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117. № 44. P. 23425–23431.
25. *Qi Z.-D., Li D.-W., Jiang P., Jiang F.-L., Li Y.-S., Liu Y., Wong W.-K., Cheah K.-W.* Biocompatible CdSe quantum dot-based photosensitizer under two-photon excitation for photodynamic therapy // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21. P. 2455–2458.

26. Skripka A., Valanciunaite J., Dauderis G., Poderys V., Kubiliute R., Rotomskis R. Two-photon excited quantum dots as energy donors for photosensitizer chlorin e6 // *J. Biomed. Opt.* 2013. V. 18. № 7. P. 078002 (4 pp).
27. Zhang X., Liu Z., Ma L., Hossu M., Chen W. Interaction of porphyrins with CdTe quantum dots // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. № 19. P. 195501 (9 pp).
28. Yang P., Bredol M. Surface Passivation and Photoluminescence of Mn-Doped ZnS Nanocrystals // *Research Letters in Materials Science*. 2008. V. 2008. P. 506065 (5 pp).
29. Geszke-Moritz M., Piotrowska H., Murias M., Balan L., Moritz M., Lulek J., Schneider R. Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging // *J. Mat. Chem. B*. 2013. V. 1. P. 698–706.
30. Vassiliev D.V., Stukov A.N. Enhancing photoditazine-mediated photodynamic therapy of tumours. SPIE, *Current Research on Laser Use in Oncology*. 2005. V. 5973. P. 59730D-59730D-6.
31. Chen H.-Y., Maiti S., Son D.H. Doping Location-Dependent Energy Transfer Dynamics in Mn-Doped CdS/ZnS Nanocrystals // *ACS Nano*. 2011. V. 6. № 1. P. 583–591.
32. Cao S., Zheng J., Zhao J., Wang L., Gao F., Wei G., Zeng R., Tian L., Yang W. Highly efficient and well-resolved Mn²⁺ ion emission in MnS/ZnS/CdS quantum dots // *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. V. 1. P. 2540–2547.
33. Yu J.H., Kwon S.H., Petrusek Z., Park O.K., Jun S.W., Shin K., Choi M., Park Y.I., Park K., Na H.B., Lee N., Lee D.W., Kim J.H., Schwillle P., Hyeon T. High-resolution three-photon biomedical imaging using doped ZnS nanocrystals // *Nature materials*. 2013. V. 12. № 4. P. 359–366.
34. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. USA: Springer, 2007. 980 p.