

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ И ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2014 г. В. В. Брюханов^{*}, доктор физ.-мат. наук; Б. Ф. Минаев^{**}, доктор хим. наук;
А. В. Цибульникова^{***}, аспирант; Н. С. Тихомирова^{***}, аспирант;
В. А. Слежкин^{***}, канд. хим. наук

^{*}Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, г. Калининград

^{**}Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого, г. Черкассы, Украина

^{***}Калининградский государственный технический университет, г. Калининград

E-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Исследовано влияние наночастиц цитратного гидрозоля серебра на интенсивность и время жизни флуоресценции и фосфоресценции молекул анионных и катионных красителей. Обнаружено, что в зависимости от концентрации наночастиц гидрозоля серебра происходит как усиление, так и тушение флуоресценции и фосфоресценции молекул. Обсуждаются механизмы взаимодействия между возбужденными молекулами и наночастицами серебра.

Ключевые слова: наночастицы гидрозоля серебра, усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции, время жизни флуоресценции.

Коды OCIS: 300.6280, 240.6490, 240.6490.

Поступила в редакцию 13.05.2014.

Введение

В настоящее время в литературе уделяется большое внимание изучению влияния наночастиц (НЧ) серебра на электронные состояния органических молекул и биологические объекты. Эффективность воздействия НЧ серебра и золота на электронные состояния молекул определяется процессами резонансного переноса плазмонной энергии от металлических частиц [1]. Кроме того, благодаря своим антисептическим и антимикробным свойствам, НЧ серебра широко применяются в биомедицине [2] для восстановительных процессов в клетках, регулирования уровня отдельных ферментов, лечения злокачественных опухолей, увеличения иммуноактивности всего организма в целом и др. [3–6]. За счет своих оптических свойств и свойств высокочастотной проводимости НЧ металлов широко применяются в оптоэлектронике и нанотехнологии, при создании микросхем и наносенсоров в целях ускорения процессов передачи отдельных импульсов и сигналов посредством плазмонной энергии [7–9].

Известны следующие способы получения НЧ серебра: метод импульсного разряда в жидкости [10], метод лазерной абляции [11–12], метод химического восстановления из водных растворов, например [13–15]. В зависимости от условий синтеза могут быть получены НЧ различных размеров и, следовательно, различных оптических свойств.

Вместе с тем, в литературе существуют различные мнения о механизме диполь-дипольного взаимодействия поверхностных плазмонов, генерируемых в НЧ серебра, с возбужденными электронными состояниями сложных органических молекул. Во многих экспериментальных и теоретических исследованиях представлены данные об усилении интенсивности флуоресценции и уменьшении времени жизни свечения флуоресценции и фосфоресценции, например [1, 16, 17]. Было необходимо провести сравнительные исследования влияния НЧ цитратного гидрозоля серебра приблизительно одного размера на флуоресценцию анионных и катионных ксантеновых красителей в различных средах – в воде, в полимерных пленках и на поверхности нанопористого кремнезема.

В качестве объектов исследования были выбраны эозин (анион – Э) и родамин 6Ж (катион – Р6Ж). Были исследованы интенсивность, квантовые выходы и время жизни флуоресценции молекул красителей от концентрации НЧ серебра цитратного гидрозоля.

Эксперимент

Синтез гидрозоля серебра осуществили методом восстановления нитрата серебра цитратом натрия. В 250 мл дистиллированной воды растворили 22,5 мг AgNO_3 . Раствор доводили до кипения, после чего при интенсивном помешивании по каплям добавляли 4,5 мл водного раствора цитрата натрия с концентрацией 1%, что соответствовало молярному соотношению $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, равному 1:0,659. Сразу после смешения реагентов раствор принимал желто-зеленую окраску. Размер полученных дисперсий исследовали методом фотонной и корреляционной спектроскопии по рассеянию на установке FotoCor Complex (Россия), используя лазер $\lambda = 432$ нм. Растворы НЧ гидрозолей серебра были устойчивы без изменения размеров частиц и концентрации в течение двух и более недель.

На рис. 1 представлен спектр поглощения водного раствора НЧ серебра и функция их распределения по размерам (гидродинамический радиус), полученная на FotoCor Complex.

Из рисунка видно, что максимум плазмонного поглощения приходится на $\lambda = 415$ нм,

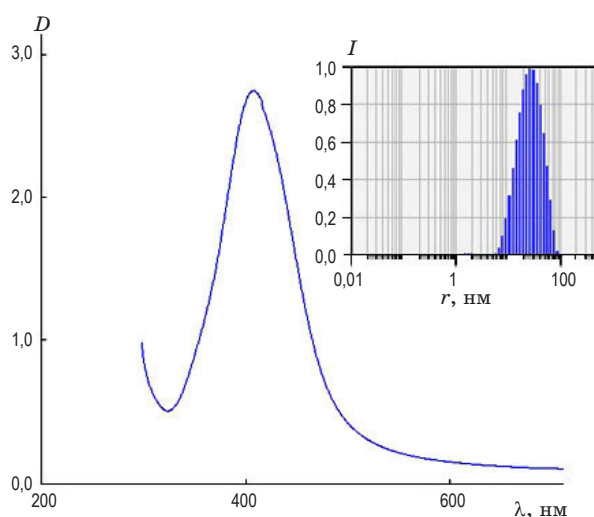


Рис. 1. Спектр поглощения цитратного гидрозоля серебра ($C = 1,7 \times 10^{-8}$ М) и функция распределения (вставка) НЧ по размерам.

а размер большинства полученных НЧ серебра составляет $r \approx 35$ нм, что согласуется с литературными данными [8, 9]. Тонкие полимерные пленки поливинилового спирта (ПВС) марки ЧДА с красителями и НЧ серебра различных концентраций $(0,005-0,1)C_0$ ($C_0 = 1,7 \times 10^{-8}$ М) приготавливали высушиванием водных растворов на кварцевых стеклах при комнатной температуре. Толщина пленок составляла $d \approx 20$ мкм.

Адсорбаты красителей на кремнеземе марки С-80 (силохром-80) (размер пор 20–40 нм, размер фракции 0,2–0,35 мм) получали при комнатной температуре путем равновесной сорбции из водного раствора в пределах линейной зависимости изотермы. Для анионного красителя Э не удалось получить изотерму равновесной сорбции. Кроме того, он количественно не сорбировался на поверхности кремнезема и поэтому не использовался в этой серии экспериментов. Адсорбаты Р6Ж на С-80 приготавливали следующим образом: сначала равновесно адсорбировали НЧ серебра в течение одного часа, затем гидрозоль сливали и сорбировали краситель из водного раствора с концентрацией $C = 5 \times 10^{-5}$ М до полного обесцвечивания раствора. Образцы сушили в термостатированном шкафу при 60 °С в течение 60 мин. Концентрацию НЧ серебра и молекул Р6Ж в растворах до и после адсорбции определяли по оптической плотности в максимуме спектров поглощения. Концентрацию НЧ серебра и молекул красителя на поверхности пористого кремнезема С-80 рассчитывали по формуле

$$C = \frac{V(C_1 - C_2)N_A}{m_{\text{SiO}_2}S_{\text{sp}}}, \quad (1)$$

где C – концентрация НЧ серебра или молекул красителя на поверхности кремнезема, nm^{-2} ; V – объем водного раствора красителя или гидрозоля серебра; C_1 и C_2 – концентрации водного раствора Р6Ж до и после адсорбции соответственно, моль/л; N_A – постоянная Авогадро; m_{SiO_2} – масса навески кремнезема; S_{sp} – удельная площадь поверхности кремнезема.

Интенсивность флуоресценции и фосфоресценции, а также время жизни молекул красителя измеряли на оптической модульной системе Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция). При измерении времени жизни использовали импульсные пикосекундные лазерные диоды NanoLed с $\lambda = 405$ нм и $\lambda = 510$ нм.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония)

в диапазоне $\lambda = 300\text{--}600$ нм. Все спектрально-кинетические исследования проводили при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты

В первой серии экспериментов исследовали спектрально-кинетические свойства водных растворов красителей с НЧ серебра. Фотовозбуждение стационарной флуоресценции красителей Э и Р6Ж производили в максимуме поглощения НЧ серебра на длине волны $\lambda = 400$ нм в целях резонансного возбуждения поверхностных плазмонов с последующей диполь-дипольной передачей электромагнитной энергии на электронные состояния молекул красителей [18]. На рис. 2 представлены изменения интенсивности и времени жизни флуоресценции Э (кривая 1) и Р6Ж (кривая 2) от концентрации НЧ серебра в водном растворе.

Из рис. 2 видно, что для растворов обоих красителей характерны стадии увеличения интенсивности свечения и времени жизни флуоресценции, а также стадии тушения и уменьшения времени жизни флуоресценции с увеличением концентрации в растворе НЧ серебра. Причем для растворов с молекулами Р6Ж наблюдается более высокая чувствительность к процессам взаимодействия с поверхностными плазмонами НЧ серебра, проявляющаяся в сдвиге максимума в сторону меньших концентраций НЧ серебра (рис. 2а). Плазмонное усиление флуоресценции красителей составляло для Э порядка 10, а для Р6Ж – около 1,18. Время жизни флуоресценции изменилось в меньшее число раз. Константы тушения Штерна-Фольмера $K_{\text{Sh-F}}$ процессов тушения флуоресценции на спадающей

части кривых (рис. 2а) вычисляли по известной формуле

$$\frac{I_0}{I_Q} = 1 + K_{\text{Sh-F}}[Q], \quad (2)$$

где I_0, I_Q – интенсивности флуоресценции люминофоров в отсутствие НЧ и при их концентрации $[Q]$ соответственно; $K_{\text{Sh-F}} = k_q \tau_{\text{fl}}^0$, где k_q – константа скорости тушения наночастицами серебра; τ_{fl}^0 – время жизни флуоресценции в отсутствие тушителя. Данные по временам жизни флуоресценции и фосфоресценции τ_{Phos}^0 молекул красителей занесены в табл. 1. Константу скорости испускания флуоресценции молекул вычисляли по формуле дезактивации синглетных состояний, полагая, что основной вклад в тушение определяется безызлучательным переносом энергии на НЧ серебра

$$\frac{d[S]}{dt} = -(k_{\text{fl}} + k_Q^S[Q])[S], \quad (3)$$

где $[S]$ – текущая концентрация синглетов; k_{fl} – константа скорости испускания флуоресценции; k_Q^S – псевдомолекулярная константа тушения [$\text{л с}^{-1}\text{моль}^{-1}$]. Во время решения этого

Таблица 1. Энергетические и кинетические характеристики красителей в разных средах (пояснения в тексте)

Краситель	Среда	C красителей	I_0/I_Q	τ_{fl}^0 , нс	τ_{Phos}^0 , мс
Родамин 6Ж	Вода	$2,5 \times 10^{-5}$ М	1,18	4,62	–
	ПВС	$7,5 \times 10^{-3}$ М	4,0	4,98	0,45
	С-80	$12,54 \times 10^{-3}$ нм ⁻²	3,2	6,05	–
Эозин	Вода	5×10^{-5} М	10,0	1,24	–
	ПВС	$7,5 \times 10^{-3}$ М	2,0	2,72	0,52

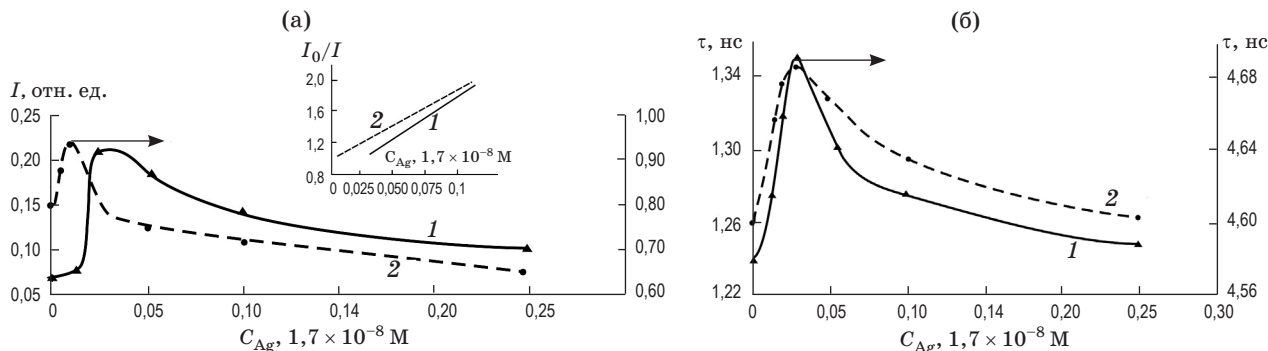


Рис. 2. Зависимость интенсивности (а) и времени жизни флуоресценции (б) красителей (1 – эозин ($C = 5 \times 10^{-5}$ М), 2 – родамин 6Ж ($C = 2,5 \times 10^{-5}$ М)) от концентрации НЧ серебра в растворе. На вставке – зависимости Штерна-Фольмера в интервале концентраций для процесса тушения эозина (1) и родамина 6Ж (2).

Таблица 2. Кинетические характеристики красителей в различных средах (пояснения в тексте)

Краситель	Среда	С красителей	K_{Sh-F} , нм ² М ⁻¹	k_q , л с ⁻¹ М ⁻¹ , нм ² /с	k_Q^S , л с ⁻¹ М ⁻¹ , нм ² /с	k_{dd} , с ⁻¹	k_Q^T , л с ⁻¹ М ⁻¹
Родамин 6Ж	Вода	$2,5 \times 10^{-5}$ М	$7,9 \times 10^5$	$1,7 \times 10^{14}$	9×10^{12}	–	–
	ПВС	$7,5 \times 10^{-3}$ М	$3,55 \times 10^5$	$6,55 \times 10^{13}$	1×10^{11}	$1,0 \times 10^8$	8×10^9
	С-80	$12,54 \times 10^{-3}$ нм ⁻²	5×10^4 нм ²	$8,34 \times 10^{12}$ нм ² /с	4×10^{12} нм ² /с	–	–
Эозин	Вода	5×10^{-5} М	$3,15 \times 10^5$	$2,33 \times 10^{14}$	14×10^{12}	–	–
	ПВС	$7,5 \times 10^{-3}$ М	$0,32 \times 10^5$	1×10^{13}	$6,6 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^8$	$1,5 \times 10^9$

уравнения было положено $S(t) \sim I_t$, где I_t – интенсивность свечения флуоресценции на кривой затухания в момент времени t , графически в координатах $\ln(I_t/I_0)$ от $1/t$ были получены значения k_Q^S , которые занесены в табл. 2.

Аналогичные изменения спектрально-кинетических параметров флуоресценции исследованных красителей наблюдали при внедрении НЧ серебра в пленки ПВС. На рис. 3 представлены зависимости изменения интенсивности и времени жизни флуоресценции Э (кривая 1) и Р6Ж (кривая 2) от концентрации НЧ серебра в пленках.

Из рис. 3 видно, что плазмонное усиление интенсивности флуоресценции красителей в ПВС было более значительным, чем в растворе: для молекул Э ($C = 7,5 \times 10^{-3}$ М) – в 2 раза, а для молекул Р6Ж ($C = 7,5 \times 10^{-3}$ М) – в 4 раза. Время жизни красителей, как и в случае водных растворов, увеличивалось в 1,1–1,2 раза. Константы тушения Штерна-Фольмера и константы скорости тушения флуоресценции, рассчитанные по формуле (2), а также псевдомолекулярные константы дезактивации синглетных состояний Р6Ж и Э приведены в табл. 2. Из данных рис. 3в были вычислены константы тушения k_q^T триплетных состояний по формуле

$$k_q^T = \frac{k_2^T - k_1^T}{[Q]}, \quad (4)$$

где k_2^T , k_1^T – константы дезактивации триплетных состояний молекул родамина Р6Ж и Э, вычисленные из дезактивации свечения замедленной термоактивированной (тип Е по Паркеру) флуоресценции при двух концентрациях тушителей – НЧ серебра в пленке ПВС. Значения k_q^T приведены в табл. 2.

В третьей серии экспериментов были исследованы процессы плазмонного усиления и тушения флуоресценции адсорбатов молекул Р6Ж на поверхности кремнезема С-80 в при-

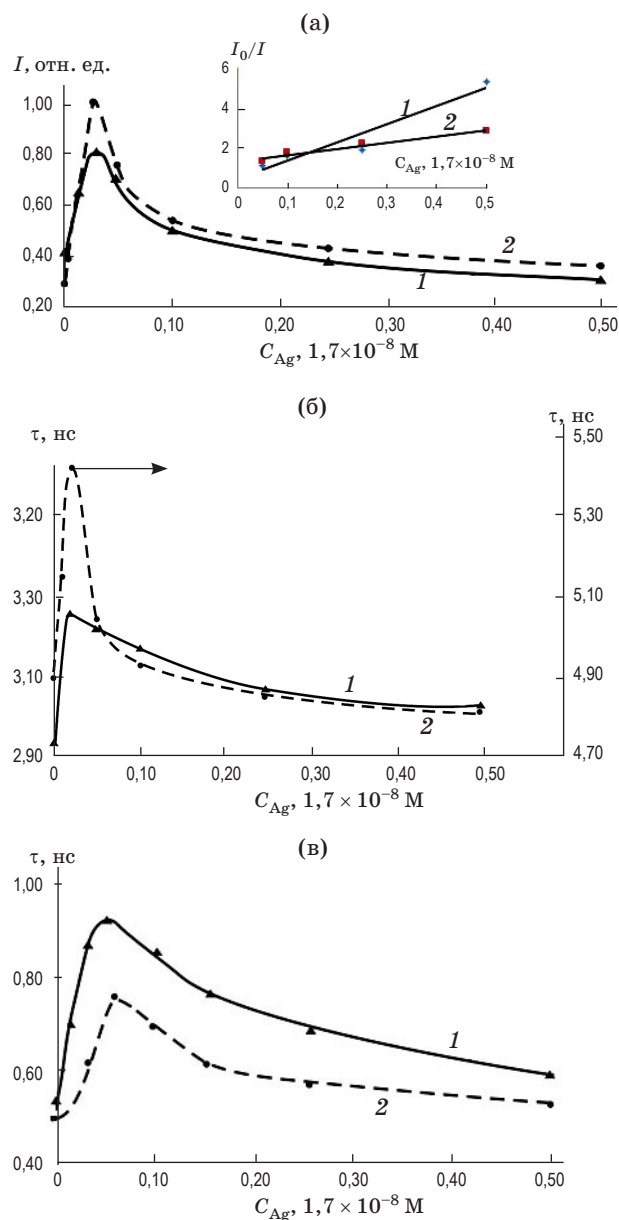


Рис. 3. Зависимость интенсивности (а), времени жизни флуоресценции (б) и фосфоресценции (в) красителей (1 – эозин ($C = 7,5 \times 10^{-3}$ М), 2 – родамин 6Ж ($C = 7,5 \times 10^{-3}$ М)) от концентрации НЧ серебра в пленке поливинилового спирта. На вставке – зависимости Штерна-Фольмера на интервале тушения.

сутствии адсорбатов НЧ серебра. На рис. 4 представлены кривые изменения интенсивности флуоресценции адсорбатов молекул Р6Ж ($C = 1,25 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-2}$) и времени жизни флуоресценции от концентрации НЧ серебра.

Из рис. 4 видно, что изменение спектральных параметров свечения флуоресценции молекул Р6Ж на поверхности происходит по такому же закону, что и в других исследованных средах. Это свидетельствует о едином механизме взаимодействия НЧ серебра с возбужденными состояниями молекул красителей. Значения констант тушения Штерна-Фольмера $K_{\text{Sh-F}}$ и константы скорости тушения k_q , k_q^S в единицах поверхностных концентраций красителей приведены в табл. 2.

Рассмотрим полученные данные более подробно.

Из табл. 2 видно, что константы скорости тушения синглетных состояний k_q и k_q^S имеют большие значения и характерны для мгновенного статического тушения. Представляло интерес рассчитать константы скорости диполь-дипольного переноса энергии k_{dd} по Ферстеру с возбужденных молекул красителей на НЧ серебра. Предварительно рассчитывали критический радиус переноса

$$R_0 = 0,2108 \left[\phi^2 \psi \frac{1}{n^4} \int_0^\infty f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6}, \quad (5)$$

где

$$S_{d0} = \int_0^{+\infty} f(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (6)$$

– интеграл перекрытия спектров флуоресценции молекул Р6Ж и Э со спектрами поглощения НЧ серебра; ϕ – квантовый выход

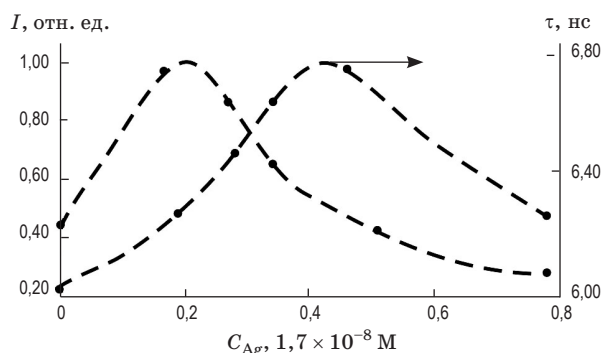


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции и времени жизни флуоресценции молекул родамина 6Ж ($C = 12,54 \times 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$) на поверхности С-80 от концентрации НЧ гидрозоля серебра.

флуоресценции донора; ψ – ориентационный фактор, который для твердых сред составляет 0,56; $f(\lambda)$ – спектр флуоресценции молекул красителей можно нормировать: $\int_0^\infty f(\lambda) d\lambda = 1$; $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент экстинкции НЧ серебра, который выражается формулой

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{Cl}, \quad (7)$$

где $D(\lambda)$ – оптическая плотность; C – концентрация, М; l – толщина, см; λ – длина волны, нм; n – показатель преломления среды, который для ПВС составляет $n = 1,5$. Константы скорости $d-d$ -переноса вычисляли по формуле

$$K_{dd} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (8)$$

где R – среднее расстояние между молекулами донора и акцептора.

Для молекул Э критический радиус переноса $R_0 = 25$ нм, среднее расстояние между молекулами и НЧ $R \approx 28$ нм; для молекул Р6Ж критический радиус переноса – $R_0 = 14$ нм, среднее расстояние между молекулами и НЧ – $R \approx 28$ нм. Полученные константы k_{dd} приведены в табл. 2. Следует отметить очень большие расстояния переноса и большие средние расстояния между взаимодействующими частицами. По этой причине очень малы и теоретические константы $d-d$ -переноса по сравнению с константами скорости тушения, полученными в эксперименте.

Обсуждение результатов

Полученные результаты взаимодействия НЧ серебра с возбужденными состояниями органических красителей катионного и анионного типов можно описать путем анализа спиновых эффектов в кластерах серебра на основе квантово-химических расчетов [18]. Полученные большие значения констант тушения возбужденных состояний молекул во всех исследованных средах свидетельствуют о статическом механизме тушения и образовании комплексов с переносом заряда между НЧ серебра и молекулами красителей в основном состоянии. Следует отметить, что при столь малых концентрациях НЧ серебра ($C \approx 1 \times 10^{-8}$ М) изменений в спектрах поглощения и флуоресценции молекул обнаружено не было. Квантово-химические расчеты показывают, что адсорбция воды

на кластере серебра имеет малую энергию, но все же существенно влияет на изменение спиновой плотности в серебре [18]. Контакт красителя с нанокластером также не должен изменять энергию состояний, но способен существенно влиять на тушение флуоресценции и фосфоресценции красителя, так как его волновые функции очень чувствительны к перераспределению спиновой плотности на НЧ металла.

Вместе с тем, при исследовании кинетики затухания флуоресценции и фосфоресценции молекул было обнаружено и так называемое динамическое тушение возбужденных состояний. Так, из кривых затухания флуоресценции можно вычислить константу динамического тушения

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{\text{dyn}} [Q], \quad (9)$$

где K_{dyn} – константа динамического тушения возбужденных состояний. Вычисления показали, что во всех случаях они имеют порядок $K_{\text{dyn}} \approx 1 \times 10^3$ моль⁻¹, т.е. на два порядка меньше вычисленных по данным тушения интенсивности флуоресценции. Таким образом, имеет место комбинированный механизм тушения НЧ серебра возбужденных состояний красителей во всех изученных средах.

В работе замечено, что несколько большей чувствительностью к влиянию НЧ серебра на возбужденные состояния обладают молекулы Р6Ж. Из рис. 1, 2 видно, что произошел сдвиг наибольшей чувствительности к плазмонному переносу энергии в сторону меньших концентраций НЧ серебра (рис. 2а) по сравнению с молекулами Э. В пленках ПВС наблюдали также большую реакцию на усиление интенсивности флуоресценции и времени жизни (рис. 3) у молекул Р6Ж по сравнению с молекулами Э. Это может быть связано с ионным взаимодействием катионов молекул Р6Ж с НЧ гидрозоля серебра, имеющими внутреннюю оболочку из отрицательно заряженных цитрат-ионов. Действительно, с использованием электрохимического метода, сущность которого состоит в определении направления движения заряженных НЧ в электрическом поле в сторону катода или анода, было установлено, что НЧ серебра имеют отрицательный заряд. Можно предположить, что процесс образования ионных комплексов НЧ серебра с ионами цитрата и катионами молекул Р6Ж происходит в результате реакции обмена катионов Na^+ на

катионы красителя $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{N}^+)\text{Cl}^-$ по схеме, приведенной на рис. 5.

Количество присоединенных молекул красителя в силу случайности процесса является числом переменным, поэтому истинное их число установить невозможно. Однако, учитывая размеры наночастицы $d \approx 70$ нм, можно предположить, что их число равно 12. При псевдо-равномерном распределении НЧ серебра и молекул красителей в ПВС НЧ “перекрывает”, как минимум, 14–18 молекул красителя. Следовательно, НЧ серебра может одновременно взаимодействовать с несколькими молекулами красителя, находящимися в возбужденном состоянии.

Наличие отрицательного заряда на поверхности НЧ серебра затрудняет их комплексообразование с анионами молекул Э и тем самым уменьшает эффективность тушения флуоресценции.

Полученные в работе эффекты усиления интенсивности свечения флуоресценции и времени жизни флуоресценции и фосфоресценции, по-видимому, связаны с дистанционной зависимостью процесса обмена плазмонной энергией с молекулами красителей. При некоторых средних расстояниях происходит “подкачка” энергии от поверхностных плазмонов электронных состояний молекул красителей, а при

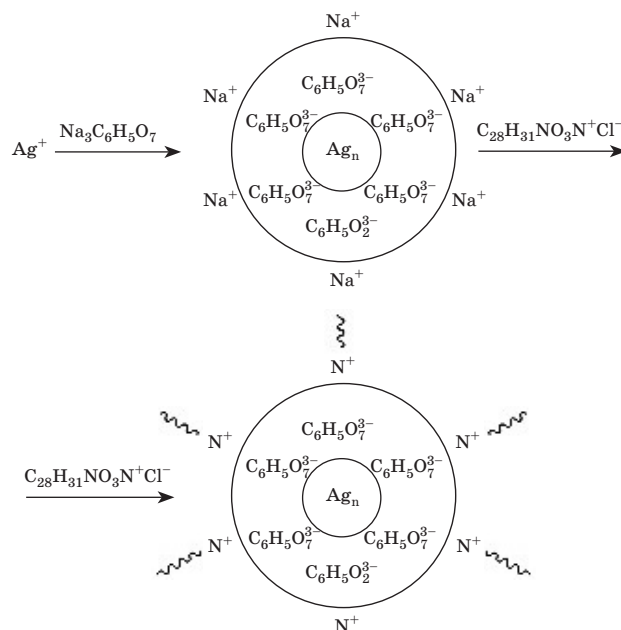


Рис. 5. Схема образования ионных комплексов НЧ серебра с цитрат-ионами и катионами молекул Р6Ж по реакции обмена катионов Na^+ на катионы красителя $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{N}^+)\text{Cl}^-$.

дальнейшем сближении взаимодействующих частиц происходит усиление “металлического” тушения в результате безызлучательных потерь плазмонной энергии в наночастицах.

Обращает на себя внимание большая разница в значениях констант скоростей тушения синглетных и триплетных состояний молекул красителей в результате переноса электронной энергии на поверхностные плазмоны НЧ серебра, а именно, k_q^S и k_q^T . Максимумы спектров фосфоресценции исследованных красителей лежат вблизи $\lambda = 670$ нм, где оптическая плотность поглощения электромагнитной энергии поверхностных плазмонов на порядок меньше, чем в области свечения флуоресценции красителей. Однако такое различие не позволяет объяснить различие констант тушения синглетных и триплетных состояний красителей в несколько порядков. Нужны другие механизмы для объяснения полученных различий в константах.

Следует также обратить внимание на важнейшую роль влияния комплексообразования на эффективность тушения НЧ серебра на поверхности кремнезема. Так, было установлено, что для процессов тушения важное значение имеет последовательность адсорбции агентов

на поверхности кремнезема. Если вначале осуществлять адсорбцию на поверхности кремнезема молекул Р6Ж, а затем НЧ серебра, то не происходит возрастания свечения флуоресценции красителя, а тушение флуоресценции менее значительно. Это означает, что протонно-акцепторные группы красителя устанавливают связь с группами Si-O⁻ поверхности, и образование ионной связи с оболочкой НЧ серебра затруднено.

Таким образом, спектрально-кинетические исследования плазмонных взаимодействий НЧ цитратного гидрозоля серебра с возбужденными состояниями молекул катионных и анионных красителей показали следующее. Во-первых, в основе механизма усиления и тушения флуоресценции и фосфоресценции НЧ серебра лежит образование ионных комплексов, и, во-вторых, при использовании цитратных гидрозолей серебра с ионными молекулами различных классов необходимо учитывать высокую скорость металлического тушения – перенос электронной энергии возбуждения на металлические наночастицы.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sarid D., Challener W.* Modern introduction to surface plasmons: theory, mathematica modeling and applications. N.Y.: Cambridge University Press, 2010. 371 p.
2. *Хлебцов Б.Н.* Плазмонно-резонансные наночастицы для биомедицинских приложений // Автореф. докт. дис. Саратов: СГУ, 2010. 48 с.
3. *Сарычева А.С., Паршина Е.Ю., Байжуманов А.А., Семенова А.А., Гудилин Е.А., Максимов Г.В.* Влияние гидрозолей серебра на структурную целостность эритроцитов // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 66–71.
4. *Guzman M., Dille J., Godet S.* Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2012. V. 8. № 1. P. 37–45.
5. *Thombre R., Mehta S., Mohite J., Jaisinghani P.* Synthesis of silver nanoparticles and its cytotoxic effect against THP-1 cancer celline // Int. J. Pharm Bio Sci. 2013. Jan. V. 4. № 1. P. 184–192.
6. *Мотевич И.Г., Стрекаль Н.Д., Шульга А.В., Басинский В.А., Мяскевич С.А.* Применение в гистологии плазмонных пленок серебра для увеличения контрастности // ЖПС. 2012. Т. 79. №4. С. 646–650.
7. *Qian Q., Chong-Xin Sh., Jian Z., Bing-Hui L., Zhen-Zhong Z., De-Zhen S.* Surface plasmon enhanced ultraviolet light-emitting devices // J. Luminescence. 2013. V. 134. P. 754–757.
8. *Bonsak J.* Chemical synthesis of nanoparticles for light trapping applications in silicon solar cells. Oslo: Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oslo, 2010. 139 p.
9. *Болдов И.А., Кучьянов А.С., Плеханов А.И., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В.* Опволоконный химический сенсор на соединения аминного типа // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. P. 1080–1090.

10. Артёмов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А., Иванов М.Н., Переславцев А.В., Петрова М.В., Тимофеев А.В., Шеляков О.В. Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения (6). 2008. № 4. С. 150–154.
11. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Действие лазерного излучения на поглощающие среды / Под ред. Гарнова С.В., Самохина А.А. М.: Тр. института общей физики им. А.М.Прохорова, 2004. Т. 60. С. 83–107.
12. Боркунов Р.Ю., Брюханов В.В. Фемтосекундная абляция наночастиц меди и серебра в воде // Известия КГТУ. 2013. № 31. С. 11–17.
13. Litvin V.A., Minaev B.F. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. V. 108. P. 115–122.
14. Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F. Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances. Colloids and Surfaces A // Physicochemical and Engineering Aspects. 2012. V. 414. № 2. P. 234–243.
15. Ghosh D., Girigoswami A., Chattopadhyay N. Superquenching of coumarin 153 by gold nanoparticles // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2012. V. 242. P. 44–50.
16. Chandra S., Doran J., Kennedy M., Chatten A.J. Enhanced quantum dot emission for luminescent solar concentrators using plasmonic interaction // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. V. 98. P. 385–390.
17. Брюханов В.В., Слежкин В.А., Горлов Р.В., Самусев И.Г. Перенос энергии поверхностного плазмонного резонанса с шероховатых серебряных пленок на молекулы родамина 6Ж в пленке поливинилового спирта // Казанская наука. Сб. научн. статей / Казань: Казанский Издательский Дом, 2011. С. 4–9.
18. Чекман И.С., Минаев Б.Ф., Небесная Т.Ю., Литвин В.А., Галаган Р.Л. Синтез новых типов наночастиц серебра и золота с использованием синтетических гуминовых веществ // Ж. Нац. Академии Мед. Наук України. 2012. Т. 18. № 4. С. 451–460.