ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж ВНЕШНИМ ТЯЖЕЛЫМ АТОМОМ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА НА ГРАНИЦЕ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА И ВОДЫ

Н. С. Тихомирова [1,2], И. Г. Самусев [1*], В. А. Слежкин [1,2], В. В. Брюханов [1]

УДК 535.373.4;620.3

[1] Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
236041, Калининград, ул. А. Невского, 14, Россия; e-mail: is.cranz@gmail.com
[2] Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

(Поступила 13 сентября 2016)

Исследованы спектрально-кинетические особенности тушения флуоресценции молекул родамина 6Ж в гетерогенной системе с макропористым кремнеземом (силохромом) и водой при комбинированном воздействии внешнего тяжелого атома (соль KI) и резонансно-возбужденных поверхностных плазмонов в наночастицах серебра цитратного гидрозоля. Наблюдается тушение поверхностных плазмонов при донорно-акцепторном взаимодействии в комплексах с анионами иода и наночастицами серебра. В гетерогенной среде обнаружен минимум энергии активации тушения флуоресценции молекул красителя в среде, что связано с диффузионным торможением при образовании кластеров наночастиц серебра.

Ключевые слова: *наночастицы серебра, родамин 6Ж, кремнезем, силохром, поверхностный плазмон, флуоресценция, внешний тяжелый атом, цитратный гидрозоль, энергия активации тушения, кластер.*

In this paper, we investigate the spectral and kinetic features of the fluorescence quenching of rhodamine 6G molecules in a heterogeneous system of macroporous silica (C-80) and water caused by the combined influence of the outer heavy atom (KI) and resonance-excited surface plasmons on citrate hydrosol silver nanoparticles. It is shown that surface plasmon quenching occurs when the donor-acceptor interaction of iodine and silver nanoparticles complexes takes place. It is found that the activation energy of rhodamine 6G fluorescence quenching in a heterogeneous medium has a minimum that is associated with diffusive deceleration during the formation of silver nanoparticles clusters.

Keywords: *silver nanoparticles, rhodamine 6G, silica, surface plasmon, fluorescence, outer heavy atom, citrate hydrosol, quenching activation energy, cluster.*

Введение. Эффект усиления спин-орбитального возмущения внешними и внутренними тяжелыми атомами (ВТА) давно исследуется в молекулярной спектроскопии [1, 2], биофизике [3], нанофотонике [4] и наноплазмонике [5], причем он хорошо изучен квантово-химическими методами и экспериментально исследован в различных средах в широком диапазоне температур [6]. Практическое применение эффект ВТА нашел в исследованиях по фотофизике молекул при создании биологических оптических сенсоров [7], в состав которых часто входят наночастицы (НЧ) серебра (Ag) и золота (Au) для усиления флуоресценции [8]. При создании образцов сенсоров с тяжелыми металлами возможны комбинированные межмолекулярные взаимодействия атомов металлов, как правило, находящихся в растворе в виде солей и НЧ благородных металлов, и люминесцирующих молекулярных зондов при резонансном возбуждении поверхностных плазмонов (ПП). В зависимости от поставленной задачи большое внимание уделяется влиянию на фотофизические процессы молекул красителей

RHODAMINE 6G FLUORESCENCE QUENCHING BY THE OUTER HEAVY ATOM AND SILVER NANOPARTICLES ON THE NANOPOROUS SILICA-WATER BOUNDARY

N. S. Tikhomirova [1,2], I. G. Samusev [1*], V. A. Slezhkin [1,2], V. V. Bryukhanov [1] (*[1] I. Kant Baltic Federal University, 14 A. Nevsky Str., Kaliningrad, 236041, Russia; e-mail: is.cranz@gmail.com; [2] Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia*)

физико-химических параметров среды — структурных особенностей, адсорбционных свойств при наличии раздела фаз и др. Большое количество свойств и параметров среды трудно учесть при изучении фотофизических процессов с участием молекул красителей с ВТА и НЧ металлов.

В настоящей работе исследованы спектрально-кинетические процессы тушения возбужденных состояний молекул родамина 6Ж (Р6Ж) ВТА соли KI и НЧ Ag цитратного гидрозоля в воде и вблизи поверхности нанопористого сорбента силохрома (С-80).

Эксперимент. Гидрозоль серебра синтезирован методом восстановления нитрата серебра цитратом натрия. Концентрация НЧ Ag в гидрозоле после синтеза $1.15 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) на установке Fotocor Complex (Россия) с использованием излучения лазера на длине волны 452 нм определены средние радиусы НЧ Ag 19.0 и 32.0 нм. Спектры поглощения и диффузного отражения зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония) в диапазоне 250—700 нм. В спектре диффузного рассеяния адсорбатов максимум плазмонного поглощения гидрозоля НЧ Ag соответствует $\lambda \approx 420$ нм как в водном растворе, так и на поверхности. Спектрально-кинетические параметры флуоресценции образцов исследованы с помощью оптической модульной системы Fluorolog-3 (Horiba, Япония). Для фотовозбуждения флуоресценции адсорбатов на С-80 и водных растворов молекул Р6Ж с НЧ Ag и солями ВТА использованы дуговая лампа и импульсный пикосекундный лазерный диод NanoLed ($\lambda = 508$ нм). Регистрация осуществлялась в режиме счета одиночных фотонов (TCSPC).

Адсорбаты Р6Ж и НЧ Ag на С-80 [9] (идентичный силохрому марки С-120 [10]; средний радиус пор 20—40 нм, размер фракции 0.2—0.35 мм) получены при комнатной температуре путем равновесной сорбции из водного раствора в пределах линейной зависимости изотерм молекул красителя и НЧ Ag. Последовательность сорбции на С-80: сорбировали НЧ Ag из цитратного гидрозоля, образец с С-80 погружали в водный раствор Р6Ж и осуществляли сорбцию молекул красителя на поверхность в соответствии с изотермой адсорбции. Образцы сушили при температуре 60 °С в течение 60 мин.

Изотермы адсорбции НЧ Ag разных размеров несколько различаются, а общий тренд сохраняет линейный характер. Концентрация молекул красителя в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ М, на поверхности после адсорбции $2.26 \cdot 10^{-3}$ нм$^{-2}$. Окончательно образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 70 ^{o}C до постоянной массы. Концентрация красителя в растворе (без С-80) с ВТА KI $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение. При исследовании процессов поглощения и флуоресценции молекул красителей в водных растворах с ВТА и НЧ Ag на поверхности С-80 изучено изменение интенсивности флуоресценции водных растворов молекул Р6Ж ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) с концентрацией KI. На рис. 1 представлены спектры флуоресценции растворов Р6Ж в зависимости от концентрации соли KI при возбуждении в максимуме полосы поглощения ($\lambda = 420$ нм) в воде.

Полученное среднее значение константы Штерна—Фольмера $\langle K_{SV} \rangle = 31.5$ М$^{-1}$ показывает, что при определенной концентрации ВТА имеет место нелинейное тушение флуоресценции, причем средняя константа скорости бимолекулярного тушения флуоресценции $\langle k_q \rangle = 6.3 \cdot 10^9$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$. Величина $k_q = K_{SV}/\tau_{fl,0}$ ($\tau_{fl,0} = 5.0$ нс — время жизни флуоресценции молекул Р6Ж в воде) приблизительно равна теоретическому значению константы скорости самодиффузии молекул воды, а также константе скорости тушения флуоресценции в водных растворах красителей ($k_{fl}^{diff} = 5.6$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$). Вычислена константа скорости диффузии:

$$k_{fl}^{diff} = 8RT/300\eta = 7.39 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (1)$$

где η — коэффициент вязкости воды. Таким образом, $\langle k_q \rangle$ имеют приблизительно одинаковые значения и совпадают с диффузионными константами тушения. Следует отметить, что для молекул Р6Ж в воде не наблюдается деформации как спектров поглощения, так и спектров флуоресценции при всех выбранных концентрациях соли KI.

Значительнее возрастают константы тушения флуоресценции Р6Ж в воде при увеличении концентрации НЧ Ag. Наблюдается линейное увеличение K_{SV} до $1.4 \cdot 10^8$ М$^{-1}$, причем константа скорости тушения $k_q = 3.0 \cdot 10^{16}$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$. Такие большие значения K_{SV} и констант скоростей тушения возбужденных состояний молекул красителей в водных растворах НЧ Ag свидетельствуют о статическом механизме тушения и образовании комплексов с переносом заряда между НЧ Ag и молекулами красителей в возбужденном состоянии — эксиплексов. При столь малых концентрациях НЧ Ag ($1.6 \cdot 10^{-8}$ М) изменений в спектрах поглощения и флуоресценции молекул не обнаружено.

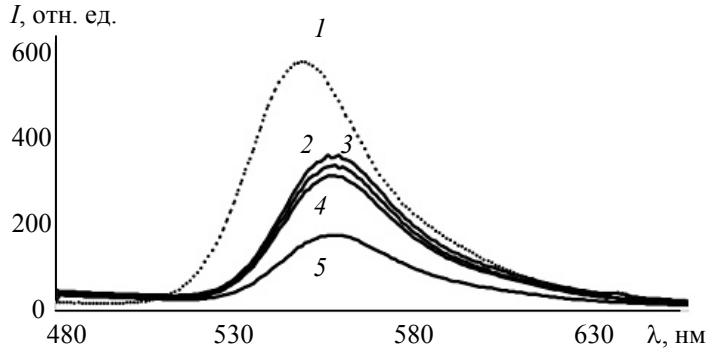

Рис. 1. Спектры флуоресценции Р6Ж (концентрация $2.5 \cdot 10^{-5}$ М) в водных растворах ВТА: $C_{KI} = 0$ (*1*), $1 \cdot 10^{-4}$ (*2*), $1 \cdot 10^{-3}$ (*3*), $1 \cdot 10^{-2}$ (*4*) и $1 \cdot 10^{-1}$ М (*5*); $\lambda = 420$ нм; $T = 22$ °С

В [11] исследованы эффекты усиления тушения флуоресценции Р6Ж в воде и объяснены образованием комплексов молекул Р6Ж с НЧ Ag. Схема образования ионных комплексов НЧ Ag с цитратионами и катионами молекул Р6Ж может происходить по реакции обмена катионов Na^+ на катионы $(C_{28}H_{31}NO_3N_+)Cl^-$ [11]. Полученные эффекты усиления тушения, по-видимому, связаны с дистанционной зависимостью процесса обмена плазмонной энергией с молекулами красителей и ПП. При некоторых средних расстояниях происходит "подкачка" энергией ПП электронных состояний молекул красителей [12], а при дальнейшем сближении взаимодействующих частиц имеет место усиление "металлического" тушения в результате безызлучательных потерь плазмонной энергии в НЧ [13].

В экспериментах по исследованию диффузионных процессов в воде вблизи поверхности С-80 с НЧ Ag изучено комбинированное тушение флуоресценции молекул Р6Ж в водных растворах с ВТА (KI) и НЧ Ag на осушенном и пропитанном тонким слоем воды силохроме С-80 ("пропитанный водой сорбент"). С целью установления влияния толщины слоя воды на диффузионные процессы НЧ Ag и молекул Р6Ж ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) вблизи твердого пористого тела и в порах сорбента в [14] дополнительно рассмотрен процесс диффузии НЧ Ag вблизи твердого тела. Методом ФКС исследованы водные растворы НЧ Ag цитратного золя вблизи С-80. По экспериментально найденным средним радиусам НЧ (32 нм) на основании формулы Стокса—Эйнштейна рассчитан коэффициент диффузии D НЧ Ag в водном растворе вблизи пористой поверхности:

$$D = kT/6\pi\eta r, \tag{2}$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; η — коэффициент вязкости раствора; r — средний радиус НЧ.

Получена аналитическая зависимость коэффициентов диффузии $D(x)$ от удаления от поверхности пористого тела:

$$D(x) = D_\infty - (D_\infty - D_0)(x/x_0)^{-\theta}, \tag{3}$$

где D_∞ — коэффициент диффузии в свободном растворе; D_0 — коэффициент диффузии на минимальном расстоянии x_0 от поверхности пористого тела; θ — постоянная для данной пористой поверхности, определяемая экспериментально. Подобная степенная зависимость коэффициента диффузии D НЧ характерна для броуновского движения на фракталах: $D(x) \sim x^{-\theta}$ [15, 16]. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента диффузии D НЧ Ag (средний радиус 32 нм) от расстояния x до пористой поверхности С-80. Следует отметить, что при приближении к зеркальной поверхности металла коэффициент диффузии D НЧ Ag не изменяется с расстоянием x до поверхности, оставаясь равным коэффициенту в свободном растворе $D_\infty = 2.0 \cdot 10^{-8}$ см^2/с. Видно, что при приближении к пористой поверхности С-80 коэффициент диффузии уменьшается до $D_0 = 0.6 \cdot 10^{-8}$ см^2/с и при дальнейшем уменьшении расстояния x до поверхности его измерение методом ФКС становится невозможным. Таким образом, вблизи поверхности твердого пористого тела коэффициент диффузии D НЧ Ag уменьшается в ~3 раза, при этом большую роль играют пористость поверхности и диффузионная кинетика внутри поры. Представляет интерес оценить константу скорости тушения флуоресценции НЧ серебра $k_q^{НЧ}$ вблизи пористой поверхности С-80 с помощью формулы Стокса—Эйнштейна для диффузионного тушения [17]:

$$k_q^{\text{НЧ}} = 4\pi D_0 N_A r, \quad (4)$$

где D_0 — коэффициент диффузии вблизи поверхности пористого тела; N_A — постоянная Авогадро. Получено $k_q^{\text{НЧ}} = 1.36 \cdot 10^{11}$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$. Сравнив это значение с $\langle k_q \rangle = 3.0 \cdot 10^{16}$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$, можно сделать вывод, что процессы тушения НЧ Ag вблизи поверхности и на поверхности С-80 имеют различные механизмы: динамический вблизи поверхности пористого тела и статический на поверхности, что подтверждается комплексообразованием молекул красителей и НЧ Ag. В этом случае понятие "пропитанный водой сорбент" не является определяющим.

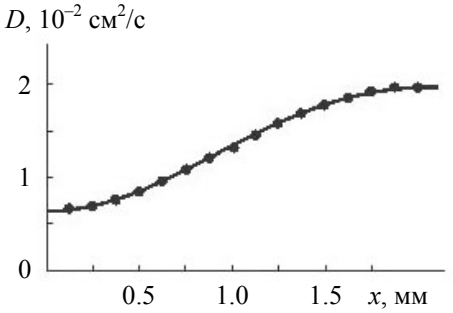

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D НЧ Ag (средний радиус 32 нм, концентрация НЧ в растворе $6.0 \cdot 10^{-4}$ г/л) цитратного гидрозоля от расстояния x до пористой поверхности С-80; $T = 22$ °С

Рассмотрим эти процессы с участием ВТА и НЧ Ag в порах С-80 на поверхности пропитанного водой сорбента. Изучим процессы тушения анионами иода (соль KI) флуоресценции молекул Р6Ж на С-80. Как отмечено выше, сорбент с Р6Ж адсорбирован на поверхность С-80, при этом он окрашивал поверхность и далее не десорбировался в воду. Таким образом, можно считать, что при линейном характере изотермы сорбции распределение молекул Р6Ж на поверхности остается квазиравномерным, что позволяет рассчитывать концентрацию красителя по формулам объемной концентрации. Это дополнительно обусловлено тем, что в связи с высокой пористостью С-80 и неоднородностью его поверхности [18, 19] в определенном приближении можно считать распределение молекул по объему вещества квазиравномерным и использовать объемные концентрации и константы тушения.

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции Р6Ж на осушенной поверхности С-80 (концентрация на поверхности $2.26 \cdot 10^{-3}$ нм$^{-2}$) и в объеме воды в порах С-80 ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М$^{-1}$). На основании вышесказанного рассчитаны средние значения константы тушения флуоресценции $\langle K_{SV} \rangle = 10.5$ М$^{-1}$ и бимолекулярной константы скорости тушения $\langle k_q \rangle = 2.2 \cdot 10^9$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$. При сравнении констант видно, что они уменьшились в ~3 раза (в том числе уменьшился в ~3 раза коэффициент диффузии D_0 вблизи пористой поверхности (рис. 2)). Такие изменения могут быть связаны только с замедлением скорости тушения флуоресценции молекул красителя в порах сорбента. Уменьшение константы скорости тушения флуоресценции молекул Р6Ж ВТА иода в порах свидетельствует о влиянии среды на кинетику диффузионного тушения в порах. Модели переноса в порах последовательно рассмотрены в различных исследованиях (см., например, [20]), где используются полукачественные оценки коэффициентов диффузии вещества в порах:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \varepsilon / \beta, \quad (5)$$

где D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии; ε — пористость (для обычных сорбентов $\varepsilon = 0.5$); β — безразмерный коэффициент извилистости в модели "эквивалентной поры" средней величины, $1.0 < \beta < 3.0$. Получен коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} = 8.5 \cdot 10^{-6}$ см$^{-2}$/с. При этом рассчитанная константа скорости $\langle k_{q,\text{eff}} \rangle = 0.65 \cdot 10^9$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$ практически совпадает с ее экспериментальным значением. Таким образом, в порах С-80 происходит замедление диффузионного движения ионов иода из-за стерических препятствий в порах.

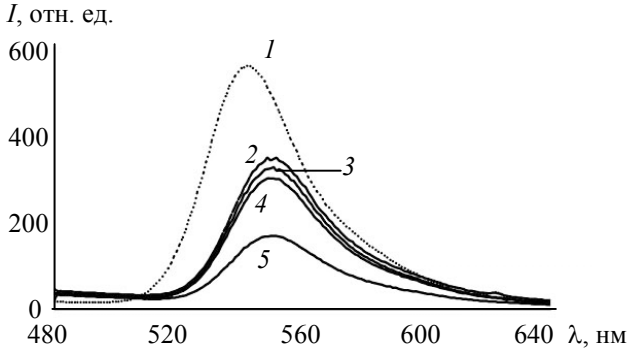

Рис. 3. Спектры флуоресценции молекул Р6Ж на осушенной при 60 °С поверхности С-80 (концентрация молекул Р6Ж на поверхности $2.26 \cdot 10^{-3}$ нм$^{-2}$) (*1*); в микронном слое водного раствора с Р6Ж (концентрация $2.5 \cdot 10^{-5}$ М) на пористой поверхности (*2*); в присутствии ВТА KI концентрации $1.0 \cdot 10^{-3}$ (*3*), $1.0 \cdot 10^{-2}$ (*4*) и $1.0 \cdot 10^{-1}$ М (*5*); $T = 22$ °С

Далее исследованы процессы тушения адсорбатов молекул Н6Ж и НЧ Ag при увеличении концентрации анионов I^- в растворе. Оценены константы тушения и скорости тушения флуоресценции: $K_{SV} = 3.7$ М$^{-1}$, $\langle k_q \rangle = 6.1 \cdot 10^8$ М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$. Сравнив их со значениями, вычисленными из рис. 3, можно заметить, что комбинированное тушение флуоресценции адсорбатов Р6Ж ВТА иода и НЧ Ag практически замедляется при выбранных концентрациях в растворе вблизи поверхности пористого тела, однако внешний эффект ВТА доминирует по сравнению с плазмонным тушением флуоресценции красителя.

Полученные результаты по комбинированным процессам тушения флуоресценции молекул адсорбата красителя в комплексах ВТА—НЧ Ag в воде вблизи поверхности твердого тела можно объяснить, по-видимому, диффузионным тушением ПП НЧ Ag ионами иода в результате донорно-акцепторного взаимодействия последних с НЧ металлов. Действительно, сольватированные ионы в воде обладают самым низким потенциалом ионизации и сродством к электрону [21], поэтому тушение резонансно возбужденных НЧ Ag происходит по переносу электронов на НЧ Ag, что приводит к сильному тушению ПП. При высоких концентрациях анионов иода в растворе эффект ВТА доминирует, однако ограничен по эффективности, о чем свидетельствует уменьшение $\langle k_q \rangle$ до $6.1 \cdot 10^8$ М$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$.

Таким образом, рассмотренные процессы тушения молекул красителей в различных средах (водных растворах, пористой поверхности твердого тела) при наличии смешанных адсорбатов молекул красителей и НЧ Ag на поверхности показывают, что константы тушения флуоресценции ВТА иода зависят от структуры приповерхностных слоев воды на адсорбенте и процессов диффузионного тушения в порах С-80. Представляет интерес динамика процессов комбинированного тушения адсорбатов молекул красителей и ВТА с НЧ Ag на С-80 от температуры в гетерогенной системе твердое пористое тело—вода.

Проведены температурные эксперименты по исследованию динамического тушения флуоресценции молекул Р6Ж под влиянием ВТА иода (соль KI) в тонких слоях воды в условиях сорбирования на поверхности С-80 с различной концентрацией НЧ Ag. По рассчитанным константам тушения флуоресценции K_{SV} Р6Ж ВТА иода (концентрации ВТА в растворе $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ М) в диапазоне температур 22—60 °С вычислена энергия активации E_a тушения флуоресценции в зависимости от концентрации НЧ Ag на поверхности С-80:

$$K_{SV} = K_{SV0} \exp(-E_a/RT), \tag{6}$$

где T — абсолютная температура.

На рис. 4 представлена зависимость энергии активации E_a тушения флуоресценции от концентрации НЧ Ag на поверхности С-80, пропитанной капиллярной водой. Полученные результаты представляют интерес для исследования фотопроцессов в гетерогенной системе. Так, уменьшение энергии активации E_a в диапазоне концентраций адсорбата НЧ Ag 0—$1.5 \cdot 10^{-10}$ нм$^{-2}$, по-видимому, обусловливает ускорение диффузии анионов иода, что вызывает усиление тушения флуоресценции молекул Р6Ж ВТА. Дальнейшее увеличение концентрации НЧ Ag на поверхности С-80 приводит к росту энергии активации более чем на порядок и, как следствие, к диффузионному торможению анионов

иода в сторону поверхности С-80, а также ослаблению тушения флуоресценции молекул Р6Ж. Вероятно, изменяется внутренний перенос в порах сорбента, однако его причины остаются непонятными и аналитически их трудно описать. Поскольку это явление связано с увеличением концентрации НЧ Ag в порах С-80, можно предположить, что главной причиной торможения диффузии в порах является образование комплексов молекула красителя—НЧ Ag больших размеров — кластеров. В результате технологического цикла создания НЧ цитратного золя Ag при адсорбции на поверхности образуются молекулярные комплексы молекул красителя с органическими элементами цитратного золя Ag, на которые в последующем происходит "наслоение" НЧ Ag различных размеров и форм. Поскольку размеры таких кластеров могут превосходить средние размеры пор, это увеличивает торможение диффузионного переноса в порах и вблизи них. Изменение коэффициента диффузии НЧ Ag вблизи пористой поверхности сорбента может изменять ассоциацию молекул воды вокруг кластеров. Поэтому необходимы дополнительные эксперименты с различными пористыми сорбентами и НЧ Ag других размеров, например боргидридного золя Ag.

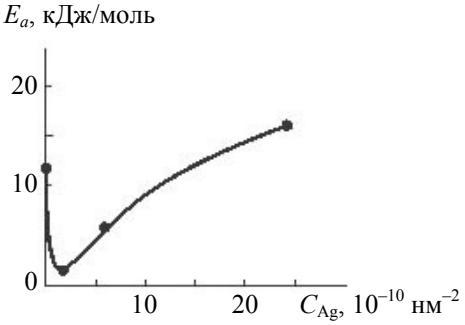

Рис. 4. Зависимость энергии активации E_a тушения флуоресценции от концентрации НЧ Ag на поверхности С-80, пропитанной капиллярной водой

Заключение. Проведено температурное исследование спектрально-кинетических фотопроцессов с участием молекул родамина 6Ж с внешними тяжелыми атомами иода и наночастицами серебра цитратного золя в водных растворах вблизи пористой поверхности С-80. В серии последовательных экспериментов установлено, что вблизи пористой поверхности и в порах С-80 наблюдается диффузионное торможение тушения флуоресценции молекул родамина 6Ж, которое количественно оценено с помощью определения констант скорости тушения флуоресценции, а также методом сравнения их с соответствующими величинами из диффузионной кинетики. При комбинированном воздействии внешними тяжелыми атомами иода с резонансно-возбужденными поверхностными плазмонами в наночастицах серебра и возбужденными состояниями молекул красителя установлено, что эффект плазмонного тушения флуоресценции молекул родамина 6Ж примерно на порядок превосходит эффект усиления спин-орбитального взаимодействия при данных концентрациях внешних тяжелых атомов. Сделано предположение, что тушение резонансно-возбужденных поверхностных плазмонов в наночастицах серебра обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием в комплексах внешние тяжелые атомы—анион иода—наночастицы серебра с диффузионной кинетикой. Обнаружен минимум энергии активации тушения флуоресценции молекул красителя в среде внешние тяжелые атомы—анион иода—наночастицы серебра, что, по-видимому, связано с образованием новых структурных единиц — кластеров наночастиц серебра — при их концентрировании в порах С-80.

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 3.5022.2017/Б4).

[1] **С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита.** Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, пер. с англ., Москва, Мир (1972)
[2] **К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич.** УФН, **175**, № 3 (2005) 247—270
[3] **B. Minaev.** Spectrochim. Acta A, **60** (2004) 3213—3224
[4] **Л. Ю. Миронов, Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев.** Опт. и спектр., **116**, № 6 (2014) 1009—1016

[5] **В. В. Брюханов, Б. Ф. Минаев, А. В. Цибульникова, Н. С. Тихомирова, В. А. Слежкин.** Опт. журн., **81**, № 11 (2014) 7—14
[6] **О. Л. Гладкова, А. С. Старухин, Н. Н. Крук.** Опт. и спектр., **110**, № 2 (2011) 263—270
[7] **Б. Эггинс.** Химические и биологические сенсоры, Москва, Техносфера (2005)
[8] **S. V. Gaponenko.** Introduction to Nanophotonics, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2010)
[9] **А. И. Макарычева, Ю. Г. Слижов, Г. Л. Рыжова.** Изв. вузов. Физика, **57**, 7/2 (2014) 81—83
[10] **Т. А. Котельникова, Н. А. Зубарева, Б. В. Кузнецов.** Сорбционные и хроматографические процессы, **15**, № 4 (2015) 493—501
[11] **A. V. Tsibulnikova, V. V. Bryukhanov, V. A. Slezhkin.** Rus. Phys. J., **57**, N 12 (2015) 1716—1724
[12] **A. O. Govorov, J. Lee, N. A. Kotov.** Phys. Rev., **76** (2007) 125308
[13] **В. В. Климов.** Наноплазмоника, Москва, Физматлит (2009)
[14] **V. V. Bryukhanov, I. G. Samusev, A. M. Ivanov, N. A. Myslitskaya.** J. Phys. Chem., **82**, N 2 (2008) 1—5
[15] **А. Б. Мосолов.** ЖЭТФ, **99**, № 1 (1991) 295—299
[16] **Л. М. Зеленый, А. В. Милованов.** УФН, **174**, № 8 (2004) 809—852
[17] **С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер.** Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды, Москва, Химия (1973)
[18] **С. Грег, К. Синг.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость, пер. с англ., Москва, Мир (1984)
[19] **Р. Айлер.** Химия кремнезема, пер. с англ., Москва, Мир (1982)
[20] **Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк.** Многофазные процессы в пористых средах, Москва, Мир (1982)
[21] **Б. П. Никольский.** Справочник химика, Ленинград, Химия (1971)