

УДК 541.18

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ

© 2019 г. Т. Б. Румянцева¹, О. В. Дементьева¹*, И. Е. Проценко²,
А. В. Зайцева¹, В. М. Сухов¹, В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект, 53, Москва, 119991 Россия
*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2019 г.

После доработки 07.06.2019 г.

Принята к публикации 10.06.2019 г.

Систематически исследован эффект плазмонного усиления флуоресценции красителей в пленках поливинилбутирала, содержащих наночастицы со структурой Ag-ядро/SiO₂-оболочка. Показано, что величина этого эффекта может быть достаточно большой (до 5 раз) даже для красителя с очень высоким квантовым выходом (кумарина 7). При этом она существенно зависит от размера и концентрации частиц Ag/SiO₂, а также от квантового выхода красителя. Полученные результаты обсуждаются с привлечением описанных в литературе механизмов плазмонного усиления флуоресценции красителей с высоким и низким квантовым выходом.

DOI: 10.1134/S0023291219060144

ВВЕДЕНИЕ

Способность наночастиц (НЧ) металлов, характеризующихся наличием локализованного плазмонного резонанса (ЛПР), многократно усиливать электромагнитное поле вблизи своей поверхности в последнее время все активнее используется для регулирования оптических характеристик различных флуорофоров [1–9]. В частности, известно [2, 4, 9], что при достаточно малом (<3–5 нм) расстоянии между молекулой красителя и плазмонной НЧ преобладающим процессом является тушение флуоресценции по механизму безызлучательного переноса энергии с возбужденной молекулы на НЧ. Если молекулы красителей находятся на больших расстояниях (от 5–7 до 15–20 нм) от поверхности НЧ, то имеет место усиление их флуоресценции. Этот эффект представляет существенный интерес с точки зрения создания принципиально новых устройств, например сверхчувствительных сенсоров, средств диагностики опухолей или источников когерентного излучения (см., обзоры [5–7] и приведенные в них ссылки).

В первом приближении плазмонное усиление флуоресценции (ПУФ) обусловлено более эффективным возбуждением молекул красителя в ближнем поле НЧ [2–4, 6, 8], а также увеличением квантового выхода красителя (Q) [3, 4, 6, 9]. По

мнению ряда авторов (см., например, работу [8]), определенный вклад в ПУФ вносит и так называемый эффект зеркала (“mirror effect”), перенаправляющий испускаемое флуорофором излучение.

Основными факторами, определяющими величину эффекта ПУФ, являются размер НЧ, расстояние между НЧ и молекулой флуорофора (красителя), их взаимная ориентация, степень перекрытия полосы ЛПР с полосой поглощения и/или эмиссии флуорофора, а также квантовый выход последнего [1–15]. При этом можно ожидать, что наибольшая эффективность ПУФ будет иметь место для красителей с низким квантовым выходом. Однако, несмотря на ряд работ, подтверждающих эту гипотезу [12–15], так происходит далеко не всегда [4, 8, 15].

Следует подчеркнуть, что в подавляющем большинстве экспериментальных работ, посвященных исследованию закономерностей ПУФ и созданию различных устройств, функционирующих на этом эффекте, рассматривается взаимодействие молекул флуорофора с НЧ, образующими *двумерные* ансамбли с той или иной степенью упорядоченности [1, 4–7, 12, 16, 17]. Материалам на основе *трехмерных* ансамблей НЧ уделяется значительно меньше внимания. В то же время, на наш взгляд, такие материалы представляют существенный интерес с практической точки зрения

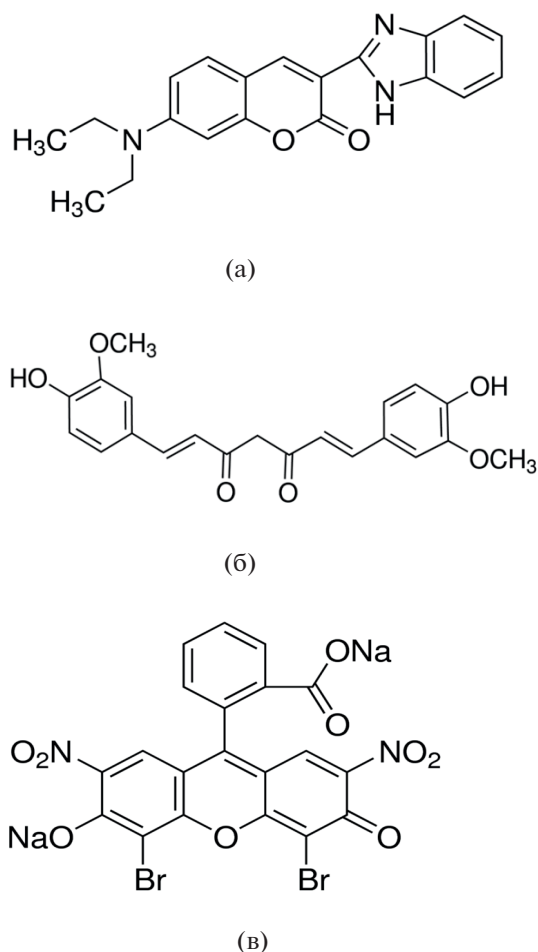


Рис. 1. Структурные формулы кумарина 7 (а) куркумина (б) и эозина Б (в).

(например, при создании излучающих сред принципиально нового типа). Так, в частности, показано (см., работу [18] и приведенные в ней ссылки), что введение плазмонных НЧ в полимерную пленку, содержащую лазерный краситель, позволяет существенно снизить порог генерации когерентного излучения.

С учетом сказанного основной целью данной работы является систематическое исследование оптических свойств нанокомпозитов, представляющих собой пленки поливинилбутираля (ПВБ), содержащие НЧ со структурой Ag-ядро/SiO₂-оболочка и молекулы красителя. При этом основная задача заключается в количественной оценке влияния размера и концентрации НЧ на степень усиления в таких нанокомпозитах флуоресценции красителя с *высоким* квантовым выходом. Кроме того, будет проанализирована взаимосвязь между квантовым выходом красителя и эффективностью ПУФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали нитрат серебра, тетраэтоксисилан (ТЭОС), водный раствор аммиака (28 мас. %), поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой $M = 10$ кДа, ПВБ ($M \approx 70$ кДа), цитрат натрия, танин, красители кумарин 7 и куркумин (все реагенты – марки ACS Reagent, Sigma-Aldrich), этиленгликоль марки “х. ч.” (Компонент-Реактив, Россия), а также эозин Б. Структурные формулы красителей приведены на рис. 1.

Растворителями служили свежеперегнанный 96%-ный или абсолютный этанол и дистиллированная вода, дополнительно деионизированная на установке Arim 611 (Sartorius, Германия).

По окончании синтеза НЧ отделяли от реакционной среды с помощью центрифуги 320R (Hettich, Германия); для их редиспергирования использовали ультразвуковую ванну.

Морфологию и размеры плазмонных частиц исследовали в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМВР) Leo 912 AB Omega (K. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого каплю дисперсии помещали на медную сеточку, покрытую пленкой углерода, и высушивали. Полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программы AxioVision 4.8. Распределения НЧ по размеру и толщине оболочки строили, обрабатывая для каждого образца изображения не менее 100 частиц.

Спектры поглощения всех исследованных систем регистрировали в диапазоне длин волн от 350 до 1100 нм на двухлучевом спектрофотометре Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США). В экспериментах с индивидуальными дисперсиями НЧ и растворами красителей, а также с их смесями применяли полистирольные или кварцевые кюветы с длиной оптического пути 2 или 10 мм; в луч сравнения помещали кювету с соответствующим растворителем. При изучении свойств пленок нанокомпозитов в луч сравнения помещали кварцевую пластинку с нанесенной на нее пленкой ПВБ той же толщины, что и анализируемая.

Флуоресцентные характеристики исследуемых систем определяли с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse G9800 (Agilent, США). Длину волны возбуждения (λ_{ex}) варьировали от 330 до 530 нм, а ширину щелей – от 2.5 до 10 нм. Для регистрации спектров растворов и дисперсий использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 2 или 10 мм, а для нанокомпозитных пленок – держатель твердых образцов; в обоих случаях угол между источником и детектором составлял 90°.

Таблица 1. Состав исследованных систем и значения квантового выхода флуоресценции использованных красителей

Компонент	Концентрация в жидкой фазе*		Q**
	частица/мл	мкмоль/л	
Ag/SiO ₂ -1	7.0×10^{10} – 3.5×10^{11}	–	–
Ag/SiO ₂ -2	2.5×10^{10} – 1.25×10^{11}	–	–
Кумарин 7	–	9–36	0.82 [22]
Куркумин	–	36	0.063 [22]
Эозин Б	–	36	7.5×10^{-3} [23]

*Концентрация каждого из компонентов в соответствующей пленке нанокompозита в 20 раз выше. **В случае кумарина 7 и эозина Б значения Q приведены для их растворов в метаноле, в случае куркумина – в этаноле.

Рельеф поверхности пленок нанокompозита визуализировали при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Multimode V (Veeco, США). Сканирование образцов проводили в режиме прерывистого контакта на участках площадью от одного до нескольких десятков мкм².

Синтез плазмонных НЧ и получение нанокompозитов полимер/металл

Всю химическую посуду перед проведением экспериментов обрабатывали царской водкой, а затем многократно ополаскивали дистиллированной водой.

Серебряные НЧ-ядра синтезировали полиольным [19] или цитрат-таниновым способом [20].

В первом случае для этого в 75 мл этиленгликоля растворили 10 г ПВП, а затем при интенсивном перемешивании добавили 400 мг нитрата серебра. Реакционную смесь нагрели со скоростью 1 град/мин до 120°C и выдержали ее при постоянном перемешивании в течение 6 ч. Полученный золь охладили до комнатной температуры, разбавили 96%-ным этанолом в объемном соотношении 1 : 10 и подвергли центрифугированию в течение 1 ч при скорости вращения ротора $v = 14000$ об./мин. Надосадочную жидкость удалили, а осадок редуспергировали в этаноле и повторили процедуру центрифугирования при $v = 10000$ об./мин; по ее окончании НЧ Ag, средний диаметр которых составил по данным ПЭМВР около 25 нм, редуспергировали в этаноле.

Во втором случае 100 мл воды, содержащей цитрат натрия (5 мМ) и танин (1 мМ), нагрели до кипения при интенсивном перемешивании и добавили 1 мл водного раствора AgNO₃ с концентрацией 25 мМ. Раствор моментально приобрел темно-желтый цвет, что свидетельствовало об образовании НЧ серебра; их средний диаметр равен 36 ± 2 нм. Полученный гидрозоль охладили до комнатной температуры, осадили НЧ центрифугированием (1 ч, 14000 об./мин) и редуспергировали их в этаноле.

Синтез SiO₂-оболочек на НЧ-ядрах проводили по схеме, предложенной в работе [21]. Для этого к 24 мл дисперсии НЧ серебра в этаноле (числовая концентрация частиц диаметром 25 и 36 нм – 1.4×10^{11} и 5×10^{10} мл⁻¹ соответственно) при постоянном перемешивании добавили 375 мкл аммиачной воды, а затем 10 порций спиртового раствора ТЭОС (0.5 об. %) объемом 100 мкл каждая с интервалом 30 мин. Реакционную систему выдержали в течение 17 ч. После этого осадили НЧ центрифугированием (1 ч, 10000 об./мин), редуспергировали их в этаноле и повторили описанную процедуру синтеза оболочки еще раз. По окончании процесса НЧ снова осадили центрифугированием и редуспергировали в чистом или содержащем 5 мас. % ПВБ этаноле. Композитные частицы, синтезированные на серебряных “ядрах” меньшего и большего размера, в дальнейшем обозначают как Ag/SiO₂-1 и Ag/SiO₂-2 соответственно.

Пленки нанокompозитов толщиной от 70 до 140 мкм получали путем полива 5%-ного раствора ПВБ в этаноле, содержащего заданное количество НЧ Ag/SiO₂ и тот или иной краситель, на кварцевые подложки размером 1.2×1.2 см²; диапазоны варьирования концентрации НЧ и красителя кумарина 7 приведены в табл. 1. Аналогичным образом были получены “реперные” пленки ПВБ, содержащие только краситель или НЧ Ag/SiO₂. Среднеквадратичная микрошероховатость пленок, определенная с помощью АСМ, составила примерно 0.7 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ПЭМВР использованные нами протоколы позволяют получать НЧ Ag/SiO₂ с достаточно узким распределением по размеру и однородной SiO₂-оболочкой (ее толщина для частиц Ag/SiO₂-1 и Ag/SiO₂-2 составляет около 10 и

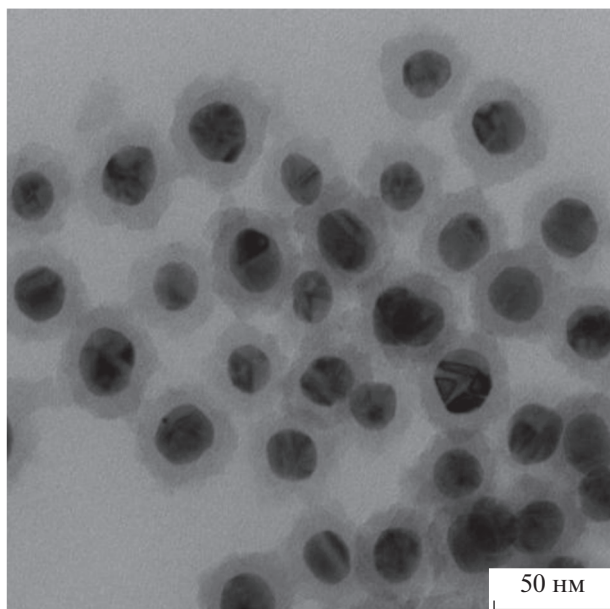


Рис. 2. Микрофотография композитных частиц Ag/SiO₂-1.

7 нм соответственно¹). В качестве примера на рис. 2 приведена микрофотография частиц Ag/SiO₂-1.

Анализ спектров поглощения² синтезированных дисперсий Ag/SiO₂ показал, что с увеличением диаметра Ag-ядер наблюдаются закономерное уширение плазмонной полосы и ее сдвиг в длинноволновую область (сравните кривые 1 и 2 на рис. 3). Одновременно сильно увеличивается оптическая плотность (D) дисперсии вследствие большего коэффициента экстинкции “крупных” НЧ. Чтобы нивелировать это различие при использовании НЧ разного размера, мы выбирали один и тот же диапазон изменения оптической плотности соответствующих дисперсий (и композитных пленок), тогда как числовая концентрация НЧ была разной.

Видно также (рис. 3), что плазмонные пики НЧ обоих размеров достаточно сильно перекрываются с полосами поглощения и флуоресценции куркумина и кумарина 7. Можно предположить, что эффективность взаимодействия НЧ с молекулами этих красителей и, как следствие, величина ПУФ будут выше, чем в случае молекул эозина Б.

Дальнейшие эксперименты показали, что дисперсии НЧ Ag/SiO₂ в растворе ПВБ в этаноле характеризовались достаточно высокой агрегатив-

¹ Такая толщина оболочки позволяет практически полностью исключить тушение флуоресценции красителя.

² Для удобства мы используем этот термин и применительно к плазмонным НЧ, хотя в этом случае корректнее говорить о “спектрах экстинкции”, поскольку такие структуры способны как поглощать, так и рассеивать падающее излучение.

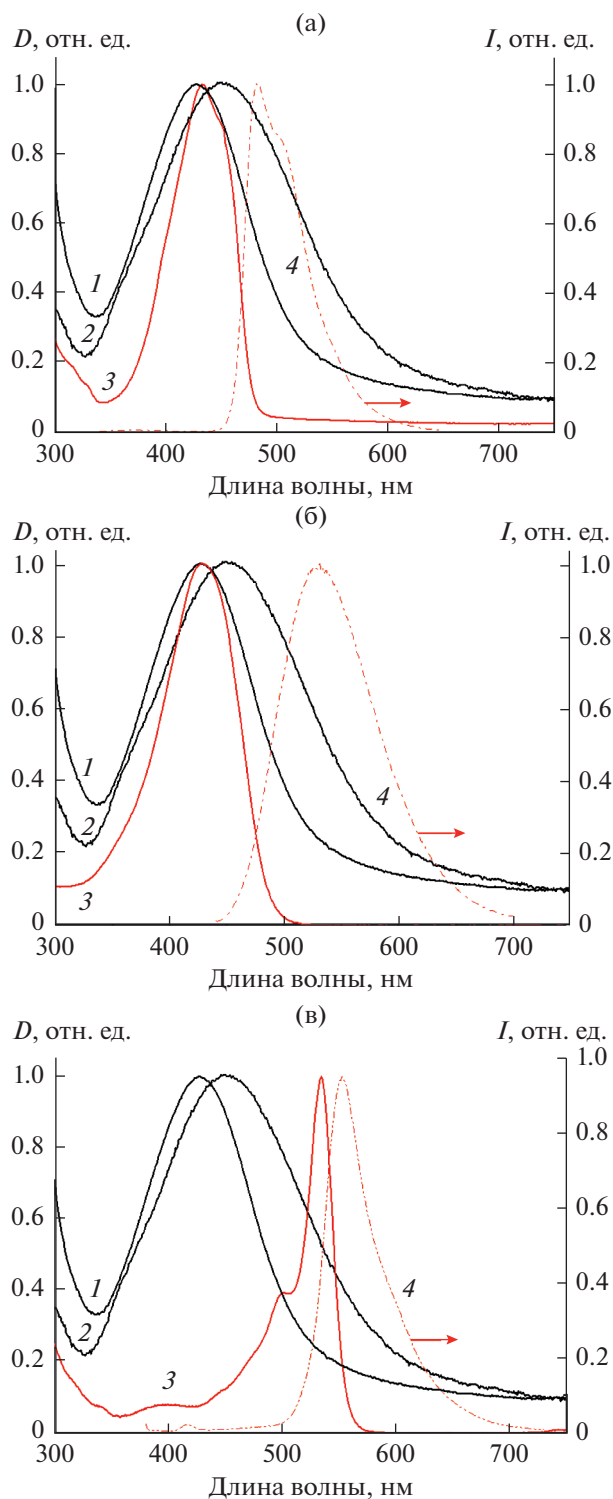


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4) плазмонных НЧ Ag/SiO₂-1 (1), Ag/SiO₂-2 (2) и красителей (3, 4) куркумина (а), куркумина (б) и эозина Б (в).

ной устойчивостью. Введение в эти дисперсии всех красителей в использованных нами концентрациях приводило к аддитивному изменению

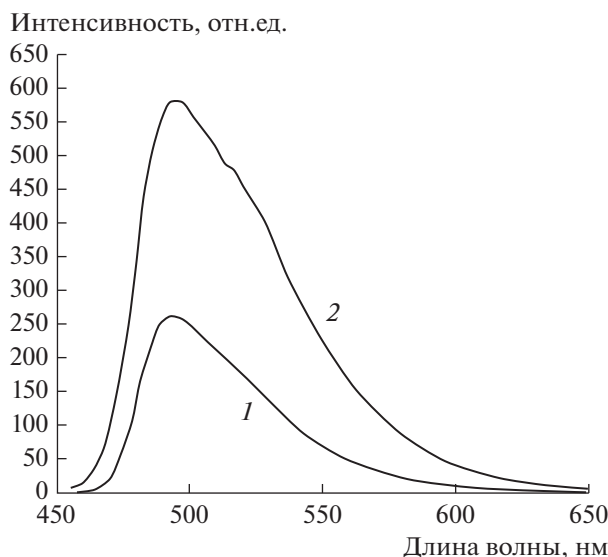


Рис. 4. Спектры флуоресценции раствора кумарина 7 с концентрацией 9 мкМ (1) и дисперсии Ag/SiO₂-2, содержащей такое же количество красителя (2); числовая концентрация НЧ – 7.5×10^{10} мл⁻¹. Обе системы содержат также 5 мас. % ПВБ.

спектров поглощения систем. Для пленок нанокомпозигов, получаемых из таких систем, наблюдалась аналогичная картина, однако в этом случае имело место незначительное уширение пика ЛППР и его батохромный сдвиг. На наш взгляд, это в первую очередь связано с изменением диэлектрической проницаемости среды в непосредственной близости от НЧ, однако нельзя исключить и некоторого их агрегирования.

Обратимся теперь к результатам исследования оптических свойств дисперсий и нанокомпозитных пленок, содержащих НЧ Ag/SiO₂ и лазерный краситель кумарин 7, квантовый выход которого близок к 1 (табл. 1).

Интенсивность флуоресценции кумарина 7 как в дисперсиях НЧ в растворе ПВБ, так и в полученных из них пленках нанокомпозитов сильно увеличивается вследствие взаимодействия молекул красителя с плазмонными НЧ. В качестве примера на рис. 4 приведены спектры флуоресценции кумарина 7 в его растворе и в дисперсии Ag/SiO₂-2.

Эффективность ПУФ (F) есть отношение интенсивности флуоресценции системы в присутствии НЧ к ее исходному значению в отсутствие НЧ. Она существенно зависит от размера плазмонных частиц, длины волны возбуждения λ_{ex} (точнее, близости λ_{ex} к максимуму ЛППР) и соотношения концентраций НЧ и красителя (рис. 5–7). В целом, эти результаты достаточно хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [4, 12].

Подчеркнем, что при попытке количественно проанализировать влияние соотношения концен-

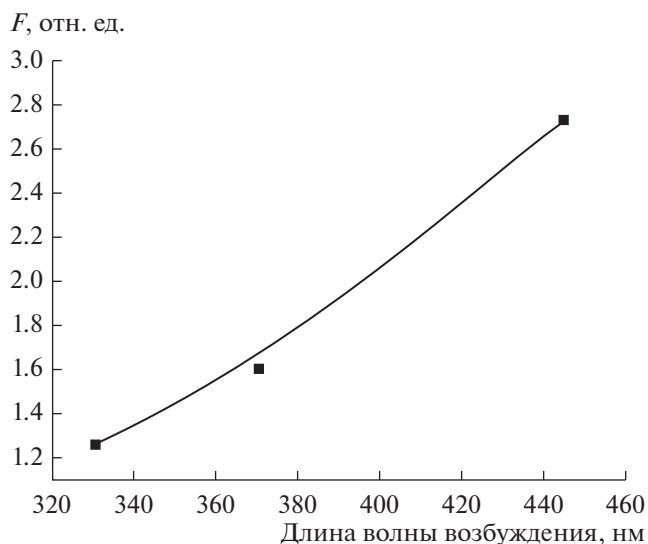


Рис. 5. Зависимость эффективности усиления флуоресценции F в композитных пленках ПВБ-Ag/SiO₂-2-кумарин 7 от длины волны возбуждения. Концентрация красителя в пленке – 180 мкмоль/дм³, концентрация НЧ – 1.5×10^{12} см⁻³.

траций НЧ и красителя на эффективность ПУФ подавляющее большинство авторов (см., например, [12, 17]) варьировали содержание в системе красителя, оставляя концентрацию частиц постоянной. В то же время мы в ходе экспериментов изменяли, в основном, концентрацию НЧ, что позволило минимизировать вероятность самотушения красителя, вследствие его возможной агрегации с ростом концентрации.

На первый взгляд, типичная зависимость, иллюстрирующая изменение величины ПУФ с ростом концентрации НЧ Ag/SiO₂ в пленке нанокомпозита, имеет вид кривой, выходящей на насыщение (рис. 6). Оказалось, однако, что такое “выполживание” кривой обусловлено в основном эффектом внутреннего фильтра, реализующимся при высокой оптической плотности системы [11, 24]. Для учета этого эффекта использовали следующую формулу [11]:

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{obs}} \times 10^{(D_{\text{ex}} + D_{\text{em}})/2},$$

где I_{obs} и I_{corr} – измеряемое и скорректированное значения интенсивности флуоресценции композитной пленки соответственно, а D_{ex} и D_{em} – значения ее оптической плотности на длинах волн возбуждения и эмиссии.

Полученные в результате зависимости линейны во всем исследованном диапазоне концентрации плазмонных НЧ (рис. 7). Такой их характер обусловлен тем, что доля молекул кумарина 7, оказывающихся в ближнем поле НЧ, возрастает прямо пропорционально концентрации последних в пленке. Эффективность ПУФ в нанокомпо-

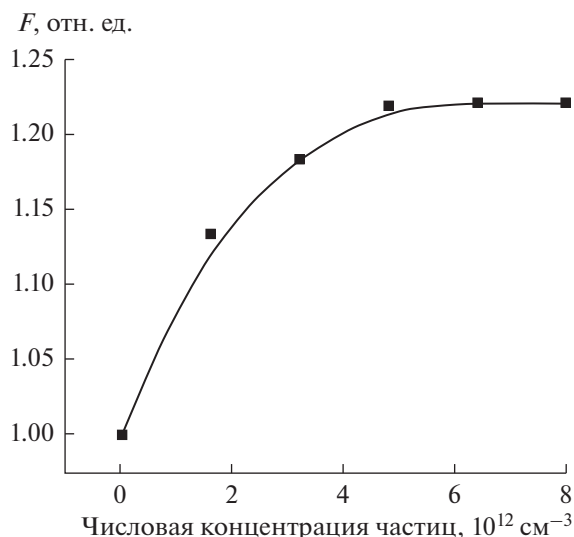


Рис. 6. Зависимость эффективности усиления флуоресценции кумарина 7 от концентрации частиц $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-1}$ в композитных пленках. Концентрация красителя в пленке — $180 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3$; длина волны возбуждения — 445 нм .

зите на основе частиц $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-1}$ при максимальной их концентрации достигает значения $1.5\text{--}1.6$ (прямая 1 на рис. 7). Для композитов на основе частиц $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-2}$ (прямая 2 на рис. 7) наблюдаются существенно бóльшие величины усиления флуоресценции (до ≈ 5). Это вполне закономерно с учетом большего диаметра Ag -ядер в этих НЧ, а, следовательно, более высокой напряженности поля вблизи их поверхности и большей способности к рассеянию излучения [1, 2, 4, 15]. При этом, на наш взгляд, в данном случае можно говорить об усилении как возбуждающего излучения, так и испускаемого красителем, поскольку полоса ЛПП частиц $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-2}$ сильно перекрывается с полосами поглощения и флуоресценции кумарина 7 (рис. 3а).

Таким образом, представленные выше данные свидетельствуют о том, что плазмонные НЧ обеспечивают весьма существенное усиление флуоресценции кумарина 7 в нанокompозитных пленках, несмотря на высокий квантовый выход этого красителя.

По нашему мнению, это в значительной мере обусловлено более эффективным возбуждением молекул красителя вследствие увеличения плотности энергии возбуждающего поля вблизи плазмонных НЧ. Действительно, анализ спектров возбуждения флуоресценции в исследованных системах показал, что в присутствии плазмонных НЧ интенсивность соответствующей полосы в спектре существенно возрастает³ (см. рис. 8); это косвенным образом свидетельствует об увеличении

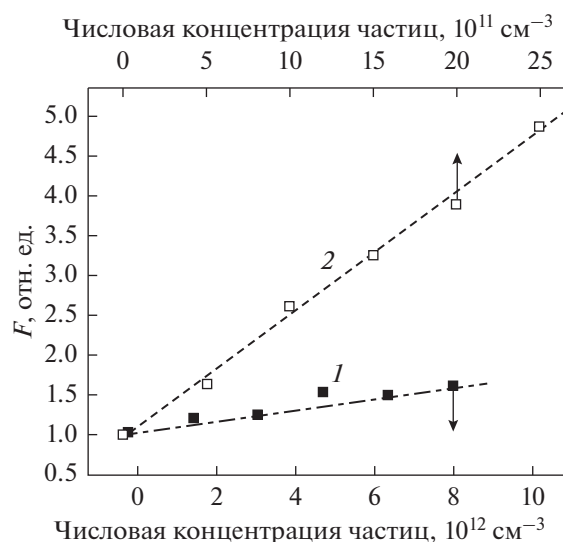


Рис. 7. Та же зависимость, что и на рис. 6, но с учетом эффекта внутреннего фильтра. Композитные пленки на основе НЧ $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-1}$ (1) и $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-2}$ (2).

плотности энергии возбуждающего света вблизи наночастицы.

Согласно предварительной оценке, относительная интенсивность полосы возбуждения (F^*) линейно увеличивается с ростом концентрации красителя и/или плазмонных НЧ в системе, что хорошо коррелирует с изменением эффективности ПУФ. При этом в случае композитных пленок ПVB– $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-1}$ –кумарин 7 значения F и F^* практически совпадают (сравните прямые 1 на рис. 7 и 9). В то же время для композитных пленок ПVB– $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-2}$ –кумарин 7 величина F примерно в два раза больше F^* . Для выяснения причин такого различия необходимы дальнейшие эксперименты, выходящие за рамки данной работы.

Остановимся теперь на результатах, полученных при изучении ПУФ в нанокompозитах на основе красителей с низким квантовым выходом — куркумина и эозина Б. Напомним (см. Введение), что в этом случае усиление флуоресценции обеспечивается за счет как более эффективного возбуждения молекул красителей, находящихся в ближнем поле плазмонных НЧ, так и увеличения квантового выхода. Как следствие, эффективность ПУФ может быть выше регистрируемой для красителя с высоким квантовым выходом Q [12]. Именно это и наблюдается в экспериментах с дисперсиями и нанокompозитными пленками, содержащими куркумин. Видно, в частности, что эффективность ПУФ в нанокompозитах ПVB– $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-2}$ –куркумин почти в 2 раза превышает наблюдавшуюся для систе-

³ Подчеркнем, что в условиях нашего эксперимента сколько-нибудь заметного изменения молярного коэффициента поглощения красителя не происходит.

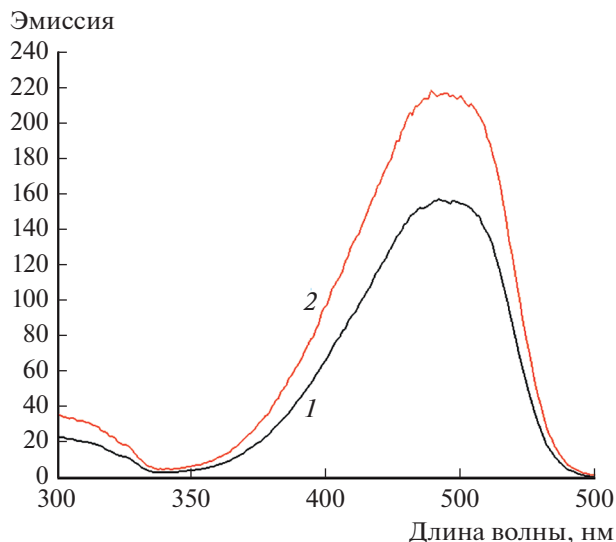


Рис. 8. Спектры возбуждения раствора кумарина 7 с концентрацией 9 мкМ (1) и дисперсии Ag/SiO₂-2, содержащей такое же количество красителя (2); числовая концентрация НЧ – 5×10^{10} мл⁻¹. Обе системы содержат также 5 мас. % ПВБ.

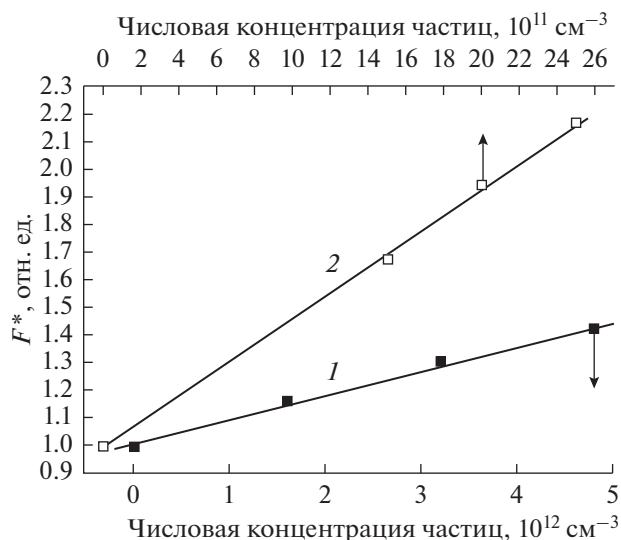


Рис. 9. Зависимость эффективности возбуждения эмиссии кумарина 7 от концентрации частиц Ag/SiO₂-1 (1) и Ag/SiO₂-2 (2) в композитных пленках. Концентрация красителя в пленке – 180 мкмоль/дм³.

мы аналогичного состава на основе кумарина 7 (рис. 10).

Следует, однако, отметить, что флуоресценция эозина Б усиливается в существенно меньшей степени по сравнению с куркумином (рис. 10). Очевидно, это связано с меньшим перекрытием плазмонной полосы НЧ Ag/SiO₂ с полосами поглощения и флуоресценции этого красителя (сравните рис. 3б и 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных экспериментов свидетельствуют, что введение плазмонных НЧ со структурой Ag-ядро/SiO₂-оболочка в дисперсии или полимерные пленки, содержащие краситель, приводит к значительному усилению флуоресценции последнего. В случае кумарина 7 – красителя с высоким квантовым выходом Q – этот эффект в значительной мере обусловлен увеличением плотности энергии возбуждающего поля вблизи плазмонных НЧ. В то же время для красителей с низкими значениями Q (кумарина и эозина Б) существенный вклад может вносить и увеличение квантового выхода флуоресценции.

Установлена количественная взаимосвязь эффективности ПУФ в композитных пленках с размером частиц Ag/SiO₂, их концентрацией, а также с квантовым выходом красителя. Показано, что ПУФ может быть достаточно большим (до 5 раз) даже для красителя с высоким Q . Подчеркнем, что это – “брутто-эффект”, тогда как на самом деле степень усиления флуоресценции гораздо

выше. Действительно, как показывают оценочные расчеты, в условиях наших экспериментов в ближнем поле плазмонных НЧ оказывается очень небольшая (примерно 3–5%) доля присутствующих в системе молекул красителя. Именно усиление флуоресценции этих молекул и обеспечивает наблюдаемый эффект.

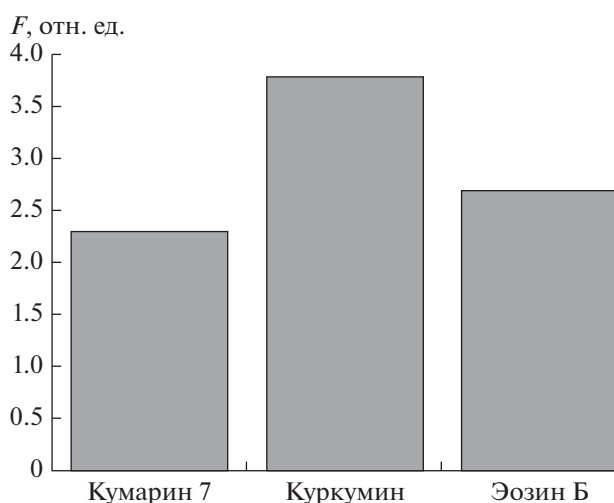


Рис. 10. Эффективность ПУФ в пленках нанокompозитов, содержащих частицы Ag/SiO₂-2 и разные красители. Концентрация красителя – 720 мкмоль/дм³, концентрация НЧ – 1×10^{12} см⁻³.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны проф. В.А. Кузьмину (Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН), любезно предоставившему образец эозина Б.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Surface Plasmon Enhanced, Coupled and Controlled Fluorescence* / Ed. by C.D. Geddes. Hoboken: Wiley, 2017.
2. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 113002.
3. Ming T., Chen H., Jiang R., Li Q., Wang J. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 191.
4. Guzatov D.V., Vaschenko S.V., Stankevich V.V., Lunevich A.Ya., Glukhov Y.F., Gaponenko S.V. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 10723.
5. W. Deng, F. Xie, Baltar H.T.M.C.M., Goldys E.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 15695.
6. Li J.-F., Li C.-Y., Aroca R.F. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3962.
7. Jeong Y., Kook Y.-M., Lee K., Koh W.-G. // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 111. P. 102.
8. Gartia M.R., Eichorst J.P., Clegg R.M., Liu G.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 023118.
9. Austin L.A., Kang B., El-Sayed M.A. // *Nano Today.* 2015. V. 10. P. 542.
10. Le K.Q. // *Plasmonics.* 2015. V. 10. P. 475.
11. Abadeer N.S., Brennan M.R., Wilson W.L., Murphy C.J. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 8392.
12. Kim J., Dantelle G., Revaux A., Bérard M., Huignard A., Gacoin T., Boilot J.-P. // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 8842.
13. Bardhan R., Grady N.K., Halas N.J. // *Small.* 2008. V. 4. P. 1716.
14. Gill R., Le Ru E.C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 16366.
15. Mohan H. // *Master Degree Thesis.* 2012. University of Windsor. Ontario. Canada.
16. Cui Q., He F., Li L., Möhwald H. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 207. P. 164.
17. Meng X., Kildishev A.V., Fujita K., Tanaka K., Shalaev V.M. // *Nano Lett.* 2013. V. 13. P. 4106.
18. Ning S., Zhang N., Dong H., Hou X., Zhang F., Wu Z. // *Opt. Mater. Express.* 2018. V. 8. P. 3014.
19. Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Tekaia-Elhsissen K. // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 293.
20. Bastús N.G., Merkoçi F., Piella J., Puntès V. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 2836.
21. Bai Z., Chen R., Si P., Huang Y., Sun H., Kim D.-H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 5856.
22. Taniguchi M., Lindsey J.S. // *Photochem. Photobiol.* 2018. V. 94. P. 290.
23. Fita P., Fedoseeva M., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 2465.
24. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* N.Y.: Springer Science + Business Media, 2006.