



УДК 543.426

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И КОМПЛЕКСОВ

Т. Д. Смирнова, Е. А. Желобницкая, Т. Г. Данилина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
E-mail: smirnovatd@mail.ru



Рассмотрены особенности влияния наночастиц серебра и золота на флуоресцентные свойства флуорофоров и эффективность резонансного переноса энергии в системе донор – акцептор вблизи поверхности наночастиц. Использование металлических наночастиц в оптосенсорике основано на специфических эффектах воздействия локальных поверхностных плазмонов на динамику переноса энергии и открывает перспективу значительного повышения чувствительности и избирательности аналитических определений. Представлены флуориметрические методики определения биологически активных веществ с использованием эффектов тушения / усиления флуоресценции в присутствии металлических наночастиц в анализе лекарственных препаратов, пищевых продуктов, биологических жидкостей.

**Ключевые слова:** резонансный перенос энергии (FRET), супер-тушение флуоресценции (NSET), металл-усиленная флуоресценция (MEF), наночастицы серебра и золота.

### Effect of Surface Plasmon Resonance in the Fluorometric Properties of Molecules and Complexes

T. D. Smirnova, E. A. Zhelobitskaya, T. G. Danilina

The optical properties of noble metal nanoparticles feature the presence of a pronounced resonance band in the visible light spectrum, called the surface plasmon resonance band. The influence of local surface plasmons on the dynamics of singlet–triplet energy transfer in the donor–acceptor pair is the subject of recent active studies by analysts in connection with the prospective using of nanoparticles in optosensors and the opportunity of significant improvements of the metrological characteristics of analytical techniques. As a result of the action of an electromagnetic wave on the metallic surface of a nanoparticle, a local electric field appears which contributes to an increased rate of the fluorescence attenuation of the particle near the surface and to a changed intensity of the exciting radiation. The phenomenon of two different mechanisms of the plasmon resonance action on the fluorescent properties of a fluorophore molecule is of undoubted interest to the analytical sensor designers. Within the framework of a brief review paper, we examine the original techniques for fluorimetric analysis of biologically active fluorophores and toxic metal ions by using silver and gold nanoparticles based on the processes of transfer and energy exchange of electronic excitation. Peculiarities of the modification of the fluorescent properties of fluorophores due to the surface plasmon resonance effect, the enhanced fluorescent properties and fluorescence quenching, and the increased efficiency of intramolecular energy transfer in REE complexes are revealed. Our literature data analysis has shown that some specific effects of the action of local surface plasmons on the energy transfer dynamics of electronic excitation open the prospect of a significant increase in the sensitivity and selectivity of analytical techniques. The use of

noble metal nanoparticles in optosensors would allow to expand the range of detectable biologically active substances and to diversify the nomenclature of analyzed objects.

**Key words:** Fluorescence Resonance Energy Transfer, Förster resonance energy transfer (FRET), Nanometal Surface Energy Transfer (NSET), Metal-Enhanced Fluorescence (MEF), silver and gold nanoparticles.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-132-137

### Введение

Оптические свойства наночастиц благородных металлов отличаются наличием в области видимого света ярко выраженной резонансной полосы, называемой полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Ее происхождение связано с образованием под действием света поверхностных плазмонов – коллективных колебаний электронов проводимости металла вблизи границы раздела металл/диэлектрик. ППР способствует проявлению нелинейных оптических эффектов, связанных с увеличением эффективности поглощения света, люминесценции и комбинационного рассеяния молекул вблизи наночастиц. В последнее десятилетие активно изучаются взаимодействия плазмонных волн с молекулярными структурами на поверхности наночастиц металлов. В случае резонансного, более эффективного, фотовозбуждения происходит одновременное поглощение энергии как флуорофором, так и наночастицей. При нерезонансном возбуждении полученная молекулой энергия передается наночастице металла, которая впоследствии может флуоресцировать.

Влияние локальных поверхностных плазмонов на динамику синглет-триплетного переноса энергии в донорно-акцепторной паре является предметом изучения аналитиков в связи с перспективой использования наночастиц в оптосенсорике, значительного повышения чувствительности и избирательности аналитических определений.

Процесс переноса резонансной энергии (FRET) между электронно-возбужденной молекулой донора и невозбужденной молекулой



акцептора в результате диполь-дипольных взаимодействий заключается в тушении флуоресценции донора ( $D^*$ ) и одновременном переходе в возбужденное состояние акцептора (А). Если акцептор способен к флуоресценции, то регистрируют его сенсibilизированную эмиссию. Известно, что FRET зависит:

- от степени перекрытия спектров излучения донора и поглощения акцептора молекулы;
- квантового выхода донора;
- относительной ориентации диполей участвующих партнеров;
- расстояния между донором и акцептором [1].

Процесс резонансной передачи энергии реализуется в основном для диполь-дипольных взаимодействий с большим радиусом действия. Константа скорости переноса энергии определяется выражением:

$$r = \frac{R_0}{(\tau_D^0/\tau_D - 1)^{1/6}},$$

где  $\tau_D^0$  и  $\tau_D$  – времена затухания флуоресценции донора в отсутствие и в присутствии акцептора;  $r$  – расстояние между донором и акцептором;  $R_0$  – характеристическое расстояние, так называемый фёрстеровский радиус, при котором эффективность переноса составляет 50%.

Зависимость скорости переноса энергии от расстояния позволяет использовать FRET в биохимических исследованиях, так как величина фёрстеровского радиуса находится в пределах 20–50 Å, что сопоставимо с размером большинства белков и толщиной биологических мембран. Любые процессы в молекуле, которые оказывают влияние на расстояние донор–акцептор, влияют и на скорость переноса энергии, позволяя количественно характеризовать и оценивать изменения в расстоянии в системе «донор–акцептор». Процесс переноса энергии, связанный с тушением флуоресценции донора, может быть основан на различных молекулярных взаимодействиях и механизмах. В зависимости от природы тушения различают статический либо диффузионный механизм. Динамическое тушение в результате диффузионных столкновений флуорофора, находящегося в возбужденном состоянии, и гасителя описывается уравнением Штерна–Фольмера [2].

В результате воздействия электромагнитной волны на металлическую поверхность наночастицы возникает локальное электрическое поле, способствующее увеличению скорости затухания флуоресценции частицы, находящейся вблизи поверхности (особенно в случае коротких расстояний наночастицы и флуорофора), изменению

интенсивности возбуждающего излучения. Феномен двух различных механизмов воздействия плазмонного резонанса на флуоресцентные свойства молекулы флуорофора вызывает несомненный интерес разработчиков аналитических датчиков.

Использование в наносенсорах, основанных на процессах FRET, металлических наноструктур позволяет модифицировать спектральные свойства флуорофоров, значительно понизить предел обнаружения и повысить избирательность аналитических определений.

В рамках краткой обзорной статьи нами рассмотрены варианты применения серебряных и золотых наночастиц в химических и биохимических сенсорах, основанных на использовании процессов переноса и обмена энергией электронного возбуждения в молекулах и комплексах.

### **Эффект тушения флуоресценции**

Наночастицы металлов являются эффективными тушителями флуоресценции флуорофоров благодаря высоким значениям коэффициентов молярной экстинкции в видимой области. В случае совпадения энергии возбуждения поверхностного плазмона с энергией перехода молекулы из возбужденного состояния в основное возможна передача возбуждения на наночастицы металла с ее последующей флуоресценцией.

Процессы тушения отличаются высокой эффективностью, связанной с взаимодействием электронных уровней частицы металла с молекулой адсорбата. Влияние локального электрического поля на флуорофор проявляется в сокращении времени жизни его возбужденного состояния, способствует возрастанию фотостабильности флуоресцирующей молекулы.

Экспериментально установлено, что в процессах FRET с участием металлических наночастиц скорость переноса энергии возбуждения обратно пропорциональна расстоянию донор–акцептор  $R^n$ , где  $n$ , в отличие от механизма Ферстера (где  $n=6$ ), принимает значения от 3 до 4. Кроме того, отмечено превышение на несколько порядков по сравнению с обычными фотохимическими процессами значений констант тушения Штерна–Фольмера [3]. Аномально высокая эффективность переноса энергии возбуждения в присутствии наночастиц металлов позволила отметить процесс как «супер–тушение» (nanometal surface energy transfer, NSET).

Работы по применению золотых и серебряных наночастиц в качестве флуоресцирующих зондов свидетельствуют, что эффект NSET в аналитических определениях используется как



в растворах, так и на поверхности различных матриц. Наночастицы серебра находят применение для ковалентного закрепления индикаторных красителей на поверхности кварцевого стекла с целью получения флуоресцентного датчика для определения рутин [4].

Метод определения метимазола в образцах плазмы основан на процессах десорбции акридина оранжевого с поверхности наночастиц серебра и более эффективной сорбции метимазола. В присутствии наночастиц серебра интенсивность флуоресценции органического красителя значительно уменьшается. Введение в систему добавок антиревматоидного препарата сопровождается возрастанием интенсивности эмиссии системы в диапазоне концентраций метимазола  $8 \cdot 10^{-9} - 3.75 \cdot 10^{-7}$  М, предел обнаружения составляет  $5.5 \cdot 10^{-9}$  М [5].

Особую роль в аналитических определениях выполняют стабилизаторы коллоидных растворов металлов. Для определения активности глутатионредуктазы используются наночастицы серебра, стабилизированные ДНК. Способ отличается высокой селективностью и чувствительностью. Активность фермента может быть установлена в диапазоне 0.2 – 2.0 мЕд/мл. Присутствие пепсина, лизоцима, трипсина, авидина, тромбина и миоглобина оказывает незначительное влияние на интенсивность флуоресценции аналитической системы [6].

На основании NSET предложен новый диагностический подход в онкологии, основанный на прямом обнаружении метилированных последовательностей ДНК без использования химических и ферментативных методов лечения [7].

Модификация поверхности наночастиц серебра L-Тиразином способствует комплексообразованию ионов Co (II) и Cu (II) по амино- и карбоксильным группам аминокислоты, которое сопровождается тушением флуоресценции и используется для определения их содержания в растворах [8].

Конкурирующая сорбционная способность тиолов и хинолонов на поверхности наночастиц золота находит применение во флуориметрическом определении сернистых аналогов спиртов с пределом обнаружения  $4.7 \cdot 10^{-8}$  М [9]. Известны методики определения гексахлорида фексофенадина в лекарственных препаратах [10], производных Судана I–IV в ходе медицинских исследований [11].

Тушение люминесценции хлорофилла в присутствии различных концентраций наночастиц серебра предлагают использовать в каче-

стве оценки экологического стресса растений, аналитического инструмента экологического мониторинга [12].

Разработан датчик для определения содержания каптоприла с пределом обнаружения  $0.16 \cdot 10^{-6}$  М. Чувствительный слой, содержащий наночастицы серебра, используется для более 10-ти определений [13].

Преимущества флуориметрических датчиков на основе NSET заключаются в низком уровне фона, высокой чувствительности, возможности визуализации [14, 15].

### **Усиление флуоресценции**

Эффект усиления флуоресценции молекул, находящихся вблизи поверхности наночастиц металлов (Metal-Enhanced Fluorescence, MEF), наблюдается при совпадении длины волны ППП с длиной волны возбуждения флуорофора [16]. Физическая сущность такого процесса основана на безызлучательном диполь-дипольном переносе электромагнитной энергии между наночастицей и невозбужденными и возбужденными состояниями близко расположенной молекулы. Золотые и серебряные наночастицы являются наиболее распространенными материалами для MEF. Наночастицы золота чаще используются в качестве тушителей, однако увеличивают флуоресценцию молекул с большей длиной волны флуоресценции [17]. Эффект MEF зависит от размера, формы наночастиц, расстояния между донором и акцептором, интеграла перекрытия спектров плазмонного резонанса и поглощения флуорофора. Экспериментально доказано, что слишком короткое расстояние между флуорофором и наночастицей (0–5 нм) приводит к тушению флуоресценции [18].

В настоящее время металл-усиливающая флуоресценция интенсивно изучается и есть немногочисленные примеры ее использования в анализе биологически активных веществ. Наиболее часто в качестве наночастиц используется коллоидный раствор серебра с размером сферических частиц 20–70 нм, стабилизированный цитратом натрия [19–25].

Предложен флуориметрический метод определения содержания тетрациклина в молоке, основанный на увеличении флуоресценции в присутствии наночастиц серебра [26]. На поверхности наночастиц сорбируется комплекс  $\text{Eu}^{3+}$  с тетрациклином. Воздействие на хелат локального поля поверхностного плазмонного резонанса способствует возрастанию интенсивности сенсibilизированной флуоресценции в 4 раза. Диапазон определя-



емых концентраций антибиотика составляет 10 нМ – 10 мкМ, предел обнаружения 4 нМ.

Усиление эффекта ко-люминесценции в системе комплексов  $Tb^{3+}$  и  $Y^{3+}$  с дофамином в присутствии наночастиц серебра используется для определения содержания 2.0 – 100 нМ гормона с пределом обнаружения 0.57 нМ в образцах сыворотки [27].

Возрастание интенсивности флуоресценции кверцетина до 5 раз на поверхности наночастиц серебра, модифицированных нуклеиновыми кислотами, находит применение в анализе спермы рыбы. Определение ДНК характеризуется пределом обнаружения 1 нг/мл [28].

Модификация поверхности наночастиц серебра  $\beta$ -циклодекстрином позволяет увеличить интенсивность собственной флуоресценции тетрациклинов от 3 до 5 раз и понизить пределы обнаружения до 0.19 мкг/л. Методика апробирована в анализе лекарственных препаратов [29].

Наночастицы серебра типа ядро–оболочка использованы для определения ионов  $Hg^{2+}$  и  $Ag^{+}$  в растворе. Показано, что на чувствительность методики влияет толщина стабилизирующей оболочки [30].

Метод рассеяния второго порядка и флуоресценции позволяет провести определение некоторых хинолонов в присутствии наночастиц серебра и ионов  $Tb^{3+}$ . Усиление флуоресценции образующихся комплексов понижает предел обнаружения до  $4.7 \cdot 10^{-11}$  М и используется в анализе лекарственных препаратов [31].

Модификация поверхности наночастиц серебра нуклеиновыми кислотами способствует росту интенсивности флуоресценции комплекса  $Al^{3+}$  с реагентом компфернол. В результате гидрофобных и электростатических взаимодействий с участием фрагментов молекул ДНК возможно сближение компонентов реакции, повышение эффективности переноса энергии, что находит применение во флуориметрическом определении нуклеиновых кислот в сперме рыб [32].

Предложен нанокompозит на основе мезопористого диоксида кремния (HMS), наночастиц серебра и родамина R в качестве хемосенсора для определения ионов  $Hg^{2+}$  в водных растворах. Сопоставление химико-аналитических свойств нанокompозитов на основе серебряных или золотых наночастиц позволило установить, что максимальное увеличение флуоресценции в присутствии солей ртути наблюдается в системе  $Ag - HMS - \text{родамин R}$  [33].

Наночастицы серебра используются в качестве *индифферентного носителя* для им-

мобилизации индикаторных красителей, пары донор–акцептор, участвующих в FRET. Определение рутина основано на тушении флуоресценции датчика, содержащего 3-амино-9-этилкарбазол. При этом наночастицы серебра не участвуют в переносе энергии возбуждения. Способ позволяет определить рутин в диапазоне  $2.0 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-4}$  М с пределом обнаружения  $8.0 \cdot 10^{-7}$  М [4].

Наночастицы серебра выполняют роль индифферентной матрицы в аптамере для определения содержания тромбоцитов, основанном на FRET процессах между флуорофорами Alexa Fluor 488 (Alexa), Cyanine3 (Cy3) и гасителем флуоресценции Black hole quencher-2 (BHQ-2), сорбированных на поверхности наночастиц серебра. С помощью описанной системы возможно определение тромбоцитов от 3.1 до 200 нг/мл, предел обнаружения 0.4 нг / мл [34].

Наночастицы золота могут выступать в качестве эффективного акцептора, например в реакции взаимодействия люминола и пероксида водорода, катализируемой пероксидазой хрена. Метод, основанный на измерении тушения люминесценции люминола в результате иммунного взаимодействия антиген–антитело, успешно применен для определения альфа-протеина в сыворотке крови больных раком [35]. Такой подход использован при определении других антител и биологически активных веществ [36].

Эффективность FRET между донорными и акцепторными фрагментами двойной спирали ДНК возрастает при использовании наночастиц  $Ag$  в результате уменьшения расстояния между ними. При этом наблюдается рост флуоресценции акцептора и тушение донора в результате реализации возможности управления эффективностью и информативностью метода FRET в области биомедицины и биоанализа [37].

Опубликованы два обзора [3, 38], посвященных анализу работ по использованию золотых и серебряных наночастиц в одном из наиболее чувствительных аналитических инструментов флуоресцентной спектроскопии биоанализа на основе резонансного переноса энергии (NSET). Интенсивность сенсibilизированной флуоресценции используется в качестве спектроскопической линейки для измерения внутри- и межмолекулярных расстояний взаимодействующих компонентов. Особый интерес представляют зависимости эффективности передачи энергии, тушения наночастиц металлов от концентрации аналитов, возможность применения в зондировании и проектировании высокочувствительных химических и биологических сенсоров.



## Заклучение

В публикациях последних лет показан высокий потенциал применения серебряных и золотых наночастиц в качестве флуоресцентных меток, связанный с повышением до двух порядков чувствительности аналитических определений и возможностью расширения круга анализируемых объектов.

Золотые наночастицы чаще используются в качестве эффективного гасителя флуоресценции, однако усиливают эмиссию флуорофора с длинноволновой флуоресценцией. Наночастицы серебра с более широким диапазоном длин волн поверхностного плазмонного резонанса чаще используются для усиления сигнала биосенсоров. Актуальными проблемами флуоресцирующих зондов на сегодняшний день остаются невысокая стабильность, малая специфичность наночастиц, валидность определения в анализе пищевых продуктов, фармацевтических объектов, биологических жидкостей и клинических образцов.

Целенаправленно изменяя размер, спектр поверхностного плазмонного резонанса, природу стабилизирующей оболочки и заряд наночастиц, можно управлять интенсивностью аналитического сигнала, повышая чувствительность и избирательность определения, обеспечивая тем самым новый, простой подход к созданию наносенсора. Сочетание уникальных свойств наночастиц магнетита и благородных металлов позволит одновременно ускорить и облегчить пробоподготовку объектов со сложной матрицей, таких как биологические жидкости, пищевые продукты, и понизить предел обнаружения определяемых веществ.

Эффект тушения в значительной степени зависит от расстояния взаимодействующих компонентов и может быть использован в качестве «спектроскопической линейки» для измерения внутри- и межмолекулярных расстояний в системе донор – акцептор.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704).*

## Список литературы

1. Векшин Н. Л. Перенос возбуждения в макромолекулах. М : ВИНТИ, 2007. 176 с.
2. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н. М. Эмануэля, Г. Б. Сергеева. М. : Высш. шк., 1980. 375 с.
3. Ghosh D., Chattopadhyay N. Gold and silver nanoparticle based Superquenching of fluorescence : A review // J. Lumin. 2015. Vol. 160. P. 223–232.
4. Tan S.-Z., Hu Y.-J., Gong F.-C., Cao Z., Xia J.-Y., Zhang L. A novel fluorescence sensor based on covalent immobilization of 3-amino-9-ethylcarbazole by using silver nanoparticles as bridges and carriers // *Analyt. Chim. Acta.* 2009. Vol. 636, № 2. P. 205–209.
5. Farzampour L., Amjadi M. Sensitive turn-on fluorescence assay of methimazole based on the fluorescence resonance energy transfer between acridine orange and silver nanoparticles // *J. Lumin.* 2014. Vol. 155. P. 226–230.
6. Zhu S., Zhao X., Wei Zhang W., Liu Z., Qi W., Anjum S., Xu G. Fluorescence detection of glutathione reductase activity based on deoxyribonucleic acid-templated silver nanoclusters // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 786. P. 111–115.
7. Dadmehr M., Hossein M., Hosseinkhani S., Ganjali M.R., Sheikhnajad R. Label free colorimetric and fluorimetric direct detection of methylated DNA based on silver nanoclusters for Cancer early diagnosis // *Biosens. Bioelectron.* 2015. Vol. 73. P. 108–113.
8. Contino A., Maccarrone G., Zimbone M., Reitano R., Musumeci P., Calcagno L., Oliveri I. Tyrosine capped Silver Nanoparticles: a new fluorescent sensor for the quantitative determination of copper (II) and cobalt (II) ions // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 462. P. 216–222.
9. Amjadi M., Farzampour L. Fluorescence quenching of fluoroquinolones by gold nanoparticles with different sizes and its analytical application // *J. Lumin.* 2014. Vol. 145. P. 263–268.
10. Abdullah Z., Bukhari A.N., Haider S., Wabaidur S. M., Alwarthan A.A. Spectrofluorimetric determination of fexofenadine hydrochloride in pharmaceutical preparation using silver nanoparticles // *Arab. J. of Chem.* Vol. 3. P. 251–255.
11. Chen N. Y., Li H. F., Gao Z. F., Qu F., Li N. B., Luo H. Q. Utilizing polyethyleneimine-capped silver nanoclusters as a new fluorescence probe for Sudan I-IV sensing in ethanol based on fluorescence resonance energy transfer // *Sens. Actuators. B.* 2014. Vol. 193. P. 730–736.
12. Falco W. F., Queiroz A. M., Fernandes J., Botero E. R., Falcao E. A., Guimaraes F. E. G., M'Peko J. -C., Oliveira S. L., Colbeck I., Caires A. R. L. Interaction between chlorophyll and silver nanoparticles: a close analysis of chlorophyll fluorescence quenching // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2015. Vol. 299. P. 203–209.
13. Sun X., Liu B., Li S., Fang Li F. Reusable fluorescent sensor for captopril based on energy transfer from photoluminescent graphene oxide self-assembly multilayers to silver nanoparticles // *Spectrochim. Acta. A.* 2016. Vol. 161. P. 33–38.
14. Bagalkot V., Zhang L. F., Levy-Nissenbaum E., Jon S. Y., Kantoff P. W., Langer R., Farokhzad O. C. Quantum dot–aptamer conjugates for synchronous cancer imaging, therapy, and sensing of drug delivery based on bi-fluorescence resonance energy transfer // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 3065–3070.
15. Medintz I. L., Clapp A. R., Mattoussi H., Goldman E. R., Fisher B., Mauro J. M. Selfassembled nanoscale biosen-



- sors based on quantum dot FRET donors // *Nat. Mater.* 2002. Vol. 9. P. 630–638.
16. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра : достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77, № 3. С. 242–269.
  17. Lakowicz J.R., Ray K., Chowdhury M., Szmacinski H., Fu Y., Zhang J., Nowaczyk K. Plasmon-controlled fluorescence : a new paradigm in fluorescence spectroscopy // *Analyst.* 2008. Vol. 133. P.1308–1346.
  18. Lessard-Viger M., Rioux M., Rainville L., Boudreau D. FRET enhancement in multilayer core-shell nanoparticles // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. P. 3066–3071.
  19. Ji X. H., Song X. N., Li J., Bai Y. B., Yang W. S., Peng X. G. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 13939–13948.
  20. Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 15700–15707.
  21. Nguyen D. T., Kim D. -J., So M. G., Ki K. -S. Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl<sub>4</sub> // *Adv. Powder Technol.* 2010. Vol. 21. P. 111–118.
  22. Polte J., Ahner T. T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A. F., Kraehnert R. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 1296–1301.
  23. Pong B. K., Elim H. I., Chong J. X., Ji W., Trout B. L., Lee J. Y. New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold (III) salt: Formation of the Au nanowire intermediate and its non-linear optical properties // *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 111. P. 6281–6287.
  24. Uppal M. A., Kafzas A., Ewing M. B., Parkin I. P. The effect of initiation method on the size, monodispersity and shape of gold nanoparticles formed by the Turkevich method // *New J. Chem.* 2010. Vol. 34. P. 2906–2914.
  25. Uppal M. A., Kafzas A., Lim T. H., Parkin I. P. The extended time evolution size decrease of gold nanoparticles formed by the Turkevich method // *New J. Chem.* 2010. Vol. 34. P. 1401–1407.
  26. Tan H., Chen Y. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk // *Sens. Actuators. B.* 2012. Vol. 173. P. 262–267.
  27. Li H., Wu X. Silver nanoparticles-enhanced rare earthco luminescence effect of Tb (III)–Y(III)–dopamine system // *Talanta.* 2015. Vol. 138. P. 203–208.
  28. Liu P., Zhao L., Wu X., Huang F., Wang M., Liu X. Fluorescence enhancement of quercetin complexes by silver nanoparticles and its analytical application // *Spectrochim. Acta. A.* 2014. Vol. 122. P. 238–245.
  29. Wang P., Wu T.-H., Zhang Y. Novel silver nanoparticle-enhanced fluorometric determination of trace Tetracyclines in aqueous Solutions // *Talanta.* 2016. Vol. 146. P. 175–180.
  30. Sui N., Wang L., Yan T., Liu F., Sui J., Jiang Y., Wan J., Liu M., Yua W. W. Selective and sensitive biosensors based on metal-enhanced fluorescence // *Sens. Actuators. B.* 2014. Vol. 202. P. 1148–1153.
  31. Ding F., Zhao H., Jin L., Zheng D. Study of the influence of silver nanoparticles on the second-order scattering and the fluorescence of the complexes of Tb(III) with quinolones and determination of the quinolones // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 566. P. 136–143.
  32. Cao Y., Wu X., Wang M. Silver nanoparticles fluorescence enhancement effect for determination of nucleic acids with kaempferol–Al(III) // *Talanta.* 2011. Vol. 84. P. 1188–1194.
  33. Cheng Z.H., Li G. Metal-enhanced fluorescence effect of Ag and Au nanoparticlesmodified with rhodamine derivative in detecting Hg<sup>2+</sup> // *Sens. Actuators. B.* 2015. Vol. 212. P. 495–504.
  34. Li H., Zhao Y., Chen Z., Xu D. Silver enhanced ratiometric nanosensor based on two adjustable Fluorescence Resonance Energy Transfer modes for quantitative protein sensing // *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 7. P. 428–432.
  35. Huang X., Ren J. Gold nanoparticles based chemiluminescent resonance energy transfer for immunoassay of alpha fetoprotein cancer marker // *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 686, № 1–2. P. 115–120.
  36. Majumder P., Sarkar R., Shaw A. K., Chakraborty A., Pal S. K. Ultrafast dynamics in a nanocage of enzymes: Solvation and fluorescence resonance energy transfer in reverse micelles // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 290, № 2. P. 462–474.
  37. Malicka J., Gryczynski I., Fang J., Kusba J., Lakowicz J. R. Increased resonance energy transfer between fluorophores bound to DNA in proximity to metallic silver particles // *Anal. Biochem.* 2003. Vol. 315, №2. P. 160–169.
  38. Li H., Xu D. Silver nanoparticles as labels for applications in bioassays // *Trends Anal. Chem.* 2014. Vol. 61. P. 67–73.

#### Образец для цитирования:

Смирнова Т. Д., Желобитская Е. А., Данилина Т. Г. Влияние поверхностного плазмонного резонанса на флуориметрические свойства молекул и комплексов // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2017. Т. 17, вып. 2. С. 132–137. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-132-137.

#### Cite this article as:

Smirnova T. D., Zhelobitskaya E. A., Danilina T. G. Effect of Surface Plasmon Resonance in the Fluorometric Properties of Molecules and Complexes. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 132–137 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-132-137.