

Н.М. Вигнан, Ю.Б. Халавка, П.М. Фочук

Резонансний безвипромінювальний трансфер енергії в нанорозмірних системах та його практичне застосування

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
м. Чернівці, 58012, Україна; e-mail: y.khalavka@chnu.edu.ua*

У роботі представлено огляд останніх досягнень у вивченні процесу резонансного трансферу енергії у системах із напівпровідниковими та металічними наночастинками. Описано теоретичні аспекти резонансного енергообміну як у простій парі донор-акцептор, так і у складних системах, що містять множинну акцепторних частинок (композитні плівки). Наведено приклади застосування явища безвипромінювального резонансного енергетичного трансферу в аналітичних цілях та в області проектування люмінесцентних концентраторів світла.

Ключові слова: квантові точки, металічні наночастинки, резонансний трансфер енергії, фотолюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 20.05.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

I. Теорія резонансного безвипромінювального трансферу енергії Фьорстера

Енергообмін між збудженими атомами, молекулами, йонами чи іншими частинами фізичних систем – широко розповсюджене явище. Найбільш простим і наочним прикладом є гасіння люмінесценції флуорофора, яке відбувається внаслідок взаємодії збуджених і незбуджених молекул, або ж навпаки – сенсibiliзація люмінесценції, тобто виникнення люмінесценції незбуджених молекул. Вперше явища, пов'язані з переносом енергії і дезактивацією збуджених молекул, були виявлені в ранніх дослідженнях люмінесценції розчинів органічних барвників. Характерною рисою таких процесів була деполаризація люмінесценції і її концентраційне гасіння, а також гасіння люмінесценції сторонніми речовинами.

На ранніх етапах досліджень гасіння люмінесценції пояснювали як результат зіткнення збуджених молекул з молекулами-гасниками аналогічно взаємодії молекул чи атомів у газах на основі уявлень про зіткнення другого роду. Такий підхід добре узгоджувався з теорією у випадку наявності сторонніх речовин, особливо після того, як були враховані особливості руху молекул в рідинах. Оскільки вже перше зіткнення призводить до дезактивації збудженої молекули, кінетика процесу

визначається дифузією і тому сильно залежить від в'язкості розчину. Проте спроби застосувати такий підхід до концентраційного гасіння чи деполаризації люмінесценції виявились невдалими. Вперше Ж. Перрен [1], а потім більш детально Ф. Перрен [2] спробували пояснити концентраційні явища в розчинах флуорофорів як результат молекулярної індукції – далекодіючої електромагнітної взаємодії збудженої і незбудженої молекули, подібно до взаємодії класичних електронних дипольних осциляторів. Проте в рамках цієї теорії не були враховані процеси релаксації, що призводило до кількісно неправильних результатів.

Перша задовільна теорія переносу енергії в конденсованих середовищах для молекул одного і того ж флуорофора (так званий гомо-трансфер), була розвинута Т. Фьорстером у 1948 році [3]. В її основі лежить теорія збурень в адіабатичному наближенні. Припускається, що трансфер енергії відбувається внаслідок слабкої диполь-дипольної взаємодії між збудженими (донорними) та незбудженими (акцепторними) молекулами. У результаті донорна молекула повертається в основний стан без випромінювання поглинутого кванта, натомість молекула-акцептор переходить у збуджений стан, випромінюючи в подальшому квант світла меншої енергії. Взаємодія між донором і акцептором настільки незначна, що не змінює початкові оптичні спектри молекул. Слід зазначити, що резонансний енергетичний трансфер за Фьорстером (Förster resonance energy transfer, FRET) принципово відрізняється від процесу передачі енергії оптичного

збудження, внаслідок якого має місце випромінювання кванта світла донором та перепоглинання його акцептором. На відміну від перепоглинання, у процесі резонансної передачі енергії не бере участі реальний фотон і перехід акцептора у збуджений стан відбувається безвипромінювально.

У 1949 році Фьорстер розширив теорію для випадку, коли основний електронний перехід молекули-донора відбувається із більшим енергетичним стрибком $E_D = S_1^D - S_0^D$ у порівнянні із електронним переходом акцепторної молекули $E_A = S_1^A - S_0^A$ (рис. 1) [4]. На початковому етапі енергетичний трансфер від донора до акцептора є резонансним або ізо-енергетичним, тобто передача енергії зі збудженого рівня донора S_D^1 може відбуватись лише на вібраційний рівень акцептора S_1^{A*} . Наступним кроком є швидка (зазвичай менше пікосекунди) дисипація енергії, що призводить до переходу акцептора в енергетичний стан S_1^A . Процес розсіювання енергії відбувається значно швидше, ніж процес енергетичного трансферу, тому FRET називають одностороннім процесом (“one way process”) [5]. Хоча зворотній трансфер залишається можливим, його ймовірність істотно зменшується внаслідок термодинамічних обмежень, адже термічне збудження акцептора на рівень S_1^{A*} є малоімовірним.

Припускаючи, що молекули донора і акцептора є “точковими” диполями (відстань та довжина хвилі резонансного випромінювання значно перевищують їх довжину) та розглядаючи широкі суцільні спектри флуорофорів як неперервні (що дало змогу використати рівняння теорії збурень для ймовірності енергетичного переходу), Фьорстер отримав вираз для швидкості енергетичного трансферу:

$$k_{ET} = \frac{9c^2k^2}{8\pi n^4 t_D R^6} \int_0^\infty \frac{I_D(I)e_A(I)}{I^4} dI \quad (1)$$

де c – швидкість світла, n – показник заломлення середовища, k^2 – фактор взаємної просторової орієнтації донора і акцептора (для ізотропно орієнтованих диполів $k^2 = 2/3$), t_D – випромінювальний час життя донора у збудженому стані за відсутності акцептора. Оскільки ці параметри є константами, перший множник формули є константою сам по собі. Вирішальну роль для швидкості FRET відіграє відстань між донором і акцептором (R) та інтеграл перекриття оптичних спектрів поглинання акцептора та випромінювання донора, який можна порахувати, знаючи площу нормованого спектру емісії донора ($I_D(\lambda)$) та молярний коефіцієнт екстинкції акцептора ($\epsilon_A(\lambda)$).

Для зручності формулу (1) можна переписати у вигляді:

$$k_{ET} = \frac{1}{t_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2)$$

де R_0 – так званий радіус Фьорстера – критична відстань, на якій ймовірність передачі енергії від

донора до акцептора рівна ймовірності спонтанної дезактивації донора. Враховуючи (1), радіус Фьорстера можна визначити як

$$R_0 = 0,0211 \left(\frac{k^2 QY}{n^4} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (3)$$

де QY – квантовий вихід люмінесценції донора за відсутності акцептора.

Враховуючи, що поряд із резонансним енергообміном можуть відбуватись процеси випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації збуджених електронів, ефективність FRET можна записати як:

$$E_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}} \quad (4)$$

де k_r , k_{nr} і k_{ET} – швидкості випромінювальної, безвипромінювальної рекомбінації і енергетичного трансферу відповідно. Тут ефективність резонансної передачі енергії E фактично означає квантовий вихід

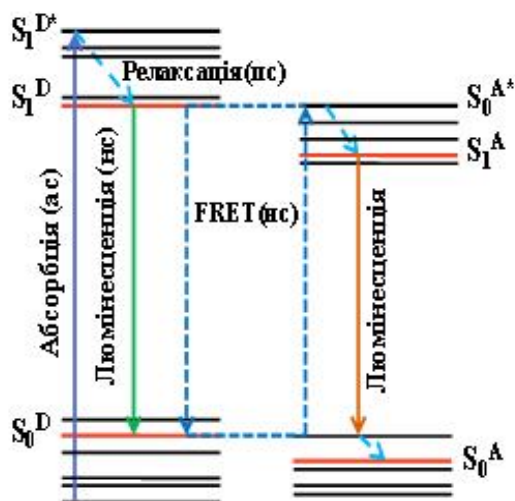


Рис. 1. Схематичне зображення процесу енергетичного трансферу. Після поглинання фотону донором, енергія передається резонансно, тобто ізо-енергетично, на вібраційний рівень акцептора S_1^{A*} . Наступним етапом є швидка дисипація енергії та перехід акцептора в енергетичний стан S_1^A .

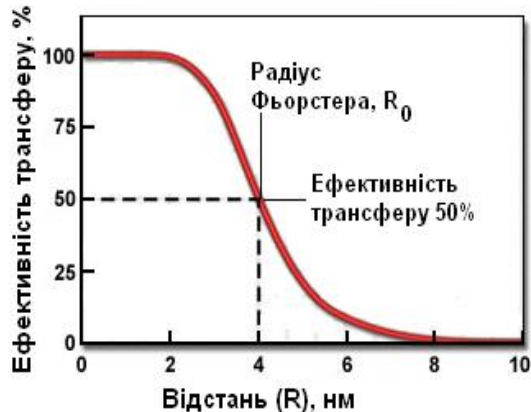


Рис. 2. Залежність ефективності FRET від відстані між донором і акцептором.

енергообміну, тобто частку від загальної кількості енергії, що припадає на енергетичний трансфер.

Враховуючи формулу (2) та записавши τ_D як $(k_r + k_{nr})^{-1}$ отримаємо:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (5)$$

Із формули (5) випливає, що радіус Фьорстера – це характеристична віддаль, на якій ефективність резонансної передачі енергії складає 50 % (рис. 2).

Наближено отримати залежність швидкості та ефективності енергетичного трансферу від відстані можна із аналізу так званого “золотого правила Фермі” [6] для диполь-дипольної взаємодії. У наближенні цього правила швидкість енергетичного трансферу є добутком елементів взаємодії донора (F_D) та акцептора (F_A): $k_{ET} \approx F_D \cdot F_A$ [7]. Елементи взаємодії включають напруженість електричного поля диполя та можуть бути спрощені таким чином, що їх залежність від відстані є єдиною функцією геометричного розташування. Відомо, що поблизу простого диполя напруженість електричного поля спадає як функція оберненої відстані у третій степені, тому $F \approx 1/R^3$. Швидкість FRET, що відбувається між двома диполями, може бути легко знайдена як $k_{ET} \approx F_D \cdot F_A \approx 1/R^3 \cdot 1/R^3 \approx 1/d^6$. Отже, для точкових диполів швидкість та ефективність енергетичного трансферу обернено пропорційна відстані у шостій степені (рис. 2), що відповідає класичному випадку резонансної передачі енергії за Фьорстером.

Слід зауважити, що FRET відбувається на відстанях, де переважає диполь-дипольна взаємодія ($10 - 100 \text{ \AA}^0$). На істотно менших дистанціях необхідно враховувати електромагнітні взаємодії вищих порядків, включаючи взаємодію між дипольними та квадрупольними моментами донора й акцептора. Мультипольні взаємодії описані у роботі Декстера [8], який також поширив теорію резонансного енергетичного трансферу на заборонені переходи та врахував обмінні процеси. Основа теорії Декстера включає наступні елементи: перекриття дипольних полів донора й акцептора, перекриття дипольного поля донора та квадрупольного поля акцептора та обмінний ефект. У типових системах ці процеси забезпечують передачу енергії на відстанях менших 1 нм, де починають помітно перекриватись хвильові функції, що й призводить до виникнення обмінних процесів та навіть тунельного ефекту електронів і дірок. Опис цих ефектів виходить за рамки огляду, детальніше він описаний у більш спеціалізованих виданнях, наприклад [9].

У подальшому ж ми зосередимо увагу на особливостях резонансного трансферу у системах на основі КТ та металічних наночастинок (МНЧ), а також наведемо деякі приклади експериментальних та прикладних досліджень у цій області.

II. Особливості процесу резонансного енергообміну у неорганічних нанорозмірних системах

Із відкриттям унікальних оптичних властивостей нанорозмірних напівпровідникових кристалів (квантових точок, КТ) як нового типу флуорофорів [10-13], значну увагу привертають процеси енергетичного трансферу, які, як виявилось, можуть мати місце у системах на основі КТ різної природи. Хоча КТ володіють сильним дипольним моментом [14], зрозуміло, що природа високоенергетичних станів таких кристалів інша. Відомо, що процеси поглинання енергії квантовими точками відбуваються внаслідок утворення екситонів у вищому збудженому енергетичному стані (енергія поглинутого випромінювання відповідає ширині забороненої зони КТ), у той час як процеси випромінювання (люмінесценції) є результатом рекомбінації екситонів із нижчого збудженого енергетичного стану. Різниця між вищим і нижчим збудженим енергетичним станом екситону відповідає зсуву Стокса.

Енергетичний трансфер між КТ є результатом електромагнітної взаємодії екситонів донорної та акцепторної частинки та відбувається у три етапи: швидка релаксація екситонів донора із вищого у нижчий збуджений енергетичний стан, резонансний трансфер та швидка релаксація екситонів акцептора з подальшою випромінювальною рекомбінацією. Результатом такої взаємодії є збільшення інтенсивності та часу життя люмінесценції акцептора [15].

Внаслідок ефектів розмірного квантування, притаманних КТ (залежності енергії забороненої зони від розміру частинок), стає очевидним факт, що у полідисперсних системах із КТ менші із них є донорами, оскільки перехід електронів у зону провідності відбувається із більшим енергетичним стрибком (рис. 1), у той час як частинки більшого радіусу є акцепторами завдяки меншому значенню енергії забороненої зони, яка може бути близькою (резонансною) до енергії люмінесценції донора. Як і у випадку органічних барвників, ефективність FRET між КТ сильно залежить від ступеня наближення системи до резонансних умов (максимальне наближення енергії поглинання акцептора до енергії випромінювання донора), якому відповідатиме максимальне перекриття спектрів поглинання акцептора та випромінювання донора.

Для систем із КТ існують відмінності і під час обрахунку основних параметрів FRET. Так, використовуючи формулу (1) для опису енергетичного трансферу між КТ, необхідно врахувати кілька факторів [5]. Модель Фьорстера враховує точкову природу донорних і акцепторних молекул (відстань між диполями значно більша, ніж їх розмір). У випадку енергетичного трансферу між нанокристаллами ця умова не є строго справедливою. Коливні диполі в нанокристаллах не можна розглядати як точкові, окрім цього, важливу роль

відіграють локальні поля, створені поверхневим зарядом частинок. Деякі відмінності також виникають при обрахунку інтегралу перекриття, адже спектральний розподіл емісії донора $I_D(\lambda)$ і поглинання акцептора $\epsilon_A(\lambda)$ має бути симетрично розширеним, що майже завжди є характерним для органічних барвників за кімнатної температури. Проте спектри емісії і поглинання КТ, навіть за кімнатної температури, розширені несиметрично. У зв'язку із цим швидкість енергетичного трансферу необхідно розраховувати для кожної (однорідної) підмножини спектрального розподілу емісії донора і поглинання акцептора.

Тим не менш із певним наближенням формула (1) може бути використана для обрахунку параметрів енергетичного трансферу у системах із КТ, що підтверджує порівняння результатів, отриманих для КТ та органічних барвників. Так, час життя люмінесценції органічних барвників (приблизно 1 нс) значно менший, у порівнянні із КТ, тому швидкість FRET між КТ мала б також бути меншою. Проте цей ефект компенсується значно більшим значенням інтегралу перекриття спектру поглинання акцепторних КТ у порівнянні із органічними молекулами, тому процеси енергообміну між КТ і органічними флуорофорами, як і очікувалося, відбуваються із співмірною швидкістю. Зважаючи на це, теорія Фьорстера залишається цілком придатною для опису енергообмінних процесів у простій парі “донорна КТ - акцепторна КТ” – ефективність та швидкість енергообміну в такому випадку є функцією оберненої відстані у шостій степені (рис. 3, а).

Залежність швидкості та ефективності FRET від відстані може значно відхилитись від функції $1/R^6$ у випадку енергетичного трансферу від донорної КТ до площини акцепторних КТ (наприклад, у композитній плівці, де концентрація доступних для трансферу акцепторів є значно вищою внаслідок суттєвого зменшення відстані). У зв'язку із цим необхідно враховувати взаємодію донорної із кожною доступною акцепторною частинкою, тому швидкість енергетичного трансферу можна записати наступним чином [16]:

$$k_{ET} = \frac{1}{t_D} \sum_i \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^6 \quad (6)$$

де r_i – відстань від центру донорної до центру кожної акцепторної частинки. Після інтегрування по нескінченній площині ефективність енергетичного трансферу визначатиметься за формулою:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + \frac{2d^4}{C_A p R_0^6}} \quad (7)$$

де C_A – концентрація акцептора, $d = t + r_D + r_A$ – відстань між моношарами донора і акцептора, яка включає товщину шару-прокладки t , а також радіус донорної і акцепторної частинки (r_D та r_A відповідно). Як видно із формули (7), ефективність енергетичного трансферу від точкового донора до моношару

акцептора обернено пропорційна відстані у четвертій степені, на відміну від випадку простої пари донор - акцептор. Отже, у композитних плівках із донорними та акцепторними КТ ймовірність енергетичного трансферу буде вищою, а його ефективність буде обернено пропорційною відстані у четвертій степені (рис. 3, б).

Окрім КТ більшого розміру, акцепторами енергії можуть виступати наночастинки металів, для яких характерний індукований дипольний момент та локалізований плазмонний резонанс (ЛПР) [17] у області випромінювання КТ. Вперше спробу теоретично описати енергетичний трансфер від диполя до міжзонної металічної поверхні за аналогією до робіт Фьорстера зробили Шанс, Прок та Сілбей [18]. Пізніше Персон та Ланг [19] розвинули теорію безвипромінювального “гасіння” диполя поблизу нескінченної металічної поверхні, використавши реальний поверхневий потенціал електронів провідності металу. Теорія Персона та Ланга показала добре узгодження із експериментом та у випадку наночастинок металів як акцепторів енергії отримала назву nanometal surface energy transfer (NSET). У рамках цієї теорії, оскільки напруженість електричного поля лінійно зменшується зі збільшенням відстані до металічної поверхні (є функцією $1/d$), швидкість енергетичного трансферу від КТ до МНЧ можна наближено записати: $k_{NSET} \approx F_D \cdot F_A \approx 1/d^3 \cdot 1/d \approx 1/d^4$ (рис. 3, в). Точно визначити швидкість NSET можна за формулою:

$$k_{NSET} = \frac{1}{t_D} \left(\frac{d_0}{r_{DA} - r_A} \right)^4 \quad (8)$$

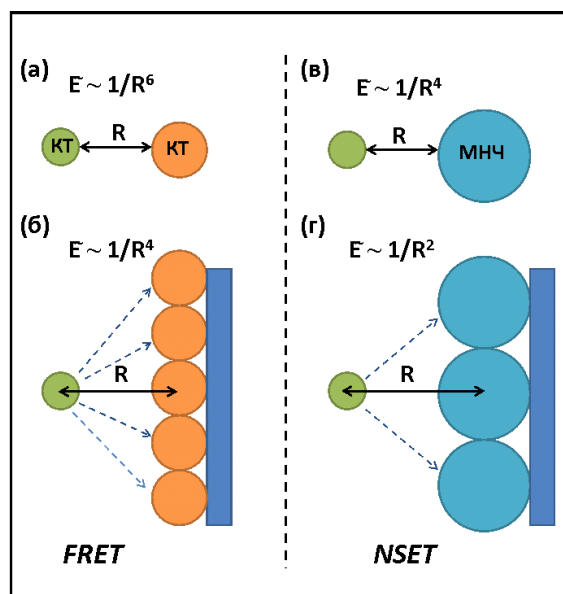


Рис. 3. Пропорційність ефективності енергетичного трансферу до відстані між донором та акцептором для систем “донорна КТ - акцепторна КТ” (а), “донорна КТ - моношар акцепторних КТ” (б), “донорна КТ - МНЧ (акцептор)” (в); та “донорна КТ - моношар МНЧ” (г).

де r_{DA} – відстань між КТ та МНЧ (яка включає радіус донора та товщину прокладки t), r_A – радіус акцепторної частинки. Фізичний зміст величини d_0 аналогічний радіусу Фьорстера – характеристична відстань, на якій ефективність NSET дорівнює 50 %. Отже, у випадку простої пари “КТ - МНЧ”, швидкість NSET обернено пропорційна відстані у четвертій степені.

У випадку бішарової композитної структури (рис. 3, г) швидкість енергетичного трансферу від дипольної КТ до тонкої плівки МНЧ буде множиною швидкостей для кожної пари донор-акцептор [16]:

$$k_{NSET} = \frac{1}{t_D} \sum_i \left(\frac{d_0}{r_i - r_A} \right)^4 \quad (9)$$

Після інтегрування рівняння (9) ефективність NSET можна визначити за формулою:

$$E_{NSET} = \frac{1}{1 + \frac{3}{C_A p d_0^4} \frac{(d - r_A)^3}{3d - r_A}} \quad (10)$$

Як видно з формули (10), ефективність енергетичного трансферу від донорної КТ до тонкої плівки акцепторних МНЧ за механізмом NSET обернено пропорційна відстані у другій степені, на протилежності простої пари “КТ - МНЧ”.

Хоча підхід до теоретичного опису FRET і NSET дуже подібний (виглядає, що різниця між цими процесами полягає лише у різній дистанційній залежності ефективності енергетичного трансферу), фізична суть вказаних явищ все ж різна. Завершальним етапом FRET є випромінювання акцептором кванта світлової енергії, отриманої внаслідок електромагнітної взаємодії із донором – зрозуміло, що учасниками FRET можуть бути лише флуоресцентні сполуки (КТ в нашому випадку). При взаємодії КТ та МНЧ гасіння емісії перших також відбувається за рахунок електромагнітної взаємодії, хоча випромінювання кванта світла із нижчою енергією як завершальний етап енергетичного трансферу у класичному розумінні відсутнє у зв'язку із відсутністю заборонених зон у МНЧ. Разом з тим, трапляються випадки, коли ефективність енергетичного трансферу від КТ до МНЧ пропорційна $1/R^6$. Для опису такої взаємодії часто використовують термін “FRET”, маючи на увазі саме дистанційну залежність ефективності чи швидкості енергетичного трансферу. Експериментально встановити механізм енергетичного трансферу від донорних КТ до акцепторних МНЧ можна із апроксимації ефективності енергетичного трансферу як функції відстані.

Ще одним цікавим проявом екситон-плазмонної взаємодії, який виходить за рамки теорії резонансного енергетичного трансферу, є посилення інтенсивності люмінесценції КТ металічними частинками. У роботі [20] зазначається, що механізм взаємодії органічних флуорофорів із металічною поверхнею змінюється із відстанню. На дуже близьких відстанях ($< 10 \text{ \AA}$) спостерігається випромінювальне посилення люмінесценції, на

відстанях $20 - 300 \text{ \AA}$ домінуючим є енергетичний трансфер (результатом якого є гасіння люмінесценції донора), на значно більших ($> 500 \text{ \AA}$) відстанях мають місце флуоресцентні коливання внаслідок диполь-дзеркальних ефектів. Аналіз низки експериментальних робіт показує, що у випадку КТ як флуорофорів також має місце зміна механізму екситон-плазмонної взаємодії залежно від відстаней, на яких вивчається цей ефект. Проте для таких систем на даний момент не встановлено чітких дистанційних меж, на яких гасіння люмінесценції змінюється її підсиленням (до прикладу, автори роботи [21] спостерігали значне посилення люмінесценції КТ наночастинками золота на 20 nm дистанції, де, враховуючи межі взаємодії барвників із металічними частинками, мав би переважати FRET). Ймовірно у цьому випадку дистанційна залежність механізму екситон-плазмонної взаємодії визначається не лише природою КТ, але і їх розміром, що безпосередньо впливає на величину дипольного моменту. Зрозуміло, що такі системи характеризуються широким набором можливих енергетичних донорів (та й акцепторів), навіть у межах КТ чи МНЧ однієї природи, що й призводить до деякої невизначеності критеріїв гасіння чи посилення ФЛ квантових точок наночастинками металів. Разом з тим, найімовірнішим все ж є трансфер енергії від КТ до МНЧ, з подальшим її конвертуванням у тепло, що проявляється як зменшення часу життя екситонів та пониження емісії КТ – говорять про так зване гасіння люмінесценції. Концентраційна залежність ефективності гасіння люмінесценції описується рівнянням Штерна-Вольмера [22]:

$$E_q = \frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [A] \quad (11)$$

де I_0 і I – інтенсивність люмінесценції за відсутності і наявності акцептора відповідно, $[A]$ – концентрація акцептора K_{SV} – константа Штерна-Вольмера. Дані щодо гасіння люмінесценції інтерпретують як залежність I_0/I від $[A]$, яка в більшості випадків є лінійною. Звідси випливає, що K_{SV}^{-1} – це така концентрація акцептора, за якої $I_0/I = 2$, тобто інтенсивність люмінесценції донора зменшується на 50 %.

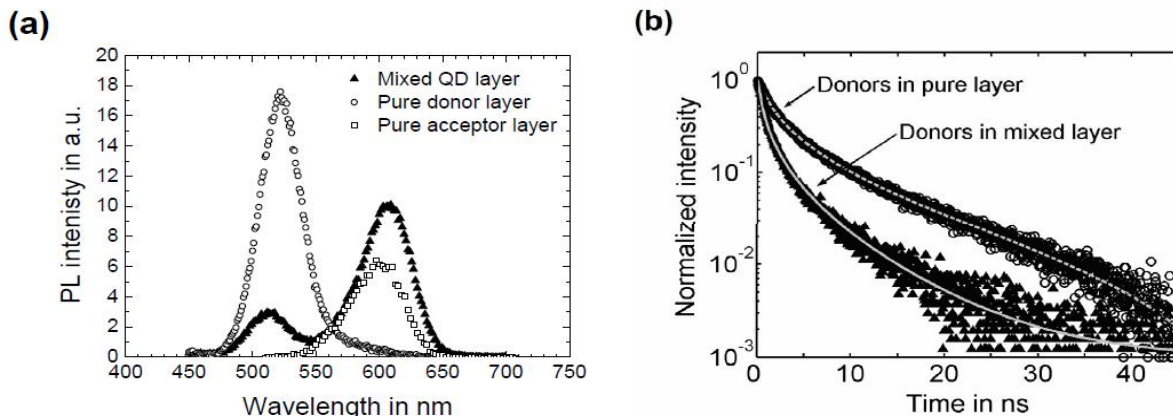


Рис. 4. (а) Спектри ФЛ окремих моноплівки донорних та акцепторних КТ CdTe (пунктирна лінія) та змішаної композитної півки із співмірними концентраціями донора і акцептора (суцільна лінія); (б) криві затухання ФЛ донорних квантових точок у чистій (○) і змішаній (▲) моноплівці за співвідношення концентрації акцептора та донора 1:4,5 [24].

III. Експериментальні дослідження резонансного енергообміну у системах із квантовими точками

Низка експериментальних робіт стосовно процесів енергообміну між КТ засвідчує, що резонансний енергетичний трансфер є широко розповсюдженим явищем у системах на їх основі. Саме із резонансною взаємодією пов'язують зміну оптичних характеристик КТ при осадженні їх у вигляді композитних полімерних плівки [23, 24]. При осадженні КТ із полідисперсного розчину у вигляді таких структур має місце суттєве збільшення ефективності енергетичного трансферу, пов'язане із зменшенням відстані між донорними і акцепторними частинками [23]. Як результат спостерігаються усі ознаки FRET: зсув спектру фотолюмінесценції (ФЛ) у довгохвильову область (область випромінювання акцепторних частинок), зменшення його ширини, збільшення інтенсивності і часу життя ФЛ акцепторних та зменшення інтенсивності і часу життя ФЛ донорних частинок.

Так, авторами роботи [24] досліджено резонансний енергообмін між КТ CdTe, осадженими на кварцову підкладку у вигляді двох структур – змішаної монопівки та розділеної ізоляційним шаром сандвіч-структури “донор-поліелектроліт-акцептор”. За перекриттям спектрів поглинання акцепторних (діаметр 3,5 нм) та ФЛ донорних (діаметр 1,9 нм) КТ обчислене наближене значення радіусу Фьорстера (3,3 нм). Окрім того, автори враховують так звану зону виключення (R_{ex}) [25] – найменшу можливу відстань між центрами частинки, яка включає їх радіус та товщину оболонки, утвореної стабілізатором (0,5 нм для ТГК). Враховуючи це, для донорних частинок $R_{ex} \approx 3,2$ нм. Оскільки значення зони виключення є близьким до радіусу Фьорстера, автори роблять висновок, що розмір КТ сильно впливає на ефективність енергообміну, особливо у композитних структурах,

де частинки не можуть наблизитись на малу відстань. У змішаній півці чітко спостерігається ефект енергетичного трансферу від донорних до акцепторних КТ, що проявляється як значне зменшення інтенсивності люмінесценції донора та збільшення інтенсивності люмінесценції акцептора (рис. 4, а).

Разом із тим зменшується середній час життя ФЛ донорних частинок (від $\tau_D = 6,1$ нс в чистій півці до $\tau_{DA} = 3,0$ нс за наявності акцептора). Відповідно ефективність FRET, знайдена із рівняння $E_{FRET} = 1 - \tau_{DA}/\tau_D$, дорівнює $59\% \pm 8\%$, а швидкість енергообміну – $(1,8 \pm 0,3)$ нс⁻¹ за співвідношення концентрації акцептора та донора 1:4,5. У роботі [24] також досліджено вплив відстані між донором та

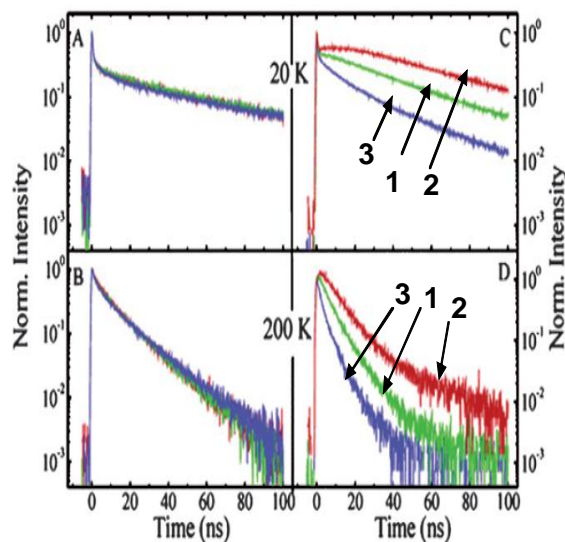


Рис. 5. Нормовані спектри затухання люмінесценції акцепторних КТ CdTe, розчинених у хлороформі (а, б) та осаджених на кварцову підкладку (с, д) за 20 і 200 К, отримані на максимумі (крива 1) та 20 нм зсуві в червону (крива 2) і блакитну (крива 3) область по відношенню до максимуму ФЛ [26].

акцептором та співвідношення їх концентрацій на ефективність FRET. Показано, що за високих концентрацій акцептора ($0,65 \cdot 10^{17}$ моль⁻²) можна досягти ефективності енергетичного трансферу більше 90 %, у той час як підвищення інтенсивності ФЛ акцептора у цьому випадку буде незначним внаслідок сильного “екранування” донорних частинок. При зменшенні співвідношення акцептор:донор інтенсивність емісії акцептора зростає, оскільки збільшується кількість донорних частинок, доступних для передачі енергії. За співвідношення акцептор:донор 1:33 спостерігається збільшення інтенсивності ФЛ акцептора майже у 10 разів. Дослідження впливу відстані між моношарами донора і акцептора на ефективність FRET у сандвіч-структурі показало, що у випадку найменшого розділення (0,5 нм) спостерігається незначне гасіння емісії донора (ефективність енергообміну складає 60%), при цьому інтенсивність люмінесценції акцептора зростає у 2,5 рази. Подальше збільшення відстані, як і очікувалось, призводить до зменшення ефективності FRET, проте спроба апроксимації ефективності трансферу як функції відстані для встановлення механізму енергообміну у роботі відсутня.

Диполь-дипольний (або в загальному мультиполь-мультипольний) механізм енергетичного трансферу підтверджено температурними залежностями швидкості та ефективності енергетичного трансферу у твердих структурах на основі КТ CdTe [26]. Показано, що у розчині хлороформу із низькою концентрацією КТ процеси енергетичного трансферу відсутні, оскільки швидкість затухання ФЛ нанокристалів майже не залежить від довжини хвилі (рис. 5, a, b). Зі збільшенням температури зменшується час затухання ФЛ, при чому за 20 К спостерігається швидке початкове зменшення інтенсивності ФЛ, що відповідає рекомбінації екситонів із синглетного стану, яка відбувається до встановлення термічної рівноваги між синглетними і триплетними станами.

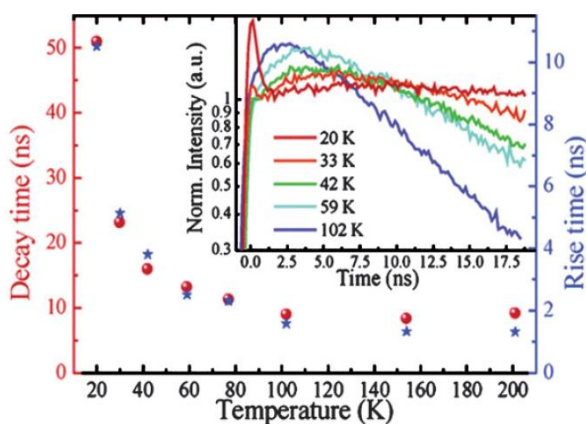


Рис. 6. Температурна залежність затухання (●) та збільшення (★) інтенсивності ФЛ акцепторних КТ CdTe, осаджених на кварцову підкладку. Вставка показує нормовані спектри затухання ФЛ за різних температур у перші 18 нс [26].

Проте у твердій структурі (рис. 5, c, d) чітко спостерігається залежність часу затухання ФЛ від її довжини хвилі за обох температур. Криві затухання ФЛ донорних частинок, отримані для менших довжин хвиль, показують швидше затухання ФЛ, у порівнянні із більшими довжинами хвиль. Для акцепторних КТ спостерігається повільніше затухання більших довжин хвиль, що пов'язано із енергетичним трансфером від донорних КТ. Строга залежність часу затухання люмінесценції від довжини хвилі вказує на трансфер енергії між КТ у твердій структурі.

На рис. 6 наведено температурну залежність часу затухання у порівнянні із температурною залежністю часу збільшення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ. На кривих затухання ФЛ акцептора чітко видно початкове зростання інтенсивності ФЛ, час наростання якої визначається швидкістю енергетичного трансферу. Як видно із рис. 6, температурна залежність часу затухання та часу збільшення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ має аналогічний характер, що вказує на диполь-дипольний механізм енергетичного трансферу, виходячи із наступних міркувань. Очікується, що у випадку диполь-дипольної взаємодії швидкість енергетичного трансферу буде пропорційною силі осцилюючих переходів [27] донора й акцептора. Можна припустити, що сила осцилюючого переходу акцептора як функція температури залишається незмінною (енергія ФЛ донора є резонансною до енергії переходу акцептора у збуджений стан). Але сила осцилюючої емісії донора строго залежить від температури і зменшується зі зменшенням температури внаслідок збільшення кількості триплетних станів. Оскільки експериментально обчислена швидкість енергетичного трансферу співмірна із швидкістю випромінювального затухання ФЛ у всьому дослідженому інтервалі температур, можна зробити висновок, що енергетичний трансфер відбувається за диполь-дипольним механізмом.

Каган та ін. [28, 29] вивчали енергетичний трансфер у щільно упакованих полідисперсних твердих структурах на основі донорних КТ CdS діаметром 3,2 нм (82 % надлишок) та акцепторних КТ CdS діаметром 6,2 нм. На основі спектроскопічних даних зроблено висновок про ефективний енергообмін між донорними й акцепторними частинками та пораховано критичну відстань, на якій ефективність передачі енергії дорівнює 50 % (4,8 нм), яка співпала із радіусом Фьорстера, визначеним із формули (1). Також із рівняння (1) знайдено швидкість енергообміну між сусідніми частинками та показано, що диполь-дипольна взаємодія є домінуючим механізмом енергообміну між найближчими КТ.

Автори роботи [30] спостерігали значене збільшення інтенсивності та часу затухання ФЛ КТ CdTe, діаметром 3,9 нм (акцепторів) та зменшення інтенсивності та часу затухання ФЛ КТ CdTe, діаметром 2,4 нм (донорів) під час змішування окремих колоїдних розчинів та утворення кластерів

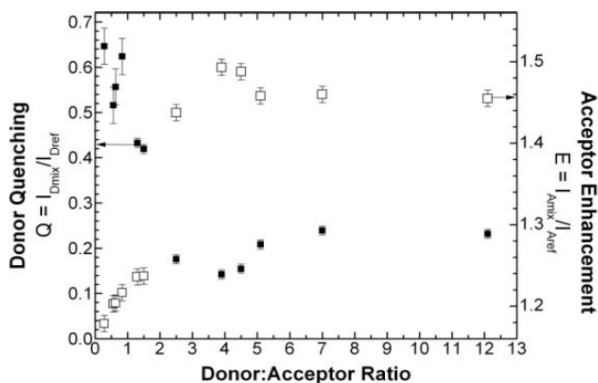


Рис. 7. Гасіння емісії донорних (ліва вісь) та підсилення емісії акцепторних (права вісь) КТ CdTe як функція співвідношення концентрації донора та акцептора [30].

за рахунок протилежного заряду поверхні донорних (модифікованих тіогліколевою кислотою) та акцепторних (модифікованих цистеїном) частинок. Із даних стаціонарної люмінесцентної спектроскопії (перекриття спектрів емісії донора та поглинання акцептора) визначено радіус Фьорстера у кластері “донор - акцептор” (3,9 нм). Також авторами досліджено залежність ефективності гасіння емісії донора та підсилення інтенсивності емісії акцептора від співвідношення донор:акцептор (рис. 7) та показано, що при збільшенні співвідношення донор:акцептор ефективність гасіння емісії донора зменшується та виходить на стає значення ($\approx 23\%$) при співвідношенні компонентів $> 5:1$. Максимальне підсилення ФЛ акцептора (150%) спостерігається за співвідношення компонентів 4:1 і в подальшому залишається майже незмінним.

Автори роботи [31] встановили, що додавання надлишку йонів Ca^{2+} до суміші колоїдних розчинів КТ CdTe різних розмірів призводить до значного збільшення ефективності енергетичного трансферу від 2,5 нм (“зелених” (мається на увазі колір ФЛ - авт.)) до 3,2 нм (“червоних”) КТ внаслідок утворення кластерів через електростатичне зв’язування йонів кальцію із карбоксильними групами на поверхні

частинок. Хелатоутворюючу дію йонів Ca^{2+} підтверджує і зменшення ξ -потенціалу ТК-стабілізованих КТ від -37 до -24 мВ за концентрацій Ca^{2+} $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л та до -15 мВ за концентрації йонів Ca^{2+} $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Досліджено вплив співвідношення донорних та акцепторних частинок, а також концентрації йонів кальцію на люмінесцентні характеристики бінарних та потрійних (“зелених”, “червоних” та ІЧ-випромінюючих КТ, діаметром 5,5 нм) кластерів. Показано, що за співвідношення “зелених” та “червоних” КТ 6,8:1 у бінарних кластерах спостерігається зростання емісії останніх на 77% за кімнатної температури. Зв’язування КТ у потрійні кластери вимагає двократного надлишку Ca^{2+} , у порівнянні із бінарними – вплив йонів кальцію стає помітним за їх концентрації $6,7 \cdot 10^{-5}$ М, коли інтенсивність піків ФЛ зелених та червоних КТ починає зменшуватись, а випромінюючих у ІЧ області – збільшуватись (рис. 8, а).

Зміни інтенсивності ФЛ КТ у потрійних кластерах тривають аж до концентрації йонів Ca^{2+} $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. На рис. 8 (b) наведено залежність інтегральної інтенсивності нанокристалів у потрійних кластерах від концентрації йонів кальцію. Так, при додаванні йонів Са зменшується інтенсивність ФЛ “зелених” та “червоних” КТ, натомість інтенсивність ФЛ ІЧ-випромінюючих частинок зростає. Це вказує на енергетичний трансфер, під час якого ІЧ-випромінюючі КТ є акцепторами. Ці результати вказують на можливість концентрування світлової енергії та спрямування її до КТ із найменшою шириною забороненої зони шляхом утворення подібного роду структур.

Результати роботи [31] засвідчують, що системи, де відбуваються енергообмінні процеси, можуть знаходити практичне використання у сфері проектування сонячних концентраторів. Окрім теоретичних вивчень процесів енергообміну у твердих щільно упакованих полідисперсних структурах на основі КТ [28, 29.] або ж у бінарних парах електростатично чи ковалентно зв’язаних КТ у

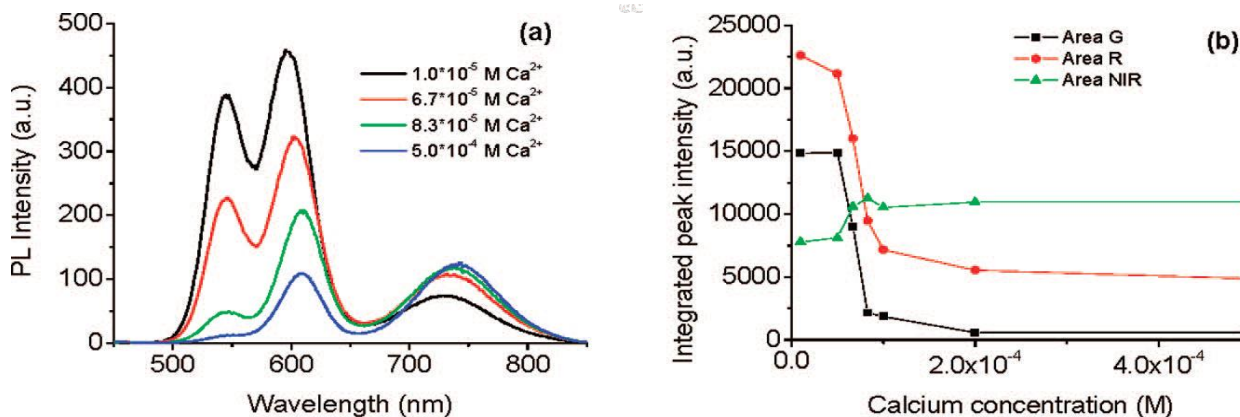


Рис. 8. (а) Спектри ФЛ потрійних кластерів КТ CdTe за різної концентрації йонів Ca^{2+} ; (b) залежність інтенсивності ФЛ зелених, червоних, та ІЧ-випромінюючих КТ у потрійних кластерах від концентрації йонів кальцію [30].

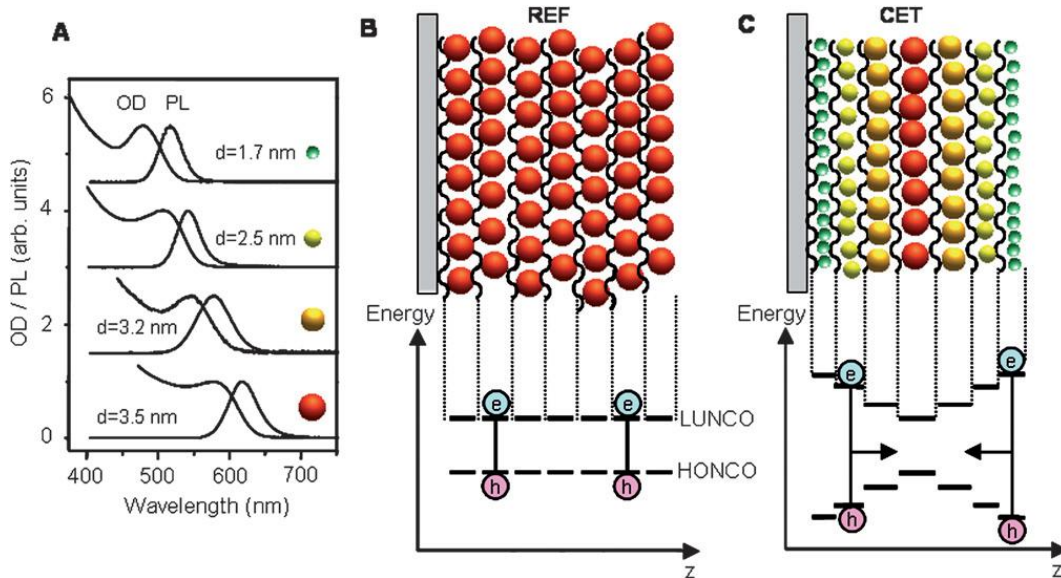


Рис. 9. (а) Спектри поглинання та ФЛ водних розчинів КТ CdTe різних розмірів, використаних для пошарової збірки; (б) схематичне зображення еталонного зразка (REF), що складається із 7 шарів найбільших (3,5 нм) КТ; внизу – схематичне зображення положень вищого зайнятого та нижчого незайнятого енергетичного рівня КТ (HONCO та LUNCO відповідно); (с) схематичне зображення структури, у якій реалізується каскадний енергетичний трансфер (CET): послідовна збірка КТ різного розміру; внизу – схематичне зображення каскадної енергетичної структури зразка CET [38].

вигляді порошку чи полімерної матриці [24, 32], багато досліджень спрямовані на проектування твердотільних структур на основі КТ, де реалізується напрямлений енергетичний потік. У багатшарових структурах на основі КТ різних розмірів поглинута меншими (донорними) частинками енергія може концентруватись у моношарі більших (акцепторних) КТ. Перша із запропонованих структур такого типу складалась із двох моношарів КТ CdSe/ZnS різних розмірів, стабілізованих довгими ланцюгами триоктилфосфін оксиду, ковалентно зв'язаними із лінійними молекулами дитіолу [33]. Цій системі була характерна висока швидкість енергетичного трансферу (750 ps^{-1}), в той час як теоретично очікувана швидкість не мала б перевищувати 38 ps^{-1} . Роботі [33] передувало дослідження бішарової структури на основі тих же КТ, отриманої за допомогою техніки Ленгмюра-Блоджет, що дало можливість мінімізувати відстань між донорними та акцепторними частинками [34]. У результаті було продемонстровано досить високу швидкість енергетичного трансферу (120 ps^{-1}). Високі швидкості енергообміну спостерігали і в структурах, отриманих методом пошарової збірки ("layer by layer") [35]. Було показано, що напрямлений енергетичний трансфер призводить до міграції екситонів уздовж одновимірного ланцюга наночастинок CdTe, самоорганізованих шляхом часткового видалення оболонки стабілізатора [36].

Перша пошарова структура, у якій реалізується так званий каскадний енергетичний трансфер, була запропонована авторами робіт [37, 38]. Використовуючи КТ CdTe більшого розміру у кожному наступному шарі (рис. 9, с), автори отримали зонну структуру, схожу на лійку. Для осадження такої плівки методом пошарової збірки

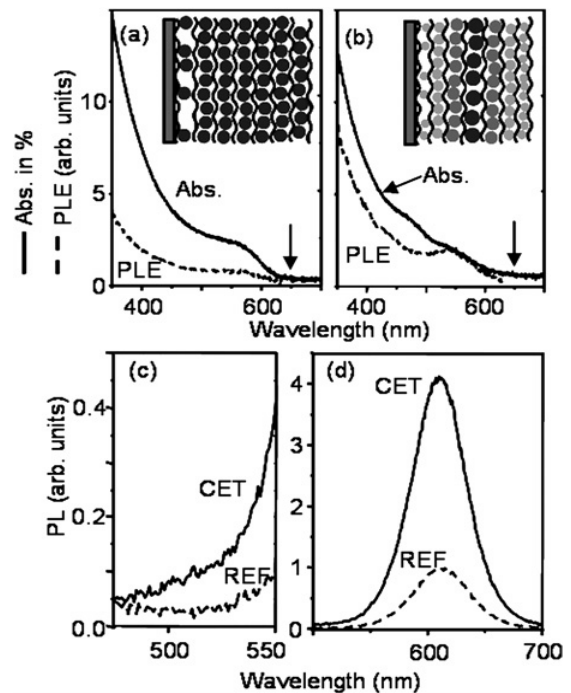


Рис. 10. (а) Схематичне зображення (верхня вставка) та спектри поглинання і збудження ФЛ еталонного зразка (REF); (б) – схематичне зображення (вверху) спектри поглинання та збудження ФЛ зразка CET (λ випадку а і б довжина хвилі збудження дорівнювали 650 нм (показано стрілкою)); с, d – спектри ФЛ еталонного та досліджуваного зразків за довжини хвилі збудження 350 нм [38].

використали КТ розмірами від 1,7 до 3,5 нм. Розмір частинок підбирали так, щоб забезпечити оптимальне перекриття спектру ФЛ попереднього шару менших частинок із спектром поглинання наступного шару

більших (рис. 9, а), що є важливою умовою ефективного трансферу енергії. Очікується, що в такій структурі може відбуватись спрямування екситонів до шару найбільших частинок, локалізованих у центрі “лійки”.

Дані оптичної спектроскопії (рис. 10) показали, що в той час, як поглинання еталонного та досліджуваного зразка залишається майже незмінним, спостерігається чотирикратне збільшення інтенсивності ФЛ найбільших частинок, що знаходяться у центрі “лійки”. Цей факт підтверджує наявність спрямованого енергетичного потоку та свідчить про високу ефективність енергетичного трансферу, що відбувається у вказаній системі. Таким чином можна значно підсилити інтенсивність ФЛ великих КТ, квантовий вихід люмінесценції яких незначний. Підсилення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ може відбуватись не лише за рахунок енергетичного трансферу від донора. Автори припускають, що в гібридних плівках може мати місце трансфер екситонів із пасткових станів до випромінювального стану акцептора. Оскільки такий трансфер можливий за участі екситонів із невисоким надлишком енергії, їх зворотне збудження у пасткові стани є менш імовірним, у порівнянні із високоенергетичними (початковими) екситонами, що також сильно впливає на квантовий вихід ФЛ запропонованої структури.

IV. Експериментальні дослідження резонансного енергообміну у системах із квантовими точками та металічними наночастинками

Енергообмін між металічними та напівпровідниковими наночастинками, результатом якого може бути гасіння чи підсилення люмінесценції КТ, привертає увагу багатьох дослідників як з теоретичної, так і з прикладної точки зору, адже результати досліджень у цій області можуть мати велике значення під час конструювання сенсорів, в основі роботи яких лежить явище енергетичного трансферу [39-41], або ж під час проектування люмінесцентних концентраторів світла із широким спектральним коридором поглинання і високим квантовим виходом ФЛ [42, 43]. Нагадаємо, що у випадку резонансного енергетичного трансферу МНЧ є акцепторами енергії – у системах за їх участі спостерігається гасіння емісії КТ. Іншим типом взаємодії між наночастинками металів та напівпровідників є так зване плазмон-індуковане підсилення ФЛ, умови виникнення якого у таких системах точно не встановлено.

Так, автори роботи [44] спостерігали значене підсилення інтенсивності ФЛ КТ CdTe (у 2,5 раза), осаджених на поверхню наночастинок срібла, стабілізованих полівінілпіролідом. Таке підсилення автори пояснюють двома можливими ефектами: взаємодією екситонів із сильно локалізованим електромагнітним полем на поверхні

наночастинок срібла, а також можливою пасивацією поверхні CdTe внаслідок координаційної взаємодії Cd-O між КТ і молекулами стабілізатора срібних наночастинок, що може призводити до зменшення кількості пасткових станів та щільної заселеності збудженого рівня. Восьмикратне підсилення інтенсивності люмінесценції КТ CdS, оточених міцелярними оболонками, має місце під час додавання до розчину наночастинок золота та утворення ансамблів “КТ-МНЧ” за рахунок хімічного зв'язування із тільними групами на кінцях міцелярного ланцюга [21]. У кінцевому ансамблі МНЧ знаходились на відстані приблизно 20 нм від КТ. Підсилення ФЛ КТ зростає при збільшенні концентрації МНЧ та збільшенні довжини хвилі збудження. При цьому криві затухання ФЛ ансамблів “КТ-МНЧ” майже не відрізнялись від таких для чистого розчину CdS, що вказує на відсутність впливу плазмонного резонансу золотих наночастинок на збуджені стани чи шлях рекомбінації екситонів КТ, а отже підсилення їх ФЛ пов'язане безпосередньо із електромагнітним полем поблизу металічних наночастинок. Також було відмічено підсилення ФЛ колоїдних розчинів наночастинок CdTe, стабілізованих меркаптопропіоновою кислотою та диметиламіноетантіол гідрохлоридом під час додавання цитрат-стабілізованих наночастинок золота [45]. За оптимального відношення концентрації МНЧ до концентрації КТ (1:840) інтенсивність ФЛ останніх зростала у 3 рази, проте пояснення механізму підсилення ФЛ у роботі відсутнє.

Проте резонансний трансфер енергії все ж є найбільш поширеним явищем у системах із металічними та напівпровідниковими частинами. Автори роботи [46] спостерігали гасіння люмінесценції КТ CdTe, стабілізованих аміноетантіолом під час утворення комплексу із золотими наночастинками, вкритими тіопроміном, у подальшому конденсованим із амінокислотами із

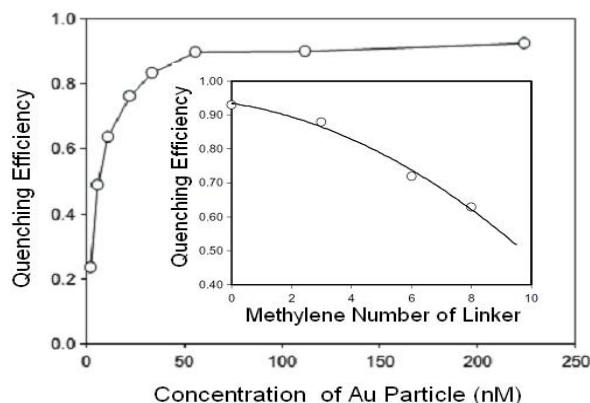


Рис. 11. Залежність ефективності енергетичного трансферу від КТ CdTe до наночастинок золота від концентрації останніх; вставка – залежність ефективності енергообміну від кількості метиленових ланок у лігандній оболонці акцепторних частинок [46].

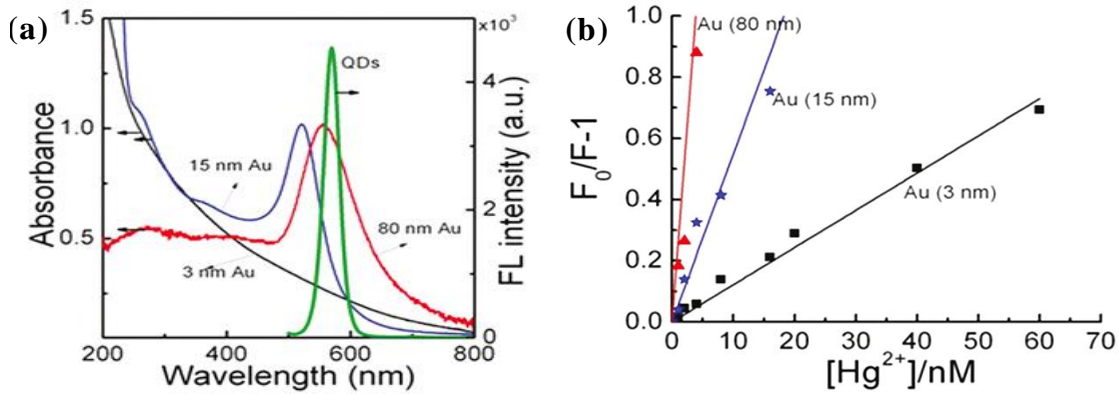


Рис. 12. (а) Нормовані спектри поглинання 3, 15 та 80 нм наночастинок золота та нормований спектр емісії ДНК-функціоналізованих КТ CdSe/ZnS; (б) – залежність інтенсивності гасіння ФЛ КТ CdSe/ZnS від концентрації йонів Hg²⁺ [47].

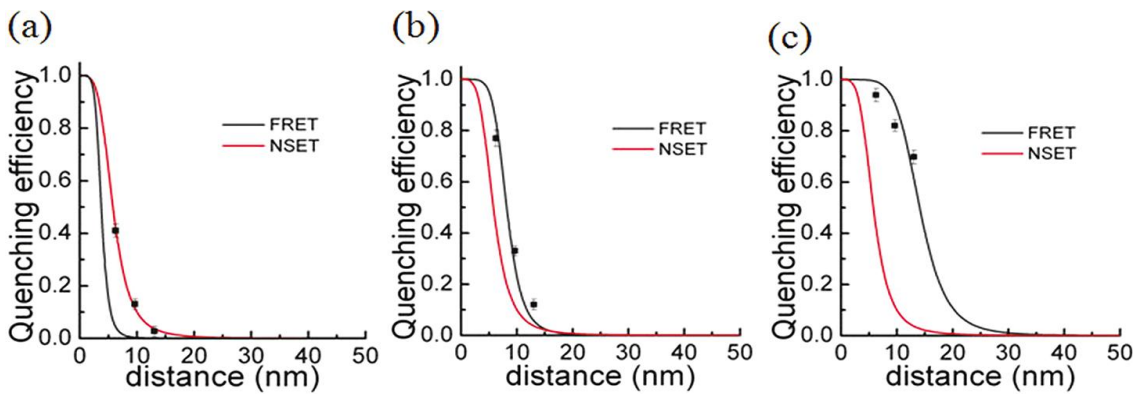


Рис. 13. Експериментальні та модельні криві залежності ефективності гасіння ФЛ квантових точок CdSe/ZnS наночастинок золота від відстані, побудовані із використанням теорії *FRET* та *NSET* для систем із діаметром МНЧ 3 (а), 15 (б) та 80 нм (с) [47].

різною кількістю метиленових ланок (від 3 до 8). Про утворення комплексу між негативно зарядженими МНЧ та позитивно зарядженими КТ свідчить динамічне зменшення інтенсивності та часу життя ФЛ розчину КТ при додаванні розчину золотих (акцепторних) частинок. У рамках теорії Фьорстера досліджено вплив відстані та концентрації наночастинок золота на ефективність енергетичного трансферу. Показано, що при збільшенні концентрації МНЧ із найкоротшою довжиною ланцюга ефективність енергетичного трансферу різко зростає та досягає сталого значення за концентрації наночастинок Au 50 нМоль/л (рис. 11).

Оскільки така концентрація акцептора відповідає молярному співвідношенню [МНЧ]:[КТ] = 1:10, можна стверджувати, що досліджувані ансамблі складаються із 10 КТ, електростатично зв'язаних із однією МНЧ. Також авторами описано залежність ефективності енергообміну від кількості метиленових ланок у лігандній оболонці акцепторних частинок (вставка на рис. 11). Із залежності $E - R/R_0$ знайдено радіус Фьорстера для вказаної системи (3,8 нм).

Встановлено, що положення локалізованого плазмонного резонансу (ЛПР) металічних частинок по відношенню до спектру ФЛ КТ (рис. 12, а) сильно впливає не лише на ефективність енергетичного трансферу, а й на механізм енергообміну [47].

Авторами досліджено резонансний трансфер енергії від КТ CdSe/ZnS до золотих наночастинок різного розміру (3, 15 та 80 нм), зв'язаних у своєрідну гібридну систему з допомогою молекул ДНК. Додавання йонів Hg²⁺ призводило до гібридизації молекули ДНК та скорочення її лінійного розміру, у результаті чого спостерігали зменшення інтенсивності ФЛ КТ внаслідок енергетичного трансферу до МНЧ. Показано, що ефективність трансферу енергії сильно змінюється залежно від положення ЛПР МНЧ по відношенню до емісії КТ (рис. 12, б).

Так, наночастинок золота, діаметром 80 нм, проявляють сильний плазмонний резонанс в області випромінювання КТ, тому вони є найефективнішими акцепторами енергії. Оскільки у наведеній роботі золоті наночастинок починають гасити емісію КТ CdSe/ZnS лише при додаванні йонів Hg²⁺, автори вважають доцільним використати рівняння Штерна-Вольмера (11) для опису ефективності гасіння ФЛ як функції концентрації Hg²⁺. Як видно із рис. 12, (б) ефективність гасіння зростає зі збільшенням розміру МНЧ: для 3, 15 та 80 нм акцепторів константа Штерна-Вольмера дорівнює $1,2 \cdot 10^7$, $5,5 \cdot 10^7$ та $2,6 \cdot 10^8$ моль⁻¹ відповідно. Окрім цього, у роботі описано ефективність гасіння ФЛ як функцію відстані між КТ та МНЧ (рис. 13) та показано, що

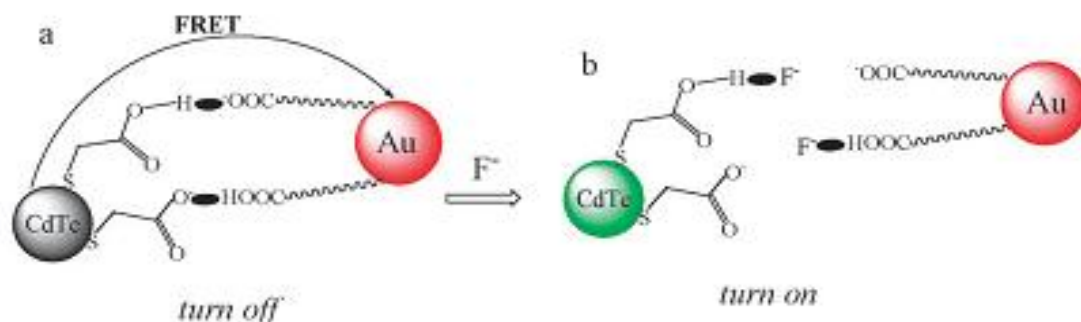


Рис. 14. (а) Схематичне зображення гібридної системи “КТ - МНЧ”, зв’язаної водневими зв’язками, що забезпечує ефективний енергетичний трансфер; (б) руйнування водневих зв’язків молекул-лігандів флуорид-іонами, що призводить до збільшення відстані між КТ та МНЧ та зменшення ефективності *FRET* [36].

наближення системи до резонансних умов призводить до зміни механізму передачі енергії.

Як видно із рис. 13, наночастинки золота діаметром 3 нм (що майже не володіють ЛПР), гасять емісію КТ за механізмом NSET, відповідно до залежності ефективності гасіння від $1/d^4$. Ефективність гасіння ФЛ більшими частинками із сильним ЛПР краще описується як функцією $1/d^6$, тому автори припускають, що у цьому випадку взаємодія між КТ та МНЧ відбувається за механізмом FRET.

Вплив положення ЛПР акцептора по відношенню до емісії донора на механізм енергетичного трансферу підтверджено і в роботі [16]. Автори досліджували гасіння емісії КТ CdTe різних розмірів наночастинками золота у сандвіч-структурі, отриманій методом пошарового осадження на кварцову підкладку. Розміри КТ підбирали таким чином, щоб отримати ФЛ у різному діапазоні довжин хвиль. Як і в попередньому дослідженні, краще узгодження із теорією NSET автори спостерігали для КТ із нерезонансною ФЛ по відношенню до ЛПР золотих наночастинок. Для цих систем також характерним є порівняно велике значення радіусу Фьорстера (більше 6 нм), що вказує на сильнішу взаємодію МНЧ та КТ, люмінесценція яких зміщена у червону область по відношенню до ЛПР золотих наночастинок. Нами також показано, що перекриття оптичних спектрів поглинання наночастинок срібла із спектрами ФЛ квантових точок CdTe впливає на ефективність гасіння емісії останніх [48].

Увагу привертають також структури на основі донорних та акцепторних КТ, між шарами яких впроваджено наночастинки металів. У такому випадку МНЧ можуть впливати не лише на ФЛ квантових точок, а й на швидкість та ефективність енергетичного трансферу від донора до акцептора [20]. Авторами роботи [49] показано, що за низьких концентрацій ($0,03 - 0,05 \cdot 10^{17}$ моль⁻²) золотих наночастинок, впроваджених між моношарами донорних (2,5 нм) та акцепторних (3,3 нм) КТ CdTe, спостерігається збільшення ефективності енергетичного трансферу від менших до більших КТ. Подальше збільшення концентрацій МНЧ призводить до сильного зменшення інтенсивності ФЛ акцепторних КТ, попри збільшення швидкості

резонансного трансферу від донора. Це пояснюється конкуренцією процесів плазмон-індукованого збільшення швидкості енергетичного трансферу та гасіння емісії акцептора золотими наночастинками. Разом із тим, результати роботи вказують на своєрідний ефект “антени”, створений плазмонними частинками, що може бути використано для передачі

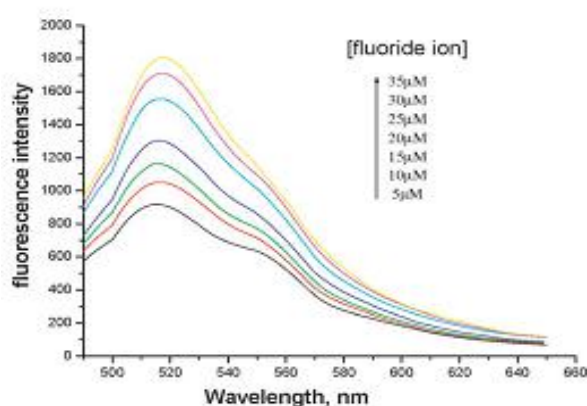


Рис. 15. Спектри флуоресценції нанорозмірної системи “CdTe - Au” за різної концентрації йонів F⁻ [39].

енергії оптичного збудження на далекі відстані.

Прикладне застосування явища енергетичного трансферу між КТ та МНЧ можна продемонструвати на прикладі роботи [39]. Авторами запропоновано використовувати типову систему “ТГК-модифіковані КТ CdTe – цитрат стабілізовані МНЧ Au” як чутливий аналітичний інструмент для визначення концентрації флуорид-іонів у водних середовищах, принцип дії якого базується на ефекті модуляції сигналу FRET йонами F⁻. Так, при змішуванні водних розчинів донорних КТ та акцепторних МНЧ утворюються гібридні системи “КТ-МНЧ”, компоненти яких зв’язані водневими зв’язками (рис. 14), що забезпечує високоефективний енергетичний трансфер та сильне гасіння ФЛ донора.

Додавання йонів F⁻ призводить до руйнування водневих зв’язків між поверхневими молекулами-стабілізаторами внаслідок екранування гідрогену карбоксильної групи негативно зарядженими флуорид-іонами. Результатом цього є збільшення відстані між КТ та МНЧ, зменшення ефективності

FRET та збільшення інтенсивності ФЛ наночастинок CdTe, пропорційне до концентрації йонів F⁻ (рис. 15).

У роботі наведено калібрувальний графік залежності інтенсивності ФЛ системи “CdTe-Au” від концентрації флуорид-іонів (у мікромольному діапазоні). Дослідження впливу низки інших аніонів та катіонів на флуоресцентний відгук показало, що вказана система є високочутливою та високоселективною лише до флуорид-іонів, що пояснюється сильним нуклеофільним ефектом іону F⁻ завдяки його високій електронегативності та малому розміру. Вказану систему детектування автори використали для визначення концентрації йонів F⁻ у водопровідній воді, продемонструвавши високе узгодження результатів, отриманих за вищеписаним та стандартним (електрохімічним) методом, що підтверджує потенційну придатність вказаного наноансамблю до практичного застосування.

Ще одним цікавим прикладом використання явища гасіння люмінесценції квантових точок наночастинок металів як аналітичного інструменту є робота [40]. Автори пропонують простий, швидкий та чутливий метод визначення концентрації меламіну у коров'ячому молоці, який базується на осадженні наночастинок золота із нанорозмірного ансамблю “CdTe - Au” меламіном та відновленні ФЛ CdTe, інтенсивність якої пропорційна концентрації меламіну (рис. 16).

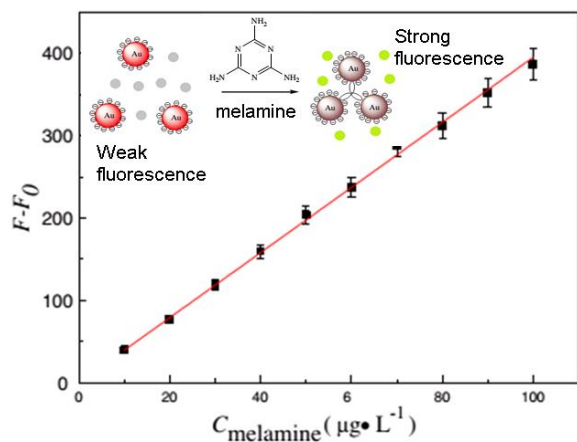


Рис. 16. Залежність відносного збільшення інтенсивності флуоресценції нанорозмірної системи “Au -CdTe” від концентрації меламіну [40].

Осадження золотих наночастинок меламіном автори підтверджують даними оптичної спектроскопії (поступова деградація спектрів поглинання наночастинок золота при збільшенні концентрації меламіну), в той час як додавання меламіну до розчину КТ практично не впливає на його спектральні характеристики. Отже, додавання меламіну до розчину, що містить наноансамблі CdTe-Au, призводить до осадження наночастинок золота та збільшення інтенсивності ФЛ наночастинок CdTe, яке і є детектованим аналітичним сигналом. Даний метод показав високу чутливість та точність. Так, нижня межа визначення меламіну у коров'ячому

молоці дорівнює 0,02 мг/л, а відносна похибка не перевищує 1 %.

За аналогією до попередніх робіт запропоновано високочутливий метод визначення концентрації конканаваліну А, що є одним із представників класу глікопротеїнів неімунної природи, здатних вибірково та обернено зв'язувати вуглеводи та глікополімери без порушення їх ковалентної структури. Метод базується на зменшенні ефективності FRET між наночастинами золота, стабілізованими манозою та квантовими точками із аміногрупою як кінцевою ланкою стабілізатора [41]. При змішуванні цих прекурсорів за рахунок водневих зв'язків утворюються ансамблі “КТ - МНЧ” із майже відсутньою ФЛ внаслідок енергетичного трансферу. Додавання конканаваліну А призводить до руйнування водневих зв'язків та відновлення інтенсивності люмінесценції КТ. Автори стверджують, що запропонований метод визначення концентрації конканаваліну А є більш простим та чутливим, у порівнянні із вже відомими, і може бути використаний для аналізу інших глікопротеїнів при заміні вуглеводневого стабілізатора на поверхні золотих наночастинок.

Висновки

Резонансний безвипромінювальний трансфер енергії у системах, що містять квантові точки та металічні наночастинок лежить у основі сучасних аналітичних методів детектування речовин різної природи, що відзначаються високою точністю та чутливістю. Оскільки ефективність енергетичного трансферу строго залежить від відстані між його учасниками, це явище можна розглядати як “розумну” технологію візуалізації біологічних об'єктів чи вимірювання відстаней у нанометровому діапазоні. Крім цього, металічні частинки, впроваджені між шарами напівпровідникових, можуть відігравати роль своєрідних “антен” для передачі енергії оптичного збудження на довгі відстані; подібні структури можна використовувати і для проектування люмінесцентних концентраторів світла із широким спектральним коридором поглинання. Однак, незважаючи на чималу кількість наукових праць, у області досліджень енергообмінних процесів між квантовими точками чи квантовими точками і металічними наночастинками все ж залишається широке поле діяльності, спрямованої як на вдосконалення теоретичних засад, так і на пошук нових систем, де має місце енергетичний трансфер, та можливих напрямків їх застосувань.

Вигнан Н.М. – аспірантка кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Халавка Ю.Б. – к.х.н., асистент кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Фочук П.М. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів.

Acknowledgment

This publication is based on the work supported by a grant from the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) (Grant agreement UKC2-

7071-CH-12) with funding from the United States Department of State. The opinions, findings and conclusions stated herein are those of the author(s) and do not necessarily reflect those of CRDF Global or the United States Department of State.

- [1] J. Perrin, *Comptes Rendus* 177, 612 (1924).
- [2] F Perrin, *Ann. Phys.* 12(10), 169 (1929).
- [3] T. Fcrster, *Ann. der Phys.* 6(2), 55 (1948).
- [4] T Fcrster, *Zts. fr Naturforschung.* 4a, 321 (1949).
- [5] A. L. Rogach., T. A. Klar, J. M. Lupton, A. Meijerink, J. Feldmann, *J Mater. Chem.* 19, 1208 (2009).
- [6] P.A.M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society A* 114(767), 243 (1927).
- [7] C.S. Yun, A. Javier, T. Jenning, M. Fisher, S. Hira, S. Peterson, B. Hopkins, N. O. Reich, G. F. Strouse, *Am. Chem. Soc.* 127, 3115(2005).
- [8] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953).
- [9] R.E. Blankenship, M.T. Madigan, C.E. Bauer (Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, 1995).
- [10] Y. Zhang, T. Wang, *Theranostics* 2(7), 631 (2012).
- [11] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, *Science* 281(5385), 2013 (1998).
- [12] P. Reiss, M. Protiere, L. Li, *Small* 5(2), 154 (2009).
- [13] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, *Nat. Methods* 5, 763 (2008).
- [14] R.J. Warburton, C. Schulhauser, D. Haft, C. Schaflein, K. Karrai, J.M. Garcia, W. Schoenfeld, P.M. Petroff, *Phys. Rev. B.* 65, 113303 (2002).
- [15] A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov, *Phys. Rev.* 76(12), 125308 (2007).
- [16] X. Zhang, C.A. Marocico, M. Lunz, Valerie A. Gerard, Yurii K. Gun'ko, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Andrei S. Susha, Andrey L. Rogach, A. Louise Bradley, *ACS Nano.* 6(10), 9283 (2012).
- [17] M.A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 283001 (2011).
- [18] R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* 37, 1 (1978).
- [19] B.N. Persson, N.D. Lang, *Phys. Rev. B.* 26, 5409 (1982).
- [20] E. Dulkeith, A. Morteani, T. Niedereichholz, T.A. Klar, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* 89(20), 203002 (2002).
- [21] T. Ribeiro, T. Prazeres, M. Moffitt, J. Farinha, *J. Phys. Chem.* 117(6), 3122 (2013).
- [22] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2nd ed. (Kluwer Academic, New York, 1999).
- [23] G.L. Ferri, R.H. Inman, B. Rich, A. Gopinathan, M. Khine, S. Ghosh, *Opt. Mater. Express.* 3(3), 383 (2013).
- [24] M. Lunz, A.L. Bradley, W.Yu. Chen, Yu.K. Gun'ko, *ICTON* (2009), DOI:10.1109/ICTON.2009.5185310
Fluorescence Quenching of CdTe Nanocrystals by Bound Gold Nanoparticles in Aqueous Solution.
- [25] P.K. Wolber, B.S. Hudson, *Biophys. J.* 28(2), 197 (1979).
- [26] S.F. Wuister, R. Koole, C.D. Donega, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B.* 109(12), 5504 (2005).
- [27] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation* (Springer, Kaiserslautern, 2003).
- [28] C.R. Kagan C.B. Murray, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B.* 54(12), 8633 (1996).
- [29] C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 76(9), 1517 (1996).
- [30] C. Higgins, M. Lunz, A.L. Bradley, V.A. Gerard, S. Byrne, Y.K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, *Opt. Express* 18(24), 24486 (2010).
- [31] S. Mayilo, J. Hilhorst, A.S. Susha, Cornelia Höhl, Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Andrey L. Rogach, Jochen Feldmann, *J. Phys. Chem.* 112(37), 14589 (2008).
- [32] R. Osovsky, A. Shavel, N. Gaponik, L. Amirav, A. Eychm'ller, H. Weller, E. Lifshitz, *J. Phys. Chem. B.* 109(43), 20244 (2005).
- [33] S.A. Crooker, J.A. Hollingsworth, S. Tretiak, V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* 89, 186802 (2002).
- [34] M. Achermann, M.A. Petruska, S.A. Crooker, V.I. Klimov, *J. Phys. Chem. B.* 107(50), 13782 (2003).
- [35] G. Decher, *Science.* 277(5330), 1232 (1997).
- [36] Z.Y. Tang, B. Ozturk, Y. Wang, N. A. Kotov, *J. Phys. Chem. B.* 108(22), 6927 (2004).
- [37] T. Franz, T.A. Klar, S. Schietinger, A.L. Rogach, J. Feldmann, *Nano Lett.* 4(9), 1599 (2004).
- [38] T.A. Klar, T. Franz, A.L. Rogach, J. Feldmann, *Adv. Mater.* 17(6), 769 (2005).
- [39] Mei Xue, Xu Wang, Hui Wang, Dezhan Chen, Bo Tang, *Chem. Commun.* 47, 4986 (2011).
- [40] M. Zhang, X. Cao, H. Li, F. Guan, J. Guo, F. Shen, Y. Luo, C. Sun, L. Zhang, *Food Chem.* 135(3), 1894 (2012).
- [41] Kyung Rae Lim, Kwang-Soo Ahn, Won-Yong Lee, *Anal. Method.* 5, 64 (2013).
- [42] F.J. Haug, T. Scderstrom, O. Cubero, V. Terrazoni-Daudrix, C. Ballif, *J. Appl. Phys.* 104, 064509 (2008).

- [43] R. Reisfeld, *Opt. Mater.* 32(8), 850 (2010).
- [44] L.M. An, Y.Q. Yang, W.H. Su, J. Yi, C.X. Liu, K.F. Chao, Q.H. Zeng, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 10(3), 2099 (2010).
- [45] R. Li, S. Xu, C. Wang, H. Shao, Q. Xu, Y. Cui, *ChemPhysChem.* 11(12), 2582 (2010).
- [46] J. Zhang, R. Badugu, J. R. Lakowicz, *Plasmonics.* 3(1), 3 (2008).
- [47] M. Li, S.K. Cushing, Q. Wang, X. Shi, L.A. Hornak, Z. Hong, N. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* 2(17), 2125 (2011).
- [48] N.M. Vignan, O.V. Kopach, Ju.B. Halavka, *Naukovij visnik Chernivec'kogo universitetu : Zb. Nauk. Prac'. – Vip. 640. : Himija,* 114 (2013).
- [49] M. Lunz, X. Zhang, V.A. Gerard, Y.K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A.S. Sussha, A.L. Rogach, A.L. Bradley, *Phys. Chem.* 116 (50), 26529 (2012).

N.M. Vyhnan, Yu.B. Khalavka, P.M. Fochuk

Nonradiative Resonance Energy Transfer in Nanoscale Systems and its Practical Application

The nonradiative resonant energy transfer in systems containing quantum dots and metal nanoparticles underlies an accurate and sensitive analytical methods. Because the efficiency of energy transfer depends strongly on the distance between the donor and acceptor this phenomenon can be used of imaging or measuring distances at nanoscale. In addition, metal particles embedded between layers of semiconductor can act as a sort of "antenna" for the energy transfer of optical excitation at long distances. Such structures can be used for designing fluorescent light concentrators with a wide spectral absorption corridor. This Feature Article provides an overview of recent advances in the study of resonant energy transfer in systems with semiconductor and metal nanoparticles. Theoretical aspects of resonance energy transfer between simple donor-acceptor pair and in complex systems containing an array of acceptor particles (composite films) is described. We have also collected an examples of the application of nonradiative resonant energy transfer for analytical studies and in the design of fluorescent light concentrators.