

©2013 Вигнан Н.М., Копач О.В., Окрепка Г.М., Халавка Ю.Б.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНИЙ РЕЗОНАНСНИЙ ТРАНСФЕР ЕНЕРГІЇ ВІД КВАНТОВИХ ТОЧОК КАДМІЙ ТЕЛУРИДУ ДО НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

*Шляхом вимірювання фотолюмінесценції досліджене явище трансферу енергії в системі “вода – срібні наночастинки – квантові точки кадмій телуриду”. Встановлено, що домінуючим механізмом є резонансний трансфер енергії Фьорстера. Показано, що ступінь перекриття спектрів поглинання металічних і люмінесценції напівпровідникових наночастинок впливає на ефективність передачі енергії від донорних (CdTe) до акцепторних (Ag) частинок, а також визначено основні параметри резонансної взаємодії – радіус Фьорстера та константу ефективності гасіння люмінесценції.*

**Ключові слова:** квантові точки, металічні наночастинки, трансфер енергії, фотолюмінесценція

### Вступ

Нанокompозитні матеріали на основі напівпровідникових наночастинок (квантових точок, КТ) мають великий потенціал застосування в різних галузях нанотехніки, сенсорики, біології й медицини. Зокрема, перспективною є можливість використання композитних матеріалів на основі напівпровідникових і металічних наночастинок для поліпшення якості сонячних концентраторів енергії за рахунок керованого підсилення чи гасіння емісії квантових точок. У таких матеріалах особливого значення набувають процеси трансферу енергії між напівпровідниковими (найчастіше донорами) та металічними (акцепторами) наночастинками. Одним із механізмів такого енергообміну є процес безвипромінювальної резонансної передачі енергії Фьорстера (Förster resonance energy transfer (FRET, ФРЕТ)). У неорганічних системах класичний випадок цього явища можна спостерігати, коли дві квантові точки різних розмірів знаходяться на відстані, значно меншій за довжину хвилі випромінювання донора. За цієї умови енергія може передаватися від менших донорних квантових точок до більших акцепторних без випромінювання. Ступінь передачі енергії і результуючий спектр суттєво залежать від взаємного розташування енергетичних рівнів у донорі та акцепторі і відстані між ними, довжини хвилі випромінювання, часу життя люмінесценції донора, а також діелектричних властивостей середовища [1]. Така чутливість міжчастинкового ФРЕТ має велику кількість застосувань, зокрема, в різноманітних сенсорних методиках для аналізу йонів і складних біомолекул (ензимів, ДНК, цукрів,

нейротрансмітерів та ін.), для візуалізації біологічних об'єктів, моніторингу певних хімічних реакцій, безпосередньо в живих клітинах, діагностики деяких захворювань на клітинному рівні тощо [2].

Зважаючи на перспективність використання вищевказаних нанокompозитів, явище безвипромінювального трансферу енергії в таких системах стало об'єктом уваги багатьох дослідників. На сьогодні опубліковано кілька праць, де досліджувалися системи із напівпровідниковими й металічними наночастинками різної природи. Так, у праці [3] досліджено явище безвипромінювальної передачі енергії від КТ CdTe, модифікованих тіогліколовою кислотою (ТГК) до цитрат-стабілізованих наночастинок золота. Показано, що інтенсивність люмінесценції КТ зростає при збільшенні ступеня руйнування водневого зв'язку, створеного стабілізаторами, тобто при збільшенні відстані між металічними й напівпровідниковими наночастинками. Автори праці [4] показали можливість використання явища безвипромінювального трансферу енергії в системі нано-Au – нано-CdTe для контролю вмісту меламіну в молочних продуктах харчування. Як основу методу використали ефект відновлення люмінесценції КТ унаслідок осадження золотих наночастинок меламіном. У статті [5] показано вплив розмірів наночастинок золота, а також відстані між металічними й напівпровідниковими наночастинками на плазмонне підсилення ФРЕТ між квантовими точками CdSe і ZnS.

Для з'ясування впливу природи та розмірів металічних наночастинок, а також відстані між металічними й напівпровідниковими НЧ на інтенсивність люмінесценції останніх

необхідно знати основні параметри процесу передачі енергії від донорних до акцепторних частинок, зокрема константу затухання люмінесценції, яка відображає співвідношення між часткою енергії, затраченою на ФРЕТ, і загальною кількістю енергії (в тому числі енергії випромінювання), а також відстань між донорними й акцепторними наночастинками, на якій ще залишається 50 %-на ймовірність рекомбінації електронів без випромінювання енергії (фьорестівський радіус) [1].

Ми обрали для дослідження систему на основі квантових точок кадмій телуриду (CdTe-НЧ) і срібних наночастинок (Ag-НЧ), оскільки ці матеріали, у порівнянні з описаними в літературі, володіють низкою переваг. По-перше, синтези нанорозмірних кристалів CdTe і Ag добре відтворювані, змінюючи їх умови можна прогнозовано отримувати наночастинки заданих форм чи розмірів; по-друге, водні розчини CdTe, модифікованого ТГК, досить стабільні в часі і володіють високим квантовим виходом; по-третє, наночастинки срібла володіють високим коефіцієнтом екстинкції, а також проявляють сильний плазмонний резонанс у видимій області спектра, що є одним із ключових факторів для проведення оптичних вимірювань. Окрім цього, існує кілька причин використання саме металічних наночастинок (замість органічних барвників) як ефективних придушувачів люмінесценції. По-перше, на відміну від молекул барвника, наночастинки срібла мають анізотропний дипольний момент, що забезпечує проходження ФРЕТ незалежно від орієнтації донора відносно поверхні акцептора. По-друге, у зв'язку із розміром срібних наночастинок, ефективність гасіння люмінесценції при збільшенні відстані між донорною і акцепторною частинкою спадає повільніше, ніж у випадку молекулярного акцептора. Нарешті, на відміну від молекулярного акцептора, Ag-НЧ можуть гасити люмінесценцію шляхом випромінювання [6].

#### Експериментальна частина

У роботі використовували водний розчин наночастинок срібла декаедричної форми діаметром приблизно 60 нм, стабілізованих полівінілпіролідом (ПВП), та водні розчини квантових точок CdTe (CdTe-НЧ), діаметром 2,5 – 4,5 нм, модифікованих тіогліколевою кислотою. Наночастинки срібла одержували шляхом відновлення аргентум нітрату натрій

борггідридом у присутності цитрату натрію з подальшим опроміненням синім світлом [7]. Синтез кадмій телуриду проводили в сильно лужному середовищі. Як джерело Кадмію використали кадмій бромід, джерело Телуру – газоподібний телурид водню, отриманий шляхом електролізу [8]. Концентрації частинок у розчинах підбиралися з урахуванням співвідношення між розмірами металічних НЧ і КТ ( $[Ag-НЧ] = 3,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л;  $[CdTe-НЧ] = 4,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л). Варіювання відстані між металічними й напівпровідниковими наночастинками здійснювали шляхом зміни товщини подвійного електричного шару (ПЕШ) унаслідок зменшення діелектричної проникності розчину. Для цього в систему Ag-НЧ (100 мкл) – CdTe-НЧ (700 мкл) додавали ізопропіловий спирт аліквотами по 100 мкл.

Вимірювання фотолюмінесценції проводили за допомогою спектрофотометра USB650 компанії OceanOptics та програмного забезпечення Ocean Optics SpectraSuite; люмінесценцію збуджували опроміненням довжиною хвилі 405 нм з допомогою твердотілого діодного лазера.

#### Результати і обговорення

##### **А. Визначення константи ефективності гасіння люмінесценції та її залежність від ступеня перекриття спектрів поглинання металічних і випромінювання напівпровідникових наночастинок.**

Однією з основних умов виникнення резонансної безвипромінювальної передачі енергії є перекриття спектрів поглинання акцепторних і випромінювання донорних частинок (виникнення резонансних умов коливання плазмонів), що забезпечує появу нових дозволених енергетичних рівнів [2]. Зрозуміло, що кількість цих рівнів, а отже, і ймовірність рекомбінації електронів на якийсь із них без випромінювання енергії пропорційна ступеню взаємного перекриття спектрів поглинання й випромінювання металічних і напівпровідникових частинок відповідно. Для дослідження впливу ступеня наближення системи до резонансних умов на ефективність гасіння люмінесценції ми використали розчин наночастинок срібла з резонансним поглинанням 490 нм та розчини КТ із положенням піку люмінесценції за 530, 580 і 645 нм (рис. 1). Використовуючи спектральні характеристики вказаних розчинів, обчислено розміри наночастинок срібла та кадмій телуриду.

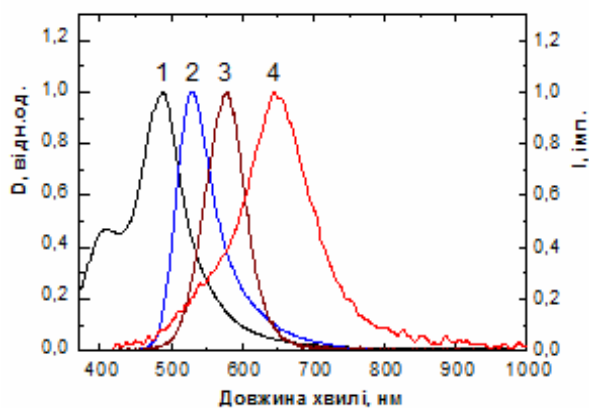


Рис. 1. Спектри поглинання наночастинок срібла (1) та люмінесценції квантових точок кадмій телуриду різних розмірів: 2 – 2,6 нм, 3 – 3,3 нм, 4 – 4,3 нм

Як видно з рис. 1, найбільш повно спектр плазмонного поглинання наночастинок срібла перекривається зі спектрами люмінесценції КТ CdTe(645) і CdTe(530). Отже, слід очікувати, що ці системи будуть володіти найбільш широким “енергетичним коридором” для проходження ФРЕТ або ж вищою ефективністю гасіння люмінесценції, у порівнянні із системою CdTe(580) – Ag-НЧ.

Ми спостерігали зменшення інтенсивності люмінесценції КТ CdTe при збільшенні кількості наночастинок срібла в системі (рис. 2, а). Поступово ефективність гасіння люмінесценції спадала, що, можливо, пов’язано з насиченням поверхні нанодокаєдрів. Це означає, що при збільшенні кількості срібла частка “вільних” КТ у розчині стає чимраз меншою, тобто між поверхнею нанодокаєдра і КТ встановлюється динамічна рівновага. Цей процес можна уявити як координування КТ навколо наночастинок срібла. Динамічний характер такої рівноваги підтверджується відновленням люмінесценції КТ після відстоювання розчину (рис. 2, б).

Окрім відновлення люмінесценції, після відстоювання розчину спостерігалось і зміщення спектра поглинання в більш довгохвильову область, а також збільшення його півширини. Це можна пояснити утворенням на поверхні нанокристалів CdTe сульфідів і телуридів Аргентуму, що призводить до збільшення розмірів наночастинок і збільшення ступеня полідисперсності системи внаслідок нерівномірного характеру цього процесу.

Ефективність гасіння фотолюмінесценції у залежності від концентрації акцептора описується рівнянням Штерна–Вольмера [3]:

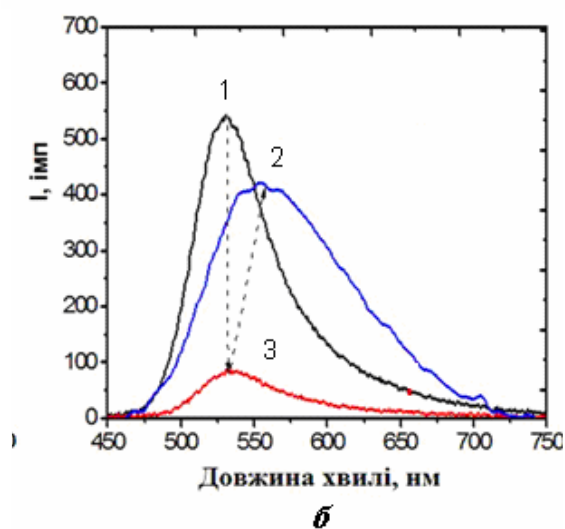
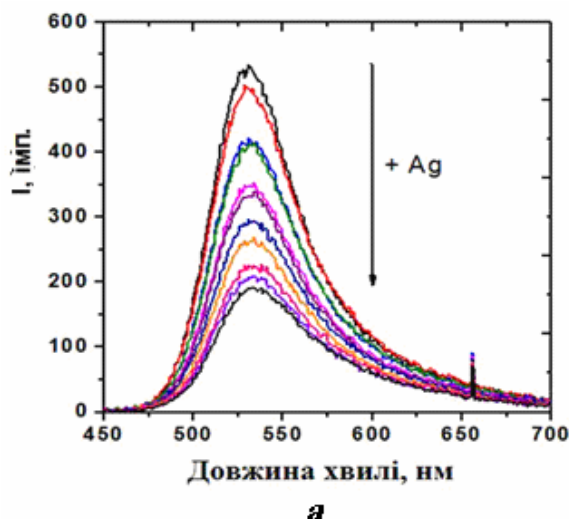


Рис. 2. а – зменшення інтенсивності люмінесценції квантових точок CdTe(530) при збільшенні кількості наночастинок срібла в системі, стрілка демонструє тенденцію зміни люмінесценції КТ при додаванні срібла аліквотами по 100 мкл; б – відновлення люмінесценції КТ внаслідок агрегації й осідання наночастинок Ag : 1 – початкова люмінесценція CdTe(530), 2 – люмінесценція в системі CdTe(530) + Ag (500 мкл) одразу після додавання срібла, 3 – люмінесценція в системі CdTe(530) + Ag після 24 годин відстоювання розчину

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_{SV} [Ag-НЧ], \quad (1)$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивність люмінесценції квантових точок за відсутності й наявності металічних наночастинок відповідно;  $[Ag-НЧ]$  – концентрація акцепторних наночастинок срібла;  $k_{SV}$  – константа Штерна–Вольмера, пропорційна константі гасіння (ефективності) трансферу енергії ( $k_q$ ):  $k_{SV} = \tau_0 \cdot k_q$ , де  $\tau_0$  – час життя донорної КТ у збудженому стані.

Нахил лінійної ділянки залежності співвідношення  $I_0/I$  від концентрації наночастинок срібла (рис. 3) дає можливість визначити константу Штерна–Вольмера.

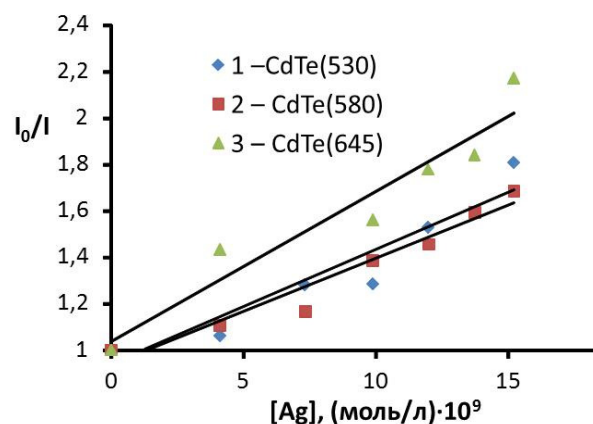


Рис. 3. Залежність  $I_0/I$  від кількості доданого срібла для систем із квантовими точками, що різняться положенням піку люмінесценції: (1) – 645, (2) – 530, (3) – 580 нм

Лінійна апроксимація прямих (1), (2), (3) дає такі рівняння:

$$\text{CdTe (645): } I_0/I = 1,037 + 0,0648 [\text{Ag-НЧ}] \quad (2)$$

$$\text{CdTe (530): } I_0/I = 0,9086 + 0,0514[\text{Ag-НЧ}] \quad (3)$$

$$\text{CdTe (580): } I_0/I = 0,9309 + 0,0461[\text{Ag-НЧ}] \quad (4)$$

Відповідно для CdTe (645)  $k_{SV} = 0,65 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup>, CdTe(530)  $k_{SV} = 0,51 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup>, CdTe(580)  $k_{SV} = 0,46 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup>. Отримані значення константи Штерна–Вольмера свідчать про те, що ефективність трансферу енергії зростає при збільшенні ступеня перекриття спектрів поглинання донорних і випромінювання акцепторних частинок. При цьому взаємне розташування максимумів поглинання та фотолюмінесценції помітно не впливає на ефективність гасіння.

### Б. Вплив відстані між донорними й акцепторними частинками на ефективність гасіння люмінесценції

Важливим параметром процесу безвипромінювальної передачі енергії є відстань між металічними й напівпровідниковими наночастинками, для якої ймовірність передачі енергії від донора до акцептора дорівнює ймовірності спонтанної деактивації донора [2]. Ця характеристична відстань називається радіусом Фьорстера ( $R_0$ ) і її визначення важливе для проектування супермолекулярних структур, принцип дії яких ґрунтується на ФРЕТ.

Для наближеної оцінки радіуса Фьорстера в досліджуваній системі ми припустили, що здатність до помітного енергообміну між донором і акцептором проявляється на відстанях, які не перевищують значення подвоєної товщини подвійного електричного шару ( $2\lambda$ ), адже в протилежному випадку частинки не змогли б наблизитись одна до одної на достатню для передачі енергії відстань унаслідок переважання сил відштовхування однозарядних іонів адсорбційної частини ПЕШ (рис. 4).

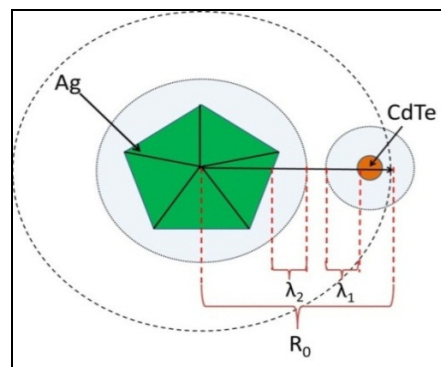


Рис. 4. Ілюстрація взаємного розташування наночастинок у системі Ag – CdTe із врахуванням радіуса Фьорстера ( $R_0$ ) і товщини подвійних електричних шарів навколо частинок ( $\lambda_1$  і  $\lambda_2$ )

Оскільки відстань між частинками пропорційна товщині ПЕШ, слід очікувати також пропорційну залежність між ефективністю гасіння люмінесценції і реальною рівноважною відстанню між КТ і металічними наночастинками – чим ближче розташовані донорні та акцепторні частинки, тим вища ймовірність енергетичного трансферу в системі. Зміна відстані між частинками шляхом пониження діелектричної проникності дисперсійного середовища, як і у випадку, описаному в попередньому розділі, призводить до значного зменшення інтенсивності фотолюмінесценції (рис. 5).

Для процесів, у яких дифузія частинок не є лімітуючим фактором, константа ефективності пропорційна величині  $(R_0/R)^6$ ,

$$k_q = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (5)$$

де  $R$  – дійсна відстань між частинками.

Підстановкою рівняння (5) у рівняння (1) отримуємо:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \cdot [\text{Ag-НЧ}]. \quad (6)$$

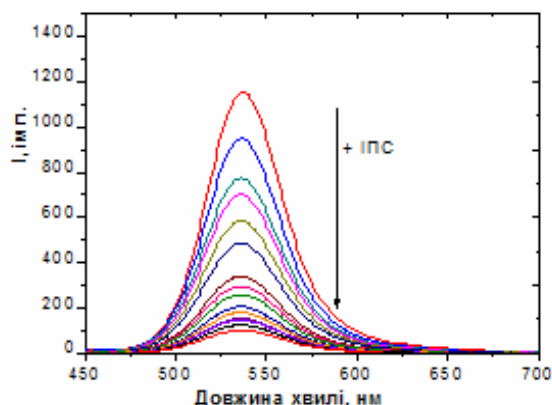


Рис. 5. Зменшення інтенсивності люмінесценції в системі нано-CdTe – нано-Ag унаслідок зміни діелектричної проникності середовища шляхом додавання ізопропілового спирту; стрілка демонструє тенденцію зміни люмінесценції у вказаній системі при додаванні ізопропілового спирту аліквотами по 100 мкл

Оскільки дійсна відстань між частинками  $R$  пропорційна подвоєній товщині ПЕШ  $2\lambda$ , це дозволяє визначити  $R_0$  зі значення тангенса кута нахилу прямої до осі абсцис у координатах  $I_0/I - 1/(2\sqrt{\epsilon})^6$  (7).

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot I}}, \quad (7)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища;  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура;  $F$  – стала Фарадея;  $I$  – йонна сила розчину.

У нашому випадку залежність  $I_0/I$  від величини  $(\frac{1}{2\sqrt{\epsilon}})^6$  у вибраному інтервалі концентрацій ізопропілового спирту лінійна (рис. 6) і описується рівнянням

$$I_0/I = 3 \cdot 10^9 \left(\frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}\right)^6 - 86,6. \quad (8)$$

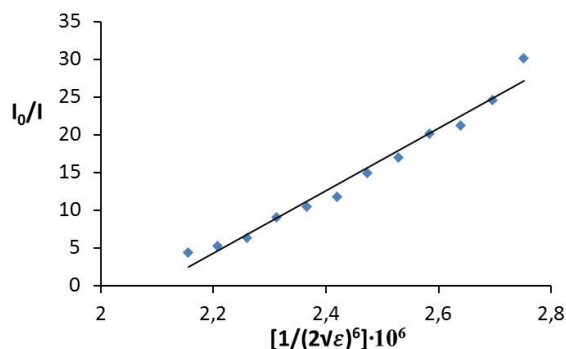


Рис. 6. Залежність ефективності трансферу енергії від діелектричної проникності середовища

Знайдений із рівняння (8) радіус Фьорстера для нанорозмірної системи CdTe – Ag дорівнює 15,3 нм, що на 2,7 нм більше, ніж розраховане за теорією ДЛФО значення  $2\lambda$  (13,6 нм).

Цей факт підтверджує коректність нашої моделі (рис. 4), адже за умови  $R_0 < 2\lambda$ , імовірність взаємодії між донорною й акцепторною частинкою була б мінімальна, оскільки лімітуючим фактором була б товщина ПЕШ.

Оскільки розміри декаедричної наночастинки срібла значно перевищують розмір КТ, іншим механізмом передачі енергії в нашій системі може бути взаємодія металічної поверхні з напівпровідниковою квантовою точкою (nanometal surface energy transfer, NSET). У такому випадку механізм трансферу енергії буде інакшим внаслідок більш складної геометрії дисперсії плазмону на металічній поверхні. Ефективність такого процесу є функцією від  $(1/R_0)^4$  [1]. Проте розрахований за таким принципом радіус Фьорстера дає аномально високе числове значення ( $> 50$  нм), тому можна зробити висновок, що в досліджуваній системі механізм резонансного трансферу енергії Фьорстера домінуючий.

### Висновок

Трансфер енергії в нанорозмірній системі Ag – CdTe відбувається безвипромінювально за механізмом ФРЕТ і зростає при збільшенні ступеня перекриття спектрів поглинання металічних і люмінесценції напівпровідникових наночастинок, тобто при наближенні до резонансних умов коливання плазмону вказаних частинок. Визначено константи ефективності енергообміну для систем, що містять квантові точки із різним резонансним випромінюванням (CdTe (645)  $k_{SV} = 0,65 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup>, CdTe(530)  $k_{SV} = 0,51 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup>, CdTe(580)  $k_{SV} = 0,46 \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup>), а також радіус Фьорстера ( $R_0 = 15,3$  нм). Знаючи ці параметри, можна цілеспрямовано керувати процесами енергообміну у вказаній системі, що має велике значення при розробці різноманітних сенсорних методик на основі ФРЕТ.

Результати, опубліковані в цій статті, одержані за підтримки ДФФД у рамках Гранту Президента України для молодих вчених F 44-059 “Явища переносу енергії в багатошарових структурах на основі наночастинок металів та напівпровідників”.

### Список літератури

1. Wavelength, concentration and distance dependence of nonradiative energy transfer to a plane of gold nanoparticles / Xia Zhang, Cristian A. Marocico, Manuela Lutz [at al] // *ASC Nano*. – 2012. – Vol. 6, N. 10. – P. 9283–9290.
2. Рудько Г. Ю. Безвипромінювальна передача енергії в матеріалах із квантовими точками та її застосування / Г. Ю. Рудько, Д. І. Солоненко // *Наукові записки*. – 2010. – Т.100. – С. 39–49.
3. Hydrogen bond breakage by fluoride anions in a simple CdTe quantum dot/gold nanoparticle FRET system and its analytical application / Mei Xue, Xu Wang, Hui Wang [at al] // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 4986–4988.
4. Sensitive fluorescent detection of melamine in raw milk based on the inner filter effect of Au nanoparticles on the fluorescence of CdTe quantum dots / Minwei Zhang, Xianyi Cao, Hongkun Li [at al] // *Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 135. – P. 1894–1900.
5. West R.G., Sadeghi S. M. Enhancement of Energy Transfer between Quantum Dots: The Impact of Metallic Nanoparticle Sizes / R.G. West, S. M. Sadeghi // *The Journal of physical chemistry C*. – 2012. – Vol. 116, N.38. – P. 20496–20503.
6. Long-Range Fluorescence Quenching by Gold Nanoparticles in a Sandwich Immunoassay for Cardiac Troponin T / Sergiy Mayilo, Meike A. Kloster, Michael Wunderlich [at al] // *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9, N. 12. – P. 4558–4563.
7. Фотостимульоване відновлення йонів Аргентуму з утворенням декаедричних наночастинок / Іліка А.І., Чікірка І.А., Халавка Ю.Б. // *Наук. вісник ЧНУ. Вип. 555: Хімія*. – 2011. – С. 40–43.
8. Krylyuk S.G. Luminescence Studies of Heat Treatment Influence on Size Distribution of CdTe Nanocrystals / S. G. Krylyuk, V. V. Strelchuk, S. M. Kalytchuk, D. V. Korbutyak [at al] // *Phys. Stat. sol. C*. – 2006. – No. 4. – P. 1074–1077.
9. Fluorescence Quenching of CdTe Nanocrystals by Bound Gold Nanoparticles in Aqueous Solution / Jian Zhang, Ramachandram Badugu, Joseph R. Lakowicz // *Plasmonics*. – 2008. – Vol.3. – P. 3–11.
10. Schneider G. Distance-Dependent Fluorescence Quenching on Gold Nanoparticles Ensheathed with Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolytes / G. Schneider, G. Decher // *NANO LETTERS*. – 2006. – Vol. 6, N. 3. – P. 530–536.
11. Resonantly enhanced optical nonlinearity in hybrid semiconductor quantum dot–metal nanoparticle structures / Ming Fu, Kai Wang, Hua Long [at al] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 063117–063120.
12. Metal-Enhanced Fluorescence of CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution / Rongqing Li, Shuhong Xu, Chunlei Wang [at al] // *ChemPhysChem*. – 2010. – Vol. 11. – P. 2582–2588.

### Summary

Vygnan N., Kopach O., Okrepka G., Khalavka Y.,  
Chernivtsi Yurii Fedkovych National University

### **NONRADIATIVE RESONANCE ENERGY TRANSFER FROM CDTE QUANTUM DOTS TO SILVER NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTION.**

The phenomenon of energy transfer in the system of "Water - Silver nanoparticles – CdTe quantum dots" has been analyzed by measuring the photoluminescence. The dominant mechanism is proven to be Forster Resonance Energy Transfer (FRET). It has been shown that the degree of spectral overlap of the absorption of metallic and the luminescence of semiconducting nanoparticles influences the efficiency of energy transfer from CdTe to Ag particles. There have been fixed the main parameters of resonance interaction - the Forster radius and the efficiency luminescence quenching.

Key words: quantum dots, metallic nanoparticles, energy transfer, photoluminescence.