

БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНА ПЕРЕДАЧА ЕНЕРГІЇ В МАТЕРІАЛАХ ІЗ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ

У цій роботі наведено огляд останніх досягнень у вивченні та застосуванні явища резонансної безвипромінювальної передачі енергії (РПЕ). Проаналізовано особливості процесів передачі енергії за участю квантових точок, які стали основою для численних застосувань. Класифіковано основні ознаки РПЕ та наведено характерні приклади їх експериментальної перевірки. Описано новітні методи та прилади сенсорики і діагностики на основі явища РПЕ.

Ключові слова: передача енергії, квантові точки, люмінесценція.

1. Вступ

Явище безвипромінювальної резонансної передачі енергії (РПЕ) між молекулами або атомами (в англомовній літературі *fluorescent resonant energy transfer*, або скорочено FRET) є досить поширеним явищем і спостерігалось багатьма дослідниками. Це потужний інструмент аналізу складних хімічних сполук, структури біологічних об'єктів і навіть діагностики живої матерії. З появою нанотехнологій, які відкрили широкі можливості для створення наночастинок із інтенсивною люмінесценцією, багато дослідників сконцентрували увагу на вивченні явища передачі енергії між наночастинами і органічними молекулами, полімерами тощо, а також на практичному застосуванні цього явища на практиці. У цьому огляді основну увагу зосереджено саме на напівпровідникових наночастинках (їх також називають квантовими точками (КТ)), які являють собою нанорозмірні кристали, розміри яких близькі за величиною до борівського радіуса екситонів у цих речовинах. За таких розмірів у КТ спостерігаються ефекти розмірного квантування, які обумовлюють появу багатьох нових властивостей. Унікальні фото-фізичні характеристики КТ, а саме: висока інтенсивність випромінювання, фотостабільність, широкі спектри поглинання і т. п. — стали привабливими для багатьох застосувань, таких, як опто- та наноелектроніка, сенсорика, діагностика, і т. д. Зокрема, КТ можуть входити до складу так званих нанокомпозитних матеріалів, які стали об'єктом уваги дослідників протягом останніх кількох років. Нанокомпозити отримують введенням наночастинок у матриці зі звичайних об'ємних матеріалів, в якості яких можуть використовуватися органічні та неорганічні тверді тіла, рідкі кристали. У таких композитних матеріалах особливого значення набувають процеси взаємодії КТ з матрицею і, зокрема, процеси обміну енергією. Одним із механізмів тако-

го енергообміну є резонансна безвипромінювальна передача енергії, що викликає значний інтерес як із фундаментальної, так і з прикладної точки зору. Використання КТ у дослідженнях РПЕ відкрило нові горизонти для практичних застосувань явища РПЕ. Серед найперспективніших напрямів використання є різноманітні сенсорні методики для аналізу малих йонів і більш комплексних молекул (ензимів, ДНК, цукрів, нейротрансмітерів та ін.), візуалізація біологічних об'єктів, моніторинг певних хімічних реакцій, у тому числі безпосередньо в живих клітинах, діагностика деяких захворювань на клітинному рівні і т. д. Тут наведено аналіз останніх експериментальних робіт із вивчення безвипромінювальної резонансної передачі енергії в системах із КТ та приклади застосувань цього явища.

2. Механізм безвипромінювальної резонансної передачі енергії

З часу першого експериментального спостереження безвипромінювальної передачі енергії від атома ртуті у збудженому стані до незбудженого атома талію у газі [1] відбувся значний прогрес як у розумінні механізмів передачі енергії, так і у практичному застосуванні цього явища. Відповідно до встановлених уявлень, під флуоресцентною резонансною передачею енергії (РПЕ) розуміють безвипромінювальну передачу енергії від збудженого атома (молекули або центра) до сусіднього атома (молекули або центра), що перебуває у незбудженому стані, завдяки мультиполь-мультипольній взаємодії. У цьому випадку збуджений атом називають донором (Д), а не збуджений — акцептором (А). У результаті описаного процесу донор повертається у незбуджений стан, натомість акцептор переходить у збуджений стан. Енергія, яка необхідна для переходу акцептора у збуджений стан, повинна бути близькою до енергії кванта ви-

проміювання донора. Такий механізм поширений для передачі енергії в органічних сполуках; у наближенні диполь-дипольної взаємодії його називають Фьорстерівським механізмом передачі енергії (за іменем автора першої теоретичної моделі явища РПЕ). Слід зазначити, що резонансна передача енергії — це безвипромінювальний процес передачі енергії, який принципово відрізняється від процесів передачі оптичного збудження під час випромінювання кванта донором та перепоглинання його акцептором. Різниця між цими двома процесами проілюстрована на рис. 1, де а) відповідає процесу перепоглинання, а б) — процесу безвипромінювальної резонансної передачі енергії. У початковий момент часу обидві молекули — донор Д та акцептор А — знаходяться на основному рівні. Під дією світла ($h\nu_1$) від зовнішнього джерела донор Д переходить у збуджений стан (стрілка 1). Після цього збуджена світлом молекула Д може або випромінити фотон, [рис. 1, а], або безвипромінювально передати енергію, [рис. 1, б]. На рис. 1(а) показано, що збуджена світлом молекула Д випромінює фотон $h\nu_2$ і переходить в основний стан (стрілка 2). Зауважимо, що завдяки Стоксовому зсувові енергія випроміненого кванта здебільшого є дещо менша від енергії кванта падаючого світла. За умови рівності енергій випроміненого фотона та енергії переходу акцептора А на збуджений рівень, фотон $h\nu_2$ поглинається акцептором А (стрілка 3). Надалі збуджений акцептор А випромінює квант $h\nu_3$. На відміну від перепоглинання в процесі резонансної передачі енергії, [рис. 1, б], не бере участі реальний фотон, тобто донор не випромінює фотонів, і перехід, позначений стрілкою 2, відбувається безвипромінювально. Відповідно, перехід, позначений стрілкою 3, відбувається без поглинання реального фотона. При цьому початковий і кінцевий стани в обох процесах абсолютно однакові.

Основи теорії РПЕ були закладені Фьорстером у працях [2, 3], в яких була теоретично обґрунтована безвипромінювальна передача енергії в органічних молекулах. Цю теорію базовано на тому, що в основі передачі енергії лежить електронна диполь-дипольна взаємодія. У [2, 3] отримано вираз для імовірності резонансної передачі енергії між донором та акцептором і проаналізовано умови спостереження цього явища. Фьорстер розглядав передачу енергії в складних системах, в яких спектри поглинання і фотолюмінесценції (ФЛ) не є проста сума спектрів окремих компонентів системи. Причина такої неадитивності спектрів у тому, що у збудженому стані збурення може бути або делокалізовано й передано іншим атомам чи молекулам, або локалізовано лише тимчасово після чого воно передається від одного компонента системи до іншого. При побудові теорії делокалізації та передачі

енергії [3] Фьорстер розглянув систему молекул, які перебувають у розчині або в кристалічному оточенні, причому обидва типи оточення унеможливають передачу електронів між молекулами. Досліджувана Фьорстером передача енергії є винятково безвипромінювальною і відбувається протягом короткого часу, який не перевищує час життя молекули у збудженому електронному стані, тобто передача енергії відбувається до того, як збуджена молекула встигає випромінити квант світла. Очевидно, взаємодія між віддаленими молекулами достатньо слабка, тому для передачі енергії потрібні резонансні умови.

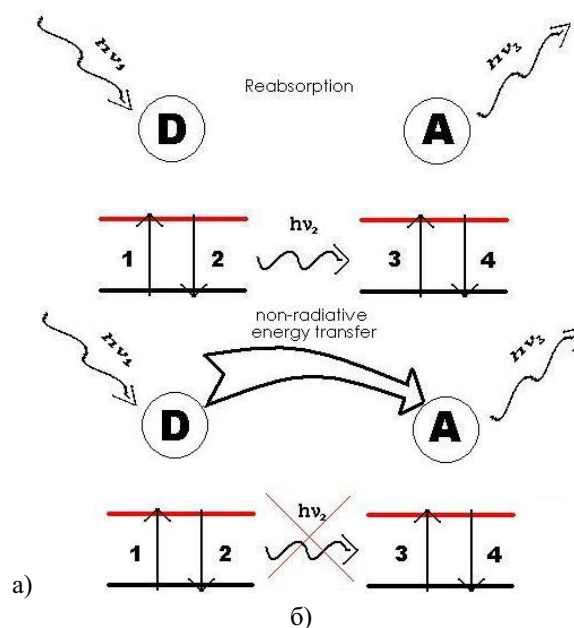


Рис. 1. а) Схематичне зображення процесів перепоглинання; б) резонансної передачі енергії. У початковий момент часу обидві молекули — донор Д та акцептор А — знаходяться на основному рівні. Збуджена світлом молекула (Д) може передати енергію або у вигляді фотона, або безвипромінювально. Після кожного з процесів передачі енергії донор переходить на основний рівень, а інша молекула (А) — на збуджений рівень. У кінцевий момент часу в обох системах відбувається емісія фотона акцептором А і перехід А на основний рівень

Для описання резонансної передачі енергії між донором та акцептором у праці [4] зроблено такі припущення. Вважається, що оптичні переходи в обох молекулах — це дозволені дипольні переходи, відповідно, досліджувана взаємодія є диполь-дипольною. Коливні рівні молекул перекриваються лише частково, завдяки чому збудження можна розглядати як тимчасово локалізоване на окремій молекулі. Термічна рівновага між коливними ступенями свободи збудженої молекули та оточуючими її молекулами встановлюється за час, який до-

рівнює приблизно 10^{-12} сек. У початковий момент молекула a перебуває у збудженому стані, а молекула b — не збуджена. Їхні повні коливні енергії позначені E'_a та E_b , відповідно. (Тут і надалі збуджені стани позначимо штрихами). Для того, щоб проаналізувати процес передачі енергії від збудженої молекули до незбудженої, треба описати розвиток у часі всіх ситуацій, коли замість молекули a збудженою виявляється молекула b , тобто коли енергії молекул набувають значень E_a та E'_b . Використовуючи хвильові функції для молекул $\psi(q, Q, E)$ з відповідними енергіями як додатковими параметрами, такі процеси описуються виразом

$$\Psi'_a(E'_a)\Psi_b(E_b) \rightarrow \Psi_a(E_a)\Psi'_b(E'_b), \quad (1)$$

який для димерних хвильових функцій можна переписати так:

$$\Psi_{a'b}(E'_a, E_b) \rightarrow \Psi_{ab'}(E_a, E'_b). \quad (2)$$

Зважаючи на умови нормування хвильових функцій і властивості вихідного й кінцевого станів описуваної системи залежність димерної хвильової функції від часу t виражається як:

$$\begin{aligned} \Xi(t) = & c_0(t)\Psi_{a'b}(E'_a, E_b) \times \\ & \times \exp\left[\frac{-i}{\hbar}(E'_a + E_b)t\right] + \\ & + \iint c(E_a, E'_b, t)\Psi_{ab'}(E_a, E'_b) \times \\ & \times \exp\left[\frac{-i}{\hbar}(E_a + E'_b)t\right]dE_a dE'_b. \end{aligned} \quad (3)$$

Часову залежність коефіцієнтів $c(E_a, E_b, t)$, які повільно змінюються, отримують з часового рівняння Шрьодінгера

$$i\hbar \frac{\delta \Xi}{\delta t} = (H_0 + V)\Xi. \quad (4)$$

Тут H_0 — це незбурений оператор Гамільтона, Ψ — власні хвильові функції цього оператора, V описує взаємодію, причому тільки резонансну взаємодію, на той час як кулонівська взаємодія вже врахована в H_0 . Виходячи з (2)–(4) Фьорстер вивів вираз для темпу безвипромінювальної передачі енергії від збудженої молекули a до не збудженої молекули b :

$$n_{a \rightarrow b} = \frac{9k^2(\ln 10)}{128\pi^5 n^4 N' \tau_{l,\alpha}} \frac{1}{R_{ab}^6} \int f_a(\tilde{\nu}) \varepsilon_b(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}, \quad (5)$$

де ν — це хвильове число, $\varepsilon_b(\nu)$ — десятковий коефіцієнт молярної екстинції, $f(\nu)$ — спектральний розподіл флуоресценції (вимірний у квантах і нормований на одиницю), R_{ab} — віддаль між донором та акцептором, n — коефіцієнт заломлення середовища, k — усереднений коефіцієнт, який

враховує різну взаємну орієнтацію диполів, N' — концентрація молекул (на мілімоль), $\tau_{l,\alpha}$ — власний флуоресцентний час життя (за відсутності безвипромінювальних процесів). Рівняння (5) можна для зручності записати у вигляді

$$n_{a \rightarrow b} = \frac{1}{\tau_a} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (6)$$

Тут τ_a — це реальний час життя молекули-донора у збудженому стані. Очевидно, що R_0 — це критична віддаль, для якої ймовірність передачі енергії від донора до акцептора рівна ймовірності спонтанної деактивації донора. Ця характерна відстань називається фьорстерівським радіусом.

Слід наголосити, що у праці [4] зроблено спробу формалізувати питання сенсифікованої люмінесценції в ізольованих кристалах на базі теорії резонансної передачі енергії. Ця теорія містить переходи до або з зони провідності, а тому й не враховує фотопровідність. Крім того, у розвинутій Фьорстером теорії враховано процеси передачі енергії, в яких задіяні лише дозволени переходи, що дуже часто спостерігаються в органічних речовинах. Однак численні експериментальні результати з дослідження передачі енергії в неорганічних системах вказують на те, що в останніх важливу роль можуть відігравати процеси, де задіяні заборонені переходи. Прикладом таких процесів є збудження ФЛ домішки мангану у деяких неорганічних кристалах. У йонів мангану, які виконують роль акцепторів, спостерігають випромінювання, що відповідає забороненим переходам, тому збудження відбувається шляхом РПЕ від донора. Подальший розвиток теорія резонансної передачі енергії отримала в працях Декстера [5], який, крім диполь-дипольної взаємодії, брав до уваги також мультипольні взаємодії вищих порядків. Декстер також поширив теорію резонансної передачі енергії на випадок заборонених переходів і врахував обмінні процеси. У теоретичному розгляді Декстера важливу роль відіграють також такі механізми: 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 від Д до А на відстані порядку 10^{-3} – 10^{-4} , 10^2 й 30 вузлів ґратки навколо кожного донора, відповідно. У роботі також описано залежність ефективності передачі енергії від концентрації Д та А і від температури. Оскільки зазначені види взаємодії по-різному залежать від відстані між донором та акцептором, прийнято класифікувати механізми передачі енергії так: слабка взаємодія (фьорстерівський тип), проміжна взаємодія (тип Фьорстера–Декстера) та сильна взаємодія (обмінна взаємодія). Кожен випадок розгля-

нуто окремо й описано різними моделями. Пізніше з'явилася праця Окуно [6], де зроблено спробу інтеграційного підходу до опису всіх механізмів передачі енергії та сформульовано загальну теорію явища безвипромінювальної передачі енергії. На основі описаних вище теоретичних моделей та виходячи з аналізу експериментальних робіт, в яких спостерігалась безвипромінювальна резонансна передача енергії, можна сформулювати основні експериментальні ознаки того, що такі процеси безвипромінювальної передачі енергії дійсно відбуваються між окремими молекулами чи окремими частинами фізичних систем. При резонансній передачі енергії у парі донор–акцептор повинні спостерігатися: перекривання спектрів випромінювання Д і поглинання А, зменшення інтенсивності люмінесценції Д, зменшення часу релаксації люмінесценції Д, збільшення інтенсивності люмінесценції А, зростання часу релаксації люмінесценції А, збільшення загального квантового виходу зі збільшенням концентрації Д.

3. Експериментальні дослідження флуоресцентної резонансної передачі енергії за участю КТ

Внаслідок великого інтересу, який викликають КТ, і завдяки широкому колу їх практичних застосувань як нового класу флуорофорів для діагностики та сенсорних досліджень опубліковано велику кількість експериментальних робіт, де вивчалася безвипромінювальна передача енергії за участю КТ. Досліджувалася взаємодія КТ і з синтетичними матеріалами, і з органічними речовинами біологічного походження, і навіть з живими організмами. У цьому огляді із усієї різноманітності робіт ми сфокусували увагу на трьох великих галузях досліджень, котрі можна класифікувати відповідно до того, у якому напрямку відбувається передача енергії між об'ємною речовиною і КТ. Відтак виклад матеріалу організуємо таким чином: спочатку опишемо праці, в яких передача енергії спостерігається від об'ємної речовини до КТ, потім — від КТ до об'ємної речовини, і, нарешті, розвідки, котрі розглядають обмін енергії між КТ.

3.1. Флуоресцентна резонансна передача енергії типу «донор–КТ». Дослідження безвипромінювальної передачі енергії типу «донор–КТ» мають за кінцеву мету отримання високоефективної люмінесценції квантових точок. До беззаперечних переваг КТ як акцепторів слід зарахувати можливість варіювання спектру їх випромінювання та поглинання шляхом зміни розмірів КТ. Завдяки цьому істотно полегшується добір кольору випромінювання КТ для практичних застосувань. Фізичні основи процесів передачі енергії за типом «донор–КТ»

вивчалися в багатьох дослідженнях на прикладі різних донорних матеріалів і різних типів КТ. У жодній з опублікованих праць не проведено всебічне експериментальне дослідження РПЕ, висновок про наявність РПЕ робився на основі демонстрації лише однієї або кількох характерних ознак цього явища. Нижче ми проаналізуємо, які саме основні закономірності процесів передачі енергії виявлено у системах типу «донор–КТ».

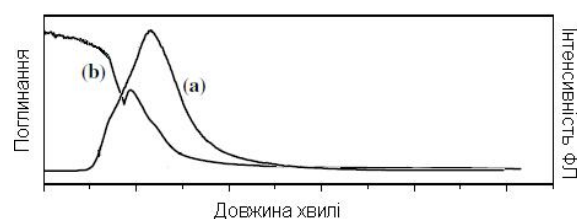


Рис. 2. Схематичне зображення перекриття спектрів випромінювання донора (а) та поглинання акцептора (b)

Перша важлива умова спостереження резонансної передачі енергії — перекриття спектрів поглинання КТ та спектрів випромінювання донорного матеріалу (рис. 2). Подібне перекриття спостерігалось багатьма авторами. Так, у праці [7] воно продемонстровано для композиту з органічної плівки полівінілкарбазолу (ПВК) із вмістом КТ із кремнію. У дослідженні [8] спостерігалось перекриття спектрів, де донором слугував $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (іридій-2-фенілпіридин), а в якості акцептора використовувалися КТ складної структури, що становили ядро із CdSe , вкрите оболонкою ZnS . Іншою парою Д–А, для якої автори [9] показали наявність подібного перекриття, є пара родамін 6G та КТ із золота, вкрита оболонкою SnO_2 . Пари донора та акцептора можуть бути сформовані у вигляді гібридних систем, кон'югатів, тобто таких систем, у яких біологічні молекули-донори безпосередньо зв'язані з КТ. Прикладом такого кон'югату є комплекс із металопротеїну (азуріна) та КТ CdSe , вкритої оболонкою ZnS . Очевидно, що для кон'югату також спостерігається перекриття спектру випромінювання азуріну та спектру поглинання КТ [10]. Цікавою особливістю кон'югатів є можливість варіювання відстані між донорною молекулою та акцепторною КТ. Такий кон'югат отримано в [11] на основі КТ CdSe/ZnS , які були приєднані до людського імуноглобуліну IgG. Сформований комплекс (IgG+КТ) шляхом реакції антиген-антитіло був приєднаний до козлиного IgG, позначеного флуоресцином ізотіоціанатом (FITC). У результаті цієї реакції досягнуто зближення акцептора (IgG+КТ) і донора (FITC) на відстань, яка не перевищувала значення фьорстерівського радіуса. Таке зближення Д і А забезпечило високу ефективність РПЕ і, як наслідок, високу інтенсивність випромінювання А.

Другою важливою умовою спостереження безвипромінювальної передачі енергії є зменшення інтенсивності люмінесценції донора під час передачі енергії до акцептора і, відповідно, зростання інтенсивності акцептора.

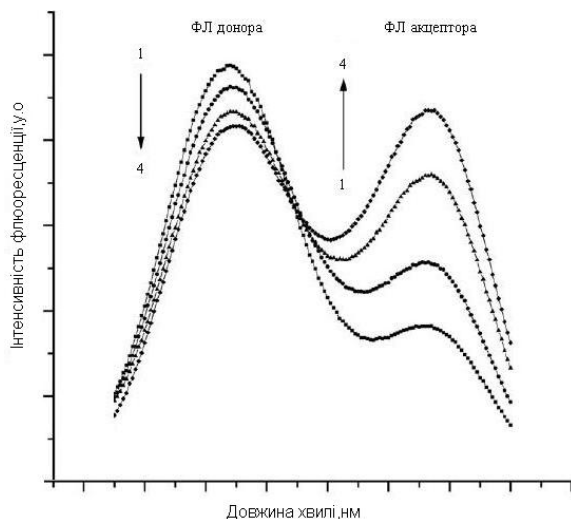


Рис. 3. Гасіння люмінесценції донора і збільшення інтенсивності випромінювання акцептора. Схематично показано спектри люмінесценції розчинів, які містять Д і А, причому концентрація А в розчині змінюється. Стрілками позначено зміну концентрації А

Зменшення інтенсивності люмінесценції донора як доказ наявності РПЕ досліджуваних об'єктах продемонстровано в численних дослідженнях. Зокрема, в праці [12] виявлено згасання випромінювання хелатів лантанодів завдяки передачі енергії до CdTe КТ. У дослідженнях [9] продемонстровано, що гасіння ФЛ донора може слугувати індикатором зміни ефективності РПЕ. Автори вивчали резонансну передачу енергії від родаміна 6G до КТ із золота, вкритих оболонкою SnO₂, залежно від товщини оболонки. Встановлено, що гасіння інтенсивності ФЛ родаміна 6G на довжині хвилі 550 нм становило 64,3 % та 82,3 % для КТ з товщиною оболонки 1,5 нм та 2,5 нм, відповідно. Ці результати є ще одним експериментальним підтвердженням висновків теорії про те, що збільшення відстані між Д та А погіршує умови передачі енергії.

У праці [13] показано пропорційність між інтенсивністю спектрів збудження ФЛ та концентрацією донора. Така пряма пропорційність спостерігалася для особливої системи з безвипромінювальною передачею енергії, а саме: для легованих напівпровідникових нанокристалів, вкритих органічними поверхневими адсорбатами. У ролі донора були молекули полівініл піролідону, а КТ — ZnS. Спектральна селективність явища резонансної передачі енергії, яка може перешкоджати успішним

застосуванням цього явища на практиці, продемонстрована для систем донор–акцептор (КТ) у багатьох працях. Так, у роботі [7] вивчалися спектри випромінювання композиту з органічної плівки полівінілкарбазолу (ПВК) із вмістом КТ із кремнію за різних умов збудження. Довжину хвилі збуджуючого випромінювання в різних експериментах добирали таким чином, щоб забезпечити збудження лише КТ, або збудження і КТ, й органічної плівки полівінілкарбазолу (донора) одночасно. У праці наведено спектри ФЛ композитної плівки при збудженні світлом із довжиною хвилі 350 нм та 415 нм. Зазначені результати свідчать про те, що зі збільшенням масової частки кремнієвих наночастинок у композиті відбувається поступове гасіння люмінесценції ПВК (при збудженні світлом з довжиною хвилі 350 нм). Разом з тим, при збудженні світлом з довжиною хвилі 415 нм спостерігається інша поведінка ФЛ. Це зумовлено тим, що довжина хвилі 415 нм відповідає червоній межі поглинання ПВК, тому відбувається збудження лише кремнієвих наночастинок. Спектри при різних типах збудження, отримані авторами, засвідчують, що інтенсивність ФЛ кремнієвих наночастинок у композитних плівках більша у випадку, коли відбувається збудження ПВК і наночастинок, що підтверджує наявність безвипромінювальної передачі енергії від ПВК до кремнієвих КТ.

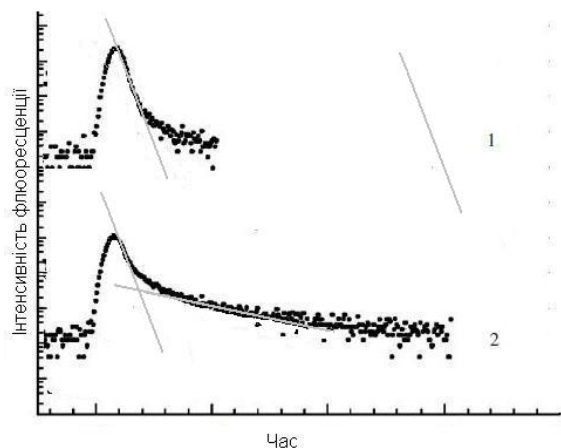


Рис. 4. Розклад кривої гасіння люмінесценції на дві експоненти

До характерних ознак безвипромінювальної передачі енергії належать зміни у часі загасання ФЛ донорів енергії та акцепторів. Здебільшого в парах Д–А час загасання ФЛ донора є більшим, ніж акцептора. За наявності процесів безвипромінювальної передачі енергії спостерігаються зменшення часу загасання люмінесценції донора, з одного боку, і зростання часу загасання випромінювання акцептора, з іншого. Зменшення часу загасання люмінесценції донора продемонстровано у таких працях. У [9] спостерігалась зміна характеру спа-

ду інтенсивності ФЛ з часом для водного розчину родаміну та розчину родаміну з КТ. Загасання ФЛ родаміну у розчині без КТ описувалося моноекспоненціальною залежністю, і характерний час загасання ФЛ становив 3,91 нс. Зменшення ФЛ барвника у розчині з КТ поводило себе біекспоненціально, і час загасання ФЛ донора змінювався. Так, за наявності 1,5 нм $Au@SnO_2$ в розчині, середній час життя родаміну становив 1,39 нс. У іншому експерименті, з 2,5 нм $Au@SnO_2$, середній час життя був 0,85 нс. На основі цих даних автори розраховували ефективність резонансної передачі енергії при різних значеннях часу життя донора. У випадку взаємодії родаміну з золотом, ефективність становила 41,3 %, при взаємодії з КТ діаметром 1,5 нм — 64,4 %, а з КТ діаметром 2,5 нм — 78,3 %. Таким чином, у праці [9] продемонстровано залежність часу життя, а отже й ефективності резонансної передачі енергії, від товщини оболонки КТ. У праці [12] зменшення часу загасання люмінесценції донора використано як критерій добору квантових точок для практичних застосувань у діагностичних методиках із використанням резонансної передачі енергії. Було показано, що для комплексу біотин-Еу-хелат характерний час загасання становить 1000 нс. Так, при веденні в цю речовину квантових точок типу КТ CdTe-676 та CdTe-728, вкритих стрептавідином, отримали двомодові криві загасання з характерними часами 91 і 790 нс для CdTe-676 та 140 і 540 нс CdTe-728. Для порівняння проведено вимірювання кривих загасання ФЛ для зразків, у котрих як акцептори використовували комерційні напівпровідникові КТ. На основі того, що в зразках із комерційними КТ не спостерігалося зміни характерного часу загасання, зроблено висновок, що процеси передачі енергії між біотин-Еу-хелатом і комерційними КТ не є притаманними, а тому хорошими акцепторами виявились саме виготовлені авторами КТ CdTe-676 та CdTe-728, що були вкриті стрептавідином. Зростання часу загасання люмінесценції акцептора продемонстровано у низці робіт.

Зокрема, у праці [8] проведено дослідження часових залежностей спектрів ФЛ гібридної структури із моношару КТ та шару $Ig(ppy)_3$. Результати експериментів свідчать про те, що загасання ФЛ $Ig(ppy)_3$ бі-експоненційне, причому домінуючий вклад робить експонента з відповідним часом 610 нс. Загасання ФЛ КТ CdSe/ZnS також характеризується бі-експоненційною поведінкою з характерними часами 10 та 40 нс. У гібридній структурі, до складу якої входять і КТ, і $Ig(ppy)_3$ загасання ФЛ КТ значно сповільнюється та характеризується часом 500 нс, що дуже близьке за величиною до часу загасання ФЛ $Ig(ppy)_3$. Автори наголошують, що сповільнення загасання вказує на передачу енергії

від $Ig(ppy)_3$ до КТ.

3.2. Флуоресцентна резонансна передача енергії типу «КТ—акцептор». Під час досліджень безвипромінювальної резонансної передачі енергії типу «КТ—акцептор», так само, як і при дослідженнях пар «донор—КТ», критерії наявності резонансної передачі енергії використовували такі самі ознаки, як і перелічені вище. Перекриття спектрів випромінювання КТ і спектрів поглинання речовин, що виступали в ролі акцепторів використовувалися для добору відповідних пар «КТ—акцептор» у багатьох дослідженнях. Так, у праці [14] розроблено методику двокольорової діагностики нуклеїнових кислот, принцип дії якої базується на явищі резонансної передачі енергії та залежності кольору випромінювання КТ від їх розмірів. Для діагностики було взято два типи зондів на основі пар КТ—акцептор. До складу зондів першого типу належали КТ, які склались з ядра із CdSe, вкритого оболонкою ZnS, і які випромінювали в зеленій ділянці спектру. Їх застосовували для діагностики послідовності нуклеїнових кислот, оскільки випромінювання цих КТ ефективно поглиналося барвником Су4, приєднаним до комплементарного ланцюга ДНК. До складу зондів другого типу належали КТ, що випромінювали в червоній ділянці спектру. Це забезпечувало можливість виявляти інші типи послідовностей ДНК, до яких був приєднаний барвник — Alexa647, що поглинає в червоній ділянці спектру.

У праці [15] вперше було отримано ефективну безвипромінювальну передачу енергії від CdS КТ до родаміну 6G. Перекриття спектрів випромінювання КТ та поглинання фарбника досягали варіюванням розміру КТ, оскільки максимум випромінювання КТ, як відомо, залежить від середнього діаметру частинок. Було отримано перекриття максимуму поглинання родаміну 6G (який спостерігається на 525 нм) з довгохвильовим хвостом смуги випромінювання КТ.

Створення пари «донор (КТ)—акцептор» також можна здійснювати відповідним добором акцепторних молекул, що продемонстровано у дослідженнях [16]. Автори створювали кон'югати із різних КТ, які відрізнялися довжиною хвилі максимуму смуги випромінювання (565 нм, 605 нм, 655 нм), зі спеціальними флуорофорами Alexa Fluor, максимумом поглинання яких відповідав конкретній КТ (594 нм, 633 нм, 647 нм або 680 нм, відповідно), і досягали ефективною безвипромінювальною передачею енергії КТ—флуорофор. У роботі [17] для створення нових електролюмінесцентних чіпів, призначених для аналізу активності протеаз, застосовано явище безвипромінювальної передачі енергії від КТ до барвника. Для цього використовували КТ CdSe в оболонці ZnS, максимум смуги

ги випромінювання яких збігається з максимумом у спектрі поглинання барвника СуЗ. Зниження інтенсивності випромінювання донора, а також зростання інтенсивності випромінювання акцептора як доказ безвипромінювальної резонансної передачі енергії, досліджувалось для пар КТ—акцептор у багатьох працях. Такий перерозподіл інтенсивності в спектрах випромінювання сильно залежить від відстані між Д і А, що є додатковим доказом резонансної передачі енергії, а також мірилом критичної відстані для спостереження передачі енергії, яку часто називають фьорстерівським радіусом. У роботі [16] продемонстровано знебарвлення комерційних КТ типу ІТК amino(PEG) і зростання люмінесценції барвників Alexa Fluor. Донг зі співавторами [31] виявили наявність подібного явища в парах КТ ІТК amino(PEG) і барвника Alexa Fluor 680, приєднаного до глюкозооксидози. Було показано, що перерозподіл інтенсивності в спектрах випромінювання залежить від концентрації глюкози. Виявлена залежність дала змогу розробити засновану на безвипромінювальній резонансній передачі енергії методику виявлення глюкози в розчині та вивчити її конформації. Дуже важливі результати щодо зростання інтенсивності люмінесценції барвника в Д—А парах, що складаються з CdSe, вкритого оболонкою ZnS, проміжної зв'язуючої ланки та барвника СуЗ, отримано у [14]. Показано, що використання резонансної передачі енергії дає можливість кількісного визначення послідовностей нуклеотидів.

До експериментальних методів доведення наявності процесів передачі енергії в системах «донор (КТ)—акцептор» належать дослідження спектрів випромінювання акцептора залежно від довжини хвилі збудження. У праці Ерхарт та ін. [18] досліджували передачу енергії від різних напівпровідникових КТ (CdS or ZnS) до іонів Eu^{3+} . Як КТ, так і іони Eu^{3+} були введені в цирконієві плівки, виготовлені за золь-гель методикою. Автори продемонстрували, що спектри випромінювання КТ обох типів перекриваються зі спектрами збудження люмінесценції йонів Eu^{3+} . Доказом наявності передачі енергії від КТ до йонів рідкоземельних металів стали такі експерименти. Під час збудження світлом довжиною хвилі 351 нм люмінесценція плівок цирконію, легованих лише йонами Eu^{3+} , фактично не виявлялась. Введення у плівки напівпровідникових КТ CdS або ZnS призводило до появи інтенсивної люмінесценції, причому спостерігалися випромінювання як КТ, так і йонів Eu^{3+} . Також було показано, що ефективність передачі енергії вища у парі КТ ZnS- Eu^{3+} . Подібні результати отримано у праці [15], де збудження випромінювання люмінесценції акцептора (родаміну 6G) досягалося при використанні світла з довжиною хвилі

350 нм. Така довжина хвилі збуджуючого світла забезпечувала умови непрямого збудження акцептора шляхом передачі енергії від донора (КТ CdS).

Подібно до резонансної передачі енергії у системах «Д—КТ», зменшення часу загасання люмінесценції донора, а також зростання часу загасання випромінювання акцептора спостерігалось і в системах «КТ—А». В праці [15] продемонстровано гасіння ФЛ донора КТ CdS розміром 3 нм при приєднанні до нього родаміну (акцептора). Показано, що гасіння ФЛ КТ (розміром 3 нм) без барвника є мультиекспоненціальним, з трьома характерними часами (τ_1) 90 пс (54%), (τ_2) 1,01 пс (30 %), та (τ_3) 4,8 нс (16 %), що дає усереднений час загасання ФЛ — 1,12 нс. У присутності барвника загасання ФЛ наночастинок того ж розміру є мультиекспоненціальним з трьома компонентами (τ_1) 85 пс (73 %), (τ_2) 790 пс (15 %) й (τ_3) 4.0 нс (12 %), а усереднений час гасіння становить 0,63 нс. Отже, спостерігається значне зменшення гасіння ФЛ донора (КТ). Слід наголосити, що за час від 1,12 нс до 0,63 нс між наночастинами й барвником відбувається резонансна передача енергії, що збігається з результатами стаціонарної ФЛ спектроскопії.

3.3. Флуоресцентна резонансна передача енергії типу «КТ—КТ». Безвипромінювальна передача енергії, що відбувається між квантовими точками має ті самі характеристики та властивості, що і передача енергії в парах «КТ—акцептор» та «донор—КТ». Безперечною перевагою систем «КТ—КТ» для фундаментальних досліджень явища безвипромінювальної резонансної передачі енергії є можливість прецизійного і добре контрольованого варіювання відстані між КТ. Це робить систему «КТ—КТ» модельним об'єктом для дослідження характерних відстаней, на які може передаватися енергія від Д до А (так званий фьорстерівський радіус). В праці [19] досліджували передачу енергії між КТ із одного і того самого матеріалу — шарів КТ CdTe, але різних розмірів, завдяки чому КТ малих розмірів відігравали роль Д, а великих — А. У таких системах ефективність передачі енергії виявилася надзвичайно високою і сягала 90 % (при великих концентраціях акцепторів). Варіюванням концентрації акцепторів показано, що процеси передачі енергії не обмежено найближчим оточенням донора. Збудження може передаватися навіть до третіх найближчих сусідів донора. На основі проведених досліджень авторами визначений фьорстерівський радіус у цій системі — 3,3 нм.

Окрім варіювання концентрації Д або А, відстань в парі «КТ—КТ» можна змінювати, з'єднуючи Д та А ланцюжками органічних молекул і добираючи різні довжини цих ланцюжків. Саме такий метод застосовано у [20]. У цій праці досліджувалися КТ CdSe/ZnS двох розмірів (з різною довжи-

ною хвилі випромінювання: 605 нм і 535 нм), які були з'єднані між собою короткими поліпептидними ланцюжками типу гліцин-гліцин-гліцин-цистеїн (довжина 3–6 нм). Оскільки довжина ланцюжка не перевищує величину фьорстерівського радіуса, автори змогли спостерегти ефективну передачу енергії від КТ меншого радіуса до КТ більшого радіуса. Дещо інший аспект, а саме відновлення інтенсивності люмінесценції донора під час порушення умов для передачі енергії до акцептора, було розглянуто у праці [21]. Досліджувалися пари «КТ–КТ», де роль донора виконували карбоксильні КТ (Qdot® 525 і Qdot® 605), а роль акцептора – золоті наночастинки. У цій парі відбувається передача енергії від КТ до золотих НЧ, в результаті чого згасає люмінесценція донора. Після проведення ензиматичної реакції між зондом і глікопротеїном, золоті НЧ, які були до того кон'юговані з КТ, відщеплюються від системи. Таким чином, руйнується канал резонансної передачі енергії, що призводить до різкого збільшення інтенсивності люмінесценції КТ. За схожою схемою побудовано пари «Д–А», що використовувались у дослідженнях [22]. У ролі донорів використовували КТ Мп:СdТе, вкриті козиним антилюдським імуноглобуліном, у ролі акцептора використовували золоті нанодропки, вкриті кролячим антилюдським імуноглобуліном. У вихідному розчині знаходились і донори, і акцептори, оскільки взаємодія між Д і А не відбувалася, автори спостерігали люмінесценцію донорів. Під час введення в розчин людського імуноглобуліну між козиним антилюдським імуноглобуліном (приєднаним до КТ) і кролячим антилюдським імуноглобуліном (приєднаним до золотих нанодропок) відбувалася реакція типу «антиген–антитіло». У результаті такої реакції відстань між КТ і нанодропками зменшувалася до відстаней порядку фьорстерівського радіуса, тобто забезпечувались умови для безвипромінювальної резонансної передачі енергії, також спостерігалось гасіння ФЛ КТ.

У праці [23] досліджували процес передачі енергії між КТ CdS різних розмірів, зроблених за колоїдним методом із застосуванням модифікації поверхні. Отримані таким чином КТ CdS було дисперговано у полівініловому спирті (ПВС) у різних концентраціях. Значення концентрацій варіювалося у широкому діапазоні, причому вміст КТ у зразках із найменшою та найбільшою концентраціями відрізнявся в 250 разів. Відповідно, у зразках із різним вмістом КТ відстані між квантовими точками також були різними, що створювало передумови для спостереження відмінностей у передачі енергії від КТ до КТ. Автори [23] дослідили прикоряву ФЛ КТ і продемонстрували, що в розбавлених ансамблях КТ з великими відстанями між КТ загаса-

ння ФЛ не залежить від довжини хвилі реєстрації і є достатньо повільним (400 нс). У концентрованих ансамблях з достатньо близько розташованими (9 нм) КТ загасання ФЛ залежить від довжини хвилі реєстрації. Було показано, що випромінювання наночастинок малого радіуса, які дають вклад у короткохвильове крило спектру прикорявої ФЛ, загасає набагато швидше, ніж випромінювання більших КТ, які дають вклад у довгохвильове крило. Таку поведінку загасання автори пояснили передачею енергії збудження від більш дрібних наночастинок до частинок більшого радіуса (у яких енергія основного рівня нижча) і оцінили темп передачі енергії як 130 нс^{-1} .

3.4. Основні напрямки застосування явища резонансної передачі енергії. Процеси безвипромінювальної резонансної передачі енергії на даному етапі вже достатньо добре вивчено, тому основні зусилля дослідників спрямовано на використання цього явища. На основі РПЕ запропоновано цілий спектр нових методик діагностики різних речовин біологічного походження [21, 28, 31–34, 38–41], створено чутливі прилади сенсорики [29, 30, 35–37, 42–47], а також розроблено нові типи люмінесцентних екранів [8, 25]. Передача енергії є також дуже надійним та ефективним методом дослідження міжмолекулярних взаємодій [16, 27, 32], чутливим та ефективним інструментом дослідження біологічних процесів на клітинному рівні [24], перспективним засобом їх візуалізації [9, 45]. Нижче наведено деякі найхарактерніші приклади використання РПЕ.

У праці [28] запропоновано метод біосенсорного моніторингу для одночасного детектування двох речовин, заснований на безвипромінювальній резонансній передачі енергії. Ідея методу полягає в тому, що до однієї речовини приєднується барвник-донор, до іншої – барвник-акцептор, тим самим відбувається процес «позначення» обох речовин. Під час змішування позначених речовин у розчині утворюються кон'югати, що проявляється у різкому зростанні інтенсивності випромінювання акцептора. Автори ставили за мету протестувати молекули стрептавідину, авідину і біотину. Проведений авторами добір пар «Д–А» показав, що найкращими барвниками для згаданих речовин є флуоресцин-5-ізотіоціанат і тетраметилпродамін ізотіоціанат. Автори праці [32] запропонували метод діагностики активності β -лактамази. Це речовина із сімейства бактеріальних ензимів, здатних ефективно розщеплювати пеніциліни й цефалоспори́ни. Виявлення активності β -лактамази в біологічних зразках дуже важливе для клінічних досліджень, оскільки вона відповідає за опір організму до бактеріальної інфекції. Для такої діагностики було створено «Д–А» пари. Донорами слугували

комерційні КТ QD605, вкриті стрептавідином. Як акцептор слугував барвник Су5, за допомогою якого позначили з'єднання з біотином лактам. Внаслідок зв'язування біотину зі стрептавідином, приєднані до лактаму молекули Су5 фіксувалися на поверхні КТ, що проявлялося у зникненні випромінювання від Су5 завдяки передачі енергії до КТ. Коли лактамове кільце руйнувалося під час взаємодії з ферментом, барвник Су5 звільнявся з поверхні КТ, і випромінювання відновлювалось.

У праці [24] автори розробили метод дослідження внутрішньо-клітинної стабільності ДНК-комплексу. В основі методу лежить резонансна передача енергії від КТ 605QD, якою позначена ДНК, до хітозану, що забарвлений Су5. Високе значення відношення сигнал-шум дало змогу відстежувати динаміку змін наноконструкції протягом внутрішньо-клітинного транспорту ДНК, вивчити розподіл та розпакування окремих наноконструкцій всередині клітини та ідентифікувати існуючі бар'єри для руху генів.

Новий люмінесцентний зонд для виявлення протеолітичного ферменту запропонували автори праці [29]. Він складається з КТ (CdSe/CdS), до яких за допомогою пептидної послідовності приєднано золоті наночастинки. Пептидна послідовність може бути розщеплена введенням специфічної протеази. Зменшення люмінесценції, що відбувалось внаслідок зближення КТ та золотих НЧ, становило 71 %. Повне розщеплення пептиду призводило до відновлення ФЛ КТ. Подібний зонд для визначення кількості імуноглобуліну в організмі людини за допомогою вимірювання ФЛ розроблено в праці [22].

Прилади для виявлення біомолекул набувають все нових застосувань для розв'язання нових загальних діагностичних проблем. Так, у дослідженні [34] автори, використовуючи явище резонансної передачі енергії, розробили метод виявлення свинячого репродукційного й респіраторного вірусу (вірус свинячого грипу). Біосенсор, що використо-

вується у дослідженні, складається з двох частин: антитіла вірусу, позначеного барвником, приєднаного до білку, позначеного КТ, й антитіла вірусу, маркованого барвником, приєднаним до білку, маркованого золотими наночастинками. Принцип дії полягає у зміні ФЛ (у даному випадку, гасінні) внаслідок реакції між антитілом та вірусом. Зменшення інтенсивності ФЛ здійснюється внаслідок збільшення відстані між КТ та барвником, що є донором і акцептором, відповідно. Автори доводять, що такий метод дослідження є швидким, ефективним та надійним (межа визначення — 3 частинки на мкл).

4. Висновки

Із появою нової галузі в науці і техніці — нанофізики — відкрилися нові галузі застосування явища резонансної передачі енергії, яке відоме ще з 1923 року. Основну увагу дослідників сконцентровано на дослідженні особливостей цього явища за умови, коли в процесах передачі енергії задіяно КТ. Виявилось, що унікальні оптичні властивості КТ, а саме: яскрава та стабільна флюоресценція, широкий спектр збудження з високими коефіцієнтами поглинання, можливість добору спектральних характеристик шляхом варіювання розміру КТ, і т. д., дають важливі переваги цим об'єктам у флюоресцентній детекції та моделюванні в молекулярній та клітинній біології. Унікальні властивості КТ є причиною, чому квантові точки мають суттєві переваги перед органічними барвниками і почали витісняти останні в багатьох біологічних та біомедичних застосуваннях. Порівняно з органічними барвниками вони надають такі можливості, як різноколірна візуалізація й довготривалість досліджень. З використанням явища РПЕ розроблено численні нові методики діагностики різних речовин біологічного походження, створено чутливі прилади сенсорики та нові типи люмінесцентних екранів.

1. Cario. Uber sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen Z / Cario and Franck // Physik. — 1923. — V. 202. — P. 17.
2. Forster Th. Energy migration and fluorescence / Th. Forster // Naturwissenschaften. — 1946. — V. 166. — P. 33.
3. Forster Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / Th. Forster // Ann. Phys. — 1948. — V. 55. — P. 2.
4. Forster Th. In modern quantum chemistry / Forster Th. // Academic New York. — 1965. — P. 93–137.
5. Dexter D. L. A theory of sensitized luminescence in solids / D. L. Dexter // J. Chem. Phys. — 1953. — V. 21. — P. 836.
6. Okuno Y. A theory of excitation-energy transfer regarded as nonadiabatic transition and its comparison to Forster's theory / Y. Okuno, S. Mashiko // Int. J. Qun. Chem. — 2002. — V. 90. — P. 772.
7. Liu N. Forster resonance energy transfer from poly(9-vinyl carbazole) to silicon nanoparticles in their composite films / N. Liu, H.-Z. Chen, F. Chen, M. Wang // Chemical Physics Letters. — 2008. — V. 451. — P. 70–74.
8. Anikeeva P.O. Photoluminescence of CdSe/ZnS core/shell quantum dots enhanced by energy transfer from a phosphorescent donor / P.O. Anikeeva, C.F. Madigan, S.A. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, M.G. Bawendi, V. Bulovic // Chemical Physics Letters. — 2006. — V. 424. — P. 120–125.
9. Haldar K. K. Efficient resonance energy transfer from dye to Au@SnO2 core-shell nanoparticles / K. K. Haldar, A. Patra // Chemical Physics Letters. — 2008. — 462. — P. 88–91.
10. Pompa P.P. Fluorescence resonance energy transfer induced by conjugation of metalloproteins to nanoparticles / P. P. Pompa, R. Chiuri, L. Manna, T. Pellegrino, L. L. del Mercato // Chemical Physics Letters. — 2006. — 417. — P. 351–357.

11. Wang J.-H. Fluorescence resonance energy transfer between FITC and water-soluble CdSe/ZnS quantum dots / J.-H. Wang, T.-C. Liu, Y.-C. Cao, X.-F. Hua, H.-Q. Wang, H.-L. Zhang, X.-Q. Li, Y.-D. Zhao // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* — 2007. — V. 302. — P. 168–173.
12. Harma H. Luminescent energy transfer between cadmium telluride nanoparticle and lanthanide(III) chelate in competitive bioaffinity assays of biotin and estradiol/ H. Harma, T. Soukka, A. Shavel, N. Gaponik, H. Weller // *Analytica Chimica Acta.* — 2007. — 604. — P. 177–183.
13. Manzoor K. Energy transfer from organic surface adsorbate-polyvinyl pyrrolidone molecules to luminescent centers in ZnS nanocrystals / K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R. Kutty // *Solid State Communications.* — 2004. — 129. — P. 469–473.
14. Algar W. R. Towards multi-colour strategies for the detection of oligonucleotide hybridization using quantum dots as energy donors in fluorescence resonance energy transfer (FRET) / W.R. Algar, J. Krull Ulrich // *Analytica Chimica Acta.* — 2007. — V. 581. — P. 193–201.
15. Chowdhury P. S. Optical properties of CdS nanoparticles and the energy transfer from CdS nanoparticles to Rhodamine 6G / P.S. Chowdhury, P. Sen, A. Patra // *Chemical Physics Letters.* — 2005. — V. 413. — P. 311–314.
16. Nikiforov Th. T., Beechem J. M. Development of homogeneous binding assays based on fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and Alexa Fluor fluorophores / Th.T. Nikiforov, J.M. Beechem // *Analytical Biochemistry.* — 2006. — V. 357. — P. 68–76.
17. Sapsford K. E. Monitoring of enzymatic proteolysis on a electroluminescent-CCD microchip platform using quantum dot-peptide substrates/ K.E. Sapsford, D. Farrell, S. Sun, A. Rasooly, H. Mattoussi, I.L. Medintz // *Sensors and Actuators B.* — 2009. — V. 139. — P. 13–21.
18. Ehrhart G. Energy transfer between semiconductor nanoparticles (ZnS or CdS) and Eu³⁺ ions in sol-gel derived ZrO₂ thin films / G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, F. Beclin, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui // *Optical Materials.* — 2008. — V. 30. — P. 1595–1602.
19. Lunz M. Forster resonant energy transfer in quantum dot layers / M. Lunz, A. L. Bradley, W.-Y. Chen, Y.K. Gun'ko // *Superlattices and Microstructures.* — 2010. — V. 47. — P. 098–102.
20. Ramadurai D. Electrical and optical properties of colloidal semiconductor nanocrystals in aqueous environments / D. Ramadurai, D. Geerapuram, D. Alexson, M. Dutta, N.A. Kotov, Z. Tang, M.A. Strosio // *Superlattices and Microstructures.* — 2006. — V. 40. — P. 38–44.
21. Kim Y.-P. On-chip detection of protein glycosylation based on energy transfer between nanoparticles / Y.-P. Kim, S. Park, E. Oh, Y.-H. Oh, H.-S. Kim // *Biosensors and Bioelectronics.* — 2009. — V. 24. — P. 1189–1194.
22. Liang G.-X. Near infrared sensing based on fluorescence resonance energy transfer between Mn:CdTe quantum dots and Au nanorods / G.-X. Liang, H.-C. Pan, Y. Li, L.-P. Jiang, J.-R. Zhang, J.-J. Zhu // *Biosensors and Bioelectronics.* — 2009. — V. 24. — P. 3693–3697.
23. Tomihira K. Photoluminescence dynamics of energy transfer between CdS quantum dots prepared by a colloidal method / K. Tomihira, D.G. Kim, M. Nakayama // *Journal of Luminescence.* — 2007. — V. 122. — P. 471–473.
24. Ho Y.-P. Evaluating the intracellular stability and unpacking of DNA nanocomplexes by quantum dots-FRET / Y.-P. Ho, H.H. Chen, K.W. Leong, T.-H. Wang // *Journal of Controlled Release.* — 2006. — V. 116. — P. 83–89.
25. Torrijs B. White light-emitting organic device with electroluminescent quantum dots and organic molecules / B.Torrijs, A. Hache, S. Gauvin // *Organic Electronics.* — 2009. — V. 10. — P. 1454–1458.
26. Hong S.-K. Energy transfer by resonant dipole-dipole interaction from a conjugated polymer to a quantum-dot / S.-K. Hong // *Physica E.* — 2005. — V. 28. — P. 66–75.
27. Tomba J. P. Polymer blend latex films: Miscibility and polymer diffusion studied by energy transfer / J. P. Tomba, X. Ye, F. Li, M.A. Winnik, W.Lau // *Polymer.* — 2008. — V. 49. — P. 2055–2064.
28. Grant S. A. Development of dual receptor biosensors: an analysis of FRET pairs / S.A.Grant, J. Xu, E. J. Bergeron, J. Mroz // *Biosensors & Bioelectronics.* — 2001. — V. 16. — P. 231–237.
29. Rolon J. E. Forster signatures and qubits in optically driven quantum dot molecules / J. E. Rolon, S.E. Ulloa // *Physica E.* — 2008. — V. 40. — P. 1481–1483.
30. Chang E. Protease-activated quantum dot probes / E.Chang, J. S. Miller, J. Sun, W. W. Yu, V.L. Colvin, R. Drezek, J.L. West // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* — 2005. — V. 34. — P. 1317–1321.
31. Xu C. A self-assembled quantum dot probe for detecting b-lactamase activity / C. Xu, B. Xing, J. Rao // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* — 2006. — V. 344. — P. 931–935.
32. Duong H. D. Use of CdSe/ZnS core-shell quantum dots as energy transfer donors in sensing glucose / H. D. Duong, J. Rhee // *Talanta.* — 2007. — V. 73. — P. 899–905.
33. Yu J.-W. Prediction of efficient energy transfer in emissive polymer blends based on Forster radius and the excited state lifetime of acceptors / J.-W. Yu, J.K. Kim, D.Y. Kim, C. Kim, W.N. Song, D. Kim // *Current Applied Physics.* — 2006. — V. 6. — P. 59–65.
34. Stringer R.C. Development of an optical biosensor using gold nanoparticles and quantum dots for the detection of Porcine Reproductive and Respiratory Syndrome Virus / R.C. Stringer, S. Schommer, D. Hoehn, S.A. Grant // *Sensors and Actuators B.* — 2008. — V. 134. — P. 427–431.
35. Goldman E.R. A hybrid quantum dot-antibody fragment fluorescence resonance energy transfer-based TNT sensor / E.R. Goldman, I.L. Medintz, J.L. Whitley, A. Hayhurst, A.R. Clapp, H.T. Uyeda, J.R. Deschamps, M.E. Lassman, H. Mattoussi // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — V. 127. — P. 6744–6751.
36. Medintz I.L. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors / I.L. Medintz, A.R. Clapp, H. Mattoussi, E.R. Goldman, B.M. Fisher, J.M. Mauro // *Nat. Mater.* — 2003. — V. 2. — P. 630–638.
37. Goldman E.R. Multiplexed toxin analysis using four colors of quantum dot fluororeagents / E.R. Goldman, A.R. Clapp, G.P. Anderson, H.T. Uyeda, J.M. Mauro, I.L. Medintz, H. Mattoussi // *Anal. Chem.* — 2004. — V. 76. — P. 684–688.
38. Chen J.-L. Functionalized cadmium sulphide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination / J.-L. Chen, C.-Q. Zhu // *Anal. Chim. Acta.* — 2005. — V. 546. — P. 147–153.
39. Fernandez-Argulles M.T. Surface-modified CdSe quantum dots for he sensitive and selective determination of Cu(II) in aqueous olutions by luminescent measurements / M.T. Fernandez-Argulles, W.J. Jin, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // *Anal. Chim. Acta.* — 2005. — V. 549. — P. 20–25.
40. Chen Y. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes / Y. Chen, Z. Rosenzweig // *Anal. Chem.* — 2002. — V. 74. — P. 5132–5138.

41. Jin W.J. Photoactivated luminescent CdSe quantum dots as sensitive cyanide probes in aqueous solutions / W.J. Jin, M.T. Fernandez-Argueelles, J.M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel // Chem. Commun. — 2005. — P. 883–885.
42. Liu T.-C. Temperature-dependent photoluminescence of water-soluble quantum dots for a bioprobe / T.-C. Liu, Z.-L. Huang, H.-Q. Wang, J.-H. Wang, X.-Q. Li, Y.-D. Zhao, Q.-M. Luo // Anal. Chim. Acta. — 2006. — V. 559. — P. 120–123.
43. Wuister S.F. Temperature anti-quenching of the luminescence from capped CdSe quantum dots / S.F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — V. 43. — P. 3029–3033.
44. Jorge P.A.S. Quantum dots as self-referenced optical fibre temperature probes for luminescent chemical sensors / P.A.S. Jorge, M. Mayeh, R. Benrashid, P. Cadas, J.L. Santos, F. Farahi // Meas. Sci. Technol. — 2006. — V. 17. — P. 1032–1038.
45. Fediv V.I. Fluorescence sensing of biological tissue structures using Mn-doped CdS nanoparticles as biomarkers / V.I. Fediv, A.I. Savchuk, G.Yu. Rudko, I.S. Davydenko, A.G. Voloshchuk, T.A. Savchuk, E.G. Gule, S.A. Ivanchak // Proc. of SPIE. — 2009. — V. 17. — P. 73880–73885
46. Chen C.-Y. Potassium ion recognition by 15-crown-5 functionalized CdSe/ZnS quantum dots in H₂O / C.-Y. Chen, C.-T. Cheng, C.-W. Lai, P.-W. Wu, K.-C. Wu, P.-T. Chou, Y.-H. Chou, H.-T. Chiu // Chem. Commun. — 2006. — P. 263–365.
47. Cordes D.B. Fluorescent quantum dots with boronic acid substituted viologens to sense glucose in aqueous solution / D.B. Cordes, S. Gamsey, B. Singaram // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — V. 45. — P. 3829–3832.

G. Yu. Rudko, D. Solonenko

NON-RADIATIVE ENERGY TRANSFER IN THE MATERIALS WITH QUNTM DOTS AND ITS APPLICATIONS

The present review summarizes recent achievements in understanding and application of the fluorescence resonance energy transfer (FRET) phenomenon. Special attention is paid to the energy transfer processes involving quantum dots that are of great importance for many modern applications. The review presents the classification of the characteristic features of FRET. Most representative methods of experimental verification of FRET are analyzed. State-of-the-art FRET-related methods of sensorics and diagnostics are described.

Keywords: fluorescent resonance energy transfer, quantum dots, sensoring.