

금 나노막대와 유기 염료로 구성된 나노복합체의 광학특성 연구

김기세, 유성일^{†*}, 손병혁*

서울대학교 화학부
151-747 서울특별시 관악구 관악로 1
[†]부경대학교 고분자공학과
608-739 부산광역시 남구 신선로 365

(2014년 4월 22일 접수; 2014년 5월 22일 수정본 접수; 2014년 5월 23일 채택)

A Study on Optical Properties of Nanocomposite Composed of Au Nanorods and Organic Dyes

Ki-Se Kim, Seong Il Yoo^{†*}, and Byeong-Hyeok Sohn*

Department of Chemistry, Seoul National University
Gwanak-ro 1, Gwanak-gu, Seoul 151-747, Korea
[†]Department of Polymer Engineering, Pukyong National University
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review April 22, 2014; Revision received May 22, 2014; Accepted May 23, 2014)

요 약

본 연구에서는 자기조립다층박막을 활용하여 금 나노막대와 유기염료로 이루어진 복합체의 형성과 나노막대-염료간의 광학적 특성에 관한 연구를 진행하였다. 이를 위해 이온성 고분자로는 폴리알릴아민 하이드로클로라이드와 폴리스티렌 술포산염을 선택하였으며, 나노막대와 스펙트럼 중첩을 고려하여 유기염료는 로다민 비 이소디오시아네이트를 사용하였다. 자기조립적인 관점에서는 수용액상에서 이들 화합물을 순차적으로 금 나노막대 표면에 코팅시킴으로써 표면 플라즈몬 특성과 형광특성을 동시에 갖는 조립체를 형성하였으며, 그 후 금 나노막대를 화학적으로 제거 해나가면서 나노막대-염료간의 상호의존 특성을 연구하였다.

주제어 : 자기조립다층박막, 금 나노막대, 표면 플라즈몬, 유기염료, 형광

Abstract : In this study, we studied optical properties on the layer-by-layer (LbL) assemblies consisting of Au nanorods and organic dyes. For this purpose, poly (allylamine hydrochloride), PAH and poly (styrene sulfonate), PSS were selected as ionic polymers and rhodamine B isothiocyanate (RB) was utilized as an organic dye based on its spectral overlap with plasmon band of Au nanorods. In the view point of assembling methods, RB was covalently attached to PAH, then, LbL structure of Au [PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB was prepared by sequential coating of PAH, PSS, PAH-RB on Au nanorods. Since the prepared LbL assembly exhibits both plasmonic and fluorescent properties, we studied the mutual nanorod-dye properties by dissolving Au nanorods.

Keywords : Layer-by-layer (LbL) assembly, Au nanorod, Surface plasmon, Organic dye, Fluorescence

1. 서 론

나노입자의 크기, 모양, 조성, 표면화학 조절에 관한 경쟁력 있는 합성법들이 개발되면서 개별 나노입자의 물리적, 화학적

특성에 대한 이해는 성숙한 단계에 도달하고 있으며[1], 이러한 이해를 바탕으로 나노입자를 광전자[2,3], 바이오[4,5] 촉매 [6,7] 분야 등으로 적용하려는 아이디어들이 제안되고 있다. 특히, 최근의 많은 연구사례가 나노입자의 자기조립 과정을 조절하여 나노입자-나노입자, 나노입자-바이오 소재 또는 나노입자-광전자 소재의 융합을 통해 발견되는 물리적 특성을 구현하는데 집중되고 있다[1-7]. 예를 들면, 금속 나노입자의 경우 주위의 전자기장을 나노입자 표면 근방으로 증폭시키는 국부적 표면 플라즈몬 현상을 지니기 때문에 나노입자 표면

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: siyoo@pknu.ac.kr, bhsohn@snu.ac.kr
doi: 10.7464/ksct.2014.20.2.141
pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690
http://cleantech.or.kr/ct/

에 유기염료나 양자점과 같은 형광체가 위치하면 그 광학적, 전기적 특성에 많은 영향을 미치게 되어 새로운 소재 특성을 구현할 수 있다[8,9]. 하지만, 이러한 상호의존 특성을 구현하기 위해서는 금속 나노입자와 형광체간의 상대적인 위치를 나노미터 영역에서 정밀하게 제어하여야 할 필요성이 있다.

이를 위해서 코어-셸 나노입자[10], 바이오 컨주게이션[11, 12], 블록공중합체[13], 자기조립다층박막(layer-by-layer, LbL) 조립체[14,15] 등의 다양한 자기조립 방법을 활용하여 나노복합체를 형성함으로써 금속 나노입자 근방에서 유기염료 또는 양자점의 발광세기나 발광파장을 제어하는 연구들이 발표되고 있다. 이러한 방법들 중 이온성 고분자를 교대로 적층하면서 제조되는 LbL 조립체는 (i) 이온성 고분자의 적층횟수에 따라서 박막의 두께를 나노미터 수준에서 조절할 수 있다는 특성과 (ii) 이온성 고분자 대신 나노입자와 같은 기능성의 소재를 원하는 층에 도입할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 나노입자-형광체로 구성되는 복합체를 형성함에 있어서 유리한 측면을 가지고 있다. 예를 들어, Lakowicz et al.[14]은 유리 기판 위에 Ag 나노입자를 합성하고 그 위에 음이온을 갖는 폴리스티렌 술폰산염(poly styrenesulfonate, PSS)과 양이온을 갖는 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(poly allylamine hydrochloride, PAH)를 교대로 적층해 나가면서 제일 마지막 층에 유기 염료를 흡착시킨 LbL 조립체를 제조하였다. 이때, 형성된 LbL 조립체에서 제일 위층의 유기염료와 제일 아래층의 나노입자간의 상대적인 거리는 그 사이에 적층되어지는 이온성 고분자에 의해서 조절이 가능한데, 나노입자-염료간의 상대적인 거리를 조절함에 따라서 유기염료의 발광이 증폭되거나 소광(quenching)되는 결과를 관측하였다. 한편, LbL 조립법을 활용하면 고체 기판위에서 박막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 용액상의 콜로이드 입자와 같은 기질 표면에 직접 이온성 고분자를 코팅할 수 있다. 최근 Decher et al.[15]은 용액상에서 Au 나노입자의 표면에 PAH와 PSS를 적층해나가면서 유기염료를 도입하는 방법을 활용하여 나노입자에 의해 조절되어지는 염료의 광학특성을 발표하였다. 특히, 용액상에서 LbL 방법을 이용하여 금속 나노입자와 형광체의 복합구조를 형성하면 플라즈몬 특성과 형광특성을 동시에 가질 수가 있어 바이오 이미징이나 센싱 분야에서 잠재력을 가질 것으로 예상되나 아직은 박막상의 방법에 비해서 상대적으로 연구가 부족한 상태이다[15,16].

이러한 관점에서 본 연구에서는 용액상에서 LbL 조립법을 활용하여 Au 나노막대와 유기 염료로 구성되는 나노복합체를 제조하고 그에 따른 구조 및 광학 특성을 관찰하였다. 이를 위해 금 나노막대의 플라즈몬 피크와 스펙트럼 중첩을 고려하여 유기염료로는 rhodamine B isothiocyanate를 선택하고, 나노막대 표면에 이온성 고분자를 코팅해 나감으로써 나노막대-이온성고분자-염료로 구성된 LbL 조립체를 형성을 하였다. 그 후, Au 나노막대를 화학적으로 제거함으로써 유기염료의 광학특성에 대한 Au 나노막대의 효과를 연구하였다.

2. 실험 방법

Gold(III) chloride hydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sodium boro-

hydride (NaBH_4), silver nitrate (AgNO_3), L-ascorbic acid (AA), poly (allylamine hydrochloride) (PAH, $M_w = 56,000 \text{ g/mol}$), poly (styrene sulfonate) (PSS, $M_w = 70,000 \text{ g/mol}$), rhodamine B isothiocyanate (RB), potassium cyanide (KCN)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 정제하지 않고 사용하였다.

Au 나노막대는 Nikoobakht and El-Sayed[17]가 보고한 seed-growth 법을 참고하여 합성을 하였다. 우선, seed 용액은 $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 수용액(0.25 mL, 0.01 M)과 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 수용액 (9.2 mL, 0.1 M)을 혼합한 이후 NaBH_4 (0.6 mL, 0.01 M) 용액을 첨가하고 10초 동안 교반한 후 28°C 항온수조에서 24시간 동안 보관하여 사용하였다. Growth 용액은 $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 수용액 (0.01 M, 2.5 mL)을 CTAB 용액 (0.1 M, 92 mL)에 첨가하여 교반하고, AgNO_3 (0.25 mL, 0.01 M)와 AA (0.5 mL, 0.1 M)를 주입하여 제조하였다. 그 후, 제조된 Au seed 용액 4 mL을 growth 용액에 주입하고 10초 동안 교반후에 28°C 항온수조에서 18시간 동안 반응시켰다. 합성된 Au 나노막대는 2회에 걸쳐서 14,000 rpm에서 20분간 원심분리하고 3차 증류수에 재분산 시킴으로써 정제하였다.

양이온 고분자인 PAH 측쇄에 유기염료인 rhodamine B isothiocyanate (RB)를 공유결합 시키기 위해서 PAH 수용액 (0.2 M, 10 mL)에 NaHCO_3 (0.045 g)을 용해시키고, RB가 용해된 N,N-dimethyl formamide 용액 ($4 \times 10^{-3} \text{ M}$, 5 mL)을 첨가하여 어두운 곳에서 3시간 동안 교반하였다. 그 후, 혼합용액에 HCl (5%, 0.5 mL)을 첨가하고 과량의 acetone 용매를 이용하여 고분자를 침전시켰다. 침전된 고분자는 3차 증류수에 재분산시킨 후 acetone에 재 침전시키는 과정을 2번 반복하였으며, 어두운 곳에서 건조함으로써 PAH-RB를 합성하였다[18].

LbL 조립체를 형성하기 위해서 PAH, PSS, PAH-RB를 3차 증류수에 0.01 M 농도로 용해시키고, 상기 합성된 Au 나노막대 용액 6 mL에 PAH, PSS, 또는 PAH-RB 수용액 1.5 mL을 천천히 첨가 하였다. 약 30분간 교반 한 후 이 용액을 12,000 rpm에서 30분간 원심분리하고, 침전물을 회수하여 3차 증류수에 재분산시키며 정제하였다. 이러한 원심분리 과정은 이온성 고분자 코팅 단계마다 2회씩 반복하였다. 원심분리 후 침전물은 3차 증류수에 재분산시켜 6 mL의 부피를 유지하였다. 한편, 제조된 LbL 조립체에서 Au 나노막대를 녹이기 위해서 KCN (10 μL , 10 mg/mL)를 도입하였다.

형광 스펙트럼의 측정은 450 W Xe 램프를 여기 광원으로 하여 Acton Spectra Pro를 이용하여 측정하였으며, UV-Vis 스펙트럼은 Sinco-3100 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 분석은 100 kV에서 Hitachi 7600을 이용하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Au 나노막대는 잘 알려진 seed-growth 법을 이용하여 합성을 하였다. Figure 1(a)의 TEM 사진에서 관찰되듯이 합성된 나노입자는 직경이 $\sim 12.1 \text{ nm}$, 길이가 $\sim 24.0 \text{ nm}$ 정도로서 종횡

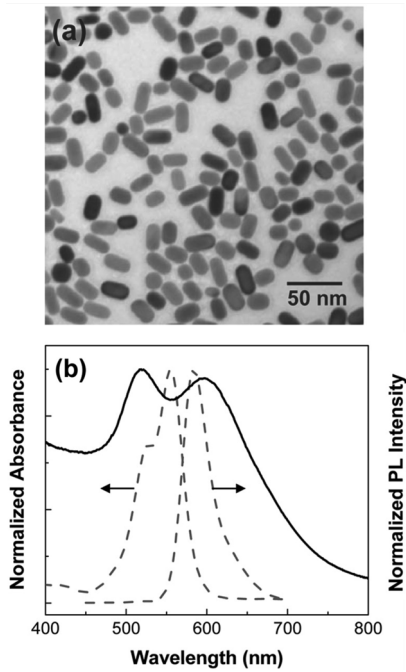


Figure 1. (a) TEM image of Au nanorods; (b) Normalized UV-Vis of Au nanorods (solid) and normalized UV-Vis and photoluminescence (PL) spectra of RB (dashed line). The excitation wavelength was 500 nm.

비(aspect ratio)가 2 정도인 짧은 막대구조를 이루고 있다. 한편, 금속 나노입자의 전도대 전자는 입사광에 의해서 집단적인 진동이 가능하여 강한 흡광 현상을 나타내게 되는데 이를 국부적인 표면 플라즈몬 현상이라고 한다. 나노막대의 경우 직경 방향과 길이 방향으로 각각 전자의 진동현상이 가능하여 가로파(transverse wave)와 세로파(longitudinal wave)에 해당하는 플라즈몬 흡수를 보여주게 되는데, Figure 1(b)의 실선에서처럼 합성된 Au 나노막대에서는 518 nm와 597 nm에서 각각 가로파와 세로파에 해당하는 플라즈몬 밴드를 나타내었다. Au 나노막대와 상호작용 할 수 있는 유기염료로는 rhodamine B isothiocyanate (RB)를 선택하였는데, 이러한 이유는 Figure 1(b)의 점선에서 관찰되듯이 RB의 흡광 및 발광 스펙트럼이 Au 나노막대의 플라즈몬 밴드와 명확한 스펙트럼 중첩을 보여주어서 나노막대-염료간의 강한 커플링이 유도될 것으로 예상되기 때문이다.

Au 나노막대와 유기염료로 이루어진 나노복합체를 형성하기 위해서 Figure 2(a)의 개요도에서처럼 LbL 조립법을 활용하였다. 우선, seed-growth 법으로 합성되어진 Au 나노막대의 표면은 CTAB에 의해서 표면에 양이온을 지니고 있기 때문에 음이온성 고분자인 PSS를 Au 나노막대 용액에 과량으로 도입하면 정전기적 인력에 의해서 PSS가 나노막대 표면에 코팅이 된다. 그 후, 흡착되지 않은 과량의 PSS는 원심분리를 통해서 제거를 한다. 같은 방법으로 PSS가 코팅된 나노막대에 양이온성 고분자인 PAH를 도입하고 과량의 PAH를 제거하면 PSS/PAH가 코팅된 나노막대가 형성된다. 이 과정을 반복 수행하여 Au[PSS/PAH]₂/PSS의 구조(즉, PSS/PAH의 반복적층

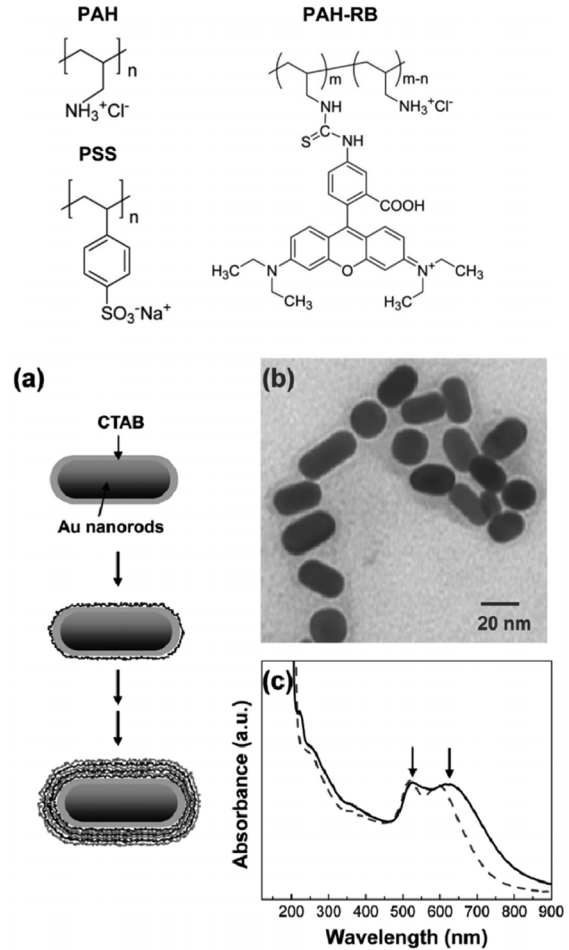


Figure 2. (a) Schematics for the formation of LbL assembly of Au [PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB; ((b), (c)) TEM image (b) and UV-Vis spectrum (c) of Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB. UV-Vis spectrum of pure Au nanorods (dashed line) was also inserted for the comparison. The molecular structures of PAH, PSS, and PAH-RB were also included.

횟수가 2이며, 최외각 층이 PSS가 코팅됨)를 형성하고, 마지막 막으로 RB가 PAH에 공유결합으로 결합된 PAH-RB를 코팅하여 최종적으로 Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB의 구조를 가지는 나노복합체를 형성한다. Figure 2(b)는 이렇게 형성된 나노구조의 TEM 사진으로써 나노막대의 표면에 상대적으로 낮은 명암을 가지는 회색의 고분자층이 코팅되어진 것이 관찰되며, 고분자층의 두께는 대략 4.0 nm로 측정이 되었다. 한편, 나노막대 표면에 이온성 고분자가 코팅된 현상은 UV-Vis 스펙트럼 관찰을 통해서도 확인이 가능하다. 즉, Figure 2(c)에서처럼 순수한 나노막대의 흡수 스펙트럼과(점선) 비교해볼 때 Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB의 경우(실선)는 가로파와 세로파에 해당하는 플라즈몬 흡수가 각각 525 nm와 628 nm의 장파장으로 이동하는 현상이 관찰(화살표)되는데 이는 금 나노막대의 표면이 굴절률이 큰 고분자에 의해 코팅되었음을 의미한다.

Figure 2의 결과를 통해서 Au 나노막대 표면에 RB가 흡착된 현상이 간접적으로는 확인이 가능하였으나, 상대적으로 작은 RB의 흡착량과 금 나노막대의 높은 흡광계수 때문에 직접

적으로 RB의 존재 유무를 UV-Vis 스펙트럼상에서 관찰하기는 불가능하였다. 이에 Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB 용액에 KCN을 도입하여 화학적으로 Au 나노막대를 용해시키면서 시간에 따른 UV-Vis 스펙트럼을 관찰하였다. 이때, Au 나노막대는 KCN에 의해서 $4Au + O_2 + 2H_2O + 8KCN \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$ 의 화학반응을 통해 분해가 된다. Figure 3(a)에서처럼 Au 나노막대의 가로파와 세로파에 해당하는 플라즈몬 밴드는 KCN을 도입한 이후 시간에 따라서 점차 사라지는 경향을 보이는데, 628 nm에서 나타나는 나노막대 세로파의 흡광 세기를 시간에 따라 살펴보면(Figure 3(b)) 초기의 유도기간 이후 빠른 감소가 나타나고 그 후 일정하게 유지되는 경향을 보여주기 때문에 Au 나노막대의 용해가 완결되었다고 판단할 수 있다. 하지만, 반응이 완결된 이후에도 RB의 흡광피크가 관찰되었는데, 이를 보다 명확하게 확인하기 위해서 Au 나노막대가 완전히 용해된 이후의 UV-Vis 스펙트럼을 Figure 3(a)의 삽입그림으로 나타내었다. 삽입그림에서처럼 반응이 완결된 이후에도 558 nm 근방에서 RB 흡광 피크가 관찰되며 이를 통해서 앞에서 설명한 Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB가 형성되었다고 확인할 수 있었다.

시간에 따라서 Au 나노막대가 용해되는 현상은 다른 관점에서는 LbL 조립체내에서 RB의 형광특성에 대한 Au 나노막대의 효과를 살펴볼 수 있게 한다. Figure 4는 KCN 도입 이후 시간에 따른 형광 스펙트럼의 변화로써, 578 nm에서 측정되는

RB의 형광세기를 시간에 따라서 살펴보면(Figure 4(b)) RB의 형광이 나노막대가 용해됨에 따라서 점차적으로 증가하는 경향을 보여준다. 즉, Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB 조립체내에서 RB의 형광이 Au 나노막대에 의해서 감소되었음을 의미하는데, 나노막대가 용해되기 전후의 형광 스펙트럼의 면적을 비교해보면 RB 형광이 나노막대에 의해서 약 32% 정도로 소광(quenching)된 것이 관찰되었다. 이러한 소광 현상은 다음과 같이 이해가 가능하다. 우선, Au 나노막대는 표면 플라즈몬 현상에 의해서 입사광을 나노막대 표면에서 강하게 증폭시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 따라서, Au 나노막대 근방에 위치하는 RB는 나노막대가 없는 경우에 비해서 여기(excitation)가 잘되는 여기증폭 현상을 나타내어 형광의 증대가 예상된다[8-15]. 하지만, 여기된 형광체가 발광경로를 통해 형광을 나타낼지 아니면 비발광경로를 통해 소광 될지는 다른 실험조건, 특히 나노막대와 RB의 상대적인 거리와 나노막대의 크기에 의해서 결정되어진다. 일반적으로 나노막대(또는 나노입자)와 형광체의 상대적인 거리가 5 nm 이하로 매우 인접하게 되면 여기된 형광체의 에너지가 나노막대로 빠르게 전달된 이후 소광되어지는 비발광 에너지전달 과정이 우세하게 진행된다[8,9,13-15]. 본 연구에서 Au 나노막대와 RB의 상대적인 거리는 Figure 2(b)의 TEM 사진에서 관찰되는 고분자 층의 두께(4.0 nm)로 간주할 수 있기 때문에 5 nm 이하로 매우 근접하고, 동시에 RB의 흡광 및 형광 스펙트럼과 Au 나노막

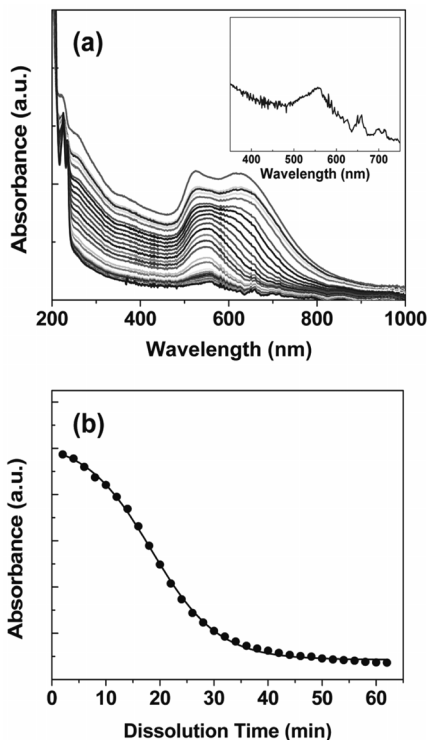


Figure 3. (a) Time dependent UV-Vis spectra and (b) absorbance at 628 nm from Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB after addition of KCN. The inserted UV-Vis spectrum in Figure 3(a) was obtained after the complete dissolution of Au nanorods. The solid line in Figure 3(b) is a fitted curve from the result.

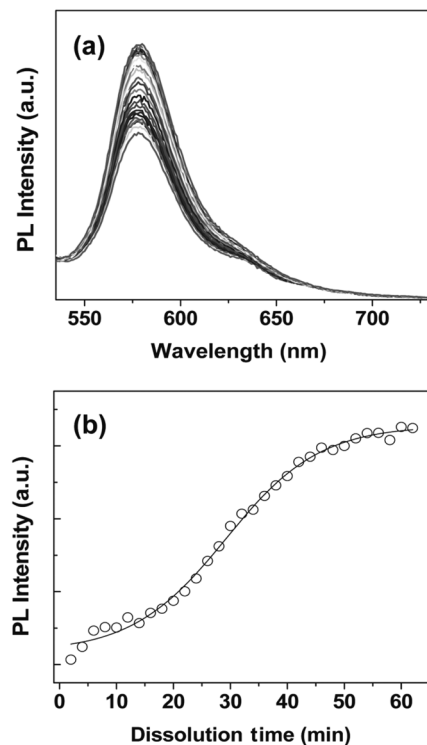


Figure 4. (a) Time dependent fluorescence spectra and (a) fluorescence intensity at 578 nm from Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB after addition of KCN. The solid line in Figure 4(b) is a fitted curve from the result. The excitation wavelength was 500 nm for all the cases.

대의 표면 플라즈몬 밴드간에 강한 중첩을 보여주기 때문에 비발광 에너지전달 과정이 유리하여 RB의 형광이 소광되는 것으로 이해된다. 동시에 나노막대의 크기가 상대적으로 작기 때문에 산란특성보다는 흡광특성이 우수하고 그 결과 인접한 RB의 형광을 소광시키는 것으로도 이해가 된다. 한편, RB와 Au 나노막대 사이에 형성된 LbL 구조의 두께는 이온성 고분자의 적층횟수에 의해서 조절될 수 있음을 상기하면, 적층횟수를 증대시키면 RB와 Au 나노막대의 상대적인 거리가 증가되어 비발광 에너지 전달과정이 억제될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는 LbL 조립법을 활용하여 용액상에서 합성되어지는 Au 나노막대에 PAH, PSS, PAH-RB를 순차적으로 적층시킴으로써 나노막대와 형광체로 이루어진 조립체를 제조하였다. 형성된 Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB는 Au 나노막대에 의해서 525 nm 및 628 nm에서 국부적인 플라즈몬 흡광이 나타났으며 RB에 의해서 578 nm에서 형광이 관찰되었다. 한편, RB의 형광 세기는 Au 나노막대에 의해서 32% 정도로 소광되었는데, 이는 여기된 RB의 에너지가 Au 나노막대로 비발광 경로를 통해 전달되었기 때문으로 설명된다. 제안된 Au[PSS/PAH]₂/PSS/PAH-RB는 형광특성과 플라즈몬 특성을 동시에 가지고 있어 이를 활용하면 바이오 이미징이나 센싱 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년 : C-D-2013-0392)에 의하여 연구되었습니다.

References

- Pelaz, B., Jaber, S., de Aberasturi, D. J., Wulf, V., Aida, T., de la Fuente, J. M., Feldmann, J., Gaub, H. E., Josephson, L., Kagan, C. R., Kotov, N. A., Liz-Marza, L. M., Mattoussi, H., Mulvaney, P., Murray, C. B., Rogach, A. L., Weiss, P. S., Willner, I., and Parak, W. J., "The State of Nanoparticle-Based Nanoscience and Biotechnology: Progress, Promises, and Challenges," *ACS Nano*, **6**, 8468-8483 (2012).
- Kim, T. H., Cho, K. S., Lee, E. K., Lee, S. J., Chae, J., Kim, J. W., Kim, D. H., Kwon, J. Y., Amaratunga, G., Lee, S. Y., Choi, B. L., Kuk, Y., Kim, J. M., and Kim, K., "Full-Colour Quantum Dot Displays Fabricated by Transfer Printing," *Nat. Photonics*, **5**, 176-182 (2011).
- Ozbay, E., "Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions," *Science*, **311**, 189-193 (2006).
- Kotov, N. A., "Inorganic Nanoparticles as Protein Mimics," *Science*, **330**, 188-189 (2010).
- Zrazhevskiy, P., Sena, M., and Gao, X., "Designing Multifunctional Quantum Dots for Bioimaging, Detection, and Drug Delivery," *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 4326-4354 (2010).
- Hou, W., and Cornin, S. B., "A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis," *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1612-1619 (2013).
- Zhang, H., Jin, M., Xiong, Y., Lim, B., and Xia, Y., "Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications," *Accounts Chem. Res.*, **46**, 1783-1794 (2103).
- Giannini, V., Fernández-Domínguez, A. I., Heck, S. C., and Maier, S. A., "Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanomitters," *Chem. Rev.*, **111**, 3888-3912 (2011).
- Lakowicz, J. R., Ray, K., Chowdhury, M., Szmecinski, H., Fu, Y., Zhang, J., and Nowaczyk, K., "Plasmon-Controlled Fluorescence: A New Paradigm in Fluorescence Spectroscopy," *Analyst*, **133**, 1308-1346 (2008).
- Liu, N., Prall, B. S., and Klimov, V. I., "Hybrid Gold/Silica/Nanocrystal-Quantum-Dot Superstructures: Synthesis and Analysis of Semiconductor-Metal Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15362-15363 (2006).
- Mayilo, S., Kloster, M. A., Wunderlich, M., Lutich, A., Klar, T. A., Nichtl, A., Kürzinger, K., Stefani, F. D., and Feldmann, J., "Long-Range Fluorescence Quenching by Gold Nanoparticles in a Sandwich Immunoassay for Cardiac Troponin T," *Nano Lett.*, **9**, 4558-4563 (2009).
- Lee, J., Javed, T., Skeini, T., Govorov, A. O., Bryant, G. W., and Kotov, N. A., "Bioconjugated Ag Nanoparticles and CdTe Nanowires: Metamaterials with Field-Enhanced Light Absorption," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **45**, 4819-4823 (2006).
- Kim, K. -S., Kim, J. H., Kim, H., Laquai, F., Arifin, E., Lee, J. K., Yoo, S. I., Sohn, B. H. "Switching Off FRET in the Hybrid Assemblies of Diblock Copolymer Micelles, Quantum Dots, and Dyes by Plasmonic Nanoparticles," *ACS Nano*, **6**, 5051-5059 (2012).
- Ray, K., Badugu, R., and Lakowicz, J. R., "Polyelectrolyte Layer-by-Layer Assembly To Control the Distance between Fluorophores and Plasmonic Nanostructures," *Chem. Mater.*, **19**, 5902-5909 (2007).
- Schneider, G., and Decher, G., "Distance-Dependent Fluorescence Quenching on Gold Nanoparticles Ensheathed with Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolytes," *Nano Lett.*, **6**, 530-536 (2006).
- Jin, Y., and Gao, X., "Plasmonic Fluorescent Quantum Dots," *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 571-576 (2009).
- Nikoobakht, B., and El-Sayed, M. A., "Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method," *Chem. Mater.*, **15**, 1957-1962 (2003).
- Kaschak, D. M., Lean, J. T., Waraksa, C. C., Saupe, G. B., Usami, H., and Mallouk, T. E., "Photoinduced Energy and Electron Transfer Reactions in Lamellar Polyanion/Polycation Thin Films: Toward an Inorganic "Leaf," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3435-3445 (1999).