

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ “НАНОКЛАСТЕР КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК–КРАСИТЕЛЬ”: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2020 г. А. В. Невидимов^{a, b, *}, В. Ф. Разумов^{a, b, c}

^aФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский физико-технический институт,
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*E-mail: nevidimovsasha@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.08.2019 г.

После доработки 01.08.2019 г.

Принята к публикации 06.08.2019 г.

Построена и проанализирована компьютерная модель безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от нанокластеров коллоидных квантовых точек селенида кадмия на молекулу мезо-тетра-(3-пиридил)-порфирина в гибридных наноструктурах “Нанокластер–краситель”. В модели используются экспериментальные спектры люминесценции и поглощения квантовых точек и красителя, учитывается неоднородность свойств квантовых точек в нанокластерах, а также различное расположение красителя в гибридной структуре. Показано, что в идеальном случае за счет такого переноса энергии интенсивность люминесцентного сигнала красителя может быть увеличена на пять порядков. Однако этот показатель существенно уменьшается из-за нелюминесцирующих частиц, наличия защитной лигандной оболочки, большого распределения частиц по размерам, а также неоптимального геометрического строения гибридной системы.

Ключевые слова: гибридные системы, коллоидные квантовые точки, порфириновый краситель, селенид кадмия, фёрстеровский резонансный перенос энергии, компьютерное моделирование

DOI: 10.31857/S0023119320010106

Фёрстеровский резонансный перенос энергии (Förster resonance energy transfer, **FRET**) электронного возбуждения, в результате которого энергия кванта света, поглощенного одной частицей или молекулой, испускается в общем случае другой частицей (молекулой), играет важную роль в различных биологических и искусственных системах [1]. Например, за счет особой природной организации светопоглощающих антенн удается на много порядков повысить эффективность преобразования солнечного света в энергию химической связи в процессе фотосинтеза. Для эффективного использования FRET в искусственных системах требуется его детальное изучение и выявление наиболее существенных факторов, влияющих на его эффективность. Одной из таких искусственных систем являются нанокластеры коллоидных квантовых точек (**ККТ**) [2–8], а также разнообразные гибридные системы, построенные на их основе, например содержащие молекулы красителей [9, 10]. Предполагается, что нали-

чие всего одной молекулы красителя в нанокластере, содержащем порядка 10^3 – 10^5 ККТ, может заметно изменить спектральные свойства нанокластера. Если это удастся реализовать, такой эффект можно будет использовать для создания сверхвысокочувствительных химических сенсоров.

Для возможности эффективного фёрстеровского переноса энергии от ККТ к молекуле красителя необходимо соблюдение нескольких условий. Во-первых, молекула красителя должна хорошо адсорбироваться на поверхности ККТ, поскольку константы скоростей k_{ij} переноса энергии с i частицы (ККТ или краситель) на j частицу обратно пропорциональны расстоянию между i и j частицами в шестой степени:

$$k_{ij} = \frac{1}{\tau_i} \left(\frac{R_{ij}^F}{R_j} \right)^6, \quad (1)$$

где τ_i – время жизни электронного возбуждения на i частице. В формулу (1) также входит радиус Фёрстера:

$$\left(R_{ij}^F\right)^6 = \frac{9000(\ln 10) \kappa^2 \phi_i}{128\pi^5 n^4 N_A} \int f_i(\lambda) \varepsilon_j(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

равный такому расстоянию, вероятность передачи возбуждения на которое равна вероятности гибели этого возбуждения, и учитывающий перекрывание спектров люминесценции i частицы и поглощения j частицы, квантовый выход i частицы, показатель преломления среды n и ориентационный фактор κ^2 , связанный с тем, насколько свободно могут вращаться векторы дипольных моментов перехода между частицами [4]. Поэтому вторым условием эффективного FRET в гибридных системах является существенное перекрывание спектра поглощения красителя со спектром люминесценции квантовых точек. При этом желательно, чтобы перекрывание спектров люминесценции красителя и поглощения ККТ было минимальным.

Всем перечисленным условиям удовлетворяют гибридные системы, составленные из ККТ CdSe с адсорбированным мезо-тетра-(3-пиридил)-порфириновым красителем [8–11]. Как было показано в серии экспериментальных и теоретических работ, это производное порфирина хорошо адсорбируется на поверхности ККТ CdSe. Спектры люминесценции ККТ находятся в диапазоне, в котором поглощает порфирин [9], и в то же время спектр люминесценции порфирина имеет минимальное перекрытие с областью люминесценции ККТ и совсем не перекрывается с областью поглощения ККТ [8]. Поэтому в таких гибридных системах будет наблюдаться максимальный перенос энергии электронного возбуждения от ККТ всех размеров к молекуле красителя. В обратную сторону, от красителя к квантовым точкам, переноса не должно быть.

Эффективность работы гибридной системы “Нанокластер ККТ–краситель” η можно определить как отношение интенсивностей спектра люминесценции красителя при наличии переноса энергии (I) и без него (I_0):

$$\eta = \frac{I}{I_0}.$$

Интенсивность люминесценции красителя в отсутствие FRET зависит от интенсивности падающего света и сечения поглощения молекулы красителя. Когда в системе происходит перенос энергии, то интенсивность люминесценции красителя зависит от сечения поглощения всей гибридной системы и вероятности, что возбуждение попадет на краситель – P_{dye} . Предполагая, что все ККТ в кластере поглощают свет независимо

друг от друга (отсутствует эффект внутреннего фильтра), сечение поглощения кластера можно представить как произведение сечения поглощения одной ККТ и их количества N . Принимая во внимание, что сечение поглощения молекулы красителя и одной ККТ – константы для конкретной системы, получим, что эффективность работы системы определяется произведением

$$\eta \propto NP_{dye}.$$

Величина P_{dye} зависит от множества факторов – от количества ККТ в нанокластере N , от диаметров всех квантовых точек D_i ($i = 1, \dots, N$), от наличия стабилизирующей лигандной оболочки L , от доли люминесцирующих ККТ ϕ и их квантового выхода ϕ , а также от пространственного распределения квантовых точек и красителя. Поэтому поиск наиболее удачной конфигурации гибридной системы, в которой будет наблюдаться максимальный перенос FRET от нанокластера к красителю, должен происходить через исследование зависимостей величины P_{dye} от всех отмеченных параметров. В данной работе проведено крупномасштабное компьютерное моделирование процессов FRET в гибридных системах “Нанокластер ККТ CdSe–краситель порфирин TPUP” с помощью программы, описанной в предыдущей работе, в которой с помощью этой программы изучали процессы FRET в нанокластерах ККТ селенида кадмия [8].

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Необходимые для проведения расчетов спектры поглощения и люминесценции ККТ CdSe были заимствованы из работы [8] и обработаны согласно методике, описанной в работах [12], соответствующие спектры красителя TPUP – взяты из работы [9]. В моделировании на гибридную систему действовали источником света с длиной волны $\lambda_0 = 465$ нм, при которой поглощение порфирина минимально (рис. 1 в [9]), а ККТ поглощают хорошо (рис. 1 в [8]).

Численное моделирование спектров люминесценции гибридных систем “нанокластер ККТ CdSe–краситель TPUP” для нескольких модельных случаев. 1) Сначала исследовали влияние размера нанокластера на эффективность FRET. Для этого варьировали N от 10^2 до 3×10^4 и рассматривали, как изменяются P_{dye} и η . 2) Затем изучали, как происходит перенос энергии с ККТ разных размеров – диаметр D варьировали от 2.2 до 4.8 нм с шагом 0.1 нм. 3) После этого изучали, как изменится эффективность FRET, если в гибридной системе будут нелюминесцирующие квантовые точки, а также 4) квантовый выход люминесцирующих отличен от 1. 5) Также исследо-

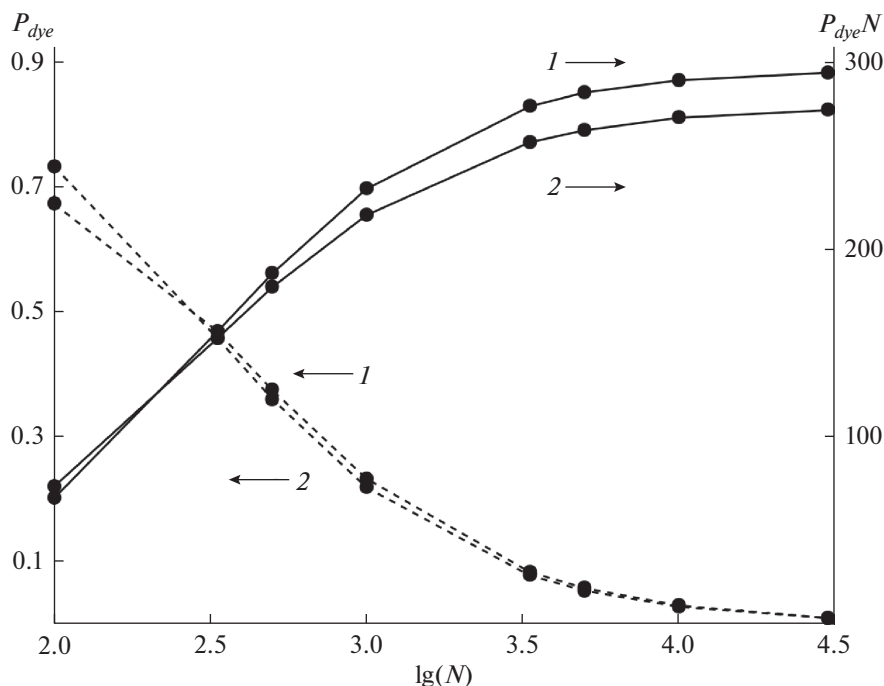


Рис. 1. Зависимости величин P_{dye} (штриховые) и $\eta = P_{dye}N$ (сплошные) от логарифма N для расположения молекулы красителя в центре нанокластера (1) и на границе (2).

вали роль лигандной оболочки и учитывали б) влияние неоднородности по размерам квантовых точек.

Для моделирования использовали собственную программу, созданную на языке программирования C++ в среде разработки Qt-Creator. Расчеты проводили на персональном компьютере с привлечением до 28 параллельных потоков и до 32 ГБ оперативной памяти. Этого количества памяти достаточно для проведения расчетов нанокластеров, содержащих до $N = 3 \times 10^4$ квантовых точек, поэтому нанокластеры большего размера не рассматривали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучаемая в данной работе эффективность передачи электронного возбуждения с нанокластера ККТ на молекулу порфиринового красителя (η) в строгом смысле зависит одновременно от всех перечисленных выше параметров. Однако исследовать зависимости η сразу от всей совокупности этих параметров не представляется возможным. Для этого потребовалось бы выполнить гигантское количество расчетов (более 10^5) и представить результаты в виде поверхности в многомерном пространстве. Поэтому изучали эффективность отдельно от каждого параметра при фиксированных остальных параметрах. В не-

которых случаях варьировали одновременно два параметра.

Роль размера нанокластера и диаметра ККТ

Рассмотрим нанокластер, состоящий из одинаковых квантовых точек диаметром $D = 3.5$ нм. Количество ККТ будем варьировать при постоянстве всех остальных параметров системы ($L = 0$ нм, $\phi = 1$, $\varphi = 1$, $\sigma = 0\%$). Поскольку молекула красителя в общем случае может занимать произвольное положение в нанокластере, рассмотрим два крайних случая — краситель в центре и на краю нанокластера. Результаты вычислений вероятностей P_{dye} и произведения $\eta = P_{dye}N$ в зависимости от логарифма N показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что независимо от расположения ТРур в нанокластере, вероятность попадания электронного возбуждения на краситель уменьшается с ростом N . При этом эффективность η возрастает и выходит на плато при $N > 10^4$. Дальнейшее увеличение N не приводит к росту эффективности работы гибридной системы. Объяснить выход на плато можно тем, что в больших гибридных системах электронное возбуждение от отдаленных квантовых точек может не успевать достигать молекулы красителя за время жизни этого возбуждения ($\tau = 20$ нс). Красителя достигает только та часть возбуждения, которая собирается с некоторого фиксированного объема. По-

Таблица 1. Эффективность η при разных N и D

D	$\eta, N = 1$	$\eta, N = 10^2$	$\eta, N = 10^3$	$\eta, N = 10^4$
2.2	0.999	97.9	800.5	2705.2
2.3	0.999	91.4	812.5	2963.1
2.4	0.999	98.0	815.8	2947.7
2.5	0.998	78.8	718.3	2037.4
2.6	0.998	75.1	645.7	1555.5
2.7	0.997	80.1	557.2	1100.1
2.8	0.996	74.2	528.0	1005.2
2.9	0.995	74.8	467.5	806.0
3	0.994	87.7	408.3	635.2
3.1	0.992	68.4	348.9	507.8
3.2	0.990	60.5	300.7	412.9
3.3	0.989	78.2	261.4	338.6
3.4	0.987	63.8	244.8	313.0
3.5	0.986	67.2	231.6	291.2
3.6	0.986	67.8	224.6	280.0
3.7	0.986	73.7	216.4	266.3
3.8	0.985	58.8	210.7	259.3
3.9	0.984	71.7	199.4	240.8
4	0.983	61.9	187.0	223.7
4.1	0.980	47.3	168.4	198.5
4.2	0.977	63.3	145.9	166.8
4.3	0.972	46.7	119.5	133.6
4.4	0.964	43.4	87.6	94.9
4.5	0.950	35.7	52.5	55.0
4.6	0.924	20.9	25.8	26.4
4.7	0.869	9.85	10.8	10.9
4.8	0.767	4.25	4.41	4.43

этому если краситель расположен в центре нанокластера, то эффект несколько больше, чем когда он на границе.

Для ККТ других диаметров выход на плато может происходить при иных числах N , которые могут значительно превосходить предельное для имеющихся вычислительных возможностей значение 3×10^4 . Оценка выхода на плато была произведена на основании сравнений величины η при $N = 1, 10^2, 10^3$ и 10^4 для разных диаметров (табл. 1). Так, для квантовых точек диаметром $D = 4.8$ нм выход на плато достигается при $N \approx 10^2$, а для ККТ диаметром $D = 2.2$ нм эта величина будет соответствовать приблизительно $N = 10^5$.

Таким образом, конструируя нанокластеры большего размера, можно значительно увеличить эффективность работы гибридной системы “нанокластер ККТ–краситель” по сравнению с простой системой “ККТ–краситель”. В зависимости от диаметра квантовых точек увеличение может составлять всего от 4 раз (если $D = 4.8$ нм) до нескольких тысяч раз. При этом нет необходимости заботиться о пространственном устройстве гибридной системы – эффект практически не будет зависеть от расположения молекулы красителя. Этот многообещающий результат подталкивает к дальнейшим исследованиям.

Роль доли люминесцирующих ККТ

На следующем этапе исследовали как будет зависеть эффективность FRET на молекулу красителя, если в системе окажутся не люминесцирующие квантовые точки. Для этого рассматривали нанокластеры, составленные из $N = 10^3$ одинаковых ККТ диаметром $D = 3.5$ нм. В таких системах сначала одну ККТ сделали не люминесцирующей ($\phi = 0.999$). Поскольку эта единственная нелюминесцирующая ККТ может оказаться любой и занимать любое случайное положение относительно молекулы красителя, результаты моделирования будут зависеть от этого. Поэтому моделирование проводили сразу для большого количества гибридных систем, отличающихся расположением нелюминесцирующей квантовой точки. В каждом из случаев рассчитывали вероятность P_{dye} и в конце усредняли ее по всем сгенерированным гибридным системам. Общее число генераций было выбрано равным 1000. Этого количества оказалось достаточным, чтобы проведенные два подряд расчета, каждый по 1000 усреднений, давали приблизительно одинаковые средние значения P_{dye} . Если проводить меньшее количество усреднений (например, 100), то погрешность вычислений вероятности будет превосходить величину эффекта от изменения доли люминесцирующих квантовых точек.

Рассчитанная вероятность переноса электронного возбуждения на порфирин при появлении в нанокластере одной нелюминесцирующей квантовой точки сразу упала с 0.23 до 0.15 в случае, когда ККТ не были покрыты лигандами (рис. 2а, кривая 1). Такой эффект связан с тем, что в идеальных условиях электронное возбуждение очень быстро перемещается по нанокластеру и вероятность попадания его на не люминесцирующую ККТ (и захвата ею) велика. Действительно, рассчитанная вероятность переноса электронного возбуждения на нелюминесцирующую ККТ в этом случае составляет около 0.3. Если же квантовые точки разделены друг от друга лигандными оболочками, то возбуждение уже не столь быстро

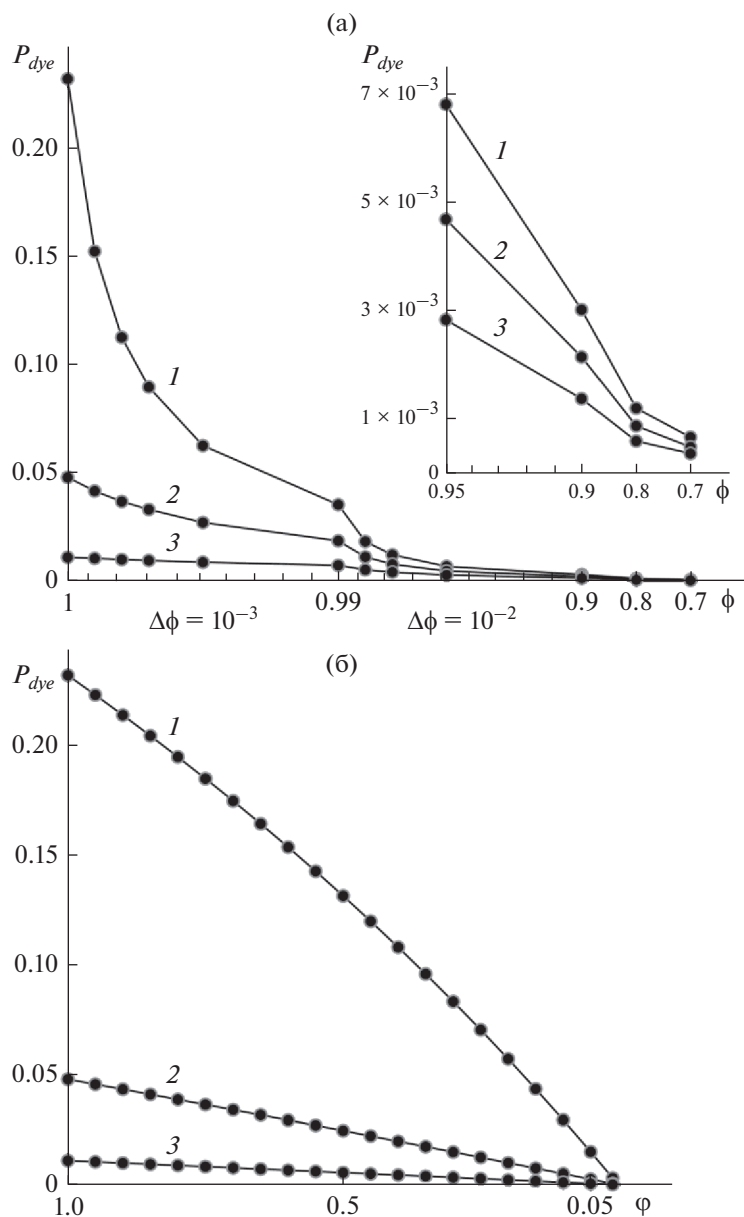


Рис. 2. *а* – Зависимости величины P_{dye} от доли люминесцирующих ККТ при разных длинах лиганда: $L = 0$ (1), $L = 1$ (2), $L = 2$ нм (3). На вставке P_{dye} в увеличенном масштабе. *б* – Зависимости P_{dye} от квантового выхода ККТ при тех же длинах лиганда.

перемещается, вследствие чего вероятность гибели на нелюминесцирующей ККТ уменьшается. Это видно на кривых 2 и 3 рис. 2.

Рис. 2 показывает, что с увеличением доли нелюминесцирующих ККТ очень быстро падает вероятность переноса энергии на порфирин. Если лиганды не разделяют квантовые точки, то 1% таких квантовых точек уменьшает вероятность в 5 раз, а 10% – уже в 100 раз. Таким образом, наличие даже такой маленькой доли нелюминесцирующих ККТ может целиком нивелировать льви-

ную долю положительного эффекта от применения нанокластеров в гибридных системах с красителем. Поэтому очень важно бороться с возможными дефектами квантовых точек, делающих их нелюминесцирующими [13, 14].

Роль квантового выхода ККТ

Теперь рассмотрим, что будет, если все квантовые точки будут люминесцировать, но с эффективностью (квантовым выходом) $\phi < 1$. Осталь-

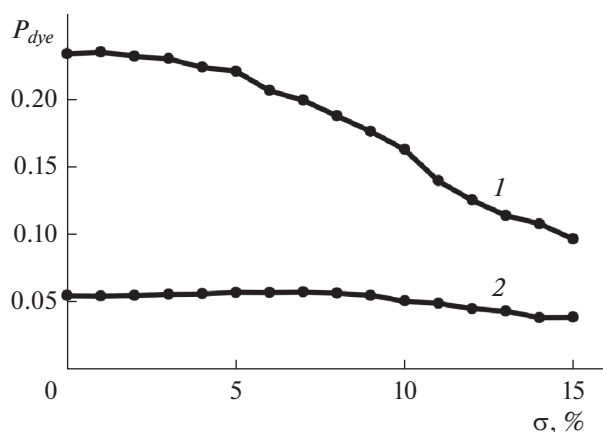


Рис. 3. Зависимости величины P_{dye} от ширины распределения ККТ по размерам при разных длинах лиганда: $L = 0$ (1), $L = 1$ нм (2).

ные параметры ККТ такие же, как в предыдущем разделе. Рис. 26 иллюстрирует результаты для этого случая. Видно, что квантовый выход влияет на эффективность работы системы, но не настолько сильно, как нелюминесцирующие ККТ. Это объясняется тем, что, попадая на квантовую точку с небольшим квантовым выходом, электронное возбуждение не погибает, а продолжает двигаться дальше по гибридной системе и может в итоге оказаться на красителе.

Это означает, что бороться за увеличение квантового выхода нужно, но доводить его до 1 не обязательно. Увеличения квантового выхода можно добиться, применяя более сильные лиганды при синтезе квантовых точек: фосфоновые кислоты и алкиламины вместо триоктилфосфина и триоктилфосфин оксида [14–20].

Роль распределения по размерам ККТ

В действительности квантовые точки всегда распределены по размерам. В предположении гауссовой формы распределения, его ширина обычно составляет величину $\sigma = 5\text{--}10\%$. В этой серии расчетов σ варьировали в диапазоне от 0 до 15% при сохранении постоянными всех остальных параметров: $N = 10^3$, $\langle D \rangle = 3.5$ нм, $\phi = 1$, $\varphi = 1$. Рассматривали два случая: $L = 0$ и $L = 1$ нм. Как и в случае с нелюминесцирующими квантовыми точками, проводили усреднение по 1000 различным гибридным системам. Результаты расчетов показаны на рис. 3.

Для не покрытых лигандами квантовых точек роль отклонения диаметра от среднего значения существенна. Это связано с тем, что большие квантовые точки могут затруднять дальнейшее движение электронного возбуждения по гибридной системе. Это происходит потому, что перенос

с больших ККТ на маленькие ККТ происходит с небольшой вероятностью, согласно формуле Фёрстера (2). Похожее влияние оказывают нелюминесцирующие квантовые точки. Для максимального рассматриваемого здесь значения $\sigma = 15\%$ эффективность работы гибридной системы уменьшается более чем вдвое (рис. 3, кривая 1).

Если же квантовые точки разделены лигандными оболочками, то электронное возбуждение передвигается намного медленнее, и в этом случае роль распределения по размерам почти полностью исчезает (рис. 3, кривая 2).

Роль лигандной оболочки

Если квантовые точки разделены лигандными оболочками, то эффективность разгорания люминесценции красителя может упасть по двум причинам. Во-первых, расстояние между центрами ККТ увеличивается, следовательно, уменьшаются константы скорости переноса электронного возбуждения между каждой парой ККТ (1). Во-вторых, увеличивается диаметр всего нанокластера, от чего электронное возбуждение может не успеть прийти на краситель за время своей жизни.

Влияние толщины лигандной оболочки можно наблюдать на рис. 2 и 3. Из этих рисунков видно, что при толщине $L = 1$ нм эффективность работы гибридной системы уменьшается сразу в 5 раз. Этот результат получен для ККТ диаметром $D = 3.5$ нм. Добавление оболочки толщиной $L = 1$ нм увеличивает диаметр каждой квантовой точки до 5.5 нм, то есть в 1.6 раза. Однако расстояние между квантовыми точками возрастает в 1.3 раза, поскольку в наших расчетах было сделано предположение, что лигандные оболочки проникают друг в друга. Такое изменение расстояния должно приводить к уменьшению констант скоростей FRET в $(1.3)^6 \approx 4.5$ раза, согласно (1). Таким образом, уменьшение эффективности работы гибридной системы при наличии лигандной оболочки можно почти полностью объяснить увеличением расстояний между квантовыми точками.

Очевидно, что для квантовых точек других диаметров вклад от толщины лигандных оболочек будет разным. Для ККТ наименьшего размера этот эффект должен быть существеннее, чем для больших ККТ. Уменьшение констант скоростей переноса для ККТ диаметром 2.2 нм составит 11.4 раза, а для квантовых точек диаметром 4.8 нм — 3.1 раза при условии, что лигандная оболочка будет иметь толщину $L = 1$ нм и оболочки соприкасающихся квантовых точек проникают друг в друга.

Таким образом, для улучшения работы гибридной системы необходимо стремиться, чтобы квантовые точки были покрыты оболочками наименьшей толщины. Например, вместо октаде-

цилфосфоновой кислоты предпочтительнее использовать додецилфосфовую, октилфосфовую кислоты или еще более короткие лиганды.

Роль пространственного расположения ККТ

Теперь рассмотрим влияние пространственного распределения квантовых точек и красителя на работу гибридной системы. При изучении роли размера нанокластера мы уже рассматривали различное расположение красителя – на границе и на краю нанокластера, составленного из квантовых точек одного диаметра (рис. 1). При этом эффективность фёрстеровского переноса электронного возбуждения с нанокластера на молекулу красителя оказалась практически одинаковой в этих двух случаях. Отсюда следует, что если в системе все квантовые точки одинаковые, то эффективность работы гибридной системы не зависит от расположения молекулы красителя.

Теперь рассмотрим, поменяется ли ситуация, если ККТ будут распределены по размерам с дисперсией σ . Для этого обратимся к расчетам из раздела, посвященного изучению роли распределения по размерам ККТ. В этих расчетах роль конкретного расположения красителя относительно квантовых точек разного размера очень велика. Так в одних случаях величина P_{dye} не превосходила 1%, а в других – достигала 70%. Это связано с тем, что электронное возбуждение в наночастицах селенида кадмия передается преимущественно от маленьких к большим, а в обратную сторону – намного хуже. Поэтому если краситель оказывается окруженным маленькими квантовыми точками, с которых электронное возбуждение легко переходит на большие, то вероятность P_{dye} мала. Если же краситель окружен большими ККТ, то происходит ступенчатый перенос энергии – сначала с маленьких на большие ККТ, а от них – к молекуле красителя.

Для проверки возможности ступенчатого переноса энергии электронного возбуждения сконструируем специальную гибридную систему, содержащую квантовые точки двух размеров: 2.8 и 4 нм. Пусть молекула красителя располагается в центре. Большие ККТ разместим вокруг красителя, а маленькие на периферии (рис. 4а). Будем варьировать соотношение маленьких и больших ККТ от 1 : 1 до 10^4 : 1 и рассчитаем вероятность попадания возбуждения на краситель (рис. 4б). Чтобы величины P_{dye} можно было корректно сравнивать для разных гибридных систем, необходимо, чтобы сечение поглощения у всех рассматриваемых систем было одинаковым. Исходя из коэффициентов поглощения ККТ диаметром 2.8 и 4 нм, можно вывести правило: одна ККТ диаметром 4 нм поглощает света столько же,

сколько поглощают приблизительно 3.535 ККТ диаметром 2.8 нм. Руководствуясь этим правилом, составы нанокластеров изменяли следующим образом. Количество квантовых точек в кластере, в котором больших и маленьких было поровну, составляло по 2205. Для нанокластера с одной большой ККТ количество маленьких равнолось 9996. Результаты расчетов таких комбинированных гибридных систем были сопоставлены с системой, содержащей 10^4 квантовых точек диаметром 2.8 нм (табл. 1).

Рис. 4 и табл. 1 показывают, что если в нанокластере, содержащем 10^4 маленьких квантовых точек, рядом с красителем разместить всего одну большую ККТ, то вероятность переноса электронного возбуждения на краситель вырастет втрое: с 0.1 до 0.3. При этом оптимальным окажется соотношение маленьких и больших в диапазоне 10^2 : $1-10^3$: 1 соответственно. Вероятность P_{dye} может достигать значения 0.6. Таким способом, формируя гибридные системы “нанокластер ККТ–краситель”, можно добиться, что в гибридной системе, содержащей около 10^4 квантовых точек и всего одну молекулу порфиринового красителя, 60% всей поглощенной световой энергии передается этой единственной молекуле красителя. Эффективность работы таких систем значительно выше, чем для систем с полностью одинаковыми квантовыми точками (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана принципиальная возможность увеличения чувствительности химических сенсоров, за счет использования гибридных систем “нанокластер ККТ–краситель”, в которых единственная молекула красителя может на 60% уменьшить интенсивность люминесценции нанокластера, составленного из 10^4 коллоидных квантовых точек. Для обеспечения максимальной эффективности необходимо гибридную систему устроить следующим образом: молекулу красителя расположить в центре, окружить большими квантовыми точками, а затем – маленькими в соотношении маленьких и больших примерно 10^2 : $1-10^3$: 1 и суммарным количеством не менее 10^4 . Квантовые точки должны по возможности все люминесцировать с близким к 1 квантовым выходом и стабилизированы лигандной оболочкой наименьшей толщины.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме государственного задания (Фундаментальные исследования фотоиницированных процессов в молекулярных, супрамолекуляр-

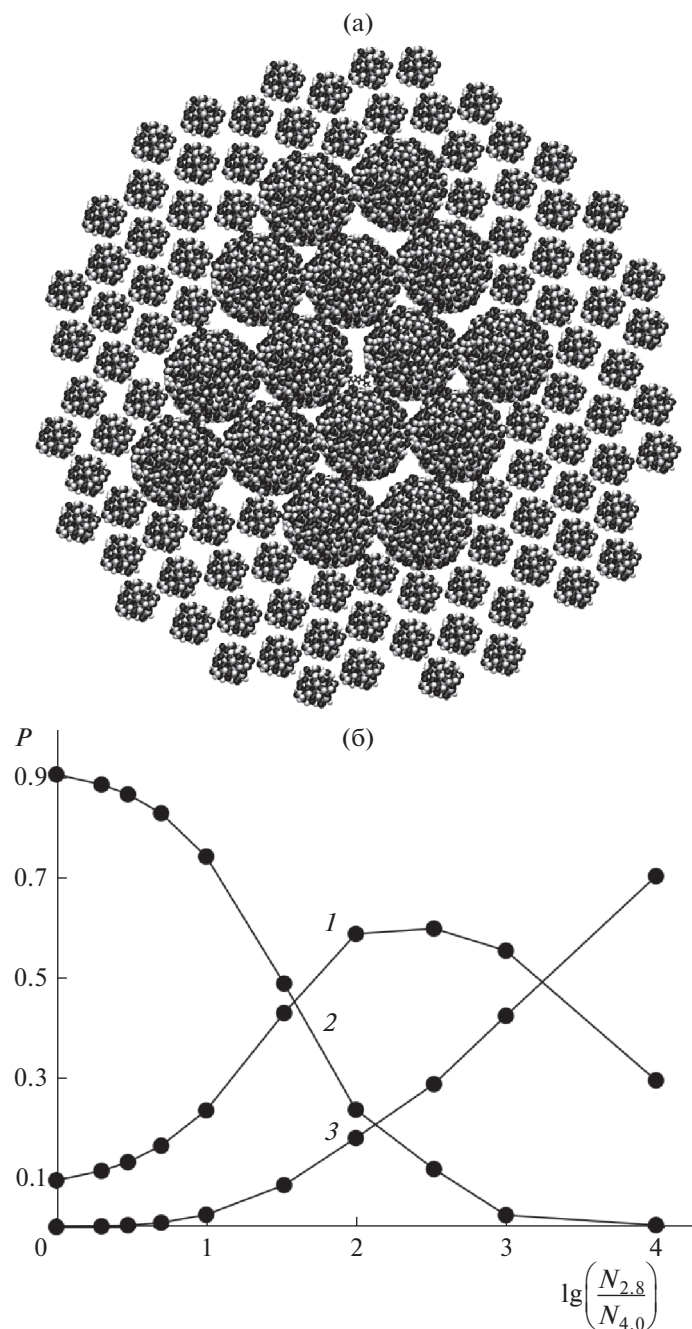


Рис. 4. а – Схематичное строение гибридной системы, составленной из ККТ двух диаметров и красителя в центре, молекула гексана и атомы селена показаны черным, атомы кадмия – белым, б – зависимости вероятностей найти электронное возбуждение на молекуле красителя (P_{dye} , I), на одной из ККТ диаметром 4 нм (2) или 2.8 нм (3).

ных и наноразмерных системах, номер государственной регистрации 0089-2019-0003) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности МФТИ “5–100” среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг. (Соглашение № 074-02-2018-286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kagan C.R., Murray C.B., Wawendi M.G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 12. P. 8633.
2. Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Гак В.Ю. // Коллоидный журн. 2014. Т. 76. № 1. С. 8.
3. Разумов В.Ф., Товстун С.А. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 1. С. 46.

4. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 4. С. 293.
5. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 5. С. 394.
6. *Товстун С.А., Бричкин С.Б., Спири́н М.Г., Гак В.Ю., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 490.
7. *Бричкин С.Б., Товстун С.А., Спири́н М.Г., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 497.
8. *Невидимов А.В., Кременец В.А., Спири́н М.Г., Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 116.
9. *Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F.* // J. Luminescence. 2018. V. 200. № 1. P. 151.
10. *Бричкин С.Б., Спири́н М.Г., Мартьянова Е.Г., Товстун С.А., Козлов А.В., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 3. С. 226.
11. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 5. С. 556.
12. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 294.
13. *Gomes R., Hassinen A., Szczygiel A., Zhao Q., Vantomme A., Martins J.C., Hens Z.* // Phys. Chem. Let. 2011. V. 2. P. 145.
14. *Гак В.Ю., Товстун С.А., Спири́н М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 126.
15. *Спири́н М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 221.
16. *Спири́н М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 469.
17. *Спири́н М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 1. С. 42.
18. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 1. С. 68.
19. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 5. С. 596.
20. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 1. С. 78.