

УДК 544.774.4:535.37

ФЁРСТЕРОВСКИЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОКЛАСТЕРАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ФОСФИДА ИНДИЯ: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2022 г. А. В. Невидимов^{a, b, *}

^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

*E-mail: 1k5d@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

В данной работе исследован процесс Фёрстеровского резонансного переноса энергии электронного возбуждения в плотноупакованных ансамблях коллоидных квантовых точек фосфида индия с помощью специально разработанной компьютерной программы. Проанализированы зависимости коэффициента диффузии электронного возбуждения и люминесцентных характеристик нанокластера от ряда параметров: размерности нанокластера, дисперсии по размерам квантовых точек в нанокластере, толщины защитной лигандной оболочки, доли нелюминесцирующих квантовых точек и их квантового выхода. Показано, что на коэффициент диффузии сильнее всего влияет доля нелюминесцирующих частиц, а на Стоксов сдвиг – ширина распределения по размерам квантовых точек в нанокластере.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, транспорт электронного возбуждения, подвижность, коэффициент диффузии, фёрстеровский резонансный перенос энергии, компьютерное моделирование, фосфид индия

DOI: 10.31857/S0023119322060134

Данная работа является завершением серии работ [1–3], посвященных компьютерному моделированию Фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) в нанокластерах коллоидных квантовых точек (ККТ). Написанная и использованная в предыдущих работах компьютерная программа окончательно доработана, и теперь ею может воспользоваться любой ученый для проведения исследований процессов, связанных с FRET, в любых ансамблях ККТ, при этом не обязательно плотноупакованных. Программа размещена на сервисе Github по ссылке [4]. В качестве входных данных потребуются спектры поглощения и люминесценции ККТ желаемого состава для набора размеров. Полную инструкцию по работе можно найти по вышеуказанной ссылке.

Фёрстеровский резонансный перенос энергии проявляется в том, что квант света, поглощенный одной ККТ, способен испуститься другой ККТ [5–7]. При этом пространственная удаленность этих двух ККТ может значительно (на 1–2 порядка) превышать радиус Фёрстера между парой ККТ.

Это явление особо интенсивно изучается в последние годы и представляет особый интерес в таких областях как солнечная энергетика, фотодетекторы, светоизлучающие устройства и многие другие [5–9]. Наиболее интересными вопросами являются следующие: на какое максимальное расстояние способно убежать электронное возбуждение и как при этом изменятся люминесцентные характеристики устройства, а так же от каких параметров нанокластера это сильнее всего зависит [10].

В предыдущей работе, посвященной изучению FRET в плотноупакованных ансамблях селенида кадмия, подробно описана используемая программа для компьютерного эксперимента с применением метода Монте-Карло [3]. Используемая в данной работе программа работает на том же принципе, когда в каждый момент времени возбуждение находится целиком на одной ККТ и за 1 шаг передается на одну из соседних ККТ из ближайшего окружения. Отличие состоит в совершенствовании алгоритма расчетов, которое поз-

волило сократить время вычислений для одномерного кластера на 2 порядка, на 1 порядок для двумерного случая и примерно в 2 раза для трехмерного нанокластера. И все это по-прежнему с использованием одного ядра процессора. Также появилась возможность изучать изменения спектральных характеристик нанокластеров в результате Фёрстеровского переноса энергии.

Программа позволяет изучать процессы FRET в нанокластерах, содержащих до $N = 10^7$ ККТ за разумное время с использованием 1 ядра CPU и 16 ГБ оперативной памяти. Добиться такой эффективности позволил отказ от необходимости рассчитывать константы в кинетической задаче, используя формулу Фёрстера для каждой пары ККТ, количество которых пропорционально N^2 и для которых не хватило бы оперативной памяти при $N > 10^4$ квантовых точек. Вычисление радиусов Фёрстера производится на подготовительном этапе один раз для нового сорта ККТ, результаты записываются в специальный файл, в котором радиусы донора и акцептора изменяются независимо друг от друга в диапазоне минимального до максимального значения с некоторым небольшим шагом. Подробно ознакомиться с используемой кинетической схемой можно в работе [3]. В результате моделирования должна получиться зависимость среднего квадрата смещения электронного возбуждения от времени: $\xi^2(t)$, – а также зависимость Стоксова сдвига от времени: $\Delta\lambda(t)$.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Размеры нанокластера ККТ составляли $N = 2 \times 10^2$, 10^5 и 2×10^6 частиц в 1n-, 2n- и 3n-мерном случае соответственно. Количество траекторий, по которым происходило усреднение, составляло 10^5 для одномерного кластера и 10^4 для двумерного и трехмерного. В трехмерном случае наблюдались ощутимые краевые эффекты даже для размера кластера 2×10^6 частиц, тем не менее, позволяющие уверенно определить коэффициент диффузии по начальному наклону зависимости квадрата смещения электронного возбуждения от времени. В предыдущей работе с селенидом кадмия краевые эффекты были существенно меньше, что означает, что в нанокластерах фосфида индия электронное возбуждение способно убежать на большее расстояние.

Процесс вычисления коэффициента диффузии детально описан в работе [3]. Вот самые ключевые моменты. В начале компьютерного эксперимента электронное возбуждение располагается на ККТ в центре нанокластера. Решая кинетиче-

скую задачу, происходит определение следующей частицы, на которой окажется возбуждение. И так далее. В какой-то момент возбуждение погибает, что определяется временем жизни возбуждения. Также можно рассмотреть гипотетическую задачу, в которой электронное возбуждение не погибает, а продолжает вечно переходить от одной ККТ к другой. Применение такого подхода позволяет разделить два процесса, приводящих к отклонению зависимости $\xi^2(t)$ от строго линейной – собственно, гибель электронного возбуждения, и достижение возбуждением границы нанокластера. Последнее особенно актуально для трехмерного случая с InP.

В данной работе варьировали ширину распределения ККТ по размерам $\sigma = 0-5\%$ с шагом 1%, толщину защитной лигандной оболочки $l = 0-1$ нм с шагом 0.2 нм, квантовый выход доноров $\phi = 0.5-1$ с шагом 0.1, долю люминесцирующих частиц $\phi = 0.98-1$ (здесь шаг более сложный, нефиксированный). Радиус ККТ составлял $r = 1.704$ нм, что приходится ровно на середину диапазона размеров для фосфида индия, для которых были доступны спектры поглощения и люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследовали зависимости коэффициента диффузии электронного возбуждения и спектральных свойств нанокластера от ряда параметров, указанных выше. Поскольку изучить эти зависимости одновременно от всех параметров не представляется возможным из-за слишком большого объема вычислений, изучали зависимости отдельно от каждого параметра при фиксировании всех остальных параметров. Такой подход показал свою эффективность ранее, при этом он позволяет определить степень влияния каждого из параметров и выявить наиболее существенные параметры, за которые стоит бороться экспериментаторам при конструировании нанокластеров.

Роль распределения по размерам ККТ

Квантовые точки всегда распределены по размерам. В предположении гауссовой формы распределения, его ширина для InP обычно составляет величину σ около 5%. Поэтому в этой серии расчетов σ варьировали от 0 до 5% при сохранении всех остальных параметров равными следующим значениям. Средний радиус $r = 1.704$ нм, толщина оболочки $l = 0$ нм, все частицы люминесцируют ($\phi = 1$) с квантовым выходом $\phi = 1$. Как уже отмечалось, усредненная зависимость среднего квадрата смещения содержит две характеристики: начальный наклон кривой дает средний коэффициент диффузии электронного воз-

буждения, а высота плато позволяет судить о расстоянии, на которое это возбуждение способно убежать за свое время жизни. Для облегчения извлечения этой информации было проделано две группы идентичных расчетов: с формально бесконечным временем жизни $\tau = +\infty$ и реальным временем жизни, которое для ККТ InP было принято равным 20 нс.

На рис. 1 показаны результаты расчетов зависимости среднеквадратичного смещения ξ^2 от времени для нанокластеров ККТ фосфида индия трех размерностей при варьировании полидисперсности размеров. Видно, что эффективность Фёрстеровского переноса энергии заметно уменьшается с увеличением полидисперсности. На рис. 2а наглядно показано, во сколько раз происходит уменьшение ξ^2 при увеличении величины σ от 0 до 5%. Вне зависимости от размерности нанокластера уменьшение происходит приблизительно в одинаковое число раз. Для трехмерного случая влияние ширины распределения по размерам несколько меньше, чем для одномерного и двумерного.

На рис. 3 представлены зависимости Стоксова сдвига нанокластера при варьировании тех же параметров полидисперсности и размерности, что и на рис. 1. Отметим, что положение пика поглощения никак не может изменяться, если состав нанокластера постоянен. Наличие FRET способно менять только положение пика люминесценции, поскольку электронное возбуждение может перемещаться от одной ККТ к другой и люминесценция всего кластера определяется характеристиками именно той ККТ, на которой в данный момент находится возбуждение. Если в начальный момент времени электронное возбуждение может располагаться на ККТ случайного размера, то с течением времени происходит релаксация, что и видно на рис. 3. Стоксов сдвиг закономерно увеличивается с ростом дисперсии ККТ по размерам. Это легко объяснить наличием более крупных ККТ, если дисперсия по размерам выше. Расчеты показывают, что электронное возбуждение успевает локализоваться на этих крупных частицах. При этом с ростом размерности локализация происходит сильнее.

Роль размерности нанокластера

На эффективность Фёрстеровского резонансного переноса энергии влияет не только распределение квантовых точек по размерам, но и ряд других характеристик. На рис. 2 собраны зависимости среднеквадратичного смещения от времени $\xi^2(t)$ при разной дисперсии σ (а), длине защитной лигандной оболочки l (б), среднем квантовом выходе ККТ ϕ (в) и доле люминесцирующих ККТ ϕ

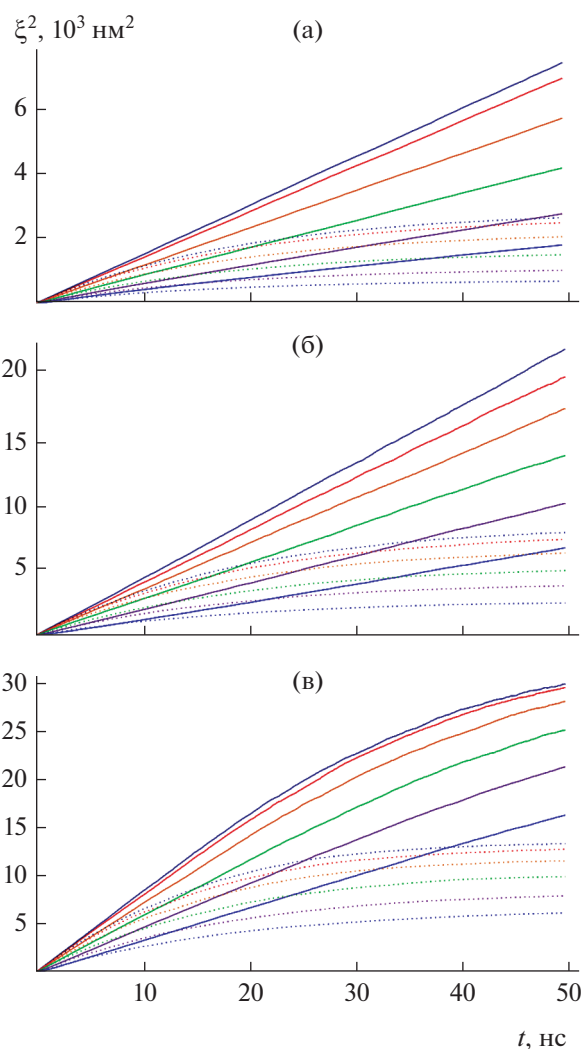


Рис. 1. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения ξ^2 в зависимости от дисперсности (σ растет сверху вниз от 0 до 5%) для нанокластеров размерности 1 (а), 2 (б) и 3 (в). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии).

(г) для нанокластеров разной размерности. Наглядно видно, во сколько раз происходит уменьшение величины ξ^2 при изменении каждого из этих параметров по отношению к их базовым значениям $\sigma = 0\%$, $l = 0$ нм, $\phi = 1$ и $\phi = 1$. Наиболее существенным образом на эффективность FRET в квантовых точках фосфида индия влияет наличие нелюминесцирующих ККТ (рис. 2г). Наличие всего 2% таких частиц приводит к более чем 10-кратному падению эффективности Фёрстеровского переноса в трехмерном нанокластере. В двумерном случае падение не такое существенное, а в одномерном и вовсе почти незаметное. Объяснить такое сильное влияние размерности

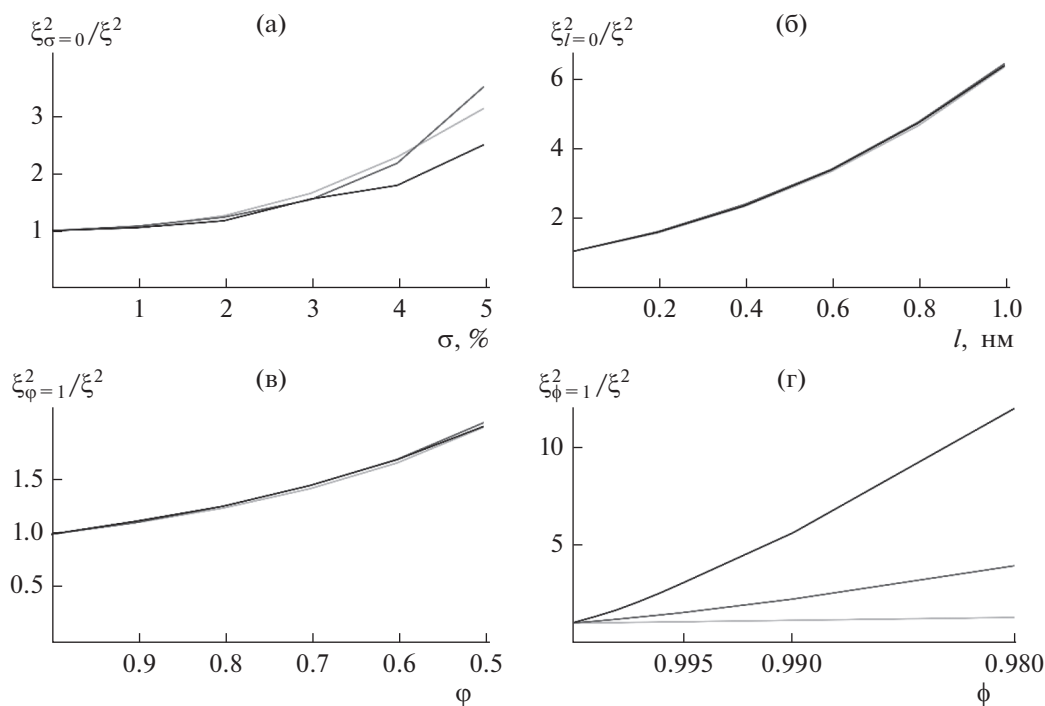


Рис. 2. Отношение ξ^2 при дисперсии $\sigma = 0\%$ (а), длине лиганда $l = 0$ нм (б), квантовом выходе $\phi = 1$ (в) и доле люминесцирующих ККТ $\phi = 1$ (г) к величине ξ^2 для нанокластеров размерности 1 (светло-серый), 2 (серый) и 3 (черный).

нанокластера можно тем, что с ростом размерности кластера нелюминесцирующие ККТ становятся пространственно ближе при той же их количественной доле. В то же время размерность кластера практически не оказывает влияния на зависимости $\xi^2(t)$ от длины лигандной оболочки (рис. 2б), квантового выхода (рис. 2в). Из всех представленных зависимостей стоит отметить длину лигандов. Наличие всего 1 нм защитной оболочки приводит к 6 кратному падению эффективности FRET.

Зависимость Стоксова сдвига от параметров нанокластера

Изменение Стоксова сдвига при переносе электронного возбуждения по нанокластеру является одной из ключевых характеристик FRET. Оно показывает, насколько быстро наступает равновесие в нанокластере. Стоксов сдвиг изменяется только если частицы неоднородны по размеру, поскольку для одинаковых частиц положение пика люминесценции одно и то же. Рисунок 3 демонстрирует этот очевидный факт. Из рис. 3 следует, что при ширине дисперсии по размерам $\sigma = 0\%$ Стоксов сдвиг минимален и не меняется во времени (нижняя линия). По мере роста дисперсии Стоксов сдвиг увеличивается, если

обращать внимание на равновесные значения. Во времени Стоксов сдвиг как правило растет, если не брать во внимание самую начальную стадию, когда происходит быстрая релаксация. Возможное уменьшение Стоксова сдвига обусловлено алгоритмом моделирования. Для $3n$ -мерного и $2n$ -мерного нанокластера для моделирования используется одна генерация нанокластера, поскольку особенно в $3n$ -мерном случае вычисление координат ККТ в одном нанокластере занимает порядка 10^4 с. В начальный момент времени возбуждение попадает на одну и ту же ККТ, меняется только путь этого возбуждения по нанокластеру, когда происходит усреднение. Поэтому, если исходная ККТ, на которую попало возбуждение, слишком большая, то исходный Стоксов сдвиг большой. Однако в результате релаксации и прихода системы к равновесию электронное возбуждение перераспределяется по кластеру в соответствии с радиусами Фёрстера. Этого недостатка лишены $1n$ -мерные нанокластеры, для которых новая генерация радиусов ККТ, а, следовательно, и всех координат, происходит на каждом шаге усреднения. В этом случае наблюдается монотонное увеличение Стоксова сдвига. Можно отметить быструю стадию изменения Стоксова сдвига, которая занимает не более 10 нс, с последующей медленной стадией. На рис. 2 наличие

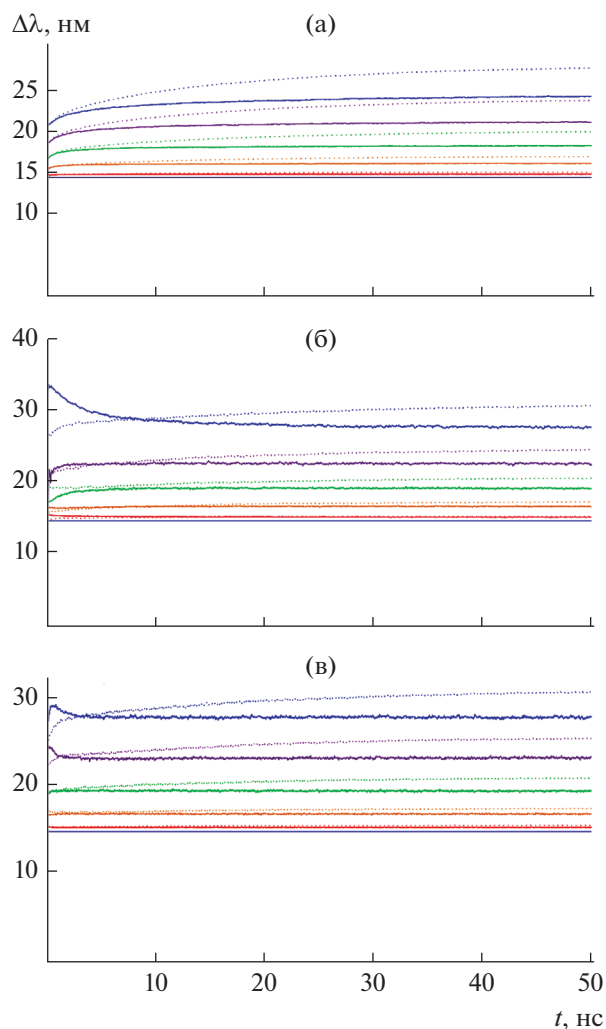


Рис. 3. Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$ в зависимости от дисперсности (σ растет снизу вверх от 0 до 5%) для нанокластеров размерности 1 (а), 2 (б) и 3 (в). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии).

медленной стадии не так очевидно. Однако если обратиться к рис. 4, то все станет заметно. Рисунок 4 демонстрирует изменение Стоксова сдвига для 3*n*-мерного нанокластера с шириной распределения ККТ по размерам $\sigma = 5\%$ при варьировании толщины лигандной оболочки *l* (от 0 до 1 нм с шагом 0.2), среднего квантового выхода ККТ ϕ (от 1 до 0.5 с шагом 0.1) и доли люминесцирующих ККТ в составе нанокластера ϕ (какие значения принимает ϕ указано в подписи к рис. 4). Видно, что параметры *l* и ϕ не влияют на величину Стоксова сдвига, если не брать во внимание начальный этап быстрой релаксации. В то же время доля люминесцирующих ККТ сильно влияет на Стоксов сдвиг (рис. 4в). При этом очевидно, что за время моделирования 50 нс полной релаксации не наступает. Аналогичная картина наблю-

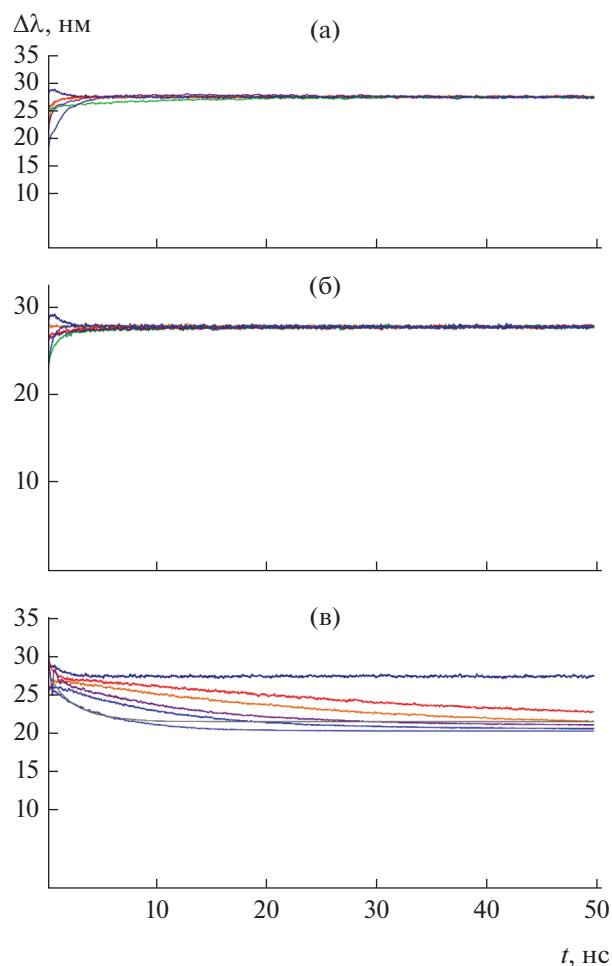


Рис. 4. Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$ в зависимости от длины лиганда *l* (а), среднего квантового выхода ϕ (б) и доли люминесцирующих ККТ ϕ (в) в 3*n*-мерном нанокластере InP с шириной распределения по размерам $\sigma = 5\%$. Для рисунка (в) ϕ принимает значения (сверху вниз) 1, 0.999, 0.998, 0.997, 0.996, 0.995, 0.99, 0.98.

дается и для 1*n*- и 2*n*-мерного нанокластера. Стоит напомнить, что в моделировании рассматриваются небольшие нанокластеры, содержащие всего около 100 ККТ в диаметре. Можно предположить, что для кластеров большего размера, с которыми обычно имеют дело экспериментаторы, содержащие на 2–3 порядка больше ККТ, релаксация будет наступать еще медленнее. В итоге можно сделать вывод, что наиболее существенным параметром нанокластера, влияющим на эффективность FRET, является наличие нелюминесцирующих ККТ. Именно за улучшение этой характеристики стоит бороться в первую очередь при создании устройств, использующих Фёрстеровский безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в окончательном виде представлена компьютерная программа для моделирования процесса FRET в нанокластерах коллоидных квантовых точек. Продемонстрирована применимость этой программы на примере нанокластеров ККТ фосфида индия, содержащих несколько миллионов квантовых точек, за разумное время вычислений. С помощью этой программы обнаружено, что наибольшее влияние на эффективность FRET оказывает наличие нелюминесцирующих квантовых точек в нанокластере. При доле таких ККТ на уровне всего 2% происходит падение эффективности FRET примерно на 1 порядок для $3n$ -мерного нанокластера. Также значимую роль играет толщина стабилизирующей лигандной оболочки. Здесь стоит бороться за каждый ангстрем толщины.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-73-20245, а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невидимов А.В., Кременец В.А., Спиринов М.Г., Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 116.
2. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 34.
3. Невидимов А.В. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 4. С. 269.
4. Электронный ресурс для программы: <https://github.com/1k5d>
5. Li Z., Allen J., Allen M. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 6. P. 1400.
6. Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 419
7. Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Гак В.Ю. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 1. С. 8.
8. Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 12. P. 8633.
9. Gomes R., Hassinen A., Szczygiel A., Zhao Q., Vantomme A., Martins J.C., Hens Z. // Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 145.
10. Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F. // J. of Luminescence. № 1. 151 (2018).