

Кинетика сверхбыстрого миграционно-ускоренного тушения в наночастицах

Н. А. Глушков¹⁾, Т. Т. Басиев, И. Т. Басиева

Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2011 г.

Аналитическими методами показано и результатами компьютерного моделирования методом Монте-Карло подтверждено, что кинетика сверхбыстрого миграционно-ускоренного тушения люминесценции в наночастицах для случая возбуждения доноров коротким импульсом имеет сложный многостадийный вид. На малых временах наблюдается упорядоченная (экспоненциальная по времени) стадия. Однако, в отличие от массивного кристалла, тушение в наночастицах экспоненциально лишь до глубины, определяемой средним числом доноров в наночастицах. Затем различия в скоростях тушения возбуждений в отдельных наночастицах приводят к наступлению неупорядоченной стадии сверхбыстрого тушения, имеющей $t^{3/5}$ -временной закон для S -мультипольного типа взаимодействия. Скорость тушения возбуждений на неупорядоченной стадии зависит от среднего числа доноров в наночастицах. Это является качественным отличием сверхбыстрого тушения в наночастицах и массивном кристалле, т.к. в массивном кристалле скорость сверхбыстрого тушения не зависит от параметров донорной подсистемы в целом и концентрации доноров в частности. Определено граничное время перехода между стадиями.

Наночастицы, легированные люминесцирующими примесями, являются многообещающим материалом для использования в медицине и биологии. При этом сам факт нахождения примеси в ограниченном объеме, например в ансамбле наночастиц, может кардинально изменить люминесцентные свойства материала; см., например, [1, 2]. Однако до недавних пор теоретическое рассмотрение этих свойств присутствовало в научной литературе лишь для немногих режимов люминесценции, среди которых мы можем упомянуть статическое тушение напыленных на наносферы и нанопроволоки примесей [3, 4].

В настоящей заметке мы исследуем кинетику сверхбыстрого тушения люминесценции в наночастицах и показываем, что она имеет качественно иной вид, чем в массивном кристалле. Ограниченная геометрия приводит к замедлению тушения и повышению его относительного квантового выхода как в случае статического тушения, рассмотренного нами в [5–7], так и в случае миграционно-ускоренного тушения, когда взаимодействие между донорами приводит к усреднению скоростей тушения между донорами.

При увеличении эффективности донор-донорного взаимодействия C_{DD} и/или концентрации доноров c_D кинетика тушения в массивном кристалле экспоненциализуется и скорость тушения перестает зависеть от дальнейшего увеличения C_{DD} и c_D . При сверхбыстром тушении возбуждения в кристалле переда-

ются от донора к донору столь быстро, что вероятность найти возбуждение можно считать одинаково распределенной между всеми донорами в ансамбле и тушение идет с усредненной по всем донорам в ансамбле скоростью.

Мы показываем, что картина может быть принципиально иной в случае сверхбыстрого тушения в наночастицах. Вследствие усреднения скоростей тушения только по донорам, находящимся в отдельных наночастицах, мы получаем ансамбль экспоненциальных кинетических кривых с различными средними скоростями тушения, определяемыми случайным взаимным расположением доноров и акцепторов в каждой отдельной наночастице. Задача усреднения по ансамблю экспоненциальных кинетик аналогична проблеме статического тушения, решения которой хорошо известны, начиная с упорядоченной стадии [5] и вплоть до корневого временного закона, впервые полученного Ферстером для неупорядоченной стадии [8–11].

В этой работе мы выводим аналитическую зависимость и приводим данные численного эксперимента по моделированию сверхбыстрого миграционно-ускоренного тушения люминесценции в наночастицах.

Мы изучаем влияние лишь геометрического фактора – расположения доноров и акцепторов в ансамбле пространственно изолированных наночастиц, в среде вокруг которых тушители отсутствуют.

Мы рассматриваем ансамбль сферических наночастиц одинакового размера. Узлы решетки нано-

¹⁾ e-mail: glushkov@lst.gpi.ru

кристаллов случайным образом заполнены донорами и акцепторами с концентрациями c_A и c_D соответственно. Общее число доноров в одной наночастице N_D мы полагаем постоянным. Перенос возбуждения между наночастицами мы считаем запрещенным.

Наличие сверхбыстрого донор-донорного переноса приводит к тому, что в каждый предыдущий, текущий и последующий моменты времени вероятность найти возбуждение на любом из доноров группы одинакова (если она различна, то это не сверхбыстрый перенос). Как результат, кинетика сверхбыстрого миграционно-ускоренного тушения в пространственно изолированной наночастице экспоненциальна. Она описывается выражением, суммирующим скорости тушения каждого из доноров:

$$P(t) = \exp \left[-\frac{t}{N_D} \left(\sum_j' W_{1,j} + \dots + \sum_j' W_{N_D,j} \right) \right], \quad (1)$$

где штрих означает, что суммирование ведется только по узлам, занятым акцепторами.

В выражение (1) входит элементарная вероятность переноса энергии с конкретного донора на конкретный акцептор:

$$W_{z,j} = C_{DA} / r_{DzAj}^S, \quad (2)$$

где r_{DzAj} – расстояние между донором номер z и j -м акцептором; C_{DA} – эффективность; S – мультипольность взаимодействия донор-акцептор ($S = 6, 8, 10$ для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия соответственно).

Покажем, как изменится кинетика сверхбыстрого тушения ансамбля доноров в образце из наночастиц по сравнению с массивным кристаллом. В отдельной наночастице наличие сверхбыстрого донор-донорного переноса приводит к экспоненциализации кинетики. Поскольку возбуждение может мигрировать по донорам только в пределах одной наночастицы, скорости тушения для отдельных наночастиц будут различными из-за случайного взаимного расположения доноров и акцепторов в разных наночастицах. При малых плотностях возбуждения доноров усреднение кинетики по ансамблю наночастиц можно преобразовывать аналогично методике, изложенной в работе Голубова-Конобеева [12]:

$$\begin{aligned} P(t) &= \left\langle \prod_{z=1}^{N_D} \exp \left(-\frac{t}{N_D} \sum_j' W_{z,j} \right) \right\rangle = \\ &= \prod_{z=1}^{N_D} \exp \left(\sum_j \text{Ln} \left\{ 1 - c_A \left[1 - \exp \left(\frac{W_{z,j}t}{N_D} \right) \right] \right\} \right) = \end{aligned}$$

$$= \exp \left(c_A \sum_j \left\{ \sum_{z=1}^{N_D} \left[\exp \left(-\frac{W_{z,j}t}{N_D} \right) - 1 \right] \right\} \right). \quad (3)$$

Поскольку все доноры равноправны, преобразуем двойную сумму из (3) следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_j \left\{ \sum_{z=1}^{N_D} \left[\exp \left(-\frac{W_{z,j}t}{N_D} \right) - 1 \right] \right\} &\Rightarrow \\ \Rightarrow N_D \sum_j \left[\exp \left(-\frac{W_{0,j}t}{N_D} \right) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Как результат получим следующее выражение:

$$P(t) = \exp \left\{ c_A N_D \sum_j \left[\exp \left(-W_{0,j}t/N_D \right) - 1 \right] \right\}. \quad (5)$$

На малых временах, когда справедливо неравенство $W_{0,j}t/N_D \ll 1$, будет наблюдаться упорядоченная стадия:

$$\begin{aligned} P(t) &= \exp \left\{ c_A \sum_j \left[\exp \left(-tW_{0,j} \right) - 1 \right] \right\} = \\ &= \exp \left(-c_A \sum_j W_{0,j}t \right) = \exp \left(-W_{OR}^{NANO} t \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь скорость W_{OR}^{NANO} , равная произведению концентрации акцепторов c_A , эффективности C_{DA} и решеточной суммы, идентична скорости тушения на начальной стадии при статическом режиме тушения в наночастицах [5]. Эта скорость отличается от скорости тушения на начальной стадии в массивном кристалле незначительно. Даже для малых наночастиц с диаметром в 20 межузельных расстояний это отличие не превышает 10%.

Для получения решения на временах, когда разложение (6) неправомерно, мы используем модель сплошной среды с минимальным расстоянием между частицами R_0 и переходим в (3) от суммы к интегралу, получая выражение для неупорядоченной стадии сверхбыстрого тушения:

$$\begin{aligned} P(t) &= \\ &= \exp \left\{ 4\pi n_C c_A N_D \int_{R_0}^{\infty} r^2 dr \left[\exp \left(-\frac{C_{DA}t}{N_D r^S} \right) - 1 \right] \right\} = \\ &= \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \Gamma(1 - 3/S) n_C c_A N_D^{1-3/S} C_{DA}^{3/S} t^{3/S} \right] = \\ &= \exp \left[-(W_F t)^{3/S} N_D^{1-3/S} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь мы ввели объемную концентрацию узлов решетки n_C и обозначили скорость неэкспоненциальной стадии статического (ферстеровского) тушения в массивном кристалле как

$$W_F = \left(\frac{4\pi}{3} \Gamma(1 - 3/S) n_C c_A \right)^{S/3} C_{DA}. \quad (8)$$

Как видно из выражения (7), качественным отличием режима сверхбыстрого тушения в наночастицах по сравнению с массивным кристаллом является не только наличие неупорядоченной стадии с $t^{3/S}$ временным законом, но и зависимость скорости тушения на неупорядоченной стадии от среднего количества доноров в наночастицах. Напомним, что скорость сверхбыстрого тушения в массивном кристалле не зависит от параметров донорной подсистемы и ограничена лишь утечкой энергии в акцепторную подсистему.

Приравняв скорости начальной и неупорядоченной стадий, можно найти граничное время перехода от одной стадии к другой:

$$t_1 = \left(W_F^{3/S} N_D^{1-3/S} / W_{OR}^{NANO} \right)^{S/(S-3)} = t_1^{NANO_STATIC} N_D \approx t_1^{BULK_STATIC} N_D. \quad (9)$$

В выражении (9) $t_1^{NANO_STATIC}$ и $t_1^{BULK_STATIC}$ – это граничные времена перехода от начальной стадии к неупорядоченной при статическом тушении в наночастицах и массивном кристалле соответственно.

Как видно из выражения (9), при сверхбыстром тушении в наночастицах будет наблюдаться упорядоченная стадия, удлиненная в N_D раз по сравнению со статическим режимом в наночастицах или со статическим режимом в массивном кристалле. Соответственно и доля возбуждений, которые тушатся упорядоченно, возрастет в N_D раз.

На кинетику тушения в наночастицах влияют три фактора, связанных с ограниченной геометрией. Первый (и основной, ведущий к неэкспоненциальности) – невозможность возбуждения усредниться по конфигурациям, не содержащимся в данной наночастице. Его влияние мы рассмотрели выше. Второй – различное число доноров, которые могут попасть в одну наночастицу. Учет этого фактора для краткости заметки мы здесь не проводим. Третий – поверхностные доноры лишены возможности быть окруженными акцепторами со всех сторон.

Третий фактор имеет значение в случае, если количество доноров в поверхностном слое наночастиц нельзя считать много меньшим общего количества доноров N_D в одной наночастице. Его можно учесть

с помощью двойного интегрирования, в том числе и по расположению доноров, вместо одинарного, только по расположению акцепторов, как это сделано в (7). В результате выражение для кинетики сверхбыстрого тушения примет вид

$$P(t) = \exp \left\{ -N_D \left(\frac{W_F t}{N_D} \right)^{3/S} \times \left[1 - \frac{9\Gamma(1 - 4/S)}{16\Gamma(1 - 3/S)} \frac{1}{R} \left(\frac{C_{DA} t}{N_D} \right)^{1/S} \right] \right\} = \exp \left\{ -N_D \left(\frac{W_F t}{N_D} \right)^{3/S} \left[1 - \frac{k}{N_A^{1/3}} \left(\frac{W_F t}{N_D} \right)^{1/S} \right] \right\}, \quad (10)$$

где N_A – среднее число акцепторов в одной наночастице, а

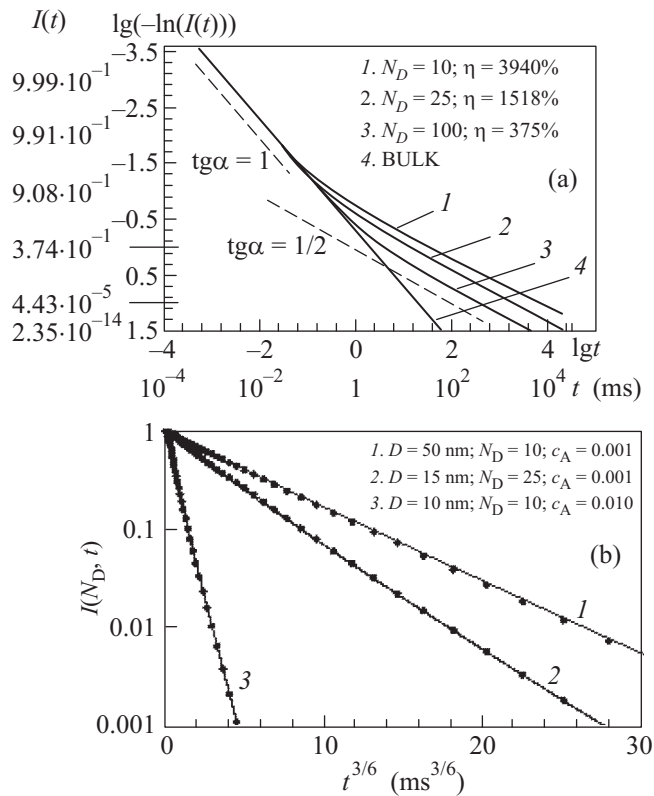
$$K = \frac{9}{16} \frac{\Gamma(1 - 4/S)}{\Gamma(1 - 3/S)^{4/3}} = 0.7025, 0.6162, 0.5916 \quad \text{для } S = 6, 8, 10. \quad (11)$$

Видно, что со временем третий фактор ведет к дополнительному замедлению тушения.

Методом Монте-Карло мы провели компьютерное моделирование сверхбыстрого миграционно-ускоренного тушения в сферических наночастицах различного диаметра и с различными концентрациями доноров и акцепторов. Параметры моделирования использовались следующие: простая кубическая кристаллическая решетка с минимальным расстоянием между узлами 0.5 нм; диполь-дипольное взаимодействие $S = 6$ и между донорами, и между донорами и акцепторами; микроэффективность взаимодействия донор-акцептор ($C_{DA} = 1 \text{ nm}^6/\text{ms}$); микроэффективность взаимодействия донор-донор ($C_{DD} = 10^9 \text{ nm}^6/\text{ms}$).

На рис. 1а интенсивность тушения представлена в двойном логарифмическом масштабе в зависимости от логарифма от времени. В таком масштабе кинетическая кривая тушения в массивном кристалле (кривая 4) представляет собой прямую с единичным углом наклона, а кинетические кривые тушения в наночастицах (кривые 1, 2 и 3) после граничного времени t_1 выходят на прямую с углом наклона $3/6$, т.е. наступает неупорядоченная стадия (7), (10).

Кривые тушения в наночастицах лежат выше кривой тушения для массивного кристалла. Относительный квантовый выход тушения для наночастиц растет с уменьшением концентрации доноров. Так, относительный квантовый выход для наночастиц размером 15 нм с концентрацией акцепторов $c_A = 0.1\%$,



Кинетические кривые сверхбыстрого ($C_{DD} = 10^9$ nm^6/ms , $C_{DA} = 1 \text{ nm}^6/\text{ms}$) тушения: (а) – в двойном логарифмическом масштабе в зависимости логарифма от времени; концентрация акцепторов $c_A = 0.1\%$; диаметр наночастиц 15 нм; концентрация доноров $c_D = 7.1 \cdot 10^{-4}$ ($N_D = 10$), $1.8 \cdot 10^{-3}$ ($N_D = 25$), $7.1 \cdot 10^{-3}$ ($N_D = 100$); концентрация доноров в массивном кристалле $c_D = 7.1 \cdot 10^{-3}$; (б) – в логарифмическом масштабе от корня из времени; различные размеры и концентрации доноров и акцепторов указаны на рисунке; точки – моделирование; сплошные линии – аналитическое выражение (10)

указанный на рис. 1а, составляет почти 400% при ста донорах в одной наночастице ($c_D = 7.1 \cdot 10^{-3}$) и почти 4000% при десяти донорах ($c_D = 7.1 \cdot 10^{-4}$).

На рис. 1б показаны кинетические кривые в логарифмическом масштабе в зависимости от корня из времени. Заметна только неупорядоченная стадия, почти прямая в данном масштабе. При этом результат моделирования (точки) прекрасно описывается теоретическим выражением (10) (сплошные линии).

Таким образом, результаты численного моделирования подтвердили существование предсказанных теоретически упорядоченной и неупорядоченной стадий сверхбыстрого тушения в наночастицах.

Заключение. Нами было показано, что кинетика сверхбыстрого миграционно-ускоренного тушения

люминесценции в наночастицах для случая возбуждения доноров коротким импульсом имеет сложный многостадийный вид.

Обнаружена упорядоченная стадия, скорость тушения возбуждений на которой идентична скорости тушения на упорядоченной стадии при статическом тушении в наночастицах. Включение режима сверхбыстрого тушения приводит к удлинению упорядоченной стадии по сравнению со статическим режимом в N_D раз, что в свою очередь ведет к росту доли возбуждений, которые потушатся упорядоченно, в N_D раз. Отличие скоростей на начальной стадии в массивном кристалле и в малых наночастицах, диаметр которых равен всего 20 межузельных расстояний, не превышает 10%.

Вслед за упорядоченной стадией на кинетике сверхбыстрого тушения в наночастицах наблюдается неупорядоченная стадия. На неупорядоченной стадии сверхбыстрого тушения временная зависимость логарифма интенсивности тушения люминесценции в наночастицах пропорциональна $N_D^{1-3/S} t^{3/S}$, тогда как в массивном кристалле эта зависимость линейна по времени ($\sim t$) и не содержит параметров донорной подсистемы.

Соответствующим образом различаются и зависимости мгновенной скорости тушения от концентрации акцепторов: линейная в массивном кристалле и степенная с показателем $S/3$ в наночастицах. Еще одним важным результатом является зависимость мгновенной скорости от числа доноров в степени $(S/3 - 1)$, что отличает изученный нами случай как от сверхбыстрого, так и от статического тушения в массивном кристалле.

Как для упорядоченной, так и для неупорядоченной стадии тушения, а также для граничного времени перехода между ними выведены удобные для анализа теоретические закономерности.

Работа поддержана Российской академией наук в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН # 21 “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”, программы Отделения физических наук РАН III-8 ОФ “Фундаментальные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов” и программы РФФИ (# 11-02-00248).

1. J. Silver, T. G. Ireland, and R. Withnall, J. Mater. Res. **19**, 6, 1656 (2004).
2. U. Even, K. Rademann, J. Jortner et al., Phys. Rev. Lett. **52**, 2164 (1984).
3. P. Levitz, J. M. Drake, and J. Klafter, J. Chem. Phys. **89**, 5224 (1988).

4. A. Blumen and J. Klafter, *J. Chem. Phys.* **84**, 1397 (1986).
5. Н. А. Глушков, Т. Т. Басиев, Ю. В. Орловский, *Российские нанотехнологии* **4**, 9–10, 152 (2009).
6. Т. Т. Басиев, И. Т. Басиева, Н. А. Глушков, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 234 (2010).
7. T. T. Basiev, I. T. Basieva, and N. A. Glushkov, *Journal of Luminescence* **130**, 2305 (2010).
8. Th. Förster, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz II Ann. Phys.*, **2**, 53 (1948).
9. M. D. Galanin, *ЖЭТФ* **28**, 485 (1955).
10. В. Ya. Sveshnikov and V. I. Shirokov, *Optics and spectroscopy XII*, 5764 (1962).
11. M. Inokuti and F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).
12. С. И. Голубов, Ю. В. Конобеев, *ФТТ* **13**, 3185 (1971).