

Резонансный безызлучательный перенос энергии в гибридных ассоциатах молекул тионина и коллоидных квантовых точек Ag_2S с различными механизмами люминесценции*

© М.С. Смирнов, О.В. Овчинников[¶], А.С. Перепелица

Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

[¶]e-mail: Ovchinnikov_O_V@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

Рассмотрен резонансный безызлучательный перенос энергии в гибридных ассоциатах молекул красителя тионина (TH^+) и коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$), а также КТ Ag_2S , стабилизированных желатиной ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$). Используемые образцы КТ Ag_2S обладают люминесценцией, возникающей по экситонному механизму, а также механизмами рекомбинации дырок с локализованными на центрах люминесценции электронами и рекомбинации электронов с локализованными на центрах люминесценции дырками. Установлено тушение люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) с максимумом при 630 nm и сокращение времени жизни люминесценции от 13.7 до 6.5 ns, возникающее при ассоциации с молекулами TH^+ . Для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) с молекулами TH^+ , наоборот, наблюдали тушение люминесценции красителя и сокращение ее времени жизни от 0.43 до 0.3 ns, а также разгорание люминесценции КТ. При гибридной ассоциации с молекулами TH^+ установлено усиление люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm), возникающей в результате рекомбинации свободной дырки с локализованным на центре свечения электроном. На основании анализа кинетики люминесценции красителя сделан вывод о резонансном безызлучательном переносе энергии от молекул TH^+ к центрам рекомбинационной люминесценции в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm) с максимумами при 950 и 1205 nm соответственно. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm), обладающих экситонной люминесценцией с максимумом при 620 nm, отмечено значительное перекрытие как спектров люминесценции КТ и TH^+ , так и спектров их поглощения. Близкие параметры кинетики люминесценции для исходных компонентов и их ассоциатов указывают на перенос энергии, реализующийся в противоположных направлениях.

DOI: 10.21883/OS.2019.01.47057.251-18

Введение

Органо-неорганические ассоциаты, построенные из полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и молекул органических красителей (Кр), являются одними из самых интересных объектов современной оптики наноструктур [1–10]. Важнейшей особенностью гибридных ассоциатов является сочетание оптических свойств исходных компонентов и новых, гибридных свойств, возникающих в результате взаимодействия компонентов. Последние определяются преимущественно процессами обмена электронными возбуждениями между КТ и молекулами Кр, реализуемыми за счет фотоиндуцированного переноса заряда [2,11], а также безызлучательного резонансного переноса энергии [1–10,12–16]. Закономерности переноса возбуждения от КТ к Кр и обратно пока недостаточно исследованы. Наиболее подробно рассмотрены ситуации, в которых донорами энергии в гибридных ассоциатах выступают КТ, обладающие экситонной люминесценцией, а молекулы Кр — акцепторами энергии возбуждения [1–10,12–16]. Продemonстрирован также резонансный безызлучательный перенос энергии

к Кр от возбужденного центра люминесценции, возникающей в результате донорно-акцепторной излучательной рекомбинации [8,17–29]. Обратная ситуация, в которой донорами энергии являются молекулы органических Кр, а акцепторами — КТ, изучена недостаточно [18,30]. Установление условий, в рамках которых безызлучательный резонансный перенос энергии для синтезированных в рамках единого подхода гибридных ассоциатов изменяет направление, важно для понимания деталей механизмов этого процесса. При этом остается пока неизученной взаимосвязь эффективности переноса энергии и механизмов люминесценции КТ.

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах молекул тионина (TH^+) и коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) и обладающих как экситонной, так и рекомбинационной люминесценцией. Полученные данные сравниваются с аналогичными закономерностями для ассоциатов молекул TH^+ и КТ Ag_2S , стабилизированных желатиной ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$) и обладающих рекомбинационной люминесценцией, возникающей по отличному от случая КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ механизму. При этом рассмотрены случаи, когда максимум спектра рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ расположен как в

* XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018), August 6–12, 2018, Suzdal–Moscow, Russia.

более длинноволновой области (950 nm), по сравнению со спектром поглощения и люминесценции молекул TH^+ , и когда он накладывается на полосу поглощения (600 nm).

Методика эксперимента

Исследования процессов гибридной ассоциации и закономерностей резонансного переноса энергии выполнены методами абсорбционной спектроскопии, стационарной и время-разрешенной люминесценции.

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S записывали на спектрофотометре USB 2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). При получении спектров люминесценции осуществляли их корректировку на спектральную чувствительность спектрофотометра USB 2000+, определенную при помощи вольфрамовой ленточной эталонной лампы накаливания с известной температурой накала. Источником возбуждения фотолюминесценции служил УФ светодиод с длиной волны излучения 375 nm и оптической мощностью 55 mW. Спектры люминесценции коллоидных КТ в ближней ИК области записывали с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО). Фотоприемником в ближней ИК области служил высокостабильный малошумящий фотодиод PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем.

Затухание люминесценции образцов измеряли методом время-коррелированного счета одиночных фотонов. Для регистрации затухания люминесценции КТ Ag_2S и молекул TH^+ в заданном участке спектра использовали дифракционный монохроматор. Спектральная ширина выделяемого участка составляла 5 nm. Плата время-коррелированного однофотонного счета TimeHarp 260 (PicoQuant, Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker & Hickl, Germany) обеспечивала временное разрешение 200 ps для спектральной области 400–900 nm. При определении времени затухания люминесценции молекул TH^+ , а также быстрого начального участка кривой затухания КТ использовали процедуру деконволюции с экспериментально измеренной инструментальной функцией отклика (Instrumental response function). Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas, Germany) с длиной волны 375 nm, длительностью 60 ps и частотой повторения импульсов 100 kHz.

Исследуемые образцы

Для сборки гибридных ассоциатов использовали коллоидные КТ Ag_2S , синтезированные в условиях, обеспечивающих изменение положения максимумов спектров их люминесценции, а также различные механизмы люминесценции. Возможность управления положением

максимума люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ на стадии синтеза реализована за счет размерного эффекта и обеспечивала условия для изменения направления переноса электронных возбуждений при гибридной ассоциации с молекулами TH^+ .

Синтез коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ осуществляли в рамках двух подходов. Первый заключался в использовании в качестве источника серы исключительно молекул TGA, второй предполагал добавление в реакционную смесь Na_2S при синтезе КТ.

В первом подходе приготавливали комплекс Ag/TGA путем введения нитрата серебра (0.65 mmol) в смесь дистиллированной воды и TGA (0.65 mmol) при постоянном контроле pH раствора и температуре 40°C. Далее, при помощи NaOH (1 M) показатель pH раствора повышали до 8 и выдерживали раствор в течение нескольких часов при температуре 40°C. В данном случае TGA выступала единственным источником серы в процессе формирования нанокристаллов Ag_2S . Во втором подходе в свежеприготовленный раствор прекурсора Ag/TGA добавляли раствор Na_2S (0.160 mmol или 0.325 mmol). Синтезированные КТ Ag_2S осаживали ацетоном и повторно растворяли в дистиллированной воде.

Кроме КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в работе использовали КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, приготовленные в рамках технологии, разработанной в работе [31,32]. Стабилизатором служила инертная фотографическая желатина. Кристаллизацию проводили в условиях сливания водных растворов AgNO_3 и Na_2S , растворенных в 100 ml дистиллированной воды, в реактор, содержащий 200 ml дистиллированной воды и 2% инертной фотографической желатины. Температура в реакторе во время синтеза составляла 70°C. Полученные золи подвергали выдерживанию при 90°C в течение 3 h, что обеспечивало уменьшение размерной дисперсии и меньшую концентрацию дефектов кристаллической структуры. Затем приготовленные золи очищали от продуктов реакции промыванием в холодной дистиллированной воде.

Структурные свойства полученных КТ Ag_2S исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Распределения по размерам для ансамбля КТ Ag_2S получали при цифровом анализе изображений ПЭМ. Образцы КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, синтезированные без использования Na_2S , представляли собой нанокристаллы средним размером 2.2 ± 0.8 nm. При использовании в качестве дополнительного прекурсора серы Na_2S синтезированы два ансамбля КТ средними размерами 1.8 ± 0.5 nm (0.160 mmol Na_2S) и 5.5 ± 1.0 nm (или 0.325 mmol Na_2S). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ характерные размеры кристаллического ядра, установленные из анализа ПЭМ-изображений, составляли 1.6 ± 0.7 nm. При этом для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ характерно формирование аморфной оболочки из желатинатов серебра [31].

Гибридные ассоциаты КТ Ag_2S с молекулами TH^+ получали путем смешивания этанольного раствора TH^+

с коллоидным раствором КТ в концентрации, обеспечивающей соотношение $[n^{TH^+}]/[n^{KT}] = 1 : 1$.

Результаты и их обсуждение

Спектрально-люминесцентные свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов

Для образцов КТ Ag_2S/TGA всех трех типов и КТ Ag_2S/Gel наблюдали размерный эффект в спектрах оптического поглощения (рис. 1). Спектры поглощения имеют схожий характер и сдвинуты в синюю область по сравнению с краем фундаментального поглощения для монокристаллов Ag_2S (1.09 eV). Пик экситонного поглощения при 590 nm отмечен только для КТ Ag_2S/TGA (2.2 nm). Для КТ Ag_2S/TGA (1.8 nm) и КТ Ag_2S/TGA (5.5 nm), а также КТ Ag_2S/Gel (1.6 nm) по минимуму второй производной оптической плотности по энергии кванта установлены положения характерных особенностей вблизи наиболее вероятного перехода в оптическом поглощении. Соответствующие значения составили 590 (2.1 eV), 425 (2.92 eV), 750 (1.65 eV) и 405 nm (3.06 eV). Для КТ Ag_2S/TGA (5.5 nm) наблюдали практически монотонный рост оптической плотности по всему спектру, что, по-видимому, обусловлено несколькими причинами [31,32]. Во-первых, значительная нестехиометрия Ag_2S и формирование значительной плотности локализованных состояний в эффективной запрещенной зоне КТ может вносить заметный вклад в оптическое поглощение с длинноволновой стороны от экситонного перехода и в размытие спектра поглощения. Во-вторых, имеет место заметная дисперсия частиц по размеру в исследуемых ансамблях, что подтверждается данными, полученными из анализа ПЭМ-изображений.

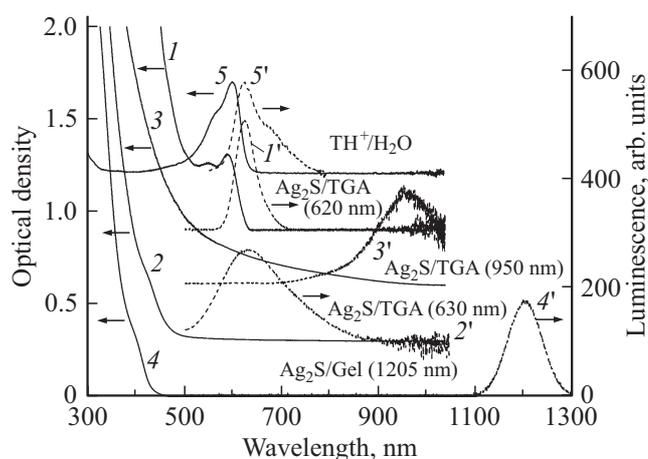


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S/TGA (2.2 nm) — 1 и 1', КТ Ag_2S/TGA (1.8 nm) — 2 и 2' и КТ Ag_2S/TGA (5.5 nm) — 3 и 3', КТ Ag_2S/Gel (1.6 nm) — 4 и 4', а также молекул TH^+ — кривые 5 и 5'. Для каждого образца в скобках даны положения пиков люминесценции соответствующих ансамблей КТ.

Все четыре образца коллоидных КТ Ag_2S обладали люминесценцией. Для КТ Ag_2S/TGA (2.2 nm) отмечена узкая (полушириной 40 nm) полоса экситонной люминесценции с максимумом при 620 nm (рис. 1, кривая 1'). Для КТ Ag_2S/TGA (1.8 nm) в красной области обнаружена полоса люминесценции с максимумом около 630 nm и полушириной около 180 nm (рис. 1, кривая 2'). Поскольку обнаруженная полоса смещена относительно полосы экситонного поглощения в длинноволновую сторону более чем на 190 nm, обнаруженное свечение отнесено к рекомбинационной люминесценции на глубоких локальных состояниях. При увеличении размера КТ Ag_2S/TGA до 5.5 nm отмечен сдвиг полосы люминесценции в область 950 nm (рис. 1, кривая 3'). Столь заметный размерный эффект в спектре фотолюминесценции указывает на рекомбинацию, в которой участвуют свободные электроны и локализованные дырки. Этот случай существенно отличается от люминесценции КТ Ag_2S/Gel в области 1000–1300 nm, для которой отмечен очень слабый размерный эффект и механизм рекомбинации, в котором участвуют свободные дырки и локализованные на центрах свечения электроны [31,32]. В настоящей работе для КТ Ag_2S/Gel (1.6 nm) характерна ИК люминесценция с максимумом около 1200 nm. Следует отметить, что люминесценция нанокристаллов Ag_2S оказывается чувствительной к типу пассиватора, что указывает на интерфейсную природу центров люминесценции [33].

В спектре поглощения водного раствора TH^+ (10^{-5} mol/l) (рис. 1, кривая 5) в видимой области присутствует полоса с максимумом около 598 nm, соответствующая разрешенному $S_0 \rightarrow S_1^*$ -переходу в катионе TH^+ типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [34]. В спектре фотолюминесценции этого же раствора TH^+ имеется пик люминесценции вблизи 618 nm, соответствующий флуоресценции из возбужденного состояния (рис. 1, кривая 5') [35].

Таким образом, сопоставление спектральных свойств исходных компонентов гибридных ассоциатов свидетельствует о возможности сборки гибридных ассоциатов с молекулами TH^+ и изменения направления переноса энергии. При этом образцы КТ Ag_2S люминесцируют по различным механизмам: экситонная люминесценция (КТ Ag_2S/TGA , 2.2 nm), излучательная рекомбинация дырок с локализованными на центрах люминесценции электронами (КТ Ag_2S/Gel (1.6 nm)), излучательная рекомбинация электронов с локализованными на центрах люминесценции дырками (КТ Ag_2S/TGA , 1.8 и 5.5 nm).

Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов молекул TH^+ и КТ Ag_2S

Спектральные свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов показывают, что для КТ Ag_2S/TGA (1.8 nm) полоса люминесценции (630 nm) заметно перекрывается с полосой поглощения TH^+ (598 nm) (рис. 1, кривые 5 и 2'). Имеются условия для резонансного безызлучательного переноса энергии от центра рекомбинационной люминесценции КТ к TH^+ . При этом

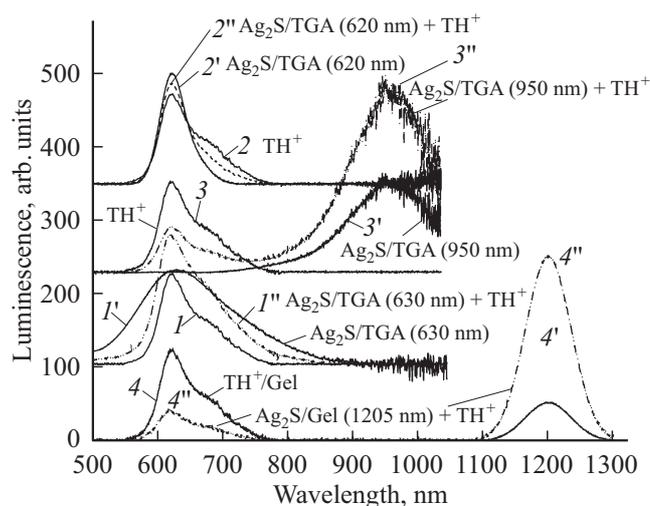


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции: КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) — 1–1'; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm) — 2–2'; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) — 3–3'; КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm) — 4–4'.

отсутствует поглощение КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) на длине волны люминесценции молекул TH^+ . В случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) полосы рекомбинационной люминесценции расположены существенно в более длинноволновой области относительно полос поглощения и люминесценции TH^+ (рис. 1). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm) полосы поглощения и экситонной люминесценции существенно перекрываются с полосами поглощения и люминесценции TH^+ . Поэтому вероятны различные направления переноса. Вероятность переноса энергии электронного возбуждения от молекул TH^+ к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S в двух последних случаях определяется свойством прямого возбуждения центра рекомбинационной люминесценции и наличием существенной интенсивности в области 600–650 nm в спектре возбуждения люминесценции КТ Ag_2S , установленной в работах [31,32].

Заметим также, что в спектрах поглощения смесей КТ Ag_2S с молекулами TH^+ присутствуют полосы поглощения от обоих компонентов смеси. Для всех типов используемых в работе образцов КТ спектры поглощения TH^+ в ассоциате значительно увеличены по полуширине и незначительно (на 1–3 nm) сдвинуты в коротковолновую сторону, что является спектральным проявлением взаимодействия при гибридной ассоциации [8,18,23–29].

Поведение спектров люминесценции ассоциатов несколько сложнее и определяется типом КТ, участвующих в сборке (рис. 2). Так, для ассоциатов, собранных из КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) и молекул TH^+ , рекомбинационная люминесценция (630 nm) заметно теряет интенсивность на крыльях полосы, особенно с ее коротковолновой стороны (рис. 2, кривая 1). Эта часть спектра люминесценции приходится на область

поглощения молекул TH^+ . При этом вблизи пика интенсивность люминесценции возрастает на 15%, что указывает на перенос энергии от КТ к молекулам TH^+ . Сенсибилизированную люминесценцию TH^+ в смеси с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm), обладающими экситонной люминесценцией при 620 nm, наблюдать сложно из-за сильного перекрытия со спектром люминесценции КТ (рис. 2, кривые 2, 2'; 2'').

Для гибридных ассоциатов, собранных из КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) и TH^+ , интенсивность в рекомбинационной полосе с максимумом 950 nm возрастает почти в два раза (рис. 2, кривая 3' и 3'') при падении интенсивности флуоресценции TH^+ (рис. 2, кривые 3 и 3''). Аналогичное увеличение интенсивности ИК люминесценции наблюдается и для ассоциатов, собранных из молекул TH^+ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm). Для двух последних случаев полоса люминесценции TH^+ свободна от наложения на полосу рекомбинационной люминесценции КТ. При сборке этих ассоциатов наблюдается тушение люминесценции TH^+ . Усиление люминесценции КТ Ag_2S при ассоциации с молекулами TH^+ указывает на возможный перенос энергии.

Заметим, что в спектре возбуждения ИК люминесценции КТ, участвующих в ассоциации, характерны две спектральные области возбуждения ИК люминесценции. Первая совпадает со спектром поглощения КТ Ag_2S , а вторая расположена в области 550–650 nm и приходится на спектр поглощения молекул TH^+ . Вторая область играет существенную роль для реализации резонансного безызлучательного переноса энергии от молекул TH^+ на уровни центров люминесценции в КТ Ag_2S [18].

Кинетика люминесценции и эффективность резонансного безызлучательного переноса

На рис. 3 представлены кривые затухания люминесценции КТ Ag_2S и их ассоциатов с молекулами TH^+ для различных образцов КТ. Интерпретацию экспериментальных данных проводили с учетом неоднородного уширения спектров люминесценции КТ. Поскольку размерная зависимость для спектра люминесценции приводит к увеличению его полуширины, эффективный перенос энергии будет происходить только от тех КТ, чей спектр люминесценции перекрывается со спектром поглощения Кр [26].

Кривые затухания люминесценции КТ Ag_2S , обладающих экситонной люминесценцией, и их ассоциатов с TH^+ представлены на рис. 3, а. Как и в случае других образцов, кривые затухания люминесценции не элементарны и могут быть описаны суммой нескольких экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 a_i \exp[-t/\tau_i], \quad (1)$$

где a_i и τ_i — амплитуда и время жизни люминесценции i -й компоненты.

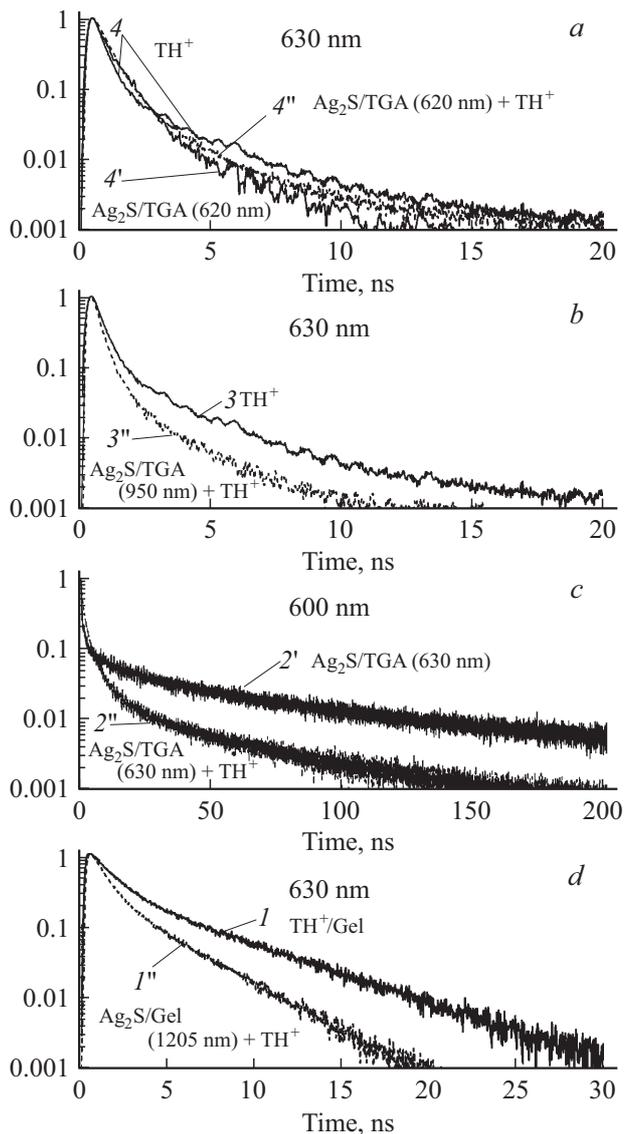


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции TH^+ , КТ Ag_2S и их гибридных ассоциатов.

Оказалось, что кривые затухания люминесценции TH^+ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm) близки. Средние времена жизни, определенные при помощи выражения

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \frac{\sum_{i=1}^2 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^2 a_i}, \quad (2)$$

где $f(t)dt$ — вероятность обнаружить молекулу TH^+ в момент времени t в возбужденном состоянии, также мало отличаются друг от друга и составляют 0.62, 0.43 и 0.59 ns соответственно для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm), молекул TH^+ и их смесей (таблица). В силу невозможности спектрального разделения вклада от люминесценции TH^+ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.2 nm) следует принять, что вклад в наблюдаемое затухание люминесценции вносят обе компоненты ассоциата. Схожесть времен жизни люми-

несценции компонентов еще более усложняет выделение их из кривых затухания гибридных ассоциатов. Обнаруженное в эксперименте незначительное уменьшение времени жизни люминесценции ассоциатов на длине волны 630 nm также не позволяет выделить преимущественное направление переноса энергии возбуждения в подобных гибридных ассоциатах.

При ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) с молекулами TH^+ скорость затухания люминесценции на длине волны 600 nm значительно увеличивается. При этом длина волны 600 nm приходится на область люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) и максимум поглощения молекул TH^+ , входящих в состав ассоциатов (рис. 3, c). Следует отметить, что затухание люминесценции на длине волны 630 nm также ускоряется (таблица). Ускорение затухания люминесценции в последнем случае обусловлено несколькими причинами. На длину волны 630 nm приходится максимум люминесценции молекул TH^+ . При записи кривых происходит регистрация люминесценции не только от КТ Ag_2S , но и от молекул TH^+ . Величина оптической плотности в спектре поглощения молекул TH^+ на длине волны 630 nm составляет 30% от ее пикового значения. Поэтому вероятен перенос энергии от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) на молекулы TH^+ на этой длине волны. Кроме того, кривая затухания люминесценции молекул TH^+ будет повторять кривую для КТ, наблюдаемую на длине волны 600 nm, преимущественно от которых происходит эффективный перенос энергии (рис. 3, c). Таким образом, имеющиеся закономерности указывают на резонансный безызлучательный перенос энергии от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) к TH^+ .

Для гибридных ассоциатов молекул TH^+ с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm) спектры люминесценции КТ расположены с длинноволновой стороны от спектров люминесценции и поглощения TH^+ . В таком случае безызлучательный перенос энергии возможен только от TH^+ . Действительно, для таких образцов наблюдали тушение люминесценции молекул TH^+ и разгорание ИК люминесценции КТ. На рис. 3, b и 3, d представлены кривые затухания люминесценции TH^+ в растворе и в смеси с КТ Ag_2S на длине волны 630 nm, что близко к максимуму полосы люминесценции TH^+ . Установлено, что при гибридной ассоциации ускоряется затухание люминесценции TH^+ , что является признаком резонансного безызлучательного переноса энергии. При этом, как отмечалось выше, наблюдается разгорание люминесценции КТ. В свою очередь, кривые затухания люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) и их смесей с TH^+ в полосе с максимумом 950 nm не отличаются друг от друга. Поскольку люминесценция КТ затухает медленнее, чем люминесценция TH^+ , то после возбуждения КТ (напрямую возбуждающим излучением либо в результате безызлучательного переноса энергии от TH^+) релаксация чистых КТ и в ассоциате осуществляется по одному закону.

Оценку эффективности переноса энергии в гибридных ассоциатах проводили, используя фитирование

Времена жизни люминесценции и эффективность безызлучательного переноса энергии в ассоциатах ТН^+ и КТ Ag_2S

Длина волны, nm	600 nm	620 nm	630 nm	950 nm	$\varphi_{\text{ET}}^{\text{kin}}$, 600 nm	$\varphi_{\text{ET}}^{\text{kin}}$, 630 nm
образец						
КТ Ag_2S (630 nm)	13.5 ns		13.7 ns	–	–	–
КТ Ag_2S (630 nm) + ТН^+	6.9 ns		6.5 ns	–	0.48	0.52
КТ Ag_2S (620 nm)		0.62 ns				
КТ Ag_2S (620 nm) + ТН^+		0.59 ns				
ТН^+	–	0.43 ns	0.43 ns	5.5 ns	–	–
ТН^+ + КТ Ag_2S (950 nm)	–		0.3 ns	5.5 ns	–	0.3
ТН^+ /Gel			2.10 ns			–
ТН^+ + КТ Ag_2S /Gel			1.49 ns			0.29

экспериментальных кривых суммой нескольких экспонент (1) [8,18,26–29]. Эффективность переноса энергии в гибридных ассоциатах ТН^+ и КТ Ag_2S определяли с помощью выражения

$$\varphi_{\text{ET}}^{\text{kin}} = 1 - \frac{\langle \tau_{[\text{ТН}^+ - \text{Ag}_2\text{S}]} \rangle}{\langle \tau_{\text{ТН}^+} \rangle}. \quad (3)$$

Результаты анализа кривых затухания люминесценции представлены в таблице.

Эффективность безызлучательного переноса энергии от КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm) к молекулам ТН^+ , оцененная по времени жизни люминесценции, оказалась равной 0.48–0.52. При сборке гибридных ассоциатов из молекул ТН^+ с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm) наблюдалось ускорение кинетики затухания молекул тионина (доноров) и разгорание люминесценции КТ в полосах рекомбинационной люминесценции (950 и 1205 nm), что явно указывало на резонансный безызлучательный перенос энергии от молекул ТН^+ к центрам рекомбинационной люминесценции КТ, возникающий по разным механизмам. В случае безызлучательного резонансного переноса энергии от молекул ТН^+ к КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) эффективность, оцененная по времени жизни люминесценции Кр, составила 0.3. Эффективность безызлучательного резонансного переноса энергии от молекул ТН^+ к КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm), также оцененная по затуханию люминесценции Кр, составила 0.29.

Аппроксимация кривых затухания люминесценции при учете распределения тушителей по закону Пуассона [36], позволяет объяснить неэкспоненциальный закон затухания люминесценции, однако не позволяет детализировать механизм переноса энергии. Описание кривых кинетики люминесценции суммой нескольких экспонент позволяет определить среднее время жизни люминесценции и эффективность переноса энергии, однако не детализирует процессы, приводящие к сложному экспериментальному закону.

Для установления механизма переноса энергии от коллоидных КТ различного химического состава к молекулам Кр в литературе представлены различные подходы. Аппроксимация кривых затухания люминесценции

растянутой экспонентой

$$I(t) = I(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad \langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (4)$$

по показателю β позволяет установить ферстеровский диполь-дипольный механизм переноса энергии [37–39]. В нашем случае, когда донором энергии выступают молекулы ТН^+ , закон затухания люминесценции последних с высокой достоверностью описывается растянутой экспонентой [18]. Показатель степени β оказывается равным 0.5, что однозначно указывает на диполь-дипольный перенос энергии от молекул ТН^+ к КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm), обладающих люминесценцией с максимумом полосы около 950 nm. Аналогичный результат получен и для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm), обладающих рекомбинационной ИК люминесценцией в области 1200 nm.

Заключение

Рассмотрен ряд особенностей резонансного безызлучательного переноса энергии в органо-неорганических гибридных ассоциатах, состоящих из молекул ТН^+ и коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой, а также стабилизированных желатиной. Продемонстрирован резонансный безызлучательный перенос с эффективностью 0.3 от молекул ТН^+ к центрам люминесценции, возникающей при рекомбинации дырок с локализованными на центрах люминесценции электронами (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1.6 nm)), а также при рекомбинации электронов с локализованными на центрах люминесценции дырками (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm)). С уменьшением средних размеров КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от 5.5 до 1.8 nm отмечен размерный синий сдвиг максимума полосы рекомбинационной люминесценции КТ от 950 к 630 nm, который при гибридной ассоциации с КТ приводит к изменению направления переноса электронных возбуждений, эффективность которого достигает 0.5. Анализ затухания люминесценции подтвердил факт резонансного безызлучательного переноса энергии со значительной эффективностью для ассоциатов молекул ТН^+ с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (1.8 nm), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (5.5 nm) и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$

(1.6 nm). В двух последних образцах резонансный безызлучательный перенос энергии от молекул тионина к КТ происходит по диполь-дипольному механизму. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией с максимумом при 620 nm, отмечено значительное перекрытие как спектров люминесценции КТ и TH^+ , так и спектров их поглощения. Близкие параметры кинетики люминесценции для исходных компонентов и самих ассоциатов указывают на перенос энергии в них, реализующийся в противоположных направлениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания вузам и научным организациям в сфере научной деятельности — проект № 3.6655.2017/8.9. Исследования просвечивающей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета (ЦКП НО ВГУ).

Список литературы

- [1] Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T. // *Nature Methods*. 2008. V. 5. P. 763. doi 10.1038/nmeth.1248
- [2] Rakovich A., Sukhanova A., Bouchonville N., Lukashev E., Oleinikov V., Artemyev M., Lesnyak V., Gaponik N., Molinari M., Troyon M., Rakovich Y.P., Donegan J.F., Nabiev I. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 7. P. 2640. doi 10.1021/nl1013772
- [3] Adegoke O., Nyokong T. // *J. Luminescence*. 2014. V. 146. P. 275. doi 10.1016/j.jlumin.2013.09.079
- [4] Parani S., Bupesh G., Manikandan E., Pandian K., Oluwafemi O.S. // *J. Nanoparticle Research*. 2016. V. 18. P. 347. doi 10.1007/s11051-016-3663-z
- [5] Riccò R., Nizzero S., Penna E., Meneghello A., Cretaio E., Enrichi F. // *J. Nanoparticle Research*. 2018. V. 20. P. 117. doi 10.1007/s11051-018-4227-1
- [6] Du Y., Yang P., Matras-Postolek K., Wang J., Che Q., Cao Y., Ma Q. // *J. Nanoparticle Research*. 2016. V. 18. P. 37. doi 10.1007/s11051-016-3347-8
- [7] Jang H., Lee C., Nam G.-E., Quan B., Choi H.J., Yoo J.S., Piao Y. // *J. Nanoparticle Research*. 2016. V. 18. P. 41. doi 10.1007/s11051-016-3353-x
- [8] Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shatskikh T.S., Khokhlov V.Yu., Shapiro B.I., Vitukhnovsky A.G., Ambrozevich S.A. // *J. Nanoparticle Research*. 2014. V. 16. P. 2286. doi 10.1007/s11051-014-2286-5
- [9] Ahmad F., Pandey A.K., Herzog A.B., Rose J.B., Gerba C.P., Hashsham S.A. // *J. Nanoparticle Research*. 2012. V. 14. P. 1038. doi 10.1007/s11051-012-1038-7
- [10] Naumov A.V., Gorshchev A.A., Vainer Y.G., Kador L., Köhler J. // *Angewandte Chemie (international edition)*. 2009. V. 48. P. 9747. doi 10.1002/anie.200905101
- [11] Savateeva D., Melnikau D., Lesnyak V., Gaponik N., Rakovich Y.P. // *J. Materials Chemistry*. 2012. V. 22. P. 10816. doi 10.1039/C2JM30917C
- [12] Frasco M.F., Vamvakaki V., Chaniotakis N. // *J. Nanoparticle Research*. 2010. V. 12. P. 1449. doi 10.1007/s11051-009-9714-y
- [13] Huang C., Wu C., Zhao Y. // *J. Nanoparticle Research*. 2010. V. 12. P. 2153. doi 10.1007/s11051-009-9777-9
- [14] Wu S.-M., Sun X.-J., Wang L.-L., Fei M.-Y., Yan Z.-Y. // *J. Nanoparticle Research*. 2014. V. 16. P. 2701. doi 10.1007/s11051-014-2701-y
- [15] Chou K.-L., Meng H., Li Y.C.L., Chen J.-Y. // *J. Nanoparticle Research*. 2013. V. 15. P. 1348. doi 10.1007/s11051-012-1348-9
- [16] Salwa A.I., Wafaa A., Tared Y. // *J. Nanophotonics*. 2015. V. 9. N 1. P. 093090. doi 10.1117/1.JNP.9.093090
- [17] Idowu M., Chenab J.-Y., Nyokong T. // *New J. Chemistry*. 2008. V. 32. P. 290. doi 10.1039/B707808K
- [18] Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Kondratenko T.S., Ambrozevich S.A., Metlin M.T., Grevtseva I.G., Perepelitsa A.S. // *J. Nanoparticle Research*. 2017. V. 19. P. 403. doi 10.1007/s11051-017-4093-2
- [19] Smirnov M.S., Buganov O.V., Tikhomirov S.A., Ovchinnikov O.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S. // *J. Nanoparticle Research*. 2017. V. 19. P. 376. doi 10.1007/s11051-017-4067-4
- [20] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Nassra Amir Razuki Hazal, Zvyagin A.I. // *Inorganic Materials*. 2018. V. 54. N 5. P. 413. doi 10.1134/S002016851805014X
- [21] Smirnov M.S., Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Звягин А.И., Перепелица А.С., Ганеев Р.А. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 124. № 5. С. 648. doi 10.21883/OS.2018.05.45946.312-17; Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Zvyagin A.I., Perepelitsa A.S., Ganeev R.A. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 124. N 5. P. 681. doi 10.1134/S0030400X18050211
- [22] Кондратенко Т.С., Smirnov M.S., Овчинников О.В., Шабуня-Клячковская Е.В., Мацукович А.С., Звягин А.И., Винокур Я.А. // *ФТП*. 2018. Т. 52. № 9. С. 1015; Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Matsukovich A.S., Zvyagin A.I., Vinokur Ya.A. // *Semiconductors*. 2018. V. 52. N 9. P. 1137. doi 10.1134/S1063782618090087
- [23] Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Кондратенко Т.С., Smirnov M.S., Евтухова А.В. // *ЖПС*. 2016. Т. 83. № 3. С. 450; Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Evtukhova A.V. // *J. Applied Spectroscopy*. 2016. V. 83. N 3. P. 442. doi 10.1007/s10812-016-0308-z
- [24] Ovchinnikov O.V., Kondratenko T.S., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Pokutnyi S.I. // *J. Nanophotonics*. 2016. V. 10. N 3. P. 033505. doi 10.1117/1.JNP.10.033505
- [25] Кондратенко Т.С., Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Smirnov M.S. // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42. № 7. С. 59; Kondratenko T.S., Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S. // *Technical Physics Letters*. 2016. V. 42. N 4. P. 365. doi 10.1134/S1063785016040088
- [26] Smirnov M.S. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 123. № 5. С. 704; Smirnov M.S. // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 123. N 5. P. 705. doi 10.1134/S0030400X17090284
- [27] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S., Vitukhnovsky A.G., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S. // *J. Luminescence*. 2014. V. 156. P. 212. doi 10.1016/j.jlumin.2014.08.026
- [28] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Dedikova A.O., Shapiro B.I., Vitukhnovsky A.G., Shatskikh T.S. // *J. Luminescence*. 2016. V. 176. P. 77. doi 10.1016/j.jlumin.2016.03.015

- [29] *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Korolev N.V., Golovinski P.A., Vitukhnovsky A.G.* // J. Luminescence. 2016. V. 179. P. 413. doi 10.1016/j.jlumin.2016.07.016
- [30] *Baride A., Engebretson D., Berrya M.T., Maya P.S.* // J. Luminescence. 2013. V. 141. P. 99. doi 10.1016/j.jlumin.2013.03.027
- [31] *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С., Перепелица А.С., Королев Н.В.* // ФТП. 2015. Т. 49. № 3. С. 385; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Shatskikh T.S., Perepelitsa A.S., Korolev N.V.* // Semiconductors. 2015. V. 49. N 3. P. 373. doi 10.1134/S1063782615030173
- [32] *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Перепелица А.С., Кондратенко Т.С., Шапиро Б.И.* // Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 12. С. 1143; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Shatskikh T.S., Shapiro B.I.* // Quant. Electron. 2015. V. 45. N 12. P. 1143. doi 10.1070/QE2015v045n12ABEH015909
- [33] *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Кондратенко Т.С., Перепелица А.С., Гревцева И.Г., Асланов С.В.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 1. С. 105. doi 10.21883/OS.2018.07.46275.49-18; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Kondratenko T.S., Perepelitsa A.S., Grevtseva I.G., Aslanov S.V.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 1. P. 107. doi 10.1134/S0030400X18070214
- [34] *Rodriguez-Serrano A., Daza M.C., Doerr M., Maria C.M.* // Photochemical & Photobiological Science. 2012. V. 11. P. 397. doi 10.1039/c1pp05267e
- [35] *Epstein L.F., Karush F., Rabinowitch E.* // J. Optical Society of America. 1941. V. 31. P. 77. doi 10.1364/JOSA.31.000077
- [36] *Sadhu S., Tachiya M., Patra A.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 19488. doi 10.1021/jp906160z
- [37] *Berberan-Santos M.N., Bodunov E.N., Valeur B.* // Chem. Phys. 2005. V. 315. P. 171. doi 10.1016/j.chemphys.2005.04.006
- [38] *Bodunov E.N., Danilov V.V., Panfutova A.S., Simoes Gamboa A.L.* // Ann. Phys. 2016. V. 528. N 3–4. P. 272. doi 10.1002/andp.201500350
- [39] *Bodunov E.N., Antonov Yu.A., Simoes Gamboa A.L.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. N 11. P. 114102. doi 10.1063/1.4978396