

# РОЛЬ ЭФФЕКТОВ КОЛЛЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОКЛАСТЕРАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Разумов Владимир Федорович

Бричкин С.Б., Спирин М.Г., Гак В.Ю., Товстун С.А., Невидимов А.С., Мартыанова Е.Г.

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование спектрально-люминесцентных характеристик коллоидных квантовых точек (ККТ) CdSe и InP@ZnS, а также нанокластеров, состоящих из таких ККТ. Показано, что отличительной особенностью ККТ является дисперсия их люминесцентных свойств, обусловленная не только конечным распределением частиц по размерам, но и дисперсией дефектов на их поверхности, приводящей к различию люминесцентных характеристик даже среди ККТ одного размера. Экспериментально продемонстрировано проявление этой особенности ККТ, как в растворах индивидуальных наночастиц, так и в нанокластерах плотно упакованных ККТ, где существенную роль играет безызлучательный резонансный перенос энергии между отдельными наночастицами, который в конечном итоге заметно влияет на люминесцентные свойства нанокластеров. Показано также, что включение в состав нанокластеров наночастиц золота может оказывать существенное влияние на эффективность люминесценции ККТ в таких организованных структурах. Исследованы экспериментальные факторы, позволяющие управлять размерами получаемых нанокластеров. Установлено, что положение пика люминесценции ККТ InP@ZnS зависит от длины волны возбуждающего света, причем эта зависимость является немонотонной. Для ККТ InP@ZnS со средним размером InP-ядра 2,1 и 3,0 нм и шириной полосы люминесценции 67 нм по мере увеличения длины волны возбуждающего света пик люминесценции сначала несколько сдвигается в длинноволновую область, но при достижении некоторой длины волны возбуждения происходит довольно резкий сдвиг в коротковолновую область с очевидным проявлением нового пика люминесценции. Наблюдаемый эффект связан с дисперсией ККТ по размерам, которая явно проявляется при изменении длины волны возбуждающего света.

Для анализа экспериментальных данных по затуханию люминесценции разработана новая процедура, основанная на представлении кинетики в виде суммы большого числа экспонент (в пределах бесконечного) с широким диапазоном характерных времен спада, распределенных по всему временному интервалу наблюдаемого процесса. В результате применения такой процедуры находится функция распределения времен. Главной особенностью метода является не только расчёт собственно распределения, но и величин, дающих представление о степени её точности и сглаженности. В частности, имеется

возможность рассчитывать доверительные интервалы для деконволированных кривых спада и интегралов от произвольных участков функции распределения времён жизни. Оценка доверительных интервалов основана на теоретических работах по решению некорректных обратных задач с ограничениями типа неравенств.

Выполнен цикл исследований по теоретическому анализу коллективных особенностей резонансного переноса энергии в нанокластерах ККТ. Рассмотрены две модельных системы: кластер, состоящий из ККТ одного сорта с достаточно узким распределением по размерам, и кластер из ККТ двух видов – условно доноров и акцепторов, то есть двух сортов ККТ, например, отличающихся средним размером частиц с явно выраженным направлением переноса энергии. В основу этих теоретических моделей было положено решение кинетического уравнения, учитывающего детальные процессы переноса возбуждения между всеми ККТ в нанокластере, а также универсальное термодинамическое соотношение Кеннарда-Степанова, определяющее связь между спектрами поглощения и люминесценции индивидуальных ККТ. В рассматриваемых теоретических моделях принимался во внимание эффект мерцающей флуоресценции (blinking). С помощью этих моделей производилась интерпретация экспериментальных данных и извлекались параметры транспорта энергии электронного возбуждения в кластере.

Методом молекулярной динамики (МД) в полноатомном приближении исследована структура и состав лигандной оболочки коллоидных квантовых точек селенида кадмия радиусом 2 нм и 4.5 нм, получаемых в высокотемпературном коллоидном синтезе в смеси триоктилфосфина (ТОР) и триоктилфосфинооксида (ТОРО). Изучено влияние растворителей (хлороформа и метанола) на состав оболочки. Найдено оптимальное количество молекул лиганда, способное полностью покрыть поверхность рассматриваемой частицы без её деформации.

Проведено МД моделирование взаимодействия двух квантовых точек CdSe как без оболочки, так и с лигандной оболочкой из молекул ТОРО в растворителях различной полярности – хлороформе, метаноле, смеси хлороформа и метанол. В качестве характеристики взаимодействия рассчитывался потенциал средней силы. Переход от мягкой органической оболочки к жесткой кристаллической поверхности позволяет наблюдать осциллирующий потенциал средней силы в сильно сольватирующей среде за счет образования слоистой структуры растворителя в зазоре между гранями сближаемых нанокристаллов.