Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 5, с. 254 – 258 © 2010 г. 10 марта

Теоретический анализ статического тушения оптических возбуждений в люминесцирующих наночастицах

Т. Т. Басиев[1], И. Т. Басиева, Н. А. Глушков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 января 2009 г.

Получено компактное аналитическое выражение для описания кинетики донорно-акцепторного переноса энергии и тушения оптических возбуждений в сферических наночастицах с люминесцирующими примесями. Проведена серия численных экспериментов, моделирующих процесс с помощью метода Монте-Карло для наночастиц различного размера и концентраций акцепторов. Аналитическое выражение хорошо описывает результаты численного моделирования.

Статическое тушение донорных возбуждений набором случайно расположенных акцепторов является предметом как экспериментального, так и теоретического изучения более полувека. Построены теории, успешно описывающие перенос энергии в различных материалах, лазерных и люминесцирующих кристаллах и стеклах, рассматриваемых как бесконечная среда, в которой все позиции доноров и акцепторов равноправны [1 – 4]. Отдельный интерес представляют случаи, где необходимо учитывать геометрию материала, когда в зависимости от расположения донора конфигурации окружающих его акцепторов различаются и могут контролироваться по кинетике флюоресценции.

Примером таких сред с ограниченной геометрией могут служить полимерные клубки [5], пористые стекла [6, 7], наночастицы [8]. Теоретически кинетика переноса энергии в материалах с ограниченной геометрией исследовалась, например, в работах [8, 9], где были получены аналитические выражения для ряда частных случаев, например, тушение возбуждения доноров, расположенных на поверхности шарообразных наночастиц, акцепторами, случайно расположенными в объеме наночастиц.

Мы рассмотрели более сложный случай тушения возбуждения доноров на акцепторах при их случайном расположении внутри шарообразной наночастицы. Он важен для применения наночастиц в качестве флюоресцентных маркеров в биологии и медицине, при создании лазерной нанокерамики и порошковых люминофоров. При создании фотонно-кристаллических люминофоров и лазерных сред типа инверсных опалов мы также сталкиваемся с задачей исследования концентрационного тушения, квантового выхода и кинетики переноса энергии донор – акцептор в сферических наноразмерных пустотах, заполняемых активной лазерной средой.

В данной работе получены аналитические выражения и проведено компьютерное моделирование для кинетики тушения при мультипольном взаимодействии донор – акцептор.

Концентрация акцепторов нами предполагалась малой и в среднем одинаковой по всему объему наночастиц. При компьютерном моделировании считалось, что на каждую наночастицу приходится по одному возбужденному донору, который тушится акцепторами, случайно расположенными в этой частице.

Вероятность переноса энергии от донора к конкретному акцептору, расположенному от него на расстоянии r, считается равной C_{DA}/r^S, где S – мультипольность взаимодействия ($S = 6$ для диполь-дипольного, 8 для диполь-квадрупольного, 10 для квадруполь-квадрупольного взаимодействия), C_{DA} – микропараметр эффективности переноса энергии.

Доноры и акцепторы случайным образом располагаются внутри наночастицы радиуса R. Рассмотрим сначала тушение доноров, оказавшихся на каком-то расстоянии r_D от центра, а затем усредним тушение по всем r_D, таким, что $0 \le r_D \le R$.

Используя классический подход [10], нормированную кинетику люминесценции вследствие тушения можно представить в виде

$$I(r_D, t) = \exp\{-f(r_D)\} \qquad (1)$$

с показателем экспоненты, который при малых концентрациях в приближении сплошной среды выглядит как

$$f(r_D) = N_A \int\limits_V dV \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{C_{DA}t}{r^S}\right]\right), \qquad (2)$$

где $N_A = c \cdot N$ – число акцепторов в единице объема, N – число узлов (или позиций), доступных для ак-

[1]e-mail: basiev@lst.gpi.ru

цепторов в единице объема, c – доля занятых узлов (концентрация).

Рассмотрим случай трехмерных частиц $d = 3$ в пренебрежении конечным размером доноров и акцепторов (минимальным расстоянием переноса). Тогда интеграл в (2) берется по всей сфере $dV = 4\pi r^2 dr$, если $r + r_D \leq R$, то есть $0 \leq r \leq R - r_D$, либо по сегменту

$$dV_{\text{сегм.}} = Sdr = 2\pi r\left(r + \left[\frac{R^2 - r_D^2 - r^2}{2r_D}\right]\right)dr,$$

если $r + r_D \geq R$ и $r - r_D \leq R(R - r_D \leq r \leq R + r_D)$,

$$f(r_D) = N_A\int\limits_0^{R-r_D} dr\cdot 4\pi r^2\left(1 - \exp\left[-\frac{C_{DA}t}{r^S}\right]\right) +$$

$$+N_A\int\limits_{R-r_D}^{R+r_D} dr\cdot 2\pi r^2\left(1 + \frac{R^2 - r_D^2 - r^2}{2rr_D}\right)\times$$

$$\times\left(1 - \exp\left[-\frac{C_{DA}t}{r^S}\right]\right) = J_1(r_D) + J_2(r_D). \qquad (3)$$

Здесь первый интеграл

$$J_1(r_D) = N_A\int\limits_0^{R-r_D} dr\cdot 4\pi r^2\left(1 - \exp\left[-\frac{C_{DA}t}{r^S}\right]\right) \qquad (4)$$

аналогичен интегралу, который возникает при рассмотрении тушения в бесконечной среде, но с конечным верхним пределом $(R - r_D)$. Когда верхний предел в интеграле (4) очень большой либо для значений времени t, удовлетворяющих условию

$$1 \ll C_{DA}t \ll (R - r_D)^S,$$

мы получим классическое выражение [1]:

$$J_1 \approx N_A\Gamma(1 - 3/S)(C_{DA}t)^{3/S}4\pi/3 \equiv (W_1t)^{3/S}, \qquad (5)$$

где введена скорость W_1 – величина, обратная времени, за которое люминесценция вследствие тушения в бесконечной среде упадет в e раз. При диполь-дипольном взаимодействии $(S = 6)$

$$W_1 = (4\pi N_A/3)^2 C_{DA}.$$

В случае, если верхний предел соответствует какому-то фиксированному радиусу R, функция J_1, задаваемая выражением (5), описывает тушение (на временах $W_0t \gg 1$) возбуждений доноров, находящихся в центре шарообразных наночастиц радиуса R_i, на акцепторы, расположенные во всем объеме таких наночастиц. На интересующих нас временах, отличие интеграла (4) от тушения в бесконечной среде (5) сводится к использованию вместо гамма-функции неполной гамма-функции. Например, приближение для диполь-дипольного взаимодействия

$$J_1(R) \approx \sqrt{W_1t}\left(1 - \frac{\sqrt{W_1t}}{\pi N_{AP}}\right), \qquad (6)$$

где

$$N_{AP} = N_A 4\pi R^3/3 \qquad (7)$$

– среднее число акцепторов в одной наночастице.

Отличие (6) от тушения в бесконечном объеме (5) имеет линейную зависимость от времени и пренебрежимо мало при выполнении условия $(W_1t)^{3/S} \sim N_{AP}$. Физический смысл выражения (6) состоит в том, что из-за отсутствия тушителей вне объема наночастицы доноры (расположенные вблизи центра наночастиц) тушатся несколько медленнее, чем в объемном кристалле.

Однако искомый интеграл (4) с переменным верхним пределом, зависящим от расположения донора внутри наночастицы, представляет собой более сложное выражение, которое нельзя свести к (5) или (6). Например, для доноров, оказавшихся вблизи поверхности наночастицы, J_1 будет стремиться к нулю.

Второй интеграл

$$J_2(r_D) = N_A\int\limits_{R-r_D}^{R+r_D} dr\cdot 2\pi r^2\left(1 + \frac{R^2 - r_D^2 - r^2}{2rr_D}\right)\times$$

$$\times\left(1 - \exp\left[-\frac{C_{DA}t}{r^S}\right]\right) \qquad (8)$$

отражает специфику конфигурации акцепторов, окружающих доноры, оказавшиеся недалеко от поверхности, а именно, тот факт, что у поверхностных доноров в половине или в большей части пространства акцепторы отсутствуют.

Решение для случая тушения люминесценции I_S поверхностных доноров $(r_D = R)$ было получено в работе [5]. В наших обозначениях:

$$I_s(t) =$$

$$= \exp\left[-\frac{(W_1t)^{3/S}}{2}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{\Gamma(1-4/S)}{[\Gamma(1-3/S)]^{4/3}}\frac{(W_1t)^{1/S}}{N_{AP}^{1/3}}\right)\right], \qquad (9)$$

то есть при $(W_1t)^{3/S} \sim N_{AP}$ логарифм от интенсивности падает примерно в 2 раза медленнее, чем в классическом ферстеровском случае.

Для нахождения решения в общем случае (3) воспользуемся кусочно-линейным приближением

$f(r_D) = h_1(r_D) + h_2(r_D)$, где функция h_1 совпадает с горизонтальным участком J_1 до точки R_x пересечения этой горизонтали и касательной к J_2 в точке $r_D = R$ (здесь значение функции $-f(R) = -J_2(R)$ достигает максимума, значения производных также совпадают $f'(R) = J'(R)$). После $r_D = R_x$ h_1 тождественно равна нулю, а функция h_2, наоборот, равна нулю при $r_D < R_x$, а при $r_D \geq R_x$ $h_2(r_D) = J_2(r_D = R) - (R - r_D)J_2'(r_D = R)$ линейно приближает J_2.

В конечной точке $r_D = R$, значение $f(r_D)$ падает примерно вдвое по сравнению со значением в начальной точке $r_D = 0$:

$$J_2\big|_{r_D=R} = \frac{(W_1t)^{3/S}}{2}\left(1 - 2k_0\frac{(W_1t)^{1/S}}{N_{AP}^{1/3}}\right),$$

$$k_0 = \frac{3}{16}\frac{\Gamma(1-4/S)}{[\Gamma(1-3/S)]^{4/3}} \approx 0.2. \quad (10)$$

Производная же (обозначим положительную величину, равную минус производной, q),

$$q = -J_2'\big|_{r_D=R} = \frac{(W_1t)^{3/S}}{R}\left(\frac{k_1N_{AP}^{1/3}}{(W_1t)^{1/S}} - k_0\frac{(W_1t)^{1/S}}{N_{AP}^{1/3}}\right),$$

$$k_1 = \frac{3}{4}\frac{\Gamma(1-2/S)}{[\Gamma(1-3/S)]^{2/3}} \approx 0.7. \quad (11)$$

Прямая линия, идущая по касательной в точке $r_D = R$ пересечется с горизонтальной линией в точке $r_D = R_x$, зависящей от времени: $R_x = R(1 - \Delta R)$, где $\Delta R = (W_1t)^{1/S}/2k_1N_{AP}^{1/3}$.

Итак, решение для кинетики тушения имеем в виде

$$I = \frac{1}{R^3}\int\limits_0^R 3r_D^2 dr_D e^{-f(r_D)} \approx$$

$$\approx \frac{3}{R^3}\int\limits_0^R r_D^2 dr_D e^{-h_1(r_D)-h_2(r_D)} =$$

$$= \frac{3}{R^3}\left\{\int\limits_0^{R_x} r_D^2 dr_D e^{-h_1(r_D)} + \int\limits_{R_x}^R r_D^2 dr_D e^{-h_2(r_D)}\right\} =$$

$$= \left(\frac{R_x}{R}\right)^3 e^{-h_1} + z e^{-J_2(r_D=R)}, \quad (12)$$

$$h_1 = (W_1t)^{3/S}\times$$
$$\left(1 - \frac{(W_1t)^{(S-3)/S}/N_{AP}^{(S-3)/3}}{\Gamma(1-3/S)^{S/3}(S-3)(1-(W_1t)^{1/S}/(2k_1N_{AP}^{1/3}))^{S-3}}\right) \approx$$
$$\approx (W_1t)^{3/S}, \quad (13)$$

$$z = \frac{3}{(qR)^3}\times$$
$$\times(2 - 2qR + q^2R^2 + \exp(-q\Delta R)\{-2 + 2qR_x - q^2R_x^2\}). \quad (14)$$

Здесь

$$q\Delta R = \frac{(W_1t)^{3/S}}{2}\left(1 - \frac{(W_1t)^{2/S}}{N_{AP}^{2/3}}\frac{k_0}{k_1}\right) \approx$$

$$\approx \frac{(W_1t)^{3/S}}{2}\left(1 - \frac{(W_1t)^{2/S}}{3N_{AP}^{2/3}}\right). \quad (15)$$

Выражение (14) для коэффициента z существенно при описании кинетики тушения намалых временах ($(W_1t)^{3/S} < 1$). Его можно существенно упростить для больших времен, но при условии, что $(W_1t)^{3/S}$ меньше среднего числа акцепторов в одной частице N_{AP}:

$$I = \left(1 - \frac{(W_1t)^{1/S}}{2k_1N_{AP}^{1/3}}\right)^3 \times$$
$$\times\exp(-(W_1t)^{3/S}) + \frac{3}{k_1N_{AP}^{1/3}(W_1t)^{2/S}}\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{(W_1t)^{3/S}}{2}\left(1 - 2k_0\frac{(W_1t)^{1/S}}{N_{AP}^{1/3}}\right)\right\}. \quad (16)$$

Рассмотрим, как отличается скорость тушения возбуждения (обозначим ее W_2) на дальней стадии ($t \to \infty$) для наночастиц $\exp(-(W_2t)^{3/S})$ от классической скорости W_1 для объемного ферстеровского тушения. Второе слагаемое в формуле (16) отличается от тушения поверхностных доноров (9) множителем перед экспонентой

$$\frac{3}{k_1}\frac{1}{N_{AP}^{1/3}(W_1t)^{2/S}}. \quad (17)$$

Выражение для скорости W_2 в конкретный момент времени получается из (16) в виде

$$W_2 = \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{3x} - k_0\frac{4(W_1)^{1/S}}{3N_{AP}^{1/S}}\right)^{S/3} W_1. \quad (18)$$

Для самых малых размеров наночастиц и концентраций акцепторов скорость W_2 может быть значительно меньше скорости W_1. Так, в (18) величина в скобке значительно меньше 1/2. Например, когда она достигает 1/4, мы получаем скорость $W_2 = 0.06$, 0.02, $0.01\,W_1$ для мультипольностей $S = 6, 8, 10$, соответственно. На фоне такого многократного изменения скорости тушения из-за ограничения возможности акцепторов окружать донор со всех сторон, ничтожно малым является влияние ограниченности объема на тушение "центральных" доноров, находящихся далеко от поверхности, описываемое формулой (6) и дающее поправку к тушению в массивном кристалле лишь в несколько процентов.

В качестве численного эксперимента было проведено моделирование тушения методом Монте-Карло с числом конфигураций (наночастиц) 60–600 тысяч для наночастиц размером $R = 3{-}15$ нм и концентраций $N_A = 0.3{-}2\,\text{нм}^{-3}$. Доноры и акцепторы случайным образом занимали узлы простой кубической решетки в наночастицах, при этом размер между узлами условно принимался равным 0.4 нм, параметр $C_{DA} = 4\,\text{нм}^6/\text{с}$.

Параметр N_{AP} (определяемый (7)), при компьютерном моделировании статистически варьируется от частицы к частице, поскольку предполагалось, что фиксированная концентрация определяет лишь вероятность узла быть занятым акцептором. Тогда число акцепторов, попавших в одну наночастицу, должно иметь гауссовское распределение со средним $m = N_A V$ и дисперсией $\sigma = (N_A V(1-c))^{1/2}$.

Данные моделирования подтверждают, что N_{AP} имеет такое гауссовское распределение:

$$\rho(N_{AP}) = \frac{e^{-(N_{AP}-m)^2/2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi}\sigma} = \frac{e^{-(N_{AP}-N_A V)^2/(2N_A V(1-c))}}{\sqrt{2\pi N_A V(1-c)}}.$$

При этом суммарное число акцепторов во всех наночастицах, участвовавших в моделировании, отклоняется от точного значения $N_{\text{частиц}} \cdot N_A \cdot V$ не более чем на 0.02%.

Из моделирования для разных концентраций, размеров R и C_{DA} было получено отношение скоростей W_2/W_1 на временах $(W_1 t)^{3/S} = 10{-}15$, где интенсивность падает на 2–3 порядка от начальной (см. точки на рис.1). Линией на рис.1 показано отношение скоростей W_2/W_1, которое дает аналитическое выражение (16). Подчеркнем, что одинаковые значения W_2/W_1 реализуются для частиц разного размера R и разных концентраций акцепторов N_A, связанных соотношением $N_A R^3 = \text{const}$. То есть, при увеличении концентрации акцепторов мы всегда найдем аналогичную кинетику люминесценции для наночастиц меньшего радиуса.

С уменьшением $N_A R^3 = N_{AP} 3/4\pi$ угловая доля пространства, доступная для акцепторов, тушащих поверхностные доноры, значительно уменьшается, что выражается в падении W_2/W_1.

Поверхностное тушение (формула (9)) дает близкие значения W_2/W_1 в наночастицах с точностью $\sim 20\%$. Для самых малых значений параметра N_{AP} погрешность падает до 10%.

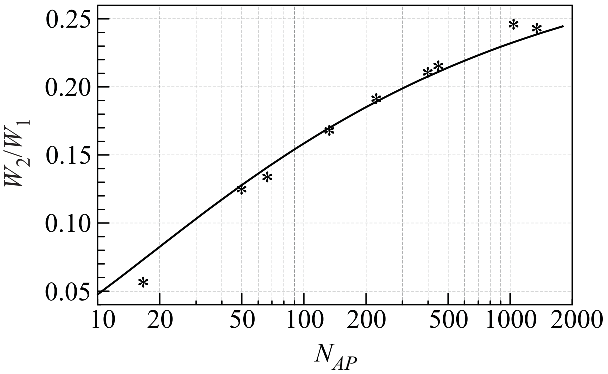

Рис.1. Скорость тушения возбуждения в наночастицах относительно скорости тушения в массивном кристалле W_2/W_1 в двойной логарифмической шкале против логарифма времени (на временах $10 < (W_1 t)^2 < 15$) в зависимости от параметра N_{AP}. Диполь-дипольное взаимодействие. Линия – формула (16), точки – численный эксперимент

Ранее авторами [8] было предложено описание кинетики статического тушения в наночастицах в виде суммы двух ферстеровских корневых кинетик при помощи феноменологической формулы

$$I(t) = n_1 \exp(-W_1 t)^{d/S} + n_2 \exp(-W_2 t)^{d/S}, \quad (19)$$

где d – размерность пространства. Из аналитического решения (16), полученного в данной работе, мы можем получить приближения для параметров n_1, n_2, W_1 и W_2, входящих в (19). Например, для времен $(W_1 t)^{3/S} = 10{-}20$ с точностью до 20% мы можем написать:

$$I(t) = \left(1 - \frac{1}{N_{AP}^{1/3}}\right) \exp[-(W_1 t)^{3/S}] + \frac{1}{N_{AP}^{1/3}} \exp\left[-\frac{(W_1 t)^{3/S}}{2}\left(1 - \frac{0.6}{N_{AP}^{1/3}}\right)\right]. \quad (20)$$

Например, при параметрах, используемых на рис.2, $n_1 = 0.85$, то есть около 85% доноров тушатся так же, как в массивных кристаллах, с классической ферстеровской скоростью W_1, около 15% ($n_2 = 0.15$) доноров тушатся как расположенные на поверхности наночастиц, со скоростью, меньшей, чем $1/4W_1$ ($W_2 = 0.21W_1$).

Как показал анализ, выражение (16) и сумма двух ферстеровских кинетик (19) равно хорошо описывают результаты численного эксперимента, см. рис.2. Сплошная линия (формула (19)), являющаяся суммой двух пунктирных прямых (ферстеровские кинетики со скоростями W_1 и W_2) и кривая по формуле (16) (треугольники) совпадают с моделированием, которое показано кружками.

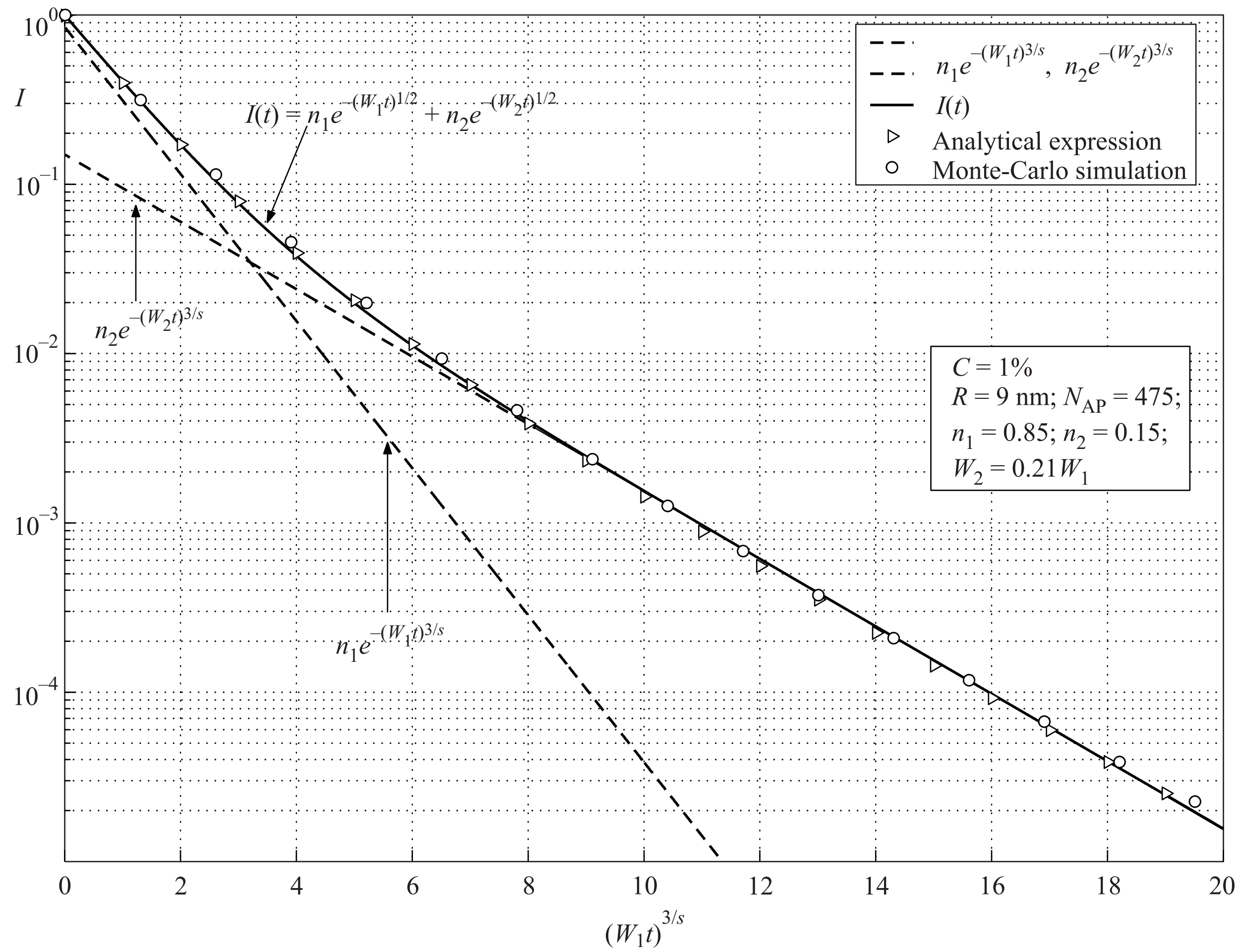

Рис.2. Результаты моделирования эксперимента методом Монте-Карло (кружки). Аналитическое выражение (16) (треугольники). Двухстадийная аппроксимация (19) – сплошная линия

Заключение. Получено компактное двучленное аналитическое выражение для кинетики статического тушения донорных возбуждений на акцепторах в сферических наночастицах. Проведено моделирование процесса методом Монте-Карло для случая простой кубической решетки и ряда концентраций и размеров частиц, которое полностью подтверждает полученную зависимость интенсивности тушения от времени. Подтверждена предсказанная ранее возможность описания тушения в наночастицах в виде суммы двух неэкспоненциальных ферстеровских кинетик, со скоростью тушения на втором ферстеровском участке существенно меньшей, чем на первом. Найдены аналитические выражения для скоростей неэкспоненциального затухания и амплитудных членов. Квантовый выход люминесценции наночастиц при одинаковой средней концентрации примесей оказывается на десятки процентов выше, чем в объемных образцах.

1. Th. Förster, Ann. Phys. Bb. **2**, 53 (1948).
2. М. Д. Галанин, ЖЭТФ **28**, 485 (1955).
3. Б. Я. Свешников, В. И. Широков, Оптика и спектроскопия **XII**, 5764 (1962).
4. M. Inokuti and F. Hirayama, J. Chem. Phys. **43**, 1978 (1965).
5. M. D. Ediger and M. D. Fayer, Macromolecules **16**, 1839 (1983).
6. R. Reisfeld, N. Manor, and D. Avnir, Solar Energy Mater. **8**, 399 (1983).
7. U. Even, K. Rademann, J. Jortner et al., Phys. Rev. Lett. 52, 2164 (1984).
8. Н. А. Глушков, Т.,Т. Басиев, Ю. В. Орловский, Российские нанотехнологии **4**, №9-10, 152 (2009).
9. A. Blumen and J. Clafter, J.Chem. Phys. **84**, 1397 (1986).
10. С. И. Голубов, Ю. В. Конобеев, ФТТ **13**, 3185 (1971).