

УДК 544.774.4:535.37

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЁРСТЕРОВСКОГО РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В НАНОКЛАСТЕРАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

© 2019 г. А. В. Невидимов<sup>a, b, \*</sup>, В. А. Кременец<sup>c</sup>, М. Г. Спирина<sup>a, b</sup>,  
Л. М. Николенко<sup>a, b</sup>, С. Б. Бричкин<sup>a, b</sup>, В. Ф. Разумов<sup>a, b, c</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН

Россия 42432, Черноголовка, Московская обл., просп. акад. Семенова, 1

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (Государственный университет)

Россия 141701 Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., 9

<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

Россия 119991 Москва, Ленинские горы

\*E-mail: nevidimovsasha@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2018 г.

После доработки 03.11.2018 г.

Принята к публикации 03.11.2018 г.

Выполнено крупномасштабное компьютерное моделирование спектров люминесценции нанокластеров коллоидных квантовых точек CdSe, учитывающее фёрстеровский индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения между наночастицами. Построены и проанализированы количественные зависимости эффективности переноса энергии от различных параметров нанокластера в двух модельных случаях: кластер наночастиц с заданным распределением по размерам и кластер из смеси монодисперсных наночастиц двух размеров. Показано, что на эффективность переноса энергии в значительной степени влияют дисперсия распределения частиц по размерам, толщина защитной лигандной оболочки и доля не люминесцирующих частиц в кластере.

**Ключевые слова:** коллоидные квантовые точки, селенид кадмия, фёрстеровский резонансный перенос энергии, компьютерное моделирование

**DOI:** 10.1134/S0023119319020128

Фёрстеровский резонансный перенос энергии (Förster resonance energy transfer, **FRET**), впервые обнаруженный в работе [1] для смеси плотноупакованных коллоидных квантовых точек (**ККТ**) селенида кадмия двух размеров (3.8 и 6.2 нм), в настоящее время является предметом активных исследований [2–9]. Повышенный интерес к изучению FRET обусловлен перспективой создания принципиально новых устройств по преобразованию световой энергии, в которых в качестве светособирающей антенны выступают плотноупакованные нанокластеры ККТ, а реакционным центром является молекула красителя, адсорбированного на поверхности кластера [9, 10]. В результате FRET в таком устройстве энергия кванта света, поглощенного одной ККТ, передается по цепочке квантовых точек на реакционный центр. Сочетание уникальных свойств индивидуальных ККТ (высокая фото- и термостабильность, высокие коэффициенты экстинкции в широкой спектральной области, узкая полоса люминесценции, управлять положением

которой возможно путем простого изменения размера ККТ) и большое сечение поглощения нанокластера обеспечивает такой системе высокий процент поглощения световой энергии [11–15]. Эффективность дальнейшего переноса поглощенной энергии между ККТ во многом определяет эффективность функционирования всей системы.

Как было показано в работах [3, 5], результатом FRET в нанокластерах, содержащих ККТ нескольких существенно отличающихся размеров, является уменьшение интенсивности спектра люминесценции маленьких частиц  $-\Delta I_1$  и увеличение интенсивности больших частиц  $+\Delta I_2$ . В случае кластера, составленного из ККТ с узким распределением по размерам, количественной характеристикой FRET служит батохромный сдвиг  $\Delta\lambda$  максимума спектра люминесценции.

Величины  $\Delta I$  и  $\Delta\lambda$  зависят от многих параметров, как-то: распределение ККТ по размерам, плотность упаковки ККТ в нанокластере, кванто-

вый выход люминесценции, эффект “блинkinга” отдельных частиц, наличие защитной лигандной оболочки, свойства растворителя и т.д. Очевидно, что эти зависимости от разных параметров имеют различный характер, то есть в разной степени определяют эффективность переноса энергии. В данной работе выполнено крупномасштабное моделирование спектрально-люминесцентных характеристик нанокластеров ККТ CdSe и проведено сравнение результатов математического моделирования с экспериментом.

### ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим нанокластер, сформированный из  $N$  сферических ККТ, покрытых лигандной оболочкой толщины  $L$ . Распределение по размерам ККТ в составе нанокластера будем определять средним значением диаметра  $D = \langle D_i \rangle$ , где  $D_i$  – диаметр  $i$ -й ККТ, и дисперсией распределения

$$\sigma = \frac{\sqrt{\langle (D_i - D)^2 \rangle}}{D} \times 100\%.$$

Задача миграции возбуждения по нанокластеру сводится к решению системы линейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N P_j(t) \omega_{j \rightarrow i} - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N P_i(t) \omega_{i \rightarrow j} - \frac{P_i(t)}{\tau_i}, \quad (1)$$

где  $P_i(t)$  – вероятность нахождения возбуждения на  $i$ -й ККТ в момент времени  $t$  при начальных условиях  $P_i(0) = P_i^0$ , которые, как правило, определяются коэффициентами поглощения на заданной длине волны  $\lambda_0$  возбуждающего  $\delta$ -импульса источника света.

В случае стационарного возбуждения вычисление вероятности  $P_i$  нахождения возбуждения на  $i$ -й ККТ сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N-1} P_j \omega_{j \rightarrow i} - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N-1} P_i \omega_{i \rightarrow j} = 0; \quad \sum_{i=1}^N P_i = 1, \quad (2)$$

где  $\omega_{i \rightarrow j}$  – константа скорости FRET с  $i$ -й частицы на  $j$ -ю частицу, которая определяется формулой Фёрстера [16]:

$$\omega_{i \rightarrow j} = \frac{1}{\tau_i} \left( \frac{R_{F,i \rightarrow j}^6}{R_{ij}^6} \right). \quad (3)$$

Здесь  $\tau_i$  – время жизни возбужденного состояния  $i$ -й частицы в отсутствие переноса энергии,  $R_{ij}$  – расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й частицами,  $R_{F,i \rightarrow j}$  – радиус Фёрстера переноса возбуждения с  $i$ -й частицы на  $j$ -ю, который вычисляется по формуле:

$$R_{F,i \rightarrow j}^6 = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 \phi_i}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int f_i(\lambda) \epsilon_j(\lambda) \lambda^2 d\lambda. \quad (4)$$

Здесь  $f_i(\lambda)$  и  $\phi_i$  – нормированный спектр люминесценции и квантовый выход люминесценции  $i$ -й ККТ,  $\epsilon_j(\lambda)$  – спектр коэффициента экстинкции  $j$ -й ККТ,  $\kappa^2$  – ориентационный фактор, связанный с тем, насколько свободно могут вращаться векторы дипольных моментов перехода между ККТ,  $N_A$  – число Авогадро,  $n$  – показатель преломления среды.

Если  $i$ -я частица задана не люминесцирующей (эффект “блинkinга”), то константы скорости  $\omega_{i \rightarrow j} = 0$  для всех  $j$  [17]. Для учета эффекта “блинkinга” введем долю люминесцирующих частиц  $\phi$  ( $0 \leq \phi \leq 1$ ).

Вычислив вероятности  $P_i(t)$ , можно получить спектр люминесценции кластера как функцию времени при возбуждении  $\delta$ -импульсом света:

$$F(\lambda, t) = \sum_{i=1}^N f_i(\lambda) P_i(t). \quad (5)$$

Аналогично, вероятности  $P_i$  для стационарного режима облучения дают стационарный спектр люминесценции:

$$F(\lambda) = \sum_{i=1}^N f_i(\lambda) P_i. \quad (6)$$

Спектры (5) и (6) – это спектры индивидуального нанокластера, в котором ККТ распределены строго определенным образом. Для получения среднестатистического спектра люминесценции, не зависящего от пространственного распределения ККТ в кластере, вычисление спектров (5) и (6) необходимо провести достаточно большое число раз и усреднить.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ККТ CdSe синтезировали согласно методике, изложенной в [12]. Средний размер ККТ определяли продолжительностью процесса: время синтеза самых маленьких частиц было около 10 с, а самых больших не превышало 3 мин. Для проведения спектрально-люминесцентных измерений использовали коллоидные растворы ККТ в хлороформе, отфильтрованные через PTFE-мембраны (диаметр пор 0.45 мкм). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-3101PC”, а спектры люминесценции – на спектрофлуориметре Ocean Optics USB2000-FLG при длине волны возбуждения  $\lambda_0 = 400$  нм.

На рис. 1а представлены спектры поглощения и люминесценций экспериментальных растворов ККТ CdSe, полученных описанным выше методом для указанных на рисунке средних размеров. В силу того, что экспериментально измеренные

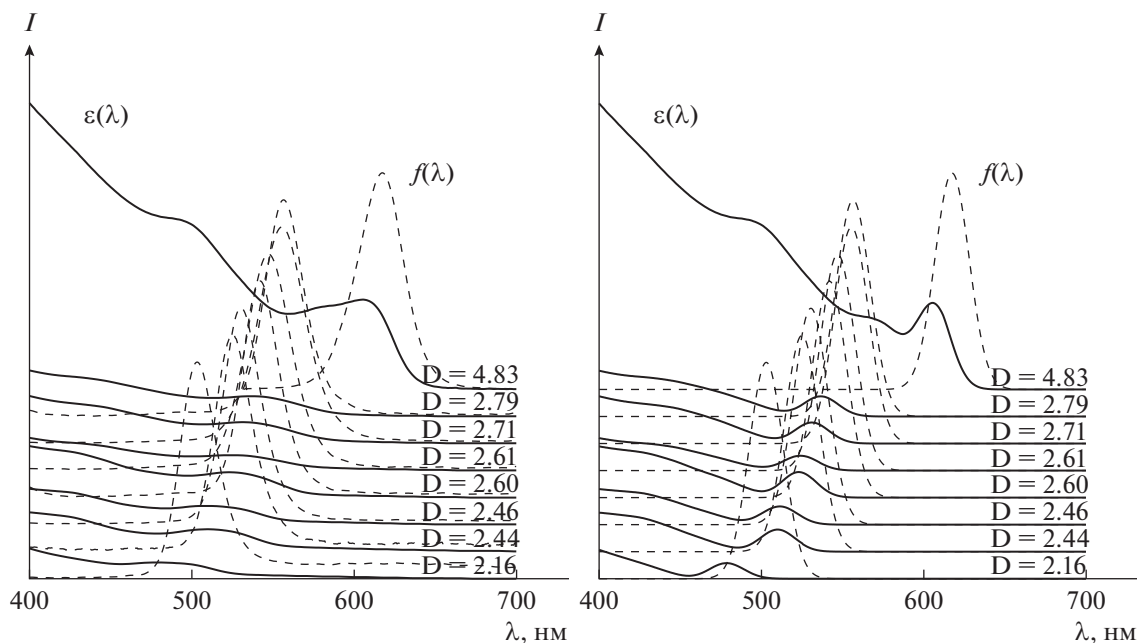


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения (сплошные линии) и люминесценции (пунктирные линии) ККТ CdSe (а) и обработанные спектры, использованные в работе (б).

спектры являются неоднородно уширенными, в соответствии с процедурой, описанной в работе [12], для каждого среднего размера, приведенного на рис. 1а, вычисляли однородно уширенные спектры (рис. 1б). Эти спектры использовали для проведения математического моделирования.

### ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

В данной работе проведено численное моделирование спектров люминесценции плотноупакованных нанокластеров ККТ CdSe для двух модельных случаев. В первом случае нанокластер был составлен из частиц со средним диаметром  $D = 3.5$  нм. Дисперсию функции гауссового распределения частиц по размерам  $\sigma$  варьировали в диапазоне от 0 до 15%, количество частиц в кластере  $N$  – от 20 до  $10^4$ , толщину лигандной оболочки  $L$  – от 0 до 2 нм [18–21], квантовый выход люминесценции  $\phi$  и величину показателя эффекта “блинкинга”  $\phi$  изменяли от 0.1 до 1. Этот показатель определяется как относительная доля люминесцирующих частиц, т.е. при  $\phi = 1$  все частицы люминесцирующие (так называемые “светлые” частицы), а при  $\phi = 0.1$  только 10% частиц являются “светлыми”, 90% – не люминесцирующими (“темными”) частицами. В качестве количественной характеристики эффективности FRET вычисляли величину  $\Delta\lambda$ .

Во втором модельном случае нанокластер состоял из смеси монодисперсных ККТ двух размеров:  $D_1 = 2.5$ ,  $D_2 = 4.5$  нм, где  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$ . Соотношение частиц было фиксированным:  $N_1 : N_2 = 100 : 1$ . Ва-

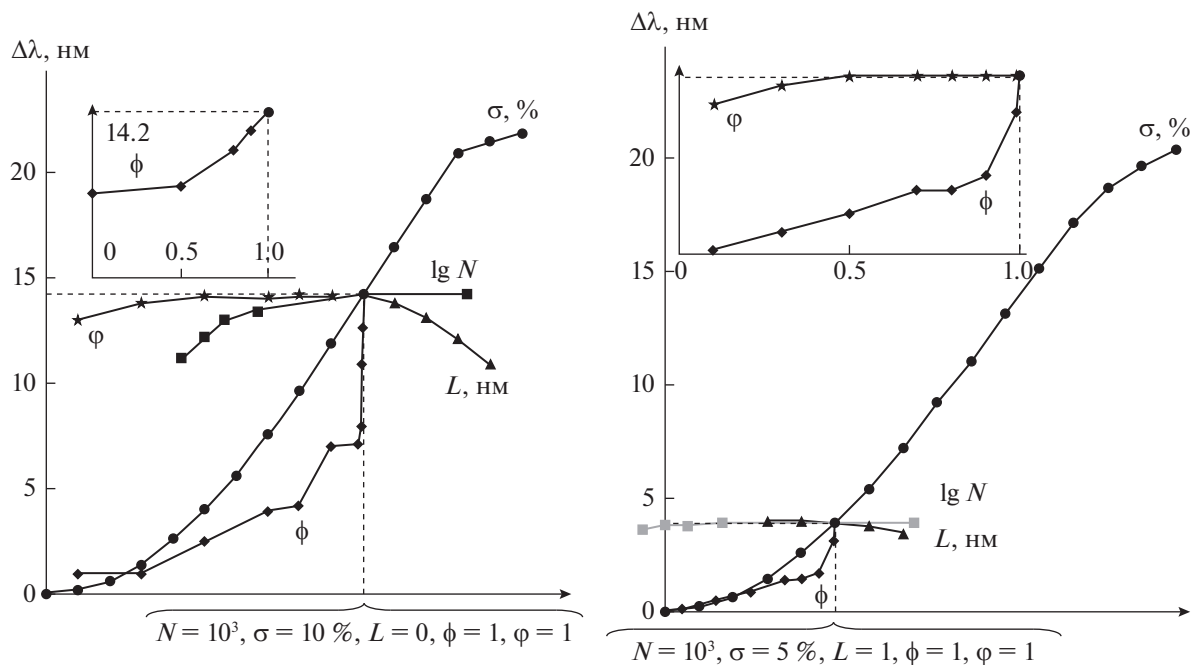
рьировали абсолютные количества маленьких и больших частиц:  $N_1 = 100x$ ,  $N_2 = x$ , где  $x$  меняли от 1 до 100. Был рассмотрен вариант ККТ без оболочки и с оболочкой толщиной  $L = 1$  нм. В этом случае характеристикой FRET служило изменение интенсивности спектра люминесценции маленьких и больших ККТ  $\Delta I$ .

Все расчеты были проведены с использованием вычисленных однородно уширенных спектров (рис. 1б) для ККТ в диапазоне от 2.16 до 4.83 нм. Для вычисления радиусов Фёрстера (4) и констант переноса (3) были приняты значения  $\kappa^2 = 2/3$ ,  $\tau_i = \tau = 20$  нс и  $n = 1.4$ , принимая во внимание, что все экспериментальные спектры измерялись в хлороформе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Кластер из ККТ среднего размера 3.5 нм с дисперсией 0–15%

Зависимость  $\Delta\lambda = \Delta\lambda(N, L, \sigma, \phi, \phi)$  представляет собой поверхность в шестимерном пространстве, отобразить которую на плоскости в доступном для понимания виде практически невозможно. Тем не менее, можно выбрать одну точку в таком пространстве, например с пятью аргументами  $N = 10^3$ ,  $L = 0$  нм,  $\sigma = 10\%$ ,  $\phi = 1$ ,  $\phi = 1$  и соответствующим им рассчитанным значением сдвига спектра люминесценции при образовании нанокластера  $\Delta\lambda = 14.2$  нм. Зафиксировав четыре аргумента из пяти и варьируя оставшийся, по-



**Рис. 2.** Зависимости сдвига  $\Delta\lambda$  от логарифма числа ККТ в нанокластере (■), от дисперсии частиц по размерам (●), от толщины лигандной оболочки (▲), от доли люминесцирующих частиц (◆) и квантового выхода (звездочка), где  $N$  равно (слева направо) 20, 32, 50,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ;  $\sigma$  равно 0–15%;  $L$  равно 0, 0.5, 1, 1.5, 2 нм;  $\phi$  равно 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.99, 0.995, 0.998, 0.999, 1;  $\phi$  равно 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1. На вставке (а) показана зависимость  $\Delta\lambda(\phi)$  для значений  $\phi$  0.99, 0.995, 0.998, 0.999, 1. На вставке (б) даны зависимости  $\Delta\lambda(\phi)$  и  $\Delta\lambda(\phi)$  для значений  $\phi$  и  $\phi$  0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.99, 1.

строим зависимости сдвига  $\Delta\lambda$  от каждого аргумента. Эти зависимости отображены на рис. 2а.

Рассмотрим зависимость  $\Delta\lambda(\sigma)$ . Для этого берем линию, обозначенную ( $\sigma$ , %). Дисперсия  $\sigma$  принимает значения от 0 до 15% с шагом 1% слева направо, остальные аргументы на этой линии фиксированы значениями  $N = 10^3$ ,  $L = 0$  нм,  $\phi = 1$ ,  $\phi = 1$ . Для самой левой точки, помеченной символом (●) на этой линии,  $\sigma = 0\%$ , а соответствующее значение  $\Delta\lambda = 0$  нм. Это тривиальный результат, поскольку если все частицы одинаковы, то их спектры тоже одинаковы и сдвиг равен 0. Следующая точка на этой линии относится к  $\sigma = 1\%$  и  $\Delta\lambda = 0.2$  нм. Затем  $\sigma = 2\%$  и  $\Delta\lambda = 0.6$  нм;  $\sigma = 3\%$  и  $\Delta\lambda = 1.4$  нм, и так далее до  $\sigma = 15\%$  и  $\Delta\lambda = 21.8$  нм. По мере увеличения дисперсии по размерам, в системе растет доля частиц как меньшего, так и крупного размера. Следовательно, перенос с мелких ККТ на крупные становится более заметен. Однако сдвиг не может увеличиваться до бесконечности, он ограничен размером самой большой частицы, которая может присутствовать в кластере. В условиях проводимых расчетов эта частица имеет размер 4.83 нм, а предельный сдвиг составляет около 25–27 нм.

При увеличении дисперсии происходит не только увеличение сдвига  $\Delta\lambda$ , меняются положения самих максимумов спектров люминесценции до и после формирования кластера. Если  $\sigma = 0\%$ , то пик спектра люминесценции смеси частиц (и кластера) приходится на 577.5 нм, а если  $\sigma = 15\%$ , то расположение максимумов соответствует 585.4 нм (для смеси) и 607.2 нм (для кластера). О причине смещения речь пойдет ниже.

Теперь рассмотрим зависимость сдвига от длины стабилизирующего лиганда  $\Delta\lambda(L)$ , которой соответствует линия ( $L$ , нм). Остальные аргументы фиксированы:  $N = 10^3$ ,  $\sigma = 10\%$ ,  $\phi = 1$ ,  $\phi = 1$ . Самое левое значение на этой линии – точка пересечения с линией ( $\sigma$ , %), для которой  $L = 0$  и  $\Delta\lambda = 14.2$  нм. Следующая точка (самый левый ▲) имеет координаты  $L = 0.5$  и  $\Delta\lambda = 13.8$  нм. Затем идут обозначенные ▲ точки  $L = 1$  и  $\Delta\lambda = 13.1$  нм,  $L = 1.5$  и  $\Delta\lambda = 12.1$  нм,  $L = 2$  и  $\Delta\lambda = 10.9$  нм. Уменьшение величины сдвига при наращивании защитной лигандной оболочки ожидаемо, поскольку при этом увеличиваются расстояния между ККТ и, следуя формуле (3), уменьшаются константы скорости переноса между частицами. В результате FRET становится менее эффективным.

Зависимость от доли люминесцирующих частиц  $\Delta\lambda(\phi)$  более резкая. При появлении в кластере, составленном из 1000 ККТ, всего одной не люминесцирующей частицы сдвиг уменьшается с 14.2 до 12.6 нм (см. вставку к рис. 2а). Такое значительное уменьшение может быть вызвано только сильным переносом энергии на “темную” частицу, который обусловлен отсутствием лигандной оболочки частиц. Поэтому можно ожидать, что при появлении оболочки зависимость  $\Delta\lambda(\phi)$  будет менее резкой.

В противоположность сильной зависимости  $\Delta\lambda(\phi)$  сдвига от доли люминесцирующих частиц, зависимость  $\Delta\lambda(\phi)$ , т.е. от квантового выхода люминесценции ККТ  $\phi$ , является слабой, квантовый выход практически не влияет на величину сдвига. Лишь при уменьшении  $\phi$  до 0.1 сдвиг немного уменьшается с 14.2 до 13 нм (см. самую левую точку, обозначенную звездочкой). Объяснением такой слабой зависимости служат формулы (4) и (3). Согласно этим формулам, уменьшение квантового выхода в 10 раз приводит к уменьшению радиуса Фёрстера всего лишь в  $\sqrt[6]{10} \approx 1.47$  раза. Уменьшение константы переноса  $\omega_{i \rightarrow j}$  при таком изменении  $R_{F,i \rightarrow j}^6$  эквивалентно влиянию, которое бы оказало увеличение расстояний между ККТ в  $\sqrt[6]{10}$  раза, что для частиц размером 3.5 нм соответствует наращиванию лигандной оболочки толщиной 0.9 нм.

Ну и, наконец, рассмотрим зависимость сдвига  $\Delta\lambda(N)$  от числа частиц в составе нанокластера. Поскольку число частиц может меняться в широком диапазоне (от десятков до десятков тысяч), удобнее представить зависимость  $\Delta\lambda(\lg N)$ . Самое левое значение (■) соответствует  $N = 20$  и  $\Delta\lambda = 11.1$  нм. С ростом числа частиц до  $N = 10^3$  значение  $\Delta\lambda$  возрастает до 14.2, а затем не меняется.

Представленные на рис. 2а зависимости – это лишь частные зависимости  $\Delta\lambda$  от каждого аргумента в отдельности. Аналогичные зависимости были рассчитаны для другой точки, где  $N = 10^3$ ,  $L = 1$  нм,  $\sigma = 5\%$ ,  $\phi = 1$ ,  $\varphi = 1$  (рис. 2б). В этом случае вокруг частиц с дисперсией 5% присутствует оболочка толщиной 1 нм. В этом случае все частные зависимости менее выражены, если сравнивать с частицами с дисперсией 10% и без лигандов.

*Кластер, состоящий из ККТ двух размеров:  
2.5 и 4.5 нм*

Пики спектров люминесценции ККТ размером 2.5 и 4.5 нм очень хорошо разнесены, так что

их можно наблюдать отдельно друг от друга. Соотношение количеств 100 : 1 выбрано таким образом, чтобы FRET было удобно наблюдать. А именно: вклад от люминесценции частиц 2.5 нм должен превалировать до формирования нанокластера, что показано на рис. 3 пунктирной линией. Результаты расчетов спектра люминесценции при образовании кластера показаны на рис. 3.

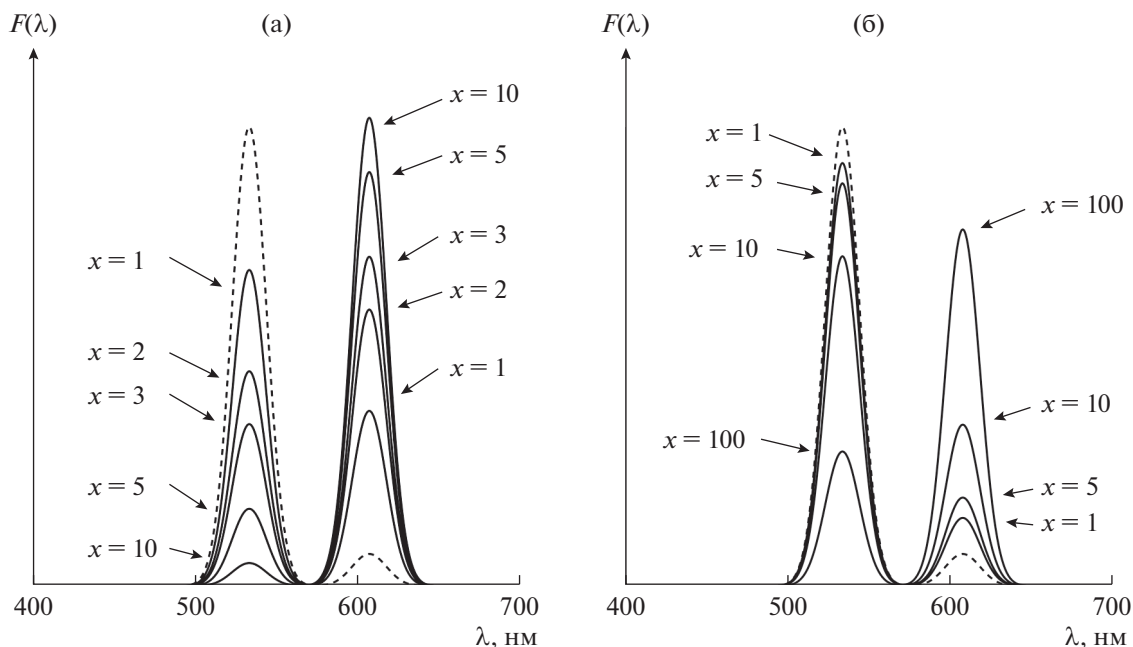
Рис. 3 иллюстрирует значительное уменьшение вклада ККТ диаметром 2.5 нм и такое же увеличение вклада от частиц размером 4.5 нм. Причем, чем больше частиц в кластере при сохранении соотношения между маленькими и большими, тем существеннее происходит FRET. Объясняется это так. Пусть число частиц в кластере увеличилось в  $x$  раз – маленьких и больших. Объем кластера возрос во столько же раз, а линейный размер кластера – в  $\sqrt[3]{x}$ . Следовательно, линейная удаленность больших ККТ от маленьких сократилась в  $\sqrt[3]{x^2}$  раз. Поэтому и возбуждение окажется на большей частице с большей вероятностью.

Для частиц без оболочки (рис. 3а) увеличение размера кластера в 10 раз достаточно, чтобы практически все возбуждение перешло на большие частицы. Действительно, если в кластере 101 частица (100 диаметром 2.5 нм и одна на 4.5 нм), то в среднем между маленькой и большой частицами расположено еще две маленьких частицы. Если кластер увеличить в 10 раз, то в среднем каждая маленькая частица станет соседствовать с 1 большой. Если оболочки нет, то такого соседства достаточно для почти полного переноса. Заметим, что для частиц, покрытых оболочкой 1 нм (рис. 3б), эффективность переноса неполная, если рядом с маленькой ККТ присутствует всего одна большая наночастица. Только если больших частиц по-соседству две–три, то перенос почти полный. Это наблюдалось для кластера, составленного из 10100 частиц ( $x = 100$ ).

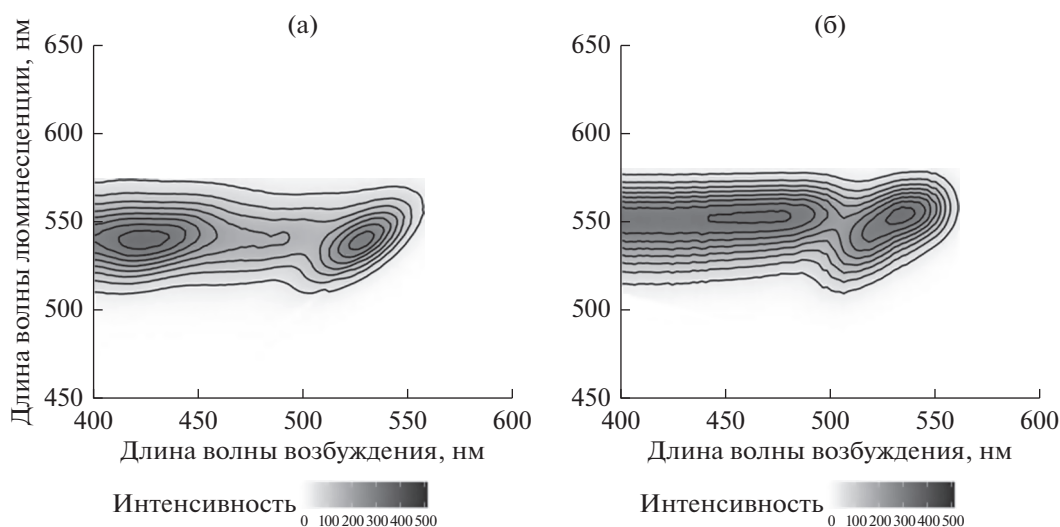
#### *Сравнение с экспериментом*

Для сравнения с экспериментом были синтезированы другие ККТ CdSe по методике из работы [12]. Все дальнейшие измерения спектры люминесценции для синтезированных ККТ были проведены в толуоле ( $n = 1.5$ ) при варьировании длины волны возбуждающего света от 400 до 700 нм с шагом 2 нм на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Средний размер наночастиц составлял  $D \approx 2.65$  нм, дисперсия  $\sigma$  распределения, оцененная по характерной ширине спектра люминесценции по методике, описанной в работе [3], составила величину около 5%.

Кроме того, была проведена оценка дисперсии функции распределения ККТ по размерам на основе измерения матрицы возбуждения-люминесценции [22]. Экспериментально измеренная матрица возбуждения-люминесценции приведена на



**Рис. 3.** Изменение спектра люминесценции нанокластера, содержащего ККТ размером 2.5 и 4.5 нм в пропорции 100 : 1 при абсолютном количестве больших частиц  $x$ : (а) ККТ без оболочки, (б) толщина оболочки  $L = 1$  нм. Пунктирная линия соответствует спектру не агрегированных частиц.



**Рис. 4.** Матрица возбуждения люминесценции: снятая в эксперименте (а) и рассчитанная в программе (б).

рис. 4а. Такая же матрица была рассчитана для ККТ размером  $D = 2.65$  нм, дисперсией  $\sigma = 5\%$  и толщиной лигандной оболочки  $L = 1$  нм (рис. 4б).

Обе матрицы характеризуются овальным пятном в правой части. Наклон и эксцентриситет овала зависят от размеров и дисперсности частиц. Качественное совпадение свидетельствует о применимости используемых спектров индивидуальных частиц. Отличия могут быть вызваны отклонением распределения реальных частиц по размерам

от идеального распределения Гаусса, используемого в данной работе.

Было также проведено сравнение описанных выше результатов математического моделирования с экспериментальными данными изменения спектров люминесценции при формировании нанокластеров в процессе добавления к толуольному раствору синтезированных ККТ CdSe в качестве осадителя ацетонитрила [7, 8]. На рис. 5 представлены нормированные экспериментальные спектры люминесценции до и после образования кластеров. Сдвиг максимума пика при фор-



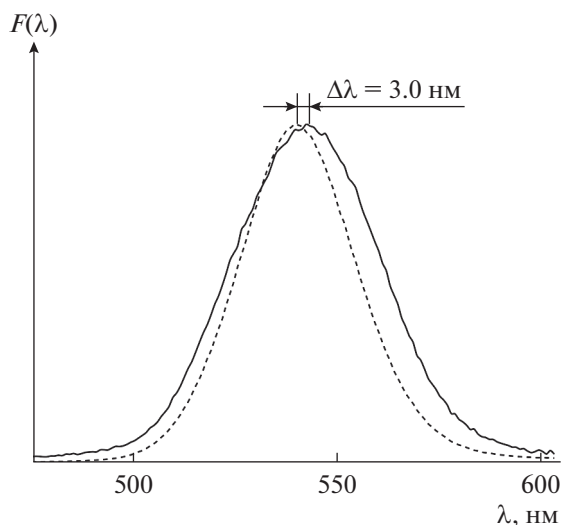


Рис. 5. Экспериментальные спектры ККТ CdSe в растворе (пунктирная линия) и нанокластера (сплошная линия).

мировании нанокластера составляет 3 нм. Также были рассчитаны спектры люминесценции для ККТ со средним размером  $D = 2.65$  нм, дисперсией  $\sigma = 5\%$ , толщиной лигандной оболочки  $L = 1$  нм, долей люминесцирующих частиц  $\phi = 1$  и квантовым выходом  $\phi = 1$ . Сдвиг в этом случае равен 3.8 нм. Количественные отличия величины сдвига  $\Delta\lambda$  могут быть вызваны тем, что квантовый выход  $\phi$  реальных частиц меньше 1. Действительно, если учесть в расчете реальный квантовый выход синтезированных ККТ  $\phi = 0.11$ , то величина сдвига уменьшится до 3.0 нм, что количественно согласуется с экспериментальным значением  $\Delta\lambda$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассчитаны количественные зависимости эффективности FRET в нанокластерах ККТ селенида кадмия от ширины распределения частиц по размерам, от толщины лигандной оболочки, от размера кластера, от доли люминесцирующих частиц, а также от квантового выхода. Показано, что наличие небольшой доли не люминесцирующих частиц (меньше 1%) кардинальным образом сказывается на характеристиках кластера, а даже значительное уменьшение квантового выхода люминесценции приводит к очень малому изменению эффективности переноса. Толщина стабилизирующей лигандной оболочки ККТ существенно влияет на FRET, если дисперсия по размерам достигает величин 5–10% и более. Если же дисперсия по размерам не превосходит 5%, то лиганды и размер кластера практически не влияют на перенос.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01426), а также при финансовой поддержке Министерства обра-

зования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности МФТИ “5–100” среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг. (Соглашение № 074-02-2018-286).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 8633.
2. Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Гак В.Ю. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 1. С. 8.
3. Разумов В.Ф., Товстун С.А. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 1. С. 46.
4. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 4. С. 293.
5. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 5. С. 394.
6. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 294.
7. Товстун С.А., Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Гак В.Ю., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 490.
8. Бричкин С.Б., Товстун С.А., Спиринов М.Г., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 497.
9. Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F. // J. of Luminescence. 2018. V. 200. P. 151.
10. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 556.
11. Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 419.
12. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 221.
13. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 469.
14. Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Мартьянова Е.Г., Кожухина Д.А., Трепалин В.В., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 198.
15. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 12. С. 1297.
16. Masters B.R. // Eur. Phys. J. H. 2014. V. 39. P. 87.
17. van Sark W.G.J.H.M., Frederix P.L.T.M., van den Heuvel D.J., Gerritsen H.C., Bol A.A., van Lingen J.N.J., Donega C.M., Meijerink A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 8281.
18. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 68.
19. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журн. 2016. Т. 78. № 5. С. 596.
20. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 1. С. 78.
21. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 6. С. 703.
22. Tovstun S.A., Razumov V.F., Spirin M.G., Martyanova E.G., Brichkin S.B. // J. of Luminescence. 2017. V. 190. P. 436.