

На правах рукописи



**АЛЯТКИН Сергей Юрьевич**

**Безызлучательный перенос энергии в структурах на основе  
апконвертирующих наночастиц**

Специальность: 01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Троицк, Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре нанооптики и спектроскопии Московского физико-технического института (государственного университета)

- Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор,  
ВАЙНЕР Юрий Григорьевич,  
Институт спектроскопии Российской академии наук, главный научный сотрудник
- Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук,  
ОРЛОВСКИЙ Юрий Владимирович,  
Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ведущий научный сотрудник
- кандидат физ.-мат. наук,  
АМБРОЗЕВИЧ Сергей Александрович,  
Физический институт  
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
старший научный сотрудник
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Защита состоится 6 декабря 2018 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИСАН по адресу: [http://isan.troitsk.ru/ru/diss\\_sovet.php](http://isan.troitsk.ru/ru/diss_sovet.php).

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук



Каримуллин К.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертации

В настоящее время интерес к апконвертирующим наночастицам обусловлен возросшими технологическими возможностями контролируемого синтеза наноструктур. Указанные наночастицы, именуемые также нанофосфорами, обладают уникальными физическими свойствами, что делает их крайне перспективными для визуализации объектов в биотканях [1], терапии и диагностики [2], создания сенсоров и устройств солнечных элементов [3]. Среди преимуществ нанофосфоров: поглощение в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне в “окне прозрачности” биотканей (750-1000 нм), антистоксов характер люминесценции с большим частотным сдвигом, высокая фотостабильность и отсутствие мерцания. Важным для практического применения апконвертирующих наночастиц является наличие разработанных методов функционализации их поверхности, позволяющих реализовать необходимую специфичность связывания с различными молекулами. Ввиду вышесказанного апконвертирующие наночастицы и конструкции на их основе вызывают огромный интерес, а актуальность и значимость таких исследований не вызывают сомнений.

Как правило, нанофосфор состоит из диэлектрической матрицы, а также ионов лантаноидов двух типов. Ион первого типа, т.н. сенсibilизатор (С), способен эффективно поглотить ИК фотон и перейти из основного в возбужденное метастабильное состояние. Возбужденный ион-сенсibilизатор в простейшем случае передает энергию иону второго типа – активатору (А) за счет излучательного и безызлучательного каналов квазирезонансного переноса энергии. Эффективность безызлучательного переноса энергии между ионами С и А определяется матрицей, концентрацией ионов в матрице, перекрытием спектров испускания С и поглощения А. Многократный перенос энергии от возбужденного сенсibilизатора к активатору, и поглощение возбуждающего излучения ионами-сенсibilизаторами приводит к тому, что ионы-активаторы

оказываются в состояниях с большей энергией, чем энергия возбуждающего ИК кванта. Релаксация таких состояний приводит к антистоксовой люминесценции.

В нанофосфорах перенос энергии возможен не только в парах С-А, но и в виде так называемой кросс-релаксации в парах С-С и А-А (миграция энергии). Однако модели, описывающие транспорт энергии в наночастицах, не учитывают конечность времени взаимодействия между ионами-сенситизаторами, считая перенос энергии бесконечно быстрым [4]. Вопрос о скорости безызлучательной кросс-релаксации в парах С-С не был рассмотрен строго и все еще нуждается в прояснении. В теории Инокути-Хираяма показано, что наличие переноса энергии между С и А приводит к отклонению от экспоненциального закона распада люминесценции сенситизатора [5]. Однако в данной теории кросс-релаксация в парах С-С и А-А не была учтена. В последующих моделях уже была рассмотрена миграция энергии среди сенситизаторов [6, 7]. Наконец, в 2015 году был представлен новый подход, позволяющий связать наблюдаемые экспериментально макроскопические параметры системы с “микроскопическими” параметрами, описывающими перенос энергии в нанофосфорах [4]. Несмотря на удовлетворительное согласие результатов моделирования с экспериментальными данными, каждая из моделей содержит ряд приближений и значительное число свободных параметров. По этой причине необходимы дополнительные исследования, позволяющие глубже понять механизм апконверсии, в частности, процесс миграции энергии в нанокристаллах.

Одно из применений нанофосфоров – создание наноконструкций, активируемых ближним ИК излучением. Важным параметром в таких системах является эффективность безызлучательного резонансного переноса энергии от нанофосфора к флюорофору. В настоящее время в научном сообществе нет единого взгляда на проблему, как корректно оценивать эффективность безызлучательного переноса энергии в таких сложных динамических системах

как нанофосфор-флюорофор. По этой причине исследование безызлучательного переноса энергии и влияния миграции энергии на данный процесс в паре нанофосфор-флюорофор, где нанофосфор выступает в качестве донора, представляется актуальным.

Недостатком нанофосфоров является низкий коэффициент конверсии ИК излучения при интенсивностях возбуждения, необходимых для реального применения [8]. В этой связи был разработан ряд методов, позволяющих повысить “эффективность” апконверсии [9]. Один из методов заключается в использовании органических молекул в качестве сенсibilизаторов, при этом ионы наночастиц выступают в роли активаторов. “Гибридизация” нанофосфоров молекулами, которые эффективно поглощают ближнее ИК излучение, позволяет эффективно увеличить сечение поглощения композитной наноструктуры. Возбужденные молекулы передают энергию нанофосфору, где происходит апконверсия. Так, в 2012 году было показано гигантское увеличение интенсивности люминесценции на примере наночастиц  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ , модифицированных молекулами IR-806 [10]. Несмотря на успешные демонстрации в ряде работ по увеличению люминесценции апконверсии в описанных наноструктурах, до сих пор неизвестно отличие в динамике возбуждения немодифицированных нанофосфоров и нанофосфоров, поверхность которых покрыта органическими молекулами [11]. Таким образом, исследование безызлучательного переноса энергии в комплексах флюорофор-нанофосфор, где нанофосфор выступает теперь в качестве акцептора, является крайне актуальным.

### **Цели и задачи диссертационной работы**

Основной **целью** настоящей диссертации было экспериментальное исследование процессов безызлучательного переноса энергии в комплексах на основе апконвертирующих наночастиц с учетом “внутренней” миграции возбуждения, в частности, выявление основных механизмов апконверсии в наноструктурах, покрытых органическими молекулами-сенсibilизаторами.

Для достижения указанной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Создать экспериментальную установку для исследования переноса энергии в комплексах на основе апконвертирующих наночастиц методом оптической спектроскопии с временным разрешением, позволяющую проводить как измерения быстрой стоксовой люминесценции органических молекул ( $\sim 1$  нс), так и медленной антистоксовой люминесценции апконвертирующих наночастиц ( $\sim 1$  мс).
2. Исследовать кинетики люминесценции апконверсии, соответствующие различным оптическим переходам ионов  $Tm^{3+}$  в апконвертирующих наночастицах  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Tm^{3+}(0.6\%)$ , в зависимости от необходимого для конкретного перехода числа возбуждающих квантов  $n$ .
3. Изучить влияние миграции энергии на корректность оценки эффективности безызлучательного переноса энергии от апконвертирующих наночастиц  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Tm^{3+}(0.6\%)$  к квантовым точкам CdS при использовании формализма Фёрстера.
4. Провести исследования процессов безызлучательного переноса энергии от органических молекул-сенсibilизаторов IR-806 к апконвертирующим наночастицам структуры ядро  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)$  и ядро/активная  $Yb^{3+}$  оболочка  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)@NaYF_4:Yb^{3+}(10\%)$ .
5. Исследовать динамику возбуждения апконвертирующих наночастиц со структурой ядро, ядро/активная оболочка, и наночастиц такой же структуры, поверхность которых модифицирована органическими молекулами-сенсibilизаторами IR-806.
6. Сформулировать модели исследованных процессов.

## Научная новизна

Ниже приведены научные результаты, отражающие новизну исследований.

1. Впервые показана связь между параметрами кинетики люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  и числом необходимых для оптического перехода квантов возбуждения в апконвертирующих наночастицах  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Tm^{3+}(0.6\%)$ .
2. Показано, что неучёт процесса миграции энергии среди ионов  $Yb^{3+}$  может привести к неверным оценкам эффективности безызлучательного переноса энергии от апконвертирующих наночастиц  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Tm^{3+}(0.6\%)$  к квантовым точкам CdS.
3. Впервые показано, что в комплексах  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)/IR-806$  безызлучательный перенос энергии от органических молекул-сенсibilизаторов IR-806 направлен преимущественно к ионам  $Yb^{3+}$ .
4. Впервые исследовано и продемонстрировано принципиальное отличие в динамике нарастания люминесценции апконвертирующих наночастиц (структуры ядро и ядро/активная оболочка) и наночастиц, поверхность которых модифицирована молекулами-сенсibilизаторами IR-806.
5. Впервые приводится объяснение вкладов излучательного и безызлучательного каналов резонансного переноса энергии от молекул-сенсibilизаторов IR-806 к апконвертирующим частицам структуры ядро  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)$  и ядро/активная оболочка  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)@NaYF_4:Yb^{3+}(10\%)$ .

## Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные результаты по миграции энергии среди ионов-сенсibilизаторов в нанофосфорах поднимают вопрос о необходимости разработки нового теоретического и экспериментального подходов для определения эффективности

- безызлучательного переноса в комплексах, где нанофосфор выступает в качестве донора.
2. Экспериментально обнаружено, что наноконвертирующие комплексы на основе апконвертирующих частиц со структурой ядро/активная оболочка с модифицированной молекулами поверхностью ( $\lambda_{\text{возб}}=800$  нм) излучают в 20 раз более интенсивно в видимой области, чем апконвертирующие наночастицы структуры ядро ( $\lambda_{\text{возб}}=980$  нм) при одинаковой интенсивности возбуждающего излучения. При этом учитывая, что биоткани поглощают в несколько раз слабее на длине волны 800 нм по сравнению с 980 нм, можно полагать, что исследованные наноконвертирующие комплексы крайне перспективны для применений в биомедицине и биологии.
  3. Использование органических молекул позволяет более чем на порядок расширить контур поглощения синтезированного наноконвертирующего комплекса по сравнению с немодифицированными нанофосфорами и значительно увеличить сечение поглощения в ближнем ИК диапазоне, что может быть использовано для улучшения спектрального отклика солнечных элементов.
  4. Полученные результаты о вкладах излучательного и безызлучательного каналов переноса энергии в апконвертирующих комплексах, функционализированных органическими молекулами, могут оказать существенное влияние на развитие дальнейшей стратегии по увеличению эффективности апконверсии в подобных системах.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Параметры кинетик люминесценции основных переходов  $\text{Tm}^{3+}$  в апконвертирующих наночастицах  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Tm}^{3+}(0.6\%)$  определяются числом необходимых квантов возбуждения  $n$ , в



частности, время затухания люминесценции растет с уменьшением числа  $n$ .

2. В апконвертирующих наноконкомплексах  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Er}^{3+}(2\%)/\text{IR-806}$ , возбуждаемых на длине волны 800 нм, безызлучательный перенос энергии от органических молекул-сенсibilизаторов IR-806 направлен преимущественно к ионам  $\text{Yb}^{3+}$ .
3. Динамика роста люминесценции в апконвертирующих наноконкомплексах с органическими молекулами-сенсibilизаторами структуры ядро  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Er}^{3+}(2\%)/\text{IR-806}$  и структуры ядро/активная оболочка  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Er}^{3+}(2\%)@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(10\%)/\text{IR-806}$  является двухкомпонентной. Быстрая субмикросекундная компонента объясняется излучательным переносом энергии от молекул IR-806 непосредственно к ионам  $\text{Er}^{3+}$ , медленная субмиллисекундная компонента объясняется безызлучательным переносом энергии от возбужденных молекул IR-806 преимущественно к ионам  $\text{Yb}^{3+}$ , с последующим безызлучательным переносом энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$ .

### Методы исследования

Оптическая спектроскопия (флуоресцентная микроскопия) со спектральным и временным разрешением с использованием техники коррелированного счета одиночных фотонов.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается:

- использованием в работе развитых надежных экспериментальных подходов и методик измерения
- воспроизводимостью полученных экспериментальных данных
- современным уровнем оборудования, на котором производились измерения, позволяющим проводить исследования с необходимой чувствительностью и точностью

- высокой степенью согласованности с результатами, полученными автором диссертации ранее, и с опубликованными результатами других групп.

### **Апробация результатов работы и публикации**

Основные результаты, описанные в тексте настоящей диссертации, были опубликованы в трех научных статьях [А1-А3] в рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК РФ, а также докладывались на российских и международных конференциях [Б1-Б7].

### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором диссертации или при его активном участии в коллективе соавторов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 102 страницы, включая 45 рисунков, 2 таблицы и 1 приложение. Список цитируемой литературы содержит 61 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы проведенных исследований, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описана научная новизна полученных результатов. Изложены теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена описанию явления апконверсии в кристаллах, активированных редкоземельными ионами, в частности, в наночастицах. В **параграфе 1.1** описаны основные известные процессы, приводящие к апконверсии: поглощение из основного и возбужденного состояний, последовательный перенос энергии от иона-сенсibilизатора к иону-активатору, кооперативная сенсibilизация, кросс-релаксация и явление фотонной лавины. Там же обсуждается природа возможного взаимодействия между сенсibilизаторами и активаторами внутри кристаллической матрицы.

В **параграфе 1.2** обсуждается нелинейный характер процесса апконверсии в нанокристаллах, приводится сравнение с другими нелинейными процессами. Из представленной энергетической диаграммы ионов иттербия и эрбия в кристаллической матрице  $\beta\text{-NaYF}_4$  видно, что для возбуждения конкретного излучающего состояния иона-активатора может потребоваться различное число квантов возбуждения  $n \geq 2$ .

В **параграфе 1.3** обсуждаются методы увеличения эффективности процесса апконверсии в наночастицах (варьирование концентрации редкоземельных ионов, выбор материала и фазы кристаллической матрицы, использование инертной и активной оболочек). Описан относительно новый метод увеличения люминесценции апконверсии наночастиц за счет использования органических молекул-сенсibilизаторов.

Во **второй главе** диссертации представлены результаты экспериментального исследования миграции энергии в апконвертирующих наночастицах и описано влияние этого процесса на безызлучательный перенос

энергии от наночастиц  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Tm}^{3+}(0.6\%)\text{@NaYF}_4$  к квантовым точкам CdS. **Параграф 2.1** посвящен описанию исследуемых наночастиц и экспериментальных методов исследования.

В **параграфе 2.2** представлены результаты исследования кинетик люминесценции наночастиц  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Tm}^{3+}(0.6\%)\text{@NaYF}_4$ . Обнаружено, что кинетика люминесценции конкретного оптического перехода иона  $\text{Tm}^{3+}$  определяется числом необходимых квантов возбуждения  $n$ , а именно, её ширина на полувысоте растет с уменьшением числа  $n$  (рис. 1).

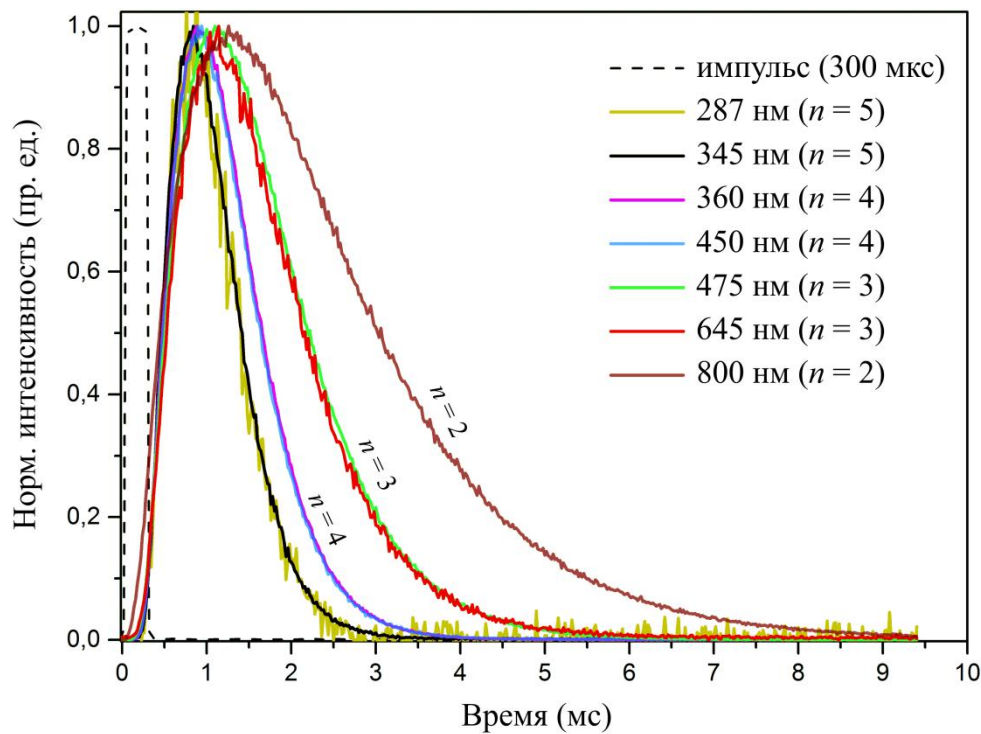


Рисунок 1. Кинетики люминесценции основных переходов ионов  $\text{Tm}^{3+}$  при возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}}=980$  нм) импульсом с длительностью около 300 мкс. Сигналы фотолюминесценции нормированы на единицу.

При этом взаимосвязь между параметрами кинетик люминесценции и числом квантов  $n$  сохраняется при изменении длительности импульса от 100 до 1200 мкс. Полученный результат был феноменологически объяснен миграцией энергии между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  внутри наночастиц.

**Параграф 2.3** посвящен исследованию безызлучательного переноса энергии от наночастиц к квантовым точкам CdS в пленке. Наличие безызлучательного переноса энергии от ионов  $Tm^{3+}$  наночастиц к квантовым точкам подтверждено сокращением времени жизни люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  на длине волны 345 нм. Показано, что время жизни люминесценции ( $\lambda \approx 420$  нм) квантовых точек, взаимодействующих с ионами  $Tm^{3+}$ , становится аномально большим (550 нс при  $\lambda_{возб} = 980$  нм) по сравнению со временем жизни люминесценции свободных квантовых точек (13 нс при  $\lambda_{возб} = 344$  нм). Таким образом, в исследуемых наноконструкциях кинетика люминесценции акцептора (квантовых точек) определяется люминесцентной кинетикой соответствующего оптического перехода донора ( $Tm^{3+}$ ), которая неразрывно связана с миграцией энергии внутри самих наночастиц.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию переноса энергии от органических молекул-сенситизаторов IR-806 к апконвертирующим наночастицам  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)$  различной структуры – без оболочки и с активной оболочкой, допированной ионами  $Yb^{3+}$ .

В **параграфе 3.1** описываются наночастицы, поверхность которых покрыта молекулами-сенситизаторами, объясняется, каким образом была найдена оптимальная концентрация молекул IR-806. Описана экспериментальная установка для исследования образцов при возбуждении на длинах волн 980 нм и 800 нм, которые соответствуют резонансному поглощению ионов  $Yb^{3+}$  и молекул IR-806. Изложена техника коррелированного счета одиночных фотонов, которая использовалась в измерениях с высоким временным разрешением.

В **параграфе 3.2** изложены результаты, подтверждающие наличие безызлучательного переноса энергии от органических молекул IR-806 к ионам наночастицы (см. рис. 2). Показано, что время жизни люминесценции молекул сокращается с 1.29 нс до 0.5 нс при взаимодействии с наночастицами

(эффективность безызлучательного переноса энергии около 60%). Кроме того, время жизни люминесценции молекул, присоединенных к наночастицам структуры ядро/активная оболочка, короче, чем время жизни люминесценции молекул на поверхности наночастиц без активной оболочки. Ввиду значительной толщины активной оболочки (4.3 нм), сделано заключение, что безызлучательный перенос энергии от возбужденных молекул IR-806 в исследуемых структурах направлен преимущественно к ионам  $\text{Yb}^{3+}$ .

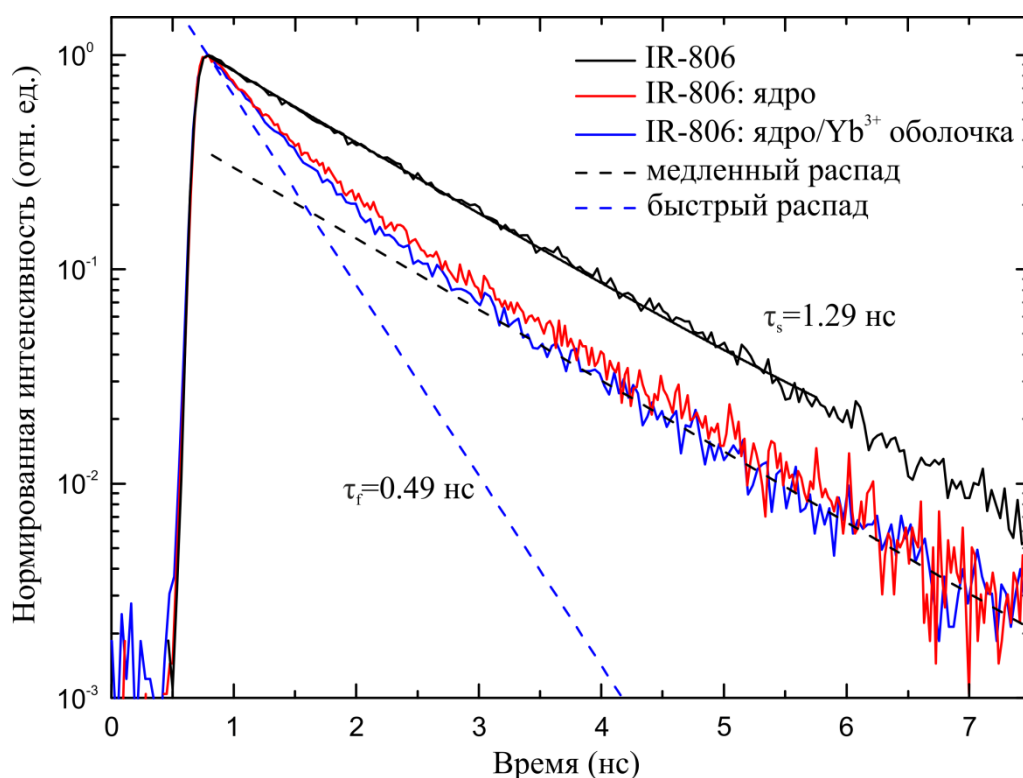


Рисунок 2. Кривые распада люминесценции свободных молекул органического красителя IR-806 (черная кривая), молекул связанных с наночастицами структуры ядро, и молекул, связанных с наночастицами структуры ядро/активная оболочка. Длина волны возбуждения  $\lambda = 800$  нм, частота повторения импульсов 20 МГц.

**Параграф 3.3** посвящен обсуждению коэффициента усиления люминесценции наночастиц с органическими молекулами, по сравнению с апконвертирующими наночастицами без молекул. Обнаружено, что интегральная интенсивность люминесценции наночастиц структуры ядро/активная оболочка с молекулами-сенсбилизаторами IR-806 в 20 раз превышает интегральную интенсивность люминесценции

немодифицированных наночастиц структуры ядро в спектральном диапазоне 510-690 нм. Большое внимание в параграфе уделено воспроизводимости полученных результатов.

В параграфе 3.4 приведены результаты исследования динамики возбуждения люминесценции в апконвертирующих наночастицах с органическими молекулами-сенсбилизаторами IR-806. На рис. 3 представлены нормированные кинетики люминесценции наночастиц  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Er}^{3+}(2\%)$  и наночастиц  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Er}^{3+}(2\%)/\text{IR-806}$  с молекулами. Впервые обнаружена двухкомпонентная динамика нарастания сигнала люминесценции наночастиц с молекулами IR-806. Быстрая субмикросекундная компонента нарастания сигнала антистоксовой люминесценции наночастиц была объяснена излучательным переносом энергии от молекул IR-806 на поверхности наночастиц напрямую к ионам  $\text{Er}^{3+}$  внутри ядра наночастиц.

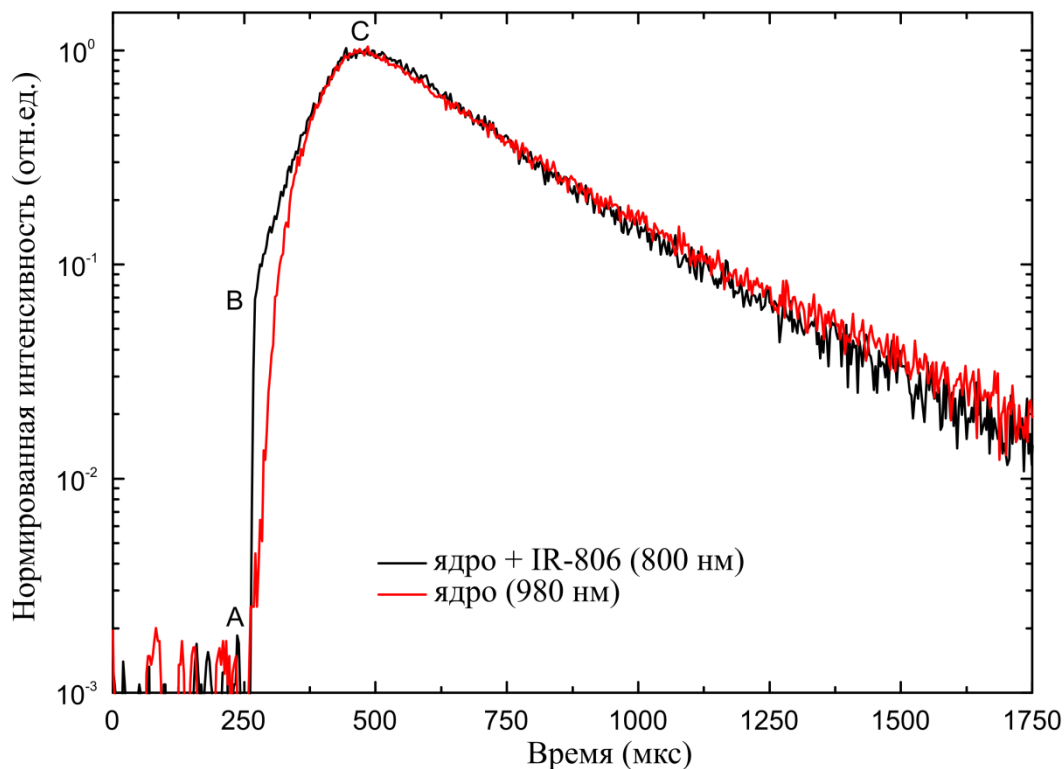


Рисунок 3. Кинетики люминесценции апконвертирующих наночастиц с молекулами-сенсбилизаторами IR-806 и без них, возбуждаемых на длине волны 800 нм и 980 нм соответственно.

Численная оценка вклада излучательного канала переноса энергии от молекул-сенсibilизаторов к ионам эрбия наночастиц приведена в **параграфе 3.5**. Показано, что безызлучательный канал переноса энергии от органических молекул IR-806 к ионам наночастицы – главный канал переноса энергии, при этом излучательный канал переноса дает лишь около 2% детектируемых фотонов при импульсном возбуждении. Произведенная оценка подкрепила выводы относительно природы ультрабыстрой апконверсии в наночастицах с органическими молекулами и показала, что при малых концентрациях молекул в растворе основной вклад в люминесценцию  $\text{Er}^{3+}$  дают молекулы, связанные с поверхностью наночастиц.

#### **В заключении сформулированы основные выводы работы:**

1. Впервые обнаружена взаимосвязь между временными параметрами кинетик люминесценции ионов-активаторов ( $\text{Tm}^{3+}$ ) и числом необходимых для соответствующего оптического перехода квантов возбуждения  $n$  в наночастицах  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Tm}^{3+}(0.6\%)$ . Характерная длительность кинетики люминесценции, определяемая шириной на полувысоте, и время жизни люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  уменьшаются с ростом числа  $n$ , что объясняется процессом миграции энергии среди сенсibilизаторов ( $\text{Yb}^{3+}$ ).
2. Показано, что миграция энергии среди ионов-сенсibilизаторов ( $\text{Yb}^{3+}$ ) приводит к неэкспоненциальному затуханию люминесценции активаторов ( $\text{Tm}^{3+}$ ). Время затухания люминесценции тулия на длине волны от 287 нм до 800 нм неявным образом зависит времени жизни сенсibilизатора в матрице, неучёт которого может приводить к неверным оценкам эффективности безызлучательного переноса энергии в комплексах вида нанофосфор-флюорофор при использовании формализма Фёрстера.
3. На примере наночастиц  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%),\text{Tm}^{3+}(0.6\%)$  и квантовых точек CdS, где ионы  $\text{Tm}^{3+}$  выступают в роли донора энергии, а квантовые



точки CdS в роли акцептора было показано, что кинетика люминесценции CdS на длине волны 420 нм определяется кинетикой люминесценции  $Tm^{3+}$  преимущественно на длинах волн 287 нм, 345 нм и 360 нм. При этом время жизни люминесценции квантовых точек увеличивается с 13 нс ( $\lambda_{возб}=344$  нм) до сотен мкс ( $\lambda_{возб}=980$  нм).

4. Исследован процесс безызлучательного переноса энергии от органических молекул-сенсibilизаторов IR-806 к апконвертирующим наночастицам  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)$  и наночастицам с активной оболочкой  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)@NaYF_4:Yb^{3+}(10\%)$ . Показано, что безызлучательный перенос энергии от возбужденных молекул IR-806 направлен преимущественно к ионам  $Yb^{3+}$ , что ранее предполагалось, но не было подтверждено корректными измерениями с временным разрешением. Эффективность безызлучательного переноса составила около 60%.
5. Достигнуто 20-кратное усиление интенсивности люминесценции апконверсии в спектральном диапазоне 510-690 нм в наночастицах  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)@NaYF_4:Yb^{3+}(10\%)$ /IR-806 с молекулами-сенсibilизаторами при возбуждении молекул ( $\lambda_{возб}=800$  нм) по сравнению интенсивностью люминесценции наночастиц  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)$  при возбуждении ионов  $Yb^{3+}$  ( $\lambda_{возб}=980$  нм) равной интенсивностью возбуждающего излучения.
6. Впервые обнаружена и объяснена двухкомпонентная динамика нарастания люминесценции в кинетиках наночастиц  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)$ /IR-806 и  $\beta-NaYF_4:Yb^{3+}(20\%),Er^{3+}(2\%)@NaYF_4:Yb^{3+}(10\%)$ /IR-806 с молекулами в отличие от однокомпонентной динамики люминесценции немодифицированных наночастиц. Быстрая субмикросекундная компонента объяснена излучательным переносом энергии от молекул IR-806 на поверхности наночастиц к ионам  $Er^{3+}$ , находящимся в ядре наночастиц. Медленная субмиллисекундная компонента обусловлена

безызлучательным переносом энергии от молекул к ионам  $\text{Yb}^{3+}$  с последующим безызлучательным переносом от  $\text{Yb}^{3+}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$ .

7. Анализ кинетик люминесценции наночастиц различной структуры позволил разделить вклады безызлучательного и излучательного каналов переноса энергии. Основной механизм апконверсии в наноструктурах с молекулами-сенсбилизаторами IR-806 при возбуждении молекул – безызлучательный перенос энергии к ионам  $\text{Yb}^{3+}$ , излучательный канал переноса дает не более 2%.

### Публикации автора по теме диссертации

Статьи в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК:

A1. S. Alyatkin, I. Asharchuk, K. Khaydukov, A. Nechaev, O. Lebedev, Y. Vainer, V. Semchishen, and E. Khaydukov. The influence of energy migration on luminescence kinetics parameters in upconversion nanoparticles // *Nanotechnology*, Vol. 28, No. 3, 2017. Art. No 035401.

A2. S. Alyatkin, I. Asharchuk, K. Khaydukov, A. Nechaev, Y. Vainer, V. Semchishen, and E. Khaydukov. Energy migration in upconversion nanoparticles: assessment through kinetics analysis // *Журнал прикладной спектроскопии*, Vol. 83, No. 6-16, 2016. pp. 417-418.

A3. S. Alyatkin, E. Ureña-Horno, Bigeng Chen, Otto L. Muskens, Antonios G. Kanaras, Pavlos G. Lagoudakis. In-depth analysis of excitation dynamics in dye-sensitized upconversion core and core/active shell nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, No. 31, 2018. pp. 18177-18184.

Б. Тезисы докладов и научных конференций:

Б1. Yu.G. Vainer, V.N. Krashennnikov, S.Yu. Alyatkin, M.S. Pochechuev, A.V. Nechaev, E.V. Khaydukov, V.A. Semchishen. *Spectroscopy of single upconversion fluoride nanoparticles codoped with trivalent lanthanide ions*. 12<sup>th</sup> International conference on hole burning, single molecule and related spectroscopies: science and applications. Tartu, Estonia. August 24-27, 2015. Book of abstracts, p. o-34.

Б2. С.Ю. Аляткин, М.С. Почечуев, В.Н. Крашенинников, Ю.Г. Вайнер. *Процесс апконверсии в структурах  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ : изучение на уровне отдельных наночастиц*. 58 научная конференция МФТИ. Москва-Долгопрудный. 23-28 ноября 2015 г.

Б3. Yuri G. Vainer, Viktor N. Krasheninnikov, Sergei Yu. Alyatkin, Matvei S. Pochechuev, Andrei V. Nechaev, Evgeniy V. Khaydukov, Vladimir A. Semchishen. *Spectroscopy of single upconversion fluoride nanoparticles codoped with trivalent lanthanide ions*. XIV International Conference on Quantum Optics and Quantum Information. Minsk, 2015. Book of abstracts, p. 9.

Б4. Аляткин С.Ю., Миронова К.Е., Семчишен В.А., Нечаев А.В., Ашарчук И.М., Шолина Н.В., Хоченков Д.А., Чичков Б.Н. *Лазерные методы синтеза многофункциональных биосовместимых наноконструкций активируемых ближним инфракрасным светом для оптической диагностики и терапии злокачественных опухолей*. Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI века». Москва, 20-24 ноября 2016 г.

Б5. S. Alyatkin, I. Asharchuk, K. Khaydukov, A. Nechaev, Y. Vainer, V. Semchishen, and E. Khaydukov. *Energy migration in upconversion nanoparticles: assessment through kinetics analysis*. International Conference on Coherent and Nonlinear Optics ICONO/LAT. Minsk, 2016.

Б6. С.Ю. Аляткин, И.М. Ашарчук, К.В. Хайдуков, А.В. Нечаев, О.И. Лебедев, Ю.Г. Вайнер, В.А. Семчишен, Б.Н. Чичков, Е.В. Хайдуков. *Ключевая роль миграции энергии в эффективности переноса энергии в паре нанофосфор-флюорофор*. XXV Съезд по спектроскопии и Молодежная научная школа по оптике и спектроскопии, Троицк, Москва. 3-7 октября 2016 г. Сборник тезисов, с. 171-172.

Б7. S. Alyatkin, E. Urena, and P. Lagoudakis. *Study of energy transfer in hybrid systems based on upconversion nanoparticles*. Gen-Y, Skoltech Young Scientist

Cross-Disciplinary Conference. Сочи, 27 сентября-1 октября 2017 г. Book of abstracts, p. 43.

### Цитируемая литература

1. Zhou J. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. / Zhou J., Liu Z., Li F. // *Chemical Society reviews* – 2012. – Vol. 41 – № 3 – C.1323–1349.
2. Cheng L. Upconversion nanoparticles and their composite nanostructures for biomedical imaging and cancer therapy / Cheng L., Wang C., Liu Z. // *Nanoscale* – 2013. – Vol. 5 – № 1 – C.23–37.
3. Bünzli J.-C.G. Intriguing aspects of lanthanide luminescence / Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V // *Chem. Science* – 2013. – Vol. 4 – № 5 – C.1939–1949.
4. Villanueva-Delgado P. Simulating Energy Transfer and Upconversion in  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> / Villanueva-Delgado P., Krämer K.W., Valiente R. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2015. – Vol. 119 – № 41 – C.23648–23657.
5. Inokuti M. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence / Inokuti M., Hirayama F. // *The Journal of Chemical Physics* – 1965. – Vol. 43 – № 6 – C.1978–1989.
6. Burshtein A.I. Hopping Mechanism of Energy Transfer / Burshtein A.I. // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* – 1972. – Vol. 35 – № 5 – C.882–885.
7. Zusman L.D. Kinetics of luminescence damping in the hopping mechanism of quenching / Zusman L.D. // *Sov. Phys. JETP* – 1978. – Vol. 46 – № 2 – C.347–351.
8. Wilhelm S. Perspectives for Upconverting Nanoparticles / Wilhelm S. // *ACS Nano* – 2017. – Vol. 11 – № 11 – C.10644–10653.
9. Han S. Enhancing Luminescence in Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles / Han S., Deng R., Xie X., Liu X. // *Angewandte Chemie - International Edition* – 2014. – Vol. 53 – № 44 – C.11702–11715.

10. Zou W. Broadband dye-sensitized upconversion of near-infrared light / Zou W., Visser C., Maduro J.A., Pshenichnikov M.S., Hummelen J.C. // *Nature Photonics* – 2012. – Vol. 6 – № 8 – C.560–564.

11. Wang X. Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles / Wang X., Valiev R.R., Ohulchansky T.Y., Ågren H., Yang C., Chen G. // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46 – № 14 – C.4150–4167.