

На правах рукописи

Шатских Тамара Сергеевна

**ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУЛАМИ
МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж-2015

Работа выполнена в Воронежском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Овчинников Олег Владимирович

Официальные оппоненты: **Наумов Андрей Витальевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
институт спектроскопии Российской академии
наук, отдел молекулярной спектроскопии,
заведующий

Головинский Павел Абрамович,
доктор физико-математических наук, профессор,
Воронежский государственный архитектурно-
строительный университет, кафедра инноватики и
строительной физики, профессор

Ведущая организация: ФГБУН Физический институт им. П.Н.Лебедева
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «5» марта 2015г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «24» января 2015г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Дрождин
Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Ежегодно возрастает количество исследований фотофизических процессов в гибридных наноструктурах, построенных из полупроводниковых коллоидных квантовых точек (Quantum Dots, QDs) и органических молекул. Большинство из них ориентировано на решение научно-прикладных проблем оптоэлектроники, биомедицины и др., объединенных в общее направление «нанопотоника». Актуальной задачей этого направления является разработка на основе полупроводниковых коллоидных QDs с размерно-зависимыми оптическими свойствами новых малотоксичных, высококонтрастных люминесцентных биомаркеров, а также эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека [1-3].

Гибридная ассоциация фотостабильных, ярко люминесцирующих QDs и органических молекул, способных играть роль направляющих агентов (пептиды, белки, антитела и др.) и (или) фотосенсибилизаторов синглетного кислорода (фталоцианины металлов, металлопорфирины, тиазиновые красители и др.), обеспечивает сочетание их свойств, а также возникновение новых. Открывается возможность обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов. Вероятности и направление безызлучательного резонансного переноса электронного возбуждения или инъекции носителей заряда определяются взаимодействиями компонентов гибридных ассоциатов, а также свойствами электронных состояний, участвующих в соответствующих фотофизических процессах. В частности, вовлечение в гибридную ассоциацию с QDs молекул красителей через функциональные группы, участвующие в межмолекулярных взаимодействиях и окислительно-восстановительных реакциях, увеличивает их фотостабильность и блокирует образование фотохимически неактивных форм и т.п.

Фундаментальной проблемой в этой области оказывается согласование спектральных свойств QDs и органических красителей, обеспечивающее максимальную эффективность обмена электронным возбуждением между компонентами гибридных ассоциатов и установление закономерностей фотофизических процессов в них. Ее успешное решение требует установления факта гибридной ассоциации, строения возникающих конструкций, стадий и механизмов процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов.

Исследования в этом направлении преимущественно сконцентрированы на выработке критериев спектральных проявлений гибридной ассоциации [1-3]. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах рассматривают в рамках общей упрощенной схемы. Она включает: формирование и излучательную аннигиляцию экситонов Ванье-Мотта в QDs; резонансный (Ферстеровский) перенос энергии электронного возбуждения или инъекцию электрона, возникших после распада экситона, в органическую молекулу; дезактивацию ее возбужденного состояния. При этом рекомбинационными процессами в QDs полностью пренебрегают. Подобные представления характерны для ассоциатов, построенных на основе коллоидных QDs (CdSe, CdTe, ZnSe, CdS и пр.) с люминесценцией, обладающей предельно малым стоковым

сдвигом (0.01-0.05 эВ) и связываемой с излучательной аннигиляцией экситонов. Коллоидные QDs для таких ассоциатов синтезируют при температурах 200-300°C с применением высокотоксичных компонентов, что накладывает определенные ограничения на их применение в биотехнологиях.

Существенно менее токсичными являются приемы золь-гель синтеза при температурах 20-90°C гидрофильных коллоидных растворов ярко люминесцирующих QDs. Отмечаемые многими авторами возможности достижения интенсивной люминесценции в QDs открывают путь к гибридной ассоциации через непосредственное взаимодействие органических молекул с оборванными связями интерфейсов QDs. Перечисленные возможности золь-гель техники синтеза QDs выгодны для биоприменений. Для коллоидных QDs, синтезированных золь-гель методом, характерны: рекомбинационная люминесценция; процессы безызлучательной рекомбинации на структурно-примесных дефектах, формирующихся на стадии синтеза QDs; инъекции неравновесных носителей заряда из QDs, как в матрицу, так и в органическую компоненту ассоциата. Возможны также процессы резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения между компонентами гибридных ассоциатов, а также сенсibilизации ими образования синглетного кислорода. Однако закономерности фотопроцессов QDs, синтезированных золь-гель методом и обладающих рекомбинационной люминесценцией остаются практически не выясненными, как и их общая схема.

Таким образом, **актуальны** исследования в области фотофизики гибридных ассоциатов, построенных на основе коллоидных QDs, обладающих рекомбинационной люминесценцией, а также закономерностей сенсibilизации в их присутствии образования синглетного кислорода.

Целью работы являлось спектроскопическое обоснование гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого, а также установление основных стадий фотофизических процессов в них.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Разработка методик золь-гель синтеза диспергированных в желатине коллоидных QDs CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами и их гибридных ассоциатов с молекулами красителя метиленового голубого (МВ).
2. Спектральное установление закономерностей формирования гибридных ассоциатов из коллоидных QDs CdS и молекул МВ и исследование их люминесцентных свойств.
3. Установление основных типов формирующихся гибридных ассоциатов по ИК спектрам молекул МВ.
4. Эмпирическое обоснование схемы фотофизических процессов для разработанных гибридных ассоциатов.
5. Исследование процессов фотосенсibilизации синглетного кислорода в присутствии разработанных гибридных ассоциатов.

Объектами исследований служили диспергированные в желатину коллоидные QDs CdS средними диаметрами 2-4 нм, синтезированные золь-гель методом. На их основе создавали гибридные ассоциаты с молекулами МВ. Выбор состава коллоидных QDs выполнен на основе

имеющихся в литературе размерных зависимостей оптических свойств QDs CdS, приготовленных в различных условиях, а также важных исходных данных о свойствах рекомбинационной люминесценции в QDs CdS. Выбор красителя определяется, с одной стороны высоким выходом триплетов (0.5-0.6) для катионов MB^+ , эффективностью (0.6-0.8) фотосенсибилизации образования синглетного кислорода, а с другой - ограниченностью стабильного существования MB^+ в растворах вследствие склонности к преобразованию в неактивные формы, среди которых димеры и H-агрегаты, бесцветная лейко-форма (MBH^0).

Научная новизна работы заключается в том, что:

- 1) На основе золь-гель техники разработаны методики получения в желатине коллоидных QDs CdS средними диаметрами 2-4 нм с размерно-зависимыми оптическими свойствами, а также предложен оригинальный способ их гибридной ассоциации с катионами метиленового голубого (MB^+).
- 2) Установлены спектральные закономерности, обосновывающие формирование в желатине двух различных конструкций гибридных ассоциатов [QD CdS - MB^+].
- 3) Обнаружено, что в смесях MB^+ с коллоидными QDs CdS в условиях гидролиза оборванных связей QDs помимо гибридных ассоциатов с MB^+ (пик поглощения 657-665 нм), формируются ассоциаты с MB^0OH^{\cdot} (пик поглощения 565-570 нм).
- 4) По ИК спектрам установлены функциональные группы катионов MB^+ , обеспечивающие взаимодействие с QDs CdS.
- 5) Установлены новые люминесцентные свойства разработанных гибридных ассоциатов [QD CdS- MB^+], обусловленные взаимодействием их компонентов и определяемые резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от центров донорно-акцепторной люминесценции QDs CdS к катионам MB^+ .
- 6) Обнаружена люминесценция синглетного кислорода в полосе с максимумом при 1270 нм в присутствии гибридных ассоциатов [QD CdS- MB^+].

Практическая ценность работы.

Результаты фундаментальных исследований фотофизических процессов в гибридных ассоциатах коллоидных QDs CdS с молекулами MB открывают возможности:

- разработки нового поколения низкотоксичных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека;
- разработки новых сенсорных систем и измерительных инструментов на основе использования эффекта безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения (ДНК, пептидные, белковые сенсоры, рН-сенсоры, сенсоры металлических ионов и т.п.).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Спектрально установленный факт, что типы формирующихся гибридных ассоциатов молекул MB с коллоидными QDs CdS средними диаметрами 2-4 нм определяются состоянием интерфейсной части QDs (наличием оборванных связей, присутствием желатины и гидратных оболочек из $Cd(OH)_2$), что приводит, наряду с образованием ассоциатов [QD CdS- MB^+], иных конструкций [QD CdS- MB^0OH^{\cdot}], [QD CdS- $[MB^+]_2$].

2. Гипсохромный сдвиг полос поглощения и люминесценции красителя MB в смеси с QDs CdS вызван конформацией гетероцикла катиона MB⁺, вследствие взаимодействия нескольких его функциональных групп с оборванными связями интерфейсов QDs, тогда как батохромное смещение указанных полос обусловлено иной конструкцией ассоциата [QD CdS-MB⁺], возникающей за счет взаимодействия преимущественно гетероатомов азота MB⁺ с атомами интерфейса QDs.
3. Наблюдаемый рост эффективности возбуждения флуоресценции MB⁺ (674 нм) на длине волны 405 нм, при одновременном снижении интенсивности люминесценции QDs CdS (580 нм), вызванный взаимодействием компонентов ассоциата [QD CdS-MB⁺] и динамическим тушением за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения от центров донорно-акцепторной люминесценции к MB⁺ с эффективностью 0.57 ± 0.07 .
4. Эмпирическая модель фотофизических процессов в гибридных ассоциатах [QD CdS-MB⁺].
5. Обнаруженный эффект фотосенсибилизации процесса образования синглетного кислорода гибридными ассоциатами [QD CdS-MB⁺] для излучения с длинами волн 405 нм и 660 нм.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского госуниверситета и проводилась в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ на 2012-2013 гг. (№01201263931) на 2014 г. (проект №1230)), а также поддержана грантами РФФИ (№11-02-00698-а, 12-02-31735-мол_а) и ФЦП (мероприятие 1.2.1, соглашение №14В37.21.1071). Все включенные в диссертацию данные получены лично автором, или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора метода исследования и проведены экспериментальные исследования. Проведён анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международных конференциях: “XV Intern. Symp. on Luminescence Spectrometry”, (Barcelona, 2012), “Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы”, (Ульяновск, 2012), “Фундаментальные проблемы оптики”, (Санкт-Петербург, 2012, 2014), “Nanomaterials: Application & Properties '2013”, (Alushta, 2013), “State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects”, (St. Petersburg, 2014), “Наноструктурированные материалы : Россия - Украина – Беларусь” (НАНО-2012, НАНО-2014), (Санкт-Петербург, 2012, Минск, 2014), “Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии” (Киев, 2013), на Межд. симп. “Нанопотоника – 2011” (Кацевели, 2011), Всеросс. конф. ”Фотоника органических и гибридных наноструктур” (Черноголовка, 2011), в рамках Школ молодых ученых “Физические проблемы наноэлектроники, нанотехнологий и микросистем” (Ульяновск, 2011) и «Современные проблемы физики» (Минск, 2014).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 24 работы, из которых 3 - статьи в журналах перечня ВАК, 2 - в зарубежных журналах, индексируемых в базе Web of Science и 1 - Патент на полезную модель РФ.

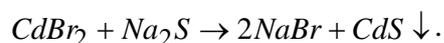
Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков, 15 таблиц. Список литературы включает 181 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, определены объекты исследования, указаны положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая ценность полученных результатов. Даны сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе выполнен анализ литературы, посвященной установлению закономерностей фотофизических процессов в гибридных ассоциатах органических молекул и полупроводниковых коллоидных нанокристаллов размерами порядка радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе (или квантовых точек, QDs) [4]. Установлено, что, наряду со спектроскопическим обоснованием гибридной ассоциации в каждом конкретном случае, важнейшее значение имеет установление механизмов и соответствующих количественных характеристик процессов обмена электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах. Практически неисследованными остаются механизмы фото процессов в гибридных ассоциатах, построенных на основе коллоидных QDs, обладающих рекомбинационной люминесценцией. Сделан вывод об актуальности исследований, направленных на спектроскопическое обоснование гибридной ассоциации коллоидных QDs CdS с молекулами MB, а также основных стадий фотофизических процессов в них, включая фотосенсибилизацию в их присутствии синглетного кислорода.

Во второй главе проводится физико-химическое обоснование методики синтеза гидрофильных желатинизированных коллоидных растворов QDs CdS на основе золь-гель техники. Кристаллизацию проводили в соответствии со следующей реакцией:



Управление размером наночастиц осуществляли вариацией температурой (40-70°C) и количеством вводимых реагентов, которое рассчитывали, исходя из плотности получаемых наночастиц в желатине ($\rho = m_{QDs}/m_{жел.}$ в массовых долях, далее м.д.). Для исследований выбраны CdS с ρ , составляющей $2.5 \cdot 10^{-2}$ м.д., $5 \cdot 10^{-2}$ м.д и 0.1 м.д.

Аттестация структурных свойств синтезированных наночастиц выполнена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ микроскоп LEO~912AB~OMEGA (CarlZeiss, Germany)), а также рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA, Switzerland). Из анализа ПЭМ-изображений синтезируемых образцов (рис. 1,2) установлено, что для плотностей CdS в желатине, составляющих $2.5 \cdot 10^{-2}$ м.д., $5 \cdot 10^{-2}$ м.д и 0.1 м.д., формируются коллоидные QDs средними диаметрами 1.8 ± 0.3 нм, 2.5 ± 0.4 нм и 3.2 ± 0.7 нм, соответственно (рис.2). Установлено,

что в выбранных условиях синтезируемые частицы CdS кристаллизуются в кубической решетке ($F\bar{4}3m$) (рис. 3). По уширенным за счет размерного эффекта рефлексам оценены средние размеры QDs по формуле Шеррера: $d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta_B}$, где d – диаметр наночастиц, λ – длина волны для CuK α 1 (1.5405Å), β – (в радианах) полуширины рефлекса, θ_B – Брэгговский угол. Проведенные оценки также подтвердили, что кристаллиты имеют размер порядка нескольких нанометров (табл. 1).

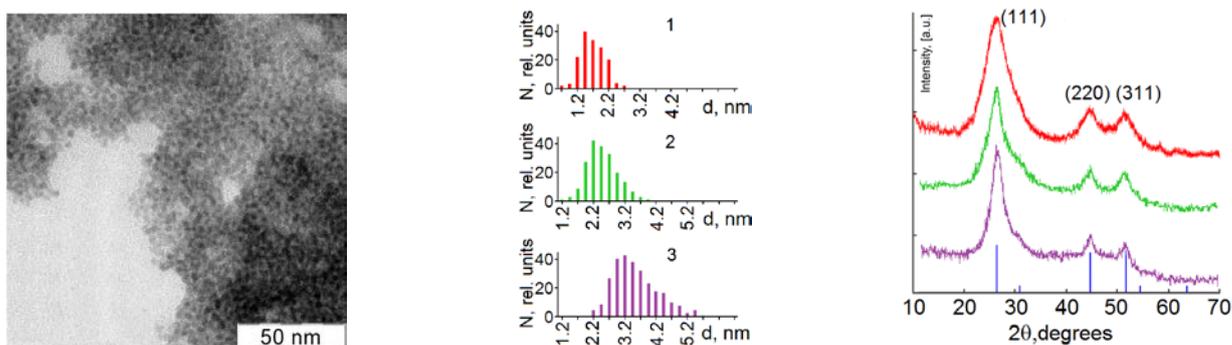


Рисунок 1 - ПЭМ-изображение от ансамбля QDs CdS (2.5 ± 0.4 нм), освобожденных от желатины.

Рисунок 2 - Гистограммы распределения по размеру в ансамбле коллоидных QDs CdS плотностью в желатине, соответствующей $2.5 \cdot 10^{-2}$ м.д. - 1; $5 \cdot 10^{-2}$ м.д. - 2; 0.1 м.д. – 3.

Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы от ансамблей QDs CdS, что и на рис.2.

Приготовление смесей QDs CdS с молекулами MB осуществляли двумя способами. В одном случае водный раствор MB в необходимой концентрации вводили в желатиновый золь, нагретый до 40°C на завершающей части активной стадии кристаллизации QDs CdS. В другом - смешивание молекул MB производили с QDs CdS, кристаллизация которых окончена. Концентрацию раствора красителя определяли из расчета $10^{-3} \div 10^{-1}$ моль MB на 1 моль QD (далее моль.д.), содержащихся в данном объеме желатинового золя. Полученные смеси размешивали и поливали на стеклянные и кварцевые пластины размером 2×2 см². Первый способ обеспечивал взаимодействие молекул MB с формирующимися интерфейсами QDs CdS, а второй – с уже сформированными.

Кроме того, представлено описание используемых в работе абсорбционных, люминесцентных методик и аппаратуры.

В третьей главе исследованы абсорбционные и люминесцентные свойства исходных компонентов (коллоидных QDs CdS различного размера и молекул MB в желатине) их смесей и установлены спектральные проявления гибридной ассоциации полупроводниковых квантовых точек и молекул красителя.

В первом параграфе рассмотрены спектральные свойства ансамблей коллоидных QDs CdS различных средних размеров диспергированных в желатине, а также растворов (водных и этанольных) и желатиновых пленок, содержащих MB в различных концентрациях. Для коллоидных QDs CdS наблюдали проявление размерного эффекта в смещении спектров оптического поглощения (спектрометр USB2000+ Ocean Optics, USA) и изменении формы спектральной полосы по сравнению с массивными кристаллами CdS (рис. 4, табл.1). Оценки

средних размеров R QDs, поглощающих свет, по величине размерного эффекта в энергии электронного перехода $\Delta E = E_g^{eff} - E_g^{mass}$ выполнены по формуле Y. Kayanuma [5]:

$$\Delta E = E_g^{eff} - E_g^{mass} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*$$

где $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$, $E_{Ry}^* = e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2 (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})$, ϵ - диэлектрическая проницаемость,

Для кубического CdS: $E_g = 2.36$ эВ, $m_e^* = 0.205m_0$, $m_{hh}^* = 1.6m_0$, $\epsilon = 5.5$.

Найденные значения средних размеров удовлетворительно согласуются с их значениями, полученными из анализа ПЭМ-изображений и спектров рентгеновской дифракции, а также имеющимися литературными данными.

Таблица 1 - Спектральные характеристики QDs CdS

	Диаметр, нм			E_g^{eff} , эВ	$h\nu_{люм}$, эВ	$\lambda_{люм}$, нм
	Опт. поглощение	ПЭМ	Рентг. дифр.			
QDs CdS	2.5±0.2	1.8±0.3	1.8±0.7	3.46±0.02	2.33±0.04	500±3
	2.8±0.4	2.5±0.4	2.5±0.5	3.24±0.02	2.21±0.04	545±3
	3.1±0.5	3.2±0.7	3.2±0.5	3.05±0.02	2.02±0.04	586±3

Положения максимумов люминесценции QDs, возбуждаемой излучением с длиной волны 405 нм при T=300 К также имели размерную зависимость. Они расположены при 500±3 нм, 545±3 нм и 586±3 нм, соответственно, для QDs CdS средними размерами 1.8±0.3 нм, 2.5±0.4 нм и 3.2±0.7 нм. Величина стокова сдвига максимумов полос фотолюминесценции относительно полосы оптического поглощения (120-150 нм) и полуширины спектра свечения (180-200 нм) указывает на ее рекомбинационный характер. На основании сопоставления имеющихся размерных зависимостей положения полос люминесценции с данными работы [6] сделано заключение о донорно-акцепторном механизме Вильямса-Пренера ее возникновения с участием достаточно мелкой электронной ~0.1 эВ и более глубокой дырочной ловушки. Сделан вывод о формировании в рамках избранного подхода к синтезу QDs CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

Спектральные свойства МВ определяются его окружением и концентрацией. При минимальных концентрациях МВ в желатине (10^{-6} - 10^{-5} моль/л) проявляются полосы поглощения и люминесценции мономеров МВ⁺ ($\lambda_{погл.} = 664$ нм и $\lambda_{погл.}^{oc} = 610 \div 625$ нм, $\lambda_{люм.} = 685$ нм), соответствующие разрешенным синглет-синглетным переходам (типа $\pi \rightarrow \pi^*$). При увеличении концентрации на два порядка найдены полосы поглощения димеров (602 нм) и Н-агрегатов (590 нм), которые не люминесцируют.

Для спектральных свойств смесей коллоидных QDs CdS с МВ в желатине установлены две основные закономерности.

В условиях сопряжения молекул МВ с формирующимися QDs характерны: 1)

гипсохромное смещение полос поглощения и люминесценции метиленового голубого (на 7-20 нм); 2) увеличение полуширины полосы поглощения МВ; 3) возрастание оптической плотности в области 620-640 нм; 4) отсутствие проявлений димеризации ($[MB^+]_2$) красителя в спектре поглощения (600-610 нм) с ростом его концентрации в смеси (рис. 5, 2).

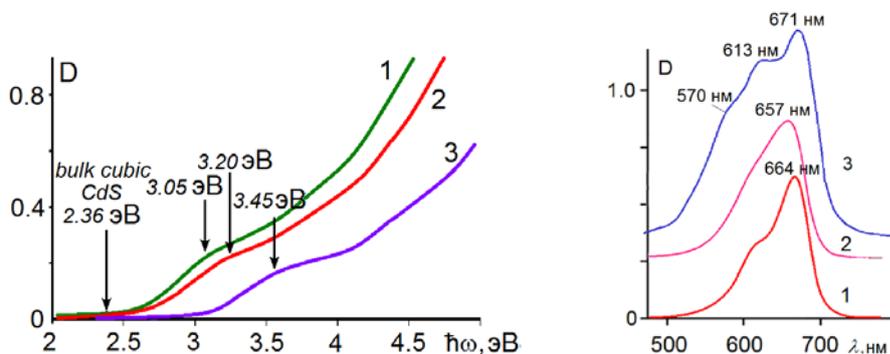


Рисунок 4 – Спектры оптического поглощения QDs CdS: 1 - $d=3.2\pm 0.7$ нм; 2 - $d=2.5\pm 0.4$ нм; 3 - $d=1.8\pm 0.3$ нм.

Рисунок 5 - Спектры оптического поглощения молекул МВ: МВ (10^{-2} моль.д.) в желатине – 1; смеси QDs CdS+МВ (10^{-2} моль.д.), в которой краситель введен на стадии формирования QDs – 2, после завершения формирования QDs – 3.

Для смесей молекул МВ с QDs, формирование которых уже завершено, характерны: 1) батохромный сдвиг полос поглощения и люминесценции МВ (на 7-10 нм); 2) увеличение полуширины полосы поглощения МВ; 3) усиление полосы поглощения димеров ($[MB^+]_2$) (600-610 нм) с ростом его концентрации в смеси; 4) возрастание оптической плотности в области 560-580 нм (рис. 5, 3). Установлено выделение указанной в последнем пункте дополнительной области в отдельную полосу с $\lambda^{\max}=565$ нм при направленном формировании гидратной оболочки на наночастицах CdS и формирование систем типа ядро/оболочка CdS/Cd(OH)₂.

На основании полученных результатов сделано заключение о формировании гибридных ассоциатов, которое подтверждено в последующих главах по данным ИК спектроскопии и люминесценции. В зависимости от свойств интерфейса QDs (заряд, концентрация оборванных связей, гидролиз оборванных связей, взаимодействие с желатиной и др.) и концентрации молекул МВ предположено формирование нескольких типов ассоциатов в желатине: $[QD\ CdS-MB^+]$, $[QD\ CdS-MB^0OH^-]$, $[QD\ CdS-[MB^+]_2]$.

Для спектров люминесценции смесей QDs CdS и МВ характерно наличие двух максимумов, принадлежащих QDs CdS и мономерам МВ (рис.6), а также ярко выраженный спектральный провал в области поглощения МВ (640-660 нм). Главная обнаруженная особенность - возрастание интенсивности люминесценции МВ и ее снижение для QDs CdS по всему спектру, усиливающееся с ростом концентрации $[n_{MB^+}]$ в соотношении $[n_{QDs\ CdS}]:[n_{MB^+}]$. Указанное перераспределение интенсивности в полосах QDs и МВ нелинейно зависит от соотношения концентраций $[n_{CdS\ QDs}]:[n_{MB^+}]$. Увеличение интенсивности свечения МВ в полосе 674÷684 нм при росте концентрации МВ в смеси с QDs CdS до 10^{-2} - 10^{-1} моль.д. имело насыщение. Оно интерпретировано, как насыщение процесса образования гибридных ассоциатов $[QD\ CdS-MB^+]$ вследствие адсорбции части молекул МВ в желатину и образования

димеров и H-агрегатов.

С ростом размера QDs CdS соотношение интенсивностей длинноволнового пика эмиссии MB и пика эмиссии QDs CdS растет (рис.7). Эта закономерность соответствует росту степени перекрытия спектров люминесценции QDs CdS со спектрами поглощения катиона MB⁺ по мере роста размеров QDs. (рис. 8). Значительное увеличение интенсивности люминесценции MB⁺ при ассоциации с QDs совместно с тушением люминесценции QDs позволяет предположить, что возбуждение молекул MB⁺ осуществляется за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения от QDs. Данное заключение также подтверждено спектрами возбуждения люминесценции ассоциатов [QD CdS-MB⁺].

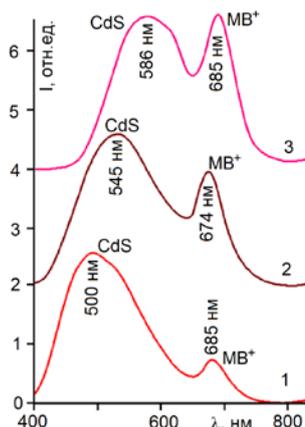


Рисунок 6 - Спектры люминесценции смесей QDs CdS –MB⁺, возбуждаемой 405 нм при T=300 K (а): 1 - QDs CdS (1.8±0.3 нм)-MB; 2 - QDs CdS (2.5±0.4 нм)-MB; 3- QDs CdS (3.2±0.7 нм)-MB.

Отмеченные закономерности являются признаком динамического тушения, люминесценции QDs взаимодействующими с ними молекулами MB, люминесценция которых усиливается за счет резонансного переноса электронного возбуждения.

В четвертой главе на основании исследований ИК спектров молекул MB, находящихся в смесях с коллоидными QDs CdS, установлены основные конструкции формирующихся гибридных ассоциатов.

Прежде всего, экспериментально продемонстрирована неоднозначность использования при анализе ИК спектров MB в смеси с QDs CdS, спектров растворов и гидратов красителя в качестве образцов сравнения. Показано, что наилучших результатов удастся достичь, используя ИК спектры свободных молекул MB в газовой фазе. Далее, выявлены изменения положений характеристических частот колебаний, позволившие установить функциональные группы MB, активно участвующие во взаимодействии с QDs CdS. Сделано заключение о возникновении двух типов конструкций гибридных ассоциатов [QD CdS-MB⁺], имеющих различные механизмы взаимодействия.

В гибридной ассоциации первого типа, наблюдающейся в условиях сопряжения молекул MB с формирующимися QDs CdS, наиболее заметные изменения установлены для: полос колебаний связанных OH-групп в области 3200–3230 см⁻¹; ненасыщенной диметиламиногруппы =N⁺-(CH₃)₂ (1632 - 1657 см⁻¹); колебаний C-N и C-C гетероцикла (1531 см⁻¹ и 1570 см⁻¹). Сделан

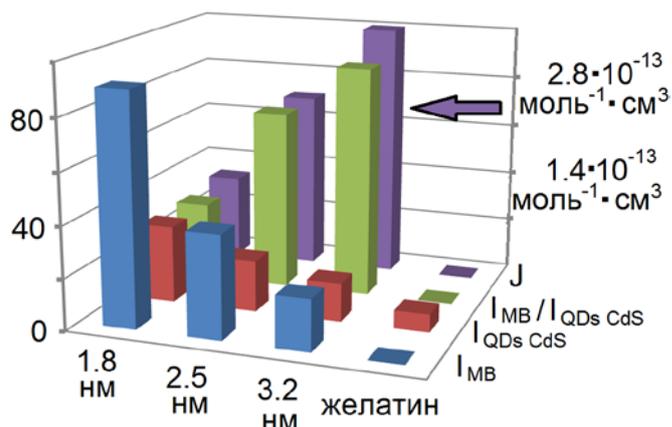


Рисунок 7 - Диаграммное представление пиковой интенсивности люминесценции смесей QDs CdS –MB⁺ от размера QDs (б) в полосе QDs (красная кривая), MB (синяя кривая), их соотношения (зеленая кривая) и интеграла перекрытия (фиолетовая кривая).

вывод о возникновении межмолекулярных Н-связей с атомами азота гетероцикла N(Ar)...H-O-H и диметиламиногруппы H-O-H...=N⁺-(CH₃)₂ в смеси MB с QDs. Одновременно заметное низкочастотное смещение наблюдали для полосы колебаний серы в гетероцикле от 670 см⁻¹ (в гидрате и газовой фазе) к 622-610 см⁻¹ для смесей MB⁺ и QDs CdS. В силу установленной по ИК спектрам инертности этой группы к взаимодействию с OH-функциональными группами, найденные изменения интерпретированы, как проявления взаимодействия гетероциклической серы с оборванными связями Cd²⁺ в интерфейсной части QDs CdS. Таким образом, во взаимодействии с QDs CdS в первом случае включены одновременно атомы азота и серы гетероцикла MB⁺, а также =N⁺-(CH₃)₂, что приводит к конформации скелета гетероцикла MB⁺ и его плоскостному расположению на сферическом интерфейсе QDs CdS (рис. 8, а). Для этих конструкций характерен гипсохромный сдвиг электронных полос поглощения и люминесценции MB⁺ за счет сокращения длины цепи π-сопряжения молекулы. Важнейшей особенностью ИК спектров ассоциатов второго типа является снижение интенсивности поглощения в области колебаний двойных =N⁺-(CH₃)₂ связей (область 1630-1660 см⁻¹), и одновременно с этим значительное усиление полосы деформационных колебаний C-N-C гетероцикла MB⁺ (1119 см⁻¹). Дополнительно к ней возникает еще более структурированная с двумя максимумами при 553 см⁻¹ и 519 см⁻¹ полоса внеплоскостных ОН-колебаний. Диффузная неразрешенная полоса валентных колебаний связанных О-Н групп в этом случае более смещена в высокочастотную область (3270-3300 см⁻¹).

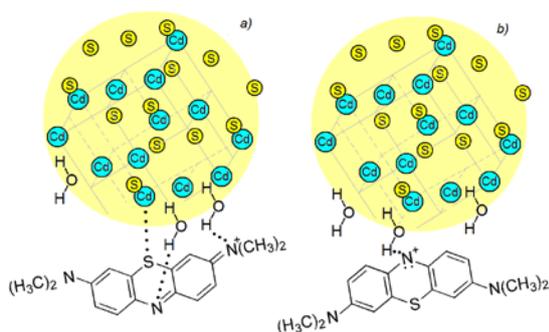


Рисунок 8 - Схемы взаимодействия MB с QDs CdS.

Таким образом, ассоциация [QD CdS-MB⁺], во втором случае осуществляется атомом азота гетероцикла, через ОН-группы фрагментов гидратных оболочек QDs CdS (рис. 8,б). Для такой геометрии с ростом концентрации MB в смеси с QDs CdS возможна димеризация метиленового голубого. В электронных спектрах поглощения MB⁺ для конструкций данного типа характерен батохромный сдвиг электронных полос поглощения

и люминесценции MB⁺, а также спектральные проявления димеризации и Н-агрегации молекул красителя, находящихся в составе гибридных ассоциатов.

В пятой главе выполнен анализ основных полученных спектральных закономерностей, обнаруженных для гибридных ассоциатов [QD CdS-MB⁺] и обоснована последовательность фотофизических процессов в них. Она содержит набор переходов, проявления которых установлены в данной работе на основе полученных спектральных закономерностей и наблюдаемых оптических явлений.

Люминесценция катиона MB⁺ с максимумом в области 657-674 нм возникает при возбуждении в двух спектральных областях. Первая область (360 - 420 нм) соответствует поглощению QDs CdS в ассоциате, а вторая (550 - 660 нм) – приходится на пик поглощения MB⁺, искаженный взаимодействием в ассоциате [QD CdS-MB⁺]. Важнейшими особенностями

обнаруженных люминесцентных свойств является тушащее действие MB^+ на рекомбинационное свечение в QDs CdS, усиливающееся с концентрацией $[n_{MB^+}]$ в соотношении $[n_{QDs\ CdS}]:[n_{MB^+}]$ и совпадение спектра возбуждения люминесценции красителя MB^+ в ассоциате $[QD\ CdS-MB^+]$ со спектрами как оптического поглощения MB^+ , так и QDs CdS.

Установленные признаки динамического тушения люминесценции окончательно подтверждены из анализа изменений пикосекундной кинетики люминесценции исходных компонентов при ассоциации и формировании конструкций типа $[QD\ CdS-MB^+]$. Найдено сокращение среднего времени жизни люминесценции QDs CdS и его увеличение для MB^+ . Сделан окончательный вывод о резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от QD CdS к MB^+ . Донорами электронного возбуждения в гибридных ассоциатах выступают центры люминесценции QDs CdS, возникающей по механизму Вильямса-Пренера. В свою очередь, условие резонанса сводится к приближению энергии донорно-акцепторной рекомбинации к энергии поглощения света катионом MB^+ . Оценка эффективности резонансного безызлучательного (RET) переноса к молекулам MB^+ в рамках простейшей модели тушения одним донором излучающего акцептора по формуле:

$$\phi_{ET}^{kin} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (1)$$

где $\langle \tau_{DA} \rangle$ - среднее время затухания люминесценции для ассоциата, $\langle \tau_D \rangle$ - среднее время затухания для “чистых” QDs, составила $\phi_{ET}^{kin} = 0.57 \pm 0.07$, а константа скорости переноса $k_{st} = 5.8 * 10^7\ c^{-1}$. Время жизни донора и акцептора, а также константу скорости переноса для исследованных ассоциатов находили из анализа кривых затухания люминесценции.

На основании полученных экспериментальных результатов и приведенных рассуждений обоснована схема фотофизических процессов в гибридных ассоциатах $[QD\ CdS-MB^+]$ (рис. 9).

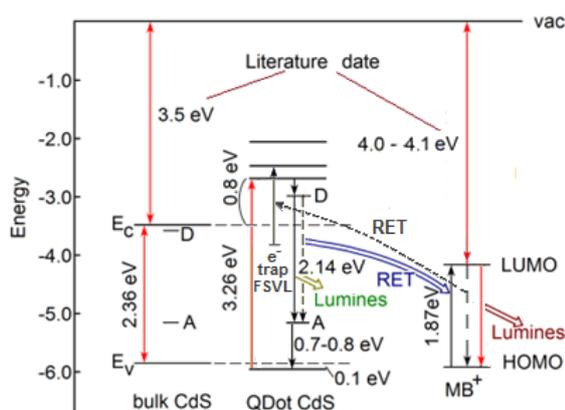


Рисунок 9 - Эмпирическая схема фотофизических процессов формирования, переноса и распада электронных возбуждений в гибридных ассоциатах $[QD\ CdS-MB^+]$.

Во втором параграфе представлены экспериментальные данные, доказывающие эффект фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами $[QD\ CdS-MB^+]$. Реализовано люминесцентное детектирование синглетного кислорода по полосе с максимумом при 1270 нм в обогащенных кислородом водно-этанольных растворах, содержащих гибридные ассоциаты $[QD\ CdS-MB^+]$ при использовании излучения с длинами волн 405 нм и 660 нм. Во втором параграфе представлены экспериментальные данные, доказывающие эффект фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами $[QD\ CdS-MB^+]$. Реализовано люминесцентное детектирование синглетного

кислорода по полосе с максимумом при 1270 нм в обогащенных кислородом водно-этанольных растворах, содержащих гибридные ассоциаты [QD CdS-MB⁺] при использовании излучения с длинами волн 405 нм и 660 нм. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что эффект фотосенсибилизации возникает при поглощении УФ излучения ассоциатом [QD CdS-MB⁺] и последующего безызлучательного переноса энергии от центров люминесценции QDs в ассоциированные молекулы MB⁺. Интеркомбинационная конверсия части возбужденных в синглетном состоянии молекул MB⁺ в триплетное состояние обеспечивает формирование доноров энергии электронного возбуждения в его безызлучательном переносе по обменно-резонансному механизму и продуцировании синглетного кислорода.

В заключении приведены основные результаты диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Формирование в рамках золь-гель техники гибридных ассоциатов коллоидных QDs CdS и молекул MB приводит к изменению параметров исходных спектров поглощения и люминесценции компонентов ассоциата (положение максимума, полуширина, интенсивность). Структура возникающих гибридных ассоциатов определяется преимущественно состоянием интерфейсной части QDs CdS (наличием оборванных связей, присутствием желатины и гидратных оболочек Cd(OH)₂). Спектрально установлено формирование в рамках разработанных методик ассоциатов типа [QD CdS-MB⁺], [QD CdS-MB⁰OH⁻], [QD CdS-[MB⁺]₂].
2. По ИК спектрам установлены функциональные группы катионов MB⁺, обеспечивающие взаимодействие с QDs CdS и выявлены два основных типа конструкций гибридных ассоциатов [QD CdS-MB⁺]. Во взаимодействие с QDs CdS в одних случаях включены одновременно атомы азота и серы гетероцикла MB⁺, а также =N⁺-(CH₃)₂, что приводит к конформации скелета гетероцикла MB⁺ и его плоскостному расположению на сферическом интерфейсе QDs CdS. В других случаях гибридная ассоциация осуществляется атомом азота гетероцикла MB⁺, через OH-группы фрагментов гидратных оболочек QDs CdS.
3. Возрастание интенсивности люминесценции и замедление ее кинетики затухания для MB⁺ при одновременном снижении интенсивности и ускорении кинетики свечения QDs CdS, усиливающееся с ростом концентрации красителя вызвано резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от центров излучательной рекомбинации QDs CdS к взаимодействующим с ними молекулам MB⁺.
4. Эмпирическая схема фотофизических процессов для гибридных ассоциатов [QD CdS-MB⁺] включает в себя следующую последовательность экспериментально установленных процессов: фотовозбуждение квантовых точек, их донорно-акцепторная излучательная рекомбинация; безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от части возбужденных центров люминесценции QDs к MB⁺; флуоресценцию MB⁺ и распад возбуждения по безызлучательным каналам, включая обратный перенос электронного возбуждения от MB⁺ на ловушки структурно-примесных дефектов в QDs; безызлучательную синглет-триплетную конверсию и фотосенсибилизацию процесса продуцирования синглетного кислорода, детектируемого по люминесценции в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 1270$ нм.

Список цитированной литературы

1. A. Rakovich [et al.] // *Nanoscale Res. Let.* – 2010. – V. 5. – P. 753–760.
2. A. Baride [et al.] // *J. Luminescence.* – 2013. – V. 141. – P. 99–105.
3. A.M. Jhonsi [et al.] // *J. Molec. Struct.* - 2009. - V. 921. - P. 279-286.
4. A.P. Alivisatos // *Science.* - 1996 - V. 271. – P. 933-937.
5. Y. Kayanuma // *Physical Review B.* – 1988. - V. 38. – P. 9797-9805.
6. A.I. Ekimov, [et al.] // *J. Luminescence.* - 1990. - V. 46. - P. 83-95

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Спектральные свойства диспергированных в желатине квантовых точек CdS и их ассоциатов с молекулами красителей / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.Н. Латышев, Т.С. Шатских [и др.] // *Теор. и эксперимент. химия.* –2012. – Т.48, №1. – С.43-48.
2. Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 2013. - Т.115, №3. - С. 389-397.
3. Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, А.С. Перепелица, Н.В. Королев, Т.С. Шатских [и др.] // *Оптический журнал.* – 2013. – Т.80, №7. – С. 13-20.
4. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С. [и др.] Устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом. Патент на полезную модель РФ № 2013127444/05 от 17.06.13.
5. Luminescence of hybride associates of CdS, Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Ag₂S quantum dots with the methylene blue / T.S. Shatskikh, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov [etc.] // *Luminescence: The journal of Biological and chemical luminescence.* – 2012. -V.27, No 6. – P.31-32.
6. Spectroscopic Investigation of Colloidal CdS Quantum Dots-Methylene Blue Hybrid Associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh, [etc.] // *J. of Nanoparticle Research.* – 2014. – V. 16. – P. 2286-2304.
7. Усиление люминесценции молекул метиленового голубого при ассоциации с квантовыми точками CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.О. Дедикова, Pham Thi Hai Mien, А.Н. Латышев, В.Г. Ключев, Т.С. Шатских // *Школа молодых ученых «Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем»: Труды школы молодых ученых.* УлГУ. Ульяновск 2011. – С.28-29.
8. Фотостимулированная вспышка люминесценции в квантовых точках CdS / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.О. Дедикова, Т.С. Шатских [и др.] // *Школа молодых ученых «Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем»: Труды школы молодых ученых.* УлГУ. Ульяновск 2011. – С.45-46.
9. Фотолюминесценция гибридных наноструктур / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.Н. Латышев, А.О. Дедикова, Фам Тхи Хаи М, Т.С. Шатских // *Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур»: сборник тезисов докладов, 5 – 9 сентября 2011 г., Черногловка, Московская обл. – Черногловка, 2011. – С.115.*
10. Спектры локализованных состояний в квантовых точках CdS, синтезированных золь-гель методом / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.О. Дедикова, Т.С. Шатских [и др.] // *Международный симпозиум «Нанофотоника – 2011»: тезисы докладов, 3 – 8 октября 2011 г., Кацивели, Крым, Украина. – Крым, Украина, 2011. – С-5.*
11. Luminescence of hybride associates of CdS Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Ag₂S quantum dots with the methylene blue / T.S. Shatskikh, [etc.] // *XV International Symposium on Luminescence Spectrometry (ISLS 2012): abstract book, June 19-22, 2012. – Barcelona, Spain, 2012. – P. 125.*
12. Низкопороговые оптические нелинейности в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек с молекулами метиленового голубого / Т.С. Шатских [и др.]// *Опто, нанoeлектроника, нанотехнологии и микросистемы: XV Междунар. конф. 4-9 сентября 2012г., Ульяновск. – Труды XV междунар. конф. – Ульяновск, 2012. С.219-220.*
13. Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS /

- А.С. Перепелица, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских // *Фундаментальные проблемы оптики* – 2012: VII Междунар. конф. 15-19 октября 2012г., Санкт-Петербург. – Сборник трудов. – Санкт-Петербург, 2012. С. 126-129.
14. Спектральные исследования процессов взаимодействия коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.] // *Фундаментальные проблемы оптики* – 2012: VII Междунар. конф. 15-19 октября 2012г., Санкт-Петербург. – Сборник трудов. – Санкт-Петербург, 2012. С. 130-133.
15. Абсорбционные и люминесцентные свойства гибридных ассоциатов квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О.В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.] // *Наноструктурированные материалы* - 2012: Россия - Украина – Беларусь: III Междунар. конф. 19-22 ноября 2012г., Санкт-Петербург. - Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2012. С. 99.
16. The Photophysical Properties Investigation of Hybrid Associates of Methylene Blue Molecules with Colloidal CdS Quantum Dots and CdS / Cd(OH)₂ "Core-Shell" Systems / T.S. Shatskikh, [etc.] // *Proceeding of the international conference nanomaterials: applications and properties*. – 2013. - V. 2 No 3. - 03NCNN15(4pp).
17. The Picosecond Kinetic of Luminescence in Hydrophilic Colloidal CdS Quantum Dots / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh, [etc.] // *Proceeding of the international conference nanomaterials: applications and properties*. – 2013. - V. 2 No 3. - 03NCNN16(3pp).
18. Исследование взаимодействия коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в гибридном ассоциате / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.] // *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013): Тезисы IV Междунар. науч. конф. 19-22 ноября 2013 г.* – Киев, 2013. С.20.
19. Luninescence properties of hybrid associate of colloidal CdS and Ag₂S quantum dots with methylene blue molecules / T.S. Shatskikh, [etc.] // *The 4th International Scientific Conference State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN/14): abstract book, April 22-25, 2014.* – St. Petersburg, Russia, 2014. – P. 127.
20. Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с метиленовым голубым / М.С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.] // *Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики», 11-13 июня 2014 г.: [сб. научн. тр.] / под ред. В.В. Машко, Е.В. Шабуни-Клячковской, Е. Сафронова.* – Минск: Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 2014. - С. 113-117.
21. Энергетическая структура коллоидных квантовых точек CdS желатиновой матрице / Н.В. Королев, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.] // *Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики», 11-13 июня 2014 г.: [сб. научн. тр.] / под ред. В.В. Машко, Е.В. Шабуни-Клячковской, Е. Сафронова.* – Минск: Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 2014. - С. 118-123.
22. Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S с метиленовым голубым / Т.С. Шатских [и др.] // *Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014): материалы IV Международной научной конференции 7-10 октября 2014.* – Минск, 2014.- С. 71.
23. Люминесцентное детектирование синглетного кислорода в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек A^{IV}B^{VI} и молекул красителя / А.В. Евтухова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских [и др.] // *Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014): материалы IV Международной научной конференции 7-10 октября 2014.* – Минск, 2014.- С. 111.
24. Люминесцентное детектирование синглетного кислорода в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек A^{IV}B^{VI} и молекул красителя / А.С. Перепелица, М.С.Смирнов, Т.С. Шатских, О.В. Овчинников // *Фундаментальные проблемы оптики* – 2014: VIII Междунар. конф. 20-24 октября 2014г., Санкт-Петербург. – Сборник трудов. – Санкт-Петербург, 2014. С. 126-129.

Работы [1 – 4] из списка опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.