

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Воронежский государственный университет»**

На правах рукописи

**Гревцева Ирина Геннадьевна**

**ФОТОПРОЦЕССЫ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ  $Ag_2S$  И ИХ  
ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ С МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ**

**Специальность**

**01.04.05 – оптика**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**

**доктор физико-математических наук,**

**профессор ОВЧИННИКОВ О.В.**

**Воронеж - 2018**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ .....	13
1.1 Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	13
1.1.1 Размерный эффект в оптических свойствах полупроводниковых коллоидных квантовых точек .....	13
1.1.2 Взаимосвязь оптических свойств и микроструктуры коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	19
1.2 Спектрально-люминесцентные свойства гибридных ассоциатов на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек и молекул красителей .....	28
1.3 Фотофизические и фотохимические процессы в коллоидных квантовых точках и гибридных ассоциатах на их основе .....	37
1.3.1 Перенос электронных возбуждений в гибридных структурах на основе коллоидных квантовых точек .....	37
1.3.2 Фотоиндуцированное изменение оптических свойств коллоидных квантовых точек и гибридных структур на их основе .....	51
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ .....	55
2.1 Методики синтеза экспериментальных образцов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	55
2.2 Структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	59
2.3 Методика формирования гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами органических красителей .....	62
2.4. Краткое описание используемых спектральных методов исследования .....	66
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ИХ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ .....	75
3.1 Оптические свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов .....	75

3.1.1	Размерный эффект в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	75
3.1.2.	Спектрально-люминесцентные свойства используемых для гибридной ассоциации молекул органических красителей .....	81
3.2	Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами красителей.....	88
3.2.1.	Абсорбционные свойства гибридных ассоциатов.....	88
3.2.2.	Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов .....	92
3.3.	Кинетика люминесценции и энергетическая схема фотофизических процессов в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами красителей .....	99
3.4	Фотосенсибилизация синглетного кислорода гибридными ассоциатами коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ и молекул тиазиновых красителей .....	105
ГЛАВА 4.	ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	111
4.1	Эмпирические закономерности фотодеградации ИК люминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	111
4.2	Фотодеградация люминесцентных свойств гибридных ассоциатов квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами красителей .....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	.....	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		124

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КТ – квантовая точка

FRET – безызлучательный резонансный перенос энергии (Förster resonance energy transfer)

PET – фотоиндуцированный перенос заряда (Photoinduced electron transfer)

DEC – полиметиновый краситель пиридиновая соль 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензо-тиакарбоцианинбетаина

ТН<sup>+</sup> – тиазиновый катионный краситель тионин

[ТН<sup>+</sup>]<sub>2</sub> – димер тионина

ТНОН<sup>•</sup> – гидролизованная форма тионина

МВ<sup>+</sup> – катион-радикал красителя метиленового голубого

МВОН – гидролизованная радикальная форма метиленового голубого

МВ<sup>•</sup> – нейтральный радикал («красная форма») метиленового голубого

Ery – ксантеновый краситель эритрозин

$E_g^{eff}$  – значение эффективной ширины запрещенной зоны КТ

TGA – тиогликолевая кислота (thioglycolic acid)

Gel – инертная фотографическая желатина

НОМО – высшая занятая электронами молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital)

LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оптике полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и гибридных структур на их основе вызван в значительной степени перспективой решения ряда фундаментальных и научно-прикладных проблем в биологии, медицине, химии и химических технологиях, оптоэлектронике, фотовольтаике, фотокатализе и т.д. [1-47]. Сопряжение коллоидных КТ с органическими молекулами, включая красители, представляет собой эффективный способ создания функциональных материалов с уникальными энергетическими, оптическими и спектральными свойствами, достигаемыми как за счет суммирования свойств органических и неорганических компонентов, так и в результате их взаимодействия [10-45]. Взаимодействие компонентов гибридных ассоциатов обеспечивает ряд процессов обмена электронными возбуждениями между КТ и молекулами органических красителей: безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии (FRET) [26,27,35,36,46-54], фотоиндуцированный перенос зарядов (PET) [15-17,25,40,41,55-63]. Кроме того, вероятно реабсорбция люминесценции донора акцептором. Проблема обоснования механизма обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата требует подробного анализа спектральных и кинетических закономерностей люминесценции исходных составляющих и приготовленных смесей. Принципиальное значение имеют механизмы фото процессов, обеспечивающих проявления гибридной ассоциации. В литературе пока наибольшее внимание уделено люминесцентным свойствам гибридных ассоциатов коллоидных КТ соединений группы  $A_{II}B_{VI}$  (CdSe/ZnS, CdTe, ZnSe, CdS и др.) с молекулами красителей, преимущественно из числа фотосенсибилизаторов синглетного кислорода (порфиринов, фталоцианинов, тиазинов и т.д.), что имеет важное прикладное значение [10-63]. Показано, что обмен электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах реализуется в основном за счет резонансного безызлучательного переноса энергии экситона КТ в молекулы красителей [13,27,35,36,46-54]. В ряде случаев для КТ установлены признаки

рекомбинационной люминесценции [8,22,23,34,64,65]. Однако детальное понимание последовательности фотопроцессов, определяющей обмен электронными возбуждениями, пока отсутствует, поскольку необходимы существенные уточнения условий для резонанса, особенно в части энергетики и свойств локализованных уровней структурно-примесных дефектов. Некоторая часть таких дефектов выступает в роли центров примесного поглощения и люминесценции.

Анализ литературы свидетельствует о том, что к настоящему времени не сложились глубокие систематические представления о механизмах фотопроцессов с участием структурно-примесных дефектов в коллоидных КТ и их ассоциатах, несмотря на то, что имеются работы, демонстрирующие существование локализованных состояний [8,22,23,34,64,65]. Исследован лишь резонансный безызлучательный перенос энергии от центров донорно-акцепторной излучательной рекомбинации в КТ CdS к молекулам тиазиновых, карбоцианиновых и порфириновых красителей [8,22,23,34,48,55,64]. Ситуации, для которых излучательная рекомбинация происходит по другим механизмам, пока не рассмотрены, равно как и условия изменения направления безызлучательного переноса в пределах гибридного ассоциата одинакового состава. Вместе с тем, подобные закономерности важны для понимания деталей безызлучательного переноса энергии в органо-неорганических наноструктурах. Следует отметить также, что имеется несколько десятков публикаций, отмечающих наличие процессов деградации люминесцентных свойств под действием фотовозбуждения [53,66,67]. Однако подробное исследование механизмов фотодеградации люминесценции пока не выполнено, несмотря на то, что работы этого направления могут играть существенную роль при решении проблемы мерцания люминесценции одиночных КТ [17,18]. Таким образом, сказанное свидетельствует об **актуальности** исследований фотофизических и фотохимических процессов, определяющих люминесцентные характеристики квантовых точек и наноструктур, построенных на их основе.

Данная работа имеет своей **целью** установление закономерностей фотофизических и фотохимических процессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей различных классов.

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

1. Разработка экспериментальных приемов управления люминесцентными свойствами коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет:
  - а) замены пассиватора с желатины на тиогликолевую кислоту;
  - б) сопряжения КТ с органическими молекулами красителей, обладающими различными спектральными и энергетическими свойствами;
  - в) фотохимических реакций под действием возбуждающего излучения.
2. Исследование спектрально-люминесцентных свойств ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных в различных условиях и окружении, включая гибридную ассоциацию с молекулами органических красителей.
3. Анализ спектральных и кинетических проявлений процессов передачи электронных возбуждений, а также сенсбилизации/десенсбилизации люминесценции в ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с органическими молекулами красителей.
4. Установление закономерностей процесса фотодеградации люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и гибридных ассоциатов на их основе.

**Объектами исследования** служили коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированные в желатине (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ ), пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) средними размерами 1.5 – 3.0 нм, а также их гибридные ассоциаты с молекулами органических красителей различных классов: пиридиниевой соли 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина (*DEC*), тионина ( $\text{TH}^+$ ), метиленового голубого ( $\text{MB}^+$ ) и эритрозина (*Ery*). Выбор состава коллоидных КТ базировался на имеющихся в литературе данных относительно размерно-зависимых абсорбционных и люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Подбор молекул красителей обусловлен их

различными энергетическими свойствами и различным взаимным расположением электронных состояний молекул красителей и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также высокоселективными полосами поглощения и люминесценции в области 500-700 нм и принципиально разной способностью к образованию супрамолекулярных агрегатов (J- и H-агрегатов).

### **Научная новизна работы**

1. Впервые установлена возможность усиления ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  за счет гибридной ассоциации с молекулами  $\text{TH}^+$  и *cis*-J-агрегатами *DEC*.
2. Впервые на основании формы кривой затухания люминесценции мономерных форм  $\text{TH}^+$ , сопряженных с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , установлен Ферстеровский резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, происходящий от красителя непосредственно к центру рекомбинационной люминесценции КТ с эффективностью  $0.41 \pm 0.04$ .
3. Впервые обнаружен эффект тушения люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , вплоть до ее полной блокировки при ассоциации КТ с молекулами  $\text{MB}^+$  и *Ery*, возникающий за счет фотопереноса зарядов между компонентами гибридного ассоциата и их разделения.
4. Спектрально установлено, что в гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , обладающих экситонной люминесценцией с молекулами  $\text{MB}^+$ , при сборке гибридного ассоциата происходит перенос заряда, приводящий к восстановлению катионной формы красителя до  $\text{MB}^\bullet$ .
5. Впервые установлена возможность одновременной фотосенсибилизации синглетного кислорода и детектирования ИК люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в условиях гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с молекулами  $\text{MB}^+$  и пространственного разделения компонентов ассоциата, предотвращающего перенос зарядов между компонентами ассоциата.
6. Впервые продемонстрировано существование обратимого фотохимического процесса формирования центров безызлучательной рекомбинации,



приводящего к деградации ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их ассоциатов с молекулами органических красителей  $\text{MB}^+$  и *Ery*, возникающего при воздействии излучения из области возбуждения люминесценции квантовых точек и молекул красителей.

7. Установлено, что ассоциация КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами *DEC* и  $\text{TH}^+$  уменьшает степень деградации ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при фотовозбуждении излучением 532 нм, а также способствует ее восстановлению при воздействии излучения с длинами волн 635 нм, 660 нм в случае красителя *DEC* за счет фотодеградации *trans*-J-агрегатов в желатиновой матрице.

### **Практическая ценность работы**

Установление фундаментальных механизмов фотопроцессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатах с органическими молекулами красителей различных классов обеспечит новые возможности в области разработки низкотоксичных, фотостабильных и высоколюминесцентных материалов с управляемыми люминесцентными свойствами для биомедицинских приложений.

### **Основные научные положения выносимые на защиту:**

1. Фотосенсибилизация ИК люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , сопряженных с мономерными формами  $\text{TH}^+$ , а также с *cis*-J-агрегатами *DEC*, возникает при возбуждении в полосах поглощения красителей (600-700 нм) за счет резонансного безызлучательного переноса энергии к центрам рекомбинационного свечения.
2. Тушение ИК люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , сопряженных с молекулами  $\text{MB}^+$  и *Ery*, происходит за счет фотоиндуцированного переноса неравновесных носителей заряда между компонентами ассоциата.
3. Фотосенсибилизация синглетного кислорода в гибридных ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с молекулами  $\text{MB}^+$  возникает в условиях пространственного разделения компонентов ассоциата, предотвращающего перенос носителей заряда, конкурирующий с процессом обменно-резонансного переноса

возбуждений от триплетного состояния красителя к триплетной молекуле кислорода.

4. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей, обусловлена формированием и преобразованием центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов, которые термонестабильны и распадаются с энергией активации 0.9-1.0 эВ.

#### **Степень надежности и достоверности результатов диссертации**

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей фотопроцессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей современными спектральными методами, а также систематической воспроизводимостью заданных спектрально-люминесцентных свойств исследуемых объектов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных WoS и Scopus, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

#### **Личный вклад автора**

В диссертацию включены результаты исследований, выполненных лично автором или в соавторстве при его непосредственном участии. Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ ВУЗам и научным организациям в сфере научной деятельности (проект № 3.6655.2017/8.9), а также поддержана грантами РФФИ (№ 15-02-04280-а, №16-32-00503-мол\_а, №18-32-00497- мол\_а)). Определение цели и задач исследования, постановка эксперимента и анализ экспериментальных данных осуществлялись под руководством заведующего кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова Олега Владимировича,

которому автор выражает глубокую благодарность за поддержку на всех этапах научной деятельности и полученный в совместной работе опыт научных исследований.

Автором самостоятельно получена серия экспериментальных образцов, обоснован выбор методов их исследования, проведены экспериментальные исследования. Проведен анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Автор выражает глубокую благодарность к.ф.-м.н., доценту М.С. Смирнову за неоценимую техническую помощь при выполнении диссертации и обсуждении ее основных результатов, а также к.ф.-м.н. доценту Т.С. Кондратенко и к.ф.-м.н., ассистенту А.С. Перепелице, совместно с которыми проведена часть исследований по теме диссертации. Автор выражает благодарность профессору Б.И. Шапиро, любезно предоставившему используемые в работе образцы красителей, и профессору А.Н. Латышеву за внимание к работе и обсуждение текста диссертации.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях: The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices – «ICOM 2015» (Budva, Montenegro, 2015); «Оптика – 2015»: IX Международная конференция молодых ученых и специалистов (г. Санкт-Петербург, Россия, 2015); Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2015» (Москва, Россия, 2015); XXVII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2015); 5-я международная научно-техническая конференция «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике» (г. Зеленоград, Россия, 2016); Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» (г. Минск, Республика Беларусь, 2016, 2018); XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (с. Аршан, Республика Бурятия, Россия, 2016); XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2016); IX Международная

конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2016» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2016); V Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина : НАНО–2016» (г. Минск, Республика Беларусь, 2016); 4th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2017» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2017); XXIX Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2017); XXIII Международная научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (г. Краснодар, Россия, 2017); X Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2017» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2017); 12-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ - 2017)» (г. Минск, Республика Беларусь, 2017)

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 32 научных работах, в том числе в 10 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК, из которых 9 индексируются базами данных WoS и Scopus. В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 141 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 220 наименований.

## **ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) являются интересной основой для построения гибридных структур ввиду их уникальных размерно-зависимых оптических свойств в сочетании с большой удельной площадью интерфейсов [1-10,16,21,43,44]. Модификация коллоидных КТ органическими молекулами, включая биологически активные фрагменты, расширяет диапазон возможных приложений, делая их более функциональными. Использование преимуществ КТ и органических молекул обеспечивает высокую вероятность возникновения новых коллективных свойств, основанных на процессах обмена электронного возбуждения между компонентами ассоциата [15-16,25-27,35,35,46-53]. Подобные гибридные структуры в литературе упоминаются как гибридные ассоциаты, конъюгаты (биоconъюгаты), комплексы и т.д. В данной главе рассмотрены основные результаты современных достижений в области конструирования гибридных ассоциатов на основе коллоидных КТ с заданными спектрально-люминесцентными свойствами и фотопроцессами в них.

### **1.1 Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$**

#### **1.1.1 Размерный эффект в оптических свойствах полупроводниковых коллоидных квантовых точек**

Эффект пространственного ограничения впервые открыт в оптических свойствах полупроводниковых нанокристаллов, полученных методом фазового расслоения в силикатных стеклах, советскими физиками А.И. Екимовым и А.А. Онущенко [68]. Практически одновременно с работой [68] размерный эффект в спектрах оптического поглощения полупроводникового шара показан Ал.Л. Эфросом и А.Л. Эфросом [69]. Размерный эффект в КТ обусловлен квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в трёх направлениях. Принципиально важный результат, полученный теоретически в работе [69],

состоит в том, что пространственное ограничение носителей заряда КТ, размеры которых порядка радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе, приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и к расщеплению сплошных энергетических зон на дискретные энергетические уровни. Дискретный спектр возникает в любом ограниченном потенциальными стенками объёме, но практически наблюдается только при достаточно малом размере тела порядка нескольких нанометров, поскольку эффекты декогеренции приводят к уширению энергетических уровней и энергетический спектр воспринимается как непрерывный [68-77].

Низкоразмерные частицы обладают особыми физическими свойствами, являющимися промежуточными между свойствами отдельных изолированных атомов, молекул и «массивного» конденсированного вещества моно- и микрокристалла. Нанокристаллы, пространственно ограниченные по всем трем направлениям, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля электрона и дырки или (и) с боровскими радиусами экситона Ванье-Мотта в соответствующем материале, называют полупроводниковыми коллоидными квантовыми точками [69-71,74,75,77-79]. Сегодня понятие КТ используется для обозначения полупроводниковых нанокристаллов преимущественно сферической формы и размером в несколько нанометров [1-67]. Напомним, что впервые термин «quantum dots (квантовая точка)» предложил в 1988 г. М. Reed в работе, посвященной исследованию электронного транспорта в наноструктурах, ограниченных во всех трех пространственных направлениях [79]. На сегодняшний день термин «Квантовая точка, КТ (Quantum dots, QDs)» широко используется в современной литературе [1-67] как для эпитаксиальных, так и для коллоидных квазиуменьшенных структур. Эффект размерного квантования энергии позволяет перестраивать энергии оптических переходов в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области путем изменения размеров частиц одинакового химического состава (рис. 1.1) [80,81].

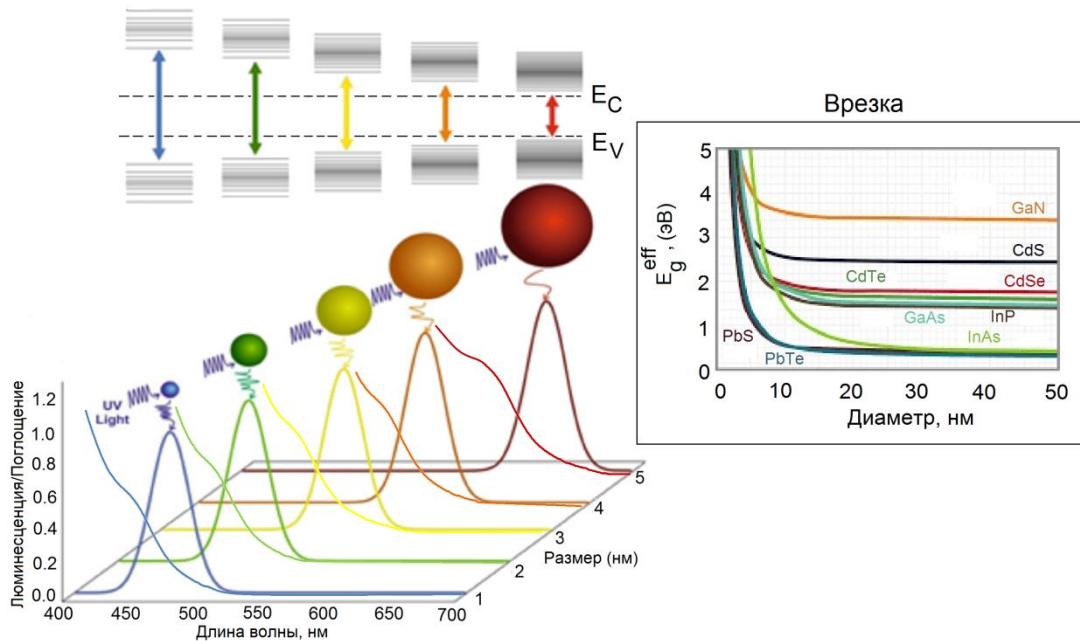


Рисунок 1.1 – Зависимость энергетической структуры полупроводникового кристалла от размера и размерная зависимость в спектрах поглощения и люминесценции КТ. На врезке представлена зависимость экситонного перехода в спектрах оптического поглощения от диаметра КТ. Рисунок частично заимствован из работ [4,5].

Как уже отмечалось, первой теоретической моделью, объясняющей увеличение ширины запрещенной зоны в нанокристаллических полупроводниках с уменьшением их размера, является теория размерного квантования, предложенная Ал.Л. и А.Л. Эфросами в 1982 году [69]. Она основывается на эмпирических данных [68] по зависимости «синего сдвига» основного экситонного поглощения в нанокристаллах CuCl от их размера (рис. 1.2).

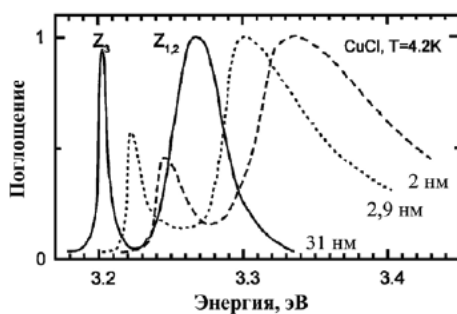


Рисунок 1.2 – Спектр поглощения наночастиц CuCl различного радиуса, по данным [72].

Предлагаемая в [67] модель построена в приближении эффективной массы и описывает поведение электронов в полупроводниковой частице, моделируемой

потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками, кристаллическое поле которой учитывается параметрически с помощью эффективных масс электрона и дырки для моно- и поликристаллов аналогичного состава.

Для проведения оценок эффекта размерного квантования по экспериментальным спектрам поглощения выбирают случай сильного конфайнмента, для которого размеры частицы меньше, чем характерные Боровские радиусы электрона и дырки  $R \leq a_e, a_h$  ( $a_e = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_e e^2}$  и  $a_h = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_h e^2}$ , где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость полупроводника из которого выполнен нанокристалл). В рассматриваемом случае пренебрегается кулоновским взаимодействием электрона и дырки, а также поляризационными эффектами.

Для сферического нанокристалла энергию электронных и дырочных квантово-размерных уровней получают в явном виде, для орбитального квантового числа  $l=0$  (S-состояние) решая уравнение Шредингера:

$$E_{n,0}^{e^-(h^+)} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_{e^-(h^+)}^* R^2}, \quad (1.1)$$

где  $\hbar$  - постоянная Планка;  $n$  - главное квантовое число;  $m_{e^-(h^+)}^*$  - эффективная масса электрона и дырки (эффективная масса электрона предполагается существенно меньшей, чем масса дырки);  $R$  - радиус квантовой точки.

Согласно (1.1), в рассматриваемом приближении уменьшение радиуса нанокристалла приводит к увеличению энергии электрона и дырки, а также наименьшей энергии оптического перехода из состояний, заполненных электронами («валентной зоны»), в состояния, свободные от электронов («зону проводимости»), что сказывается на увеличении ширины запрещенной зоны. Таким образом, энергии низших состояний электрона и дырки, полученные из уравнения (1.1) являются поправками к величине запрещенной зоны массивного кристалла:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + E_{1,0}^{e^-} + E_{1,0}^{h^+} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}, \quad (1.2)$$



где  $E_g^{eff}$  - значение эффективной ширины запрещенной зоны для КТ,  $E_g^{bulk}$  - запрещенная зона массивного полупроводникового кристалла,  $E_{1,0}^{e^-}$  и  $E_{1,0}^{h^+}$  - значение энергии первого уровня размерного квантования для электрона и дырки, соответственно,  $\mu = \frac{m_e^* m_{h^+}^*}{m_e^* + m_{h^+}^*}$  - приведенная эффективная масса.

Теоретические расчеты L. Brus [73,74] показали, что кулоновское взаимодействие между парой «электрон-дырка» (экситон), возникшей в результате оптического перехода, влияет на оптический спектр наночастиц, поскольку электрон и дырка ограничены небольшим объемом нанокристалла. Учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки предполагает введение в формулу (1.2) поправки (3-е слагаемое в формуле (1.3)). Таким образом, выражение для эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^{eff}$  с учетом кулоновского электрон-дырочного взаимодействия уточнено:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1.3)$$

Из выражения (1.3) видно, что существуют два основных физических эффекта, влияющих на энергию эффективной ширины запрещенной зоны КТ: 1) пространственная локализация электрона и дырки; 2) кулоновское взаимодействие электрона и дырки, зависящее от размера КТ. В рассматриваемой области размеров КТ ( $R \leq a_e, a_h$ ) слагаемое, отвечающее за конфинмент электрона и дырки (2-е слагаемое в формуле (1.3)), доминирует. Это приводит к сдвигу  $E_g^{eff}$  в область больших значений, по сравнению с энергией ширины запрещенной зоны массивного кристалла  $E_g^{bulk}$ .

В данной работе для оценок среднего размера КТ  $Ag_2S$  будет использована предложенная Y. Кауанума формула (1.4), учитывающая влияние на спектр оптического поглощения наночастиц кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (2-е слагаемое в формуле (1.4)), а также корреляционных

эффектов, отражающих вклад запутанности электронных и дырочных состояний (3-е слагаемое в формуле (1.4)) [76,77]:

$$\Delta E = E_g^{eff} - E_g^{bulk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*, \quad (1.4)$$

где  $E_{Ry}^* = \frac{e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 (m_{e^-}^{*-1} + m_{h^+}^{*-1})}$  - эффективная энергия Ридберга (энергия пространственной корреляции).

Следует отметить, что теоретические расчеты ширины запрещенной зоны для нанокристаллов часто расходятся с эмпирическими данными. Расчеты, основанные на приближении эффективной массы, завышают эффективную ширину запрещенной зоны для частиц с малыми размерами. Это, вероятно, обусловлено отсутствием учета в приближении эффективной массы непараболичности зон в массивном полупроводнике. Таким образом, элементарная теория размерного квантования является удобным «нулевым приближением» и может быть использована для качественной оценки смещения энергетических уровней и энергии экситона как функция размера частиц.

Возрастание ширины запрещенной зоны с уменьшением размера наночастиц может достигать больших значений. Экспериментальные кривые из литературных данных зависимости энергии экситонного перехода в спектрах оптического поглощения от диаметра КТ различных типов полупроводниковых материалов ( $A^{II}B^{VI}$ : CdS, CdSe, CdTe;  $A^{III}B^V$ : InP, InAs;  $A^{IV}B^{VI}$ : PbS.) представлены на врезке к рисунку 1.1. Максимальное спектральное проявление размерного эффекта характерно для полупроводников с наибольшим Боровским радиусом экситона ( $\geq 2.5$  нм). Например, для нанокристаллов CdS изменение размера частиц от 10 до 2 нм, обеспечивает увеличение ширины запрещенной зоны от 2.36 эВ (объемный кристалл) до 4.0 эВ [4,8].

### 1.1.2 Взаимосвязь оптических свойств и микроструктуры коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$

Нанокристаллический сульфид серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) является перспективным материалом для современной науки и техники благодаря своим уникальным физико-химическим, электронным, электрическим и оптическим свойствам. Массивные кристаллы  $\text{Ag}_2\text{S}$  применяют для записи оптической информации, создания фотоэлементов, спектральной сенсбилизации широкозонных полупроводников и структур на их основе, необходимых для фотокатализа и фотовольтаики [82]. Тонкие наноструктурированные пленки  $\text{Ag}_2\text{S}$  используют в фотопроводящих и фотохимических ячейках, в солнечных батареях и т.д. [83].

В настоящее время большой научный и практический интерес представляют коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обладающие уникальными размерно-зависимыми оптическими свойствами. Разработка и реализация современных методик синтеза уже в настоящее время позволяет получать КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 2-3 нм с интенсивной люминесценцией в ближней ИК области (900-1400 нм), для которой характерна слабая размерная зависимость, и значительный стоксов сдвиг относительно полосы поглощения (350-550 нм) [6,9,46,84-94]. Наиболее актуальной признается разработка и использование коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в качестве люминесцентных маркеров биообъектов для *in vitro* и *in vivo* приложений [6,9,46,84-94].

В большинстве методик синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  возможно использование в качестве исходных реагентов низкотоксичных прекурсоров в водных растворах, что может дать высокую биосовместимость наночастиц. Однако наиболее важно, что КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обладают сверхнизким пределом растворимости ( $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-50}$ ). Это свойство обеспечивает минимальное высвобождение ионов  $\text{Ag}^+$  в биологическую среду [6,9,46,84-94]. Таким образом, вышеперечисленные химические и спектральные свойства делают КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  перспективными материалами для оптической визуализации во втором биологическом окне прозрачности биотканей.

Микроструктура (состав, нестехиометрия, размер, форма частиц) наноструктурированного полупроводникового  $\text{Ag}_2\text{S}$  определяет его электронную структуру, оптические и электрические свойства и в связи с этим его возможные применения в современной оптоэлектронике, фотовольтаике, фотокатализе, биологии и медицине. Напомним, что бинарное соединение  $\text{Ag}_2\text{S}$ , относящееся к полупроводникам с общей формулой  $\text{A}_I\text{B}_{VI}$ , имеет три основных полиморфные модификации:  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (акантит),  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  (аргентит) и  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  (маккинстриит) [95-104]. Моноклинная фаза акантит существует при температурах ниже 450 К [95-104]. Аргентит имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) подрешетку атомов серы и существует в температурном интервале от 452 до 859 К [95-104]. Гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза маккинстриит стабильна при высоких температурах от 860 К вплоть до температуры плавления (рис. 1.3) [95-104]. Основные параметры кристаллических модификаций  $\text{Ag}_2\text{S}$  приведены в таблице 1.1.

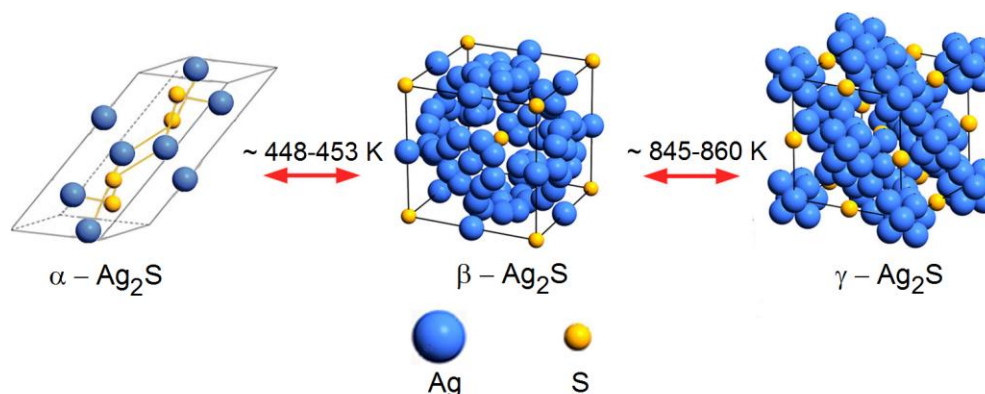


Рисунок 1.3 – Изменение кристаллической структуры сульфида серебра при фазовом переходе. Рисунок заимствован из работы [101].

Низкотемпературная моноклинная фаза  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  массивного кристалла в современных источниках [96,103] считается стехиометрической, а в более ранних работах [95,104] имеющей отклонение от стехиометрии, тогда как высокотемпературные кубические фазы  $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  и  $\gamma\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  ( $\delta=0.002\text{-}0.012$ ) являются нестехиометрическими фазами, имеющими либо небольшой дефицит, либо небольшой избыток атомов серебра [95-104]. Нестехиометричность по атомам металла приводит к увеличению концентрации дефектов кристаллической

структуры  $\text{Ag}_2\text{S}$  с малой энергией активации (0.06-0.14 эВ) и формированию в реальности соединения  $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ .

Таблица 1.1 Основные параметры кристаллических модификаций  $\text{Ag}_2\text{S}$

Тип кристаллической решетки, пространственная группа	Параметры решетки, Å и число ат. в эл. яч. (Z)					Энергия запрещенной зоны, эВ	Эффективная масса электрона и дырки
	a	b	c	$\beta^\circ$	Z		
Моноклинная (акантит) $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , $\text{P2}_1/\text{C}$ [95-105]	4.2278 [102]; 4.231 [106,107]; 4.226 [97,99]; 4.366 [108]	6.9289 [106]; 6.930 [110,111]; 6.928 [97,99]; 7.963 [108]	9.5323 [102]; 9.526 [106,107]; 9.531 [93,95]; 9.216 [104]	125.58 [102]; 125.5 [97,99, 106, 107]; 121.87 [108]	4 [23, 47, 102]	Прямые оптические переходы: 0.9-1.1 [94] 1.0 [108]; 1.3, 1.0 [105]; 1.078 [109]; 1.3 [110] Непрямые оптические переходы: 0.92 [108]; 0.75 [105]	$m_e^* = 0.42m_0$ $m_h^* = 0.81m_0$ [108] $m_e^* = 0.286m_0$ $m_h^* = 1.096m_0$ [111];
Кубическая (ОЦК) (аргентит) $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ $\text{Im } 3m2(\text{O}_h^5)$ [95]	4.864 [95]; 4.874 [97]	4.874 [97]	4.874 [97]		2 [95-101]	1.3, 1.0 [95]; 0.75 [105]; 0.44 [112]	$m_e^* \approx m_h^* \approx 0.17 \div 0.23m_0$ [105]
Кубическая (ГЦК) (маккинстриит) $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ $F\bar{4}3m(\text{T}_d^2)$ [95]	6.269 [95]; 6.283 [97]	6.283 [97]	6.283 [97]		4 [95-101]	0.75 [105]	$m_e^* \approx m_h^* \approx 0.17 \div 0.23m_0$ [105]

Различное положение атомов металла в решетке при отклонениях от стехиометрии определяет тип проводимости. Преобладающими дефектами  $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$  являются межузельные ионы серебра  $\text{Ag}_i$ , нейтральные вакансии серы  $\text{V}_s$ , а также

ионы серы, внедренные в узлы, в которых были атомы серебра  $S_{Ag}$  [95]. При дефиците атомов серебра в междоузлии формируется n-тип проводимости, а возможность получения p-типа проводимости обуславливается преобладающим образованием вакансий серебра [95]. Отклонение от стехиометрии предопределяет также ионную проводимость  $Ag_{2\pm\delta}S$  за счет подвижности ионов серебра, обусловленных их недостатком относительно стехиометрического состава. При переходе от низко- к высокотемпературным фазам ионная проводимость увеличивается, что связано с ростом ионной составляющей химической связи [95-103]. Атомы Ag в решетках кубических фаз  $\beta$ - $Ag_{2\pm\delta}S$  и  $\gamma$ - $Ag_{2\pm\delta}S$  находятся в постоянном движении по всем возможным кристаллографическим положениям. Именно это постоянное движение атомов Ag обеспечивает стабильность кристаллических решеток кубических фаз и их суперионную проводимость в отличие от полупроводникового акантита  $\alpha$ - $Ag_2S$  [96].

Влияние размера наночастиц на их нестехиометрию является фундаментальной научной проблемой физики наноструктур. Относительное содержание атомов на интерфейсах наночастиц велико и поверхностные атомы более слабо связаны, чем атомы внутри наночастицы. Это приводит к нестехиометрии структуры наночастицы, и, следовательно, к изменению ее свойств. В работах [96,103] экспериментально показано, что моноклинная фаза  $\alpha$ - $Ag_2S$  массивного кристалла является стехиометричной, но уменьшение размера кристалла  $\alpha$ - $Ag_2S$  приводит к отклонению от стехиометрии. Установлено, что моноклинные нанокристаллы  $Ag_2S$ , размеры которых меньше 50 нм, являются нестехиометрическими, содержат свободные участки в металлической подрешетке и имеют состав  $Ag_{1.93}S$ . Уменьшение размеров наночастиц нестехиометрических кубических фаз  $\beta$ - $Ag_{2\pm\delta}S$  и  $\gamma$ - $Ag_{2\pm\delta}S$  приводит к еще большему отклонению от стехиометрии [96,103].

Зонная структура кристаллов имеет важное значение, поскольку определяет их электронные и оптические свойства. В работах [95,105,106,108,109] представлено теоретическое и экспериментальное описание зонной структуры

массивного кристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  моноклинной модификации. Сложное кристаллохимическое строение  $\text{Ag}_2\text{S}$  в теоретических расчетах зонной структуры отображает наличие прямых зона-зонных оптических переходов наряду с непрямыми переходами [95,105,108]. Энергия прямого оптического перехода в запрещенной зоне варьируется от 0.96 до 1.3 эВ [95,105,107-109,112,113], а энергия непрямых оптических переходов от 0.85 до 0.92 эВ [105,108]. В работах [102,105,107,109,110,112] экспериментально показано, что оптические и электронные свойства  $\text{Ag}_2\text{S}$  подобны свойствам прямозонных полупроводников, что, по мнению авторов работ [95,108], обусловлено близким расположением минимума зоны проводимости и потолка валентной зоны по волновому вектору  $k$ . Ширина запрещенной зоны  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависит от температуры [95,105,112]. Согласно [105], ширина запрещенной зоны  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  при комнатной температуре составляет  $\sim 1$  эВ, а ее температурный коэффициент  $dE_g/dT = 1.2 \times 10^{-3}$  эВ/К. Переход к кубической модификации сопровождается уменьшением температурного коэффициента  $dE_g/dT = 3 \times 10^{-4}$  эВ/К и ширины запрещенной зоны до 0.75 эВ [105]. В таблице 1.1 приведены данные о значениях эффективной массы электрона и дырки в массивном кристалле  $\text{Ag}_2\text{S}$ , поскольку эти значения, полученные разными авторами с применением различных методик, разнятся [105,108,111,112,114]. Для массивного кристалла  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  наиболее распространены значения эффективной массы электронов и дырок, полученные в работе [111]. Они составляют  $m_e^* = 0.286m_0$  и  $m_h^* = 1.096m_0$  соответственно. Значения эффективной массы электрона и дырки в случае кубической модификации  $\text{Ag}_2\text{S}$  недостаточно исследованы, и согласно данным [95,105,112] близки к значениям  $m_e^* \approx m_h^* \approx 0.17 \div 0.23m_0$ .

Одной из ключевых особенностей полупроводниковых наночастиц, является зависимость энергии ширины запрещенной зоны от их размера (квантово-размерный эффект). Это свойство позволяет перестраивать энергии оптических переходов в широком спектральном диапазоне за счет изменения размера нанокристалла. Для нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  в тонких пленках не

наблюдается очевидного увеличения энергии ширины запрещенной зоны при уменьшении размеров нанокристаллов от 10 до 5 нм. Это обстоятельство указывает на то, что наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  диаметром  $5 \div 10$  нм сохраняют зонную структуру объемного кристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  [115,116]. Аналогичные закономерности обнаружены и для коллоидных растворов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [92,108,117,118]. Энергия ширины эффективной запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  практически не изменяется при уменьшении диаметра КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от 6.8 до 4.5 нм (рис. 1.4) [108,118]. И, напротив, энергия эффективной ширины запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  быстро возрастает, когда диаметр КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  уменьшается от 2 до 1 нм. Это указывает на сравнительно малое значение радиуса экситона Ванье-Мотта и незначительно ограничение экситона объемом КТ [108].

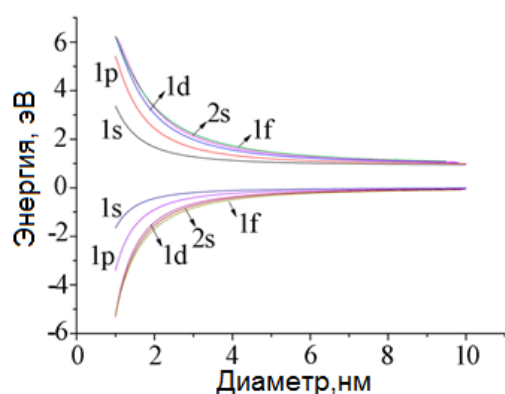


Рисунок 1.4 – Квантовый размерный эффект в энергетической структуре КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , по данным [108].

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные [9,88,93,98,119-122] о размерной зависимости оптических свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в некоторых случаях не коррелируют друг с другом. Имеются и расхождения с данными теоретических расчетов [108]. В одних работах [119-121] крупные частицы имеют полосу поглощения в видимой области. Авторы других работ [88,93,122] описывают свойства и получение наночастиц мелких размеров с полосой поглощения и люминесценции в ИК области. Как показывает анализ литературных данных, оптические свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  зависят не только от размера частицы, но и от методики синтеза. Вероятно, в некоторых случаях получают КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , расстояние между которыми сравнимо с размерами самих частиц. При этом наблюдаемые оптические свойства характерны не для отдельных частиц, а их



массивов. Также существенное влияние на оптические свойства частиц может оказывать различная степень отклонения от стехиометрического состава [103].

На сегодняшний день разработано множество методик контролируемого синтеза монодисперсных полупроводниковых КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [6,9,46,47,84-94,102,109,110,115-128]. Но независимо от методики синтеза формирование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  включает, как правило, две стадии: формирование ядра и его рост или образование вокруг него оболочки. Исходные реагенты (прекурсоры) выбираются таким образом, чтобы при их химическом взаимодействии образовывалось то вещество, из которого потом образуются нанокристаллы [6,46,84-94,102,109,112,115-129]. В качестве источника серебра ( $\text{Ag}^+$ ) в большинстве методик синтеза выступает водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) или ацетата серебра ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) [6,9,46,47,84-94,102,109,110,113,117-127]. Источником ионов серы ( $\text{S}^-$ ) для синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  чаще всего используют маломолекулярные тиолы: сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) [90,102,109,113,124,126], серная кислота ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [85,115], тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) [113], сульфид аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) [47,91]. Сущность использования прекурсоров серы заключается в освобождении ионов серы в раствор  $\text{AgNO}_3$  (или  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) при нагревании, вследствие чего образуются нанокристаллы  $\text{Ag}_2\text{S}$  [47,85,90,91,102,109,113,124,126]. Таким образом, температура и отношение концентрации ионов, формирующих наночастицу, являются основными параметрами, влияющими на размер и свойства частиц. Создание КТ типа «ядро-оболочка» является следствием необходимости пассивации (стабилизации) интерфейсов КТ молекулами укупорочных лигандов или введением КТ в полимерную матрицу. Выбор стабилизирующего агента является ключевым моментом коллоидного синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , поскольку он должен предотвращать агрегацию частиц дисперсной фазы, не препятствовать росту размера КТ, пассивировать их поверхность, обуславливая заряд интерфейса КТ, устраняя оборванные связи и локализуя внутри нее носители заряда. Кроме того, молекулы стабилизатора необходимо подбирать с точки зрения их ориентированности к интерфейсу таким образом, чтобы свободный фрагмент структуры молекулы имел сильное сродство к

растворителю, обеспечивая достаточно высокую растворимость КТ. В случае сопряжения КТ с различными органическими молекулами - необходимы свободные для прикрепления активные группы связей [128]. Наиболее распространенными стабилизаторами являются: инертные полимеры (желатин, поливиниловый спирт, поливинилпиролон) [130], длинноцепочечные амины (гексадециламин, октиламин, диоктиламин, этилендиамин) [94], короткоцепочечные тиолы (3-меркаптопропионовая кислота (МРА) [9,84,86,124,126], тиогликолевая кислота (ТГА) [6,85,88,93,124,126]), аминокислоты (L-цистеин (L-cys)) [119,124,129], глутатион (GSH) [91,124,126,127], триоктилфосфиноксид (ТОРО) [118,120], этиленгликоль [113,125], тиомочевина [125], димеркаптосукциновая кислота (DMSA) [126]. Использование в качестве источника серы  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии стабилизатора способствует формированию КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с интенсивной рекомбинационной люминесценцией в области 900–1400 нм, для которой характерна слабая размерная зависимость, и значительный стоксов сдвиг относительно полосы поглощения (рис. 1.5) [46,85,88-90,92,124,126].

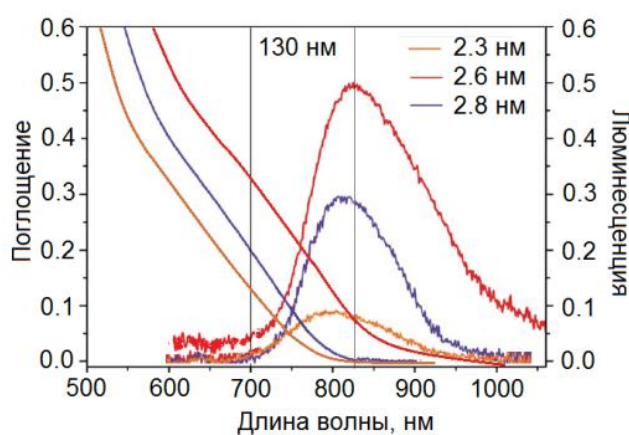


Рисунок 1.5 – Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 2.3-2.8 нм, полученные в [88].

Большинство методик синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  основано на использовании тиолосодержащих лигандов (МРА ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ ) [9,84,86,124,126], ТГА ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ ) [6,85,88,93,124,126], GSH ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ ) [91,124,126,127], DMSA ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$ ) [126]) в качестве стабилизатора интерфейсов и источника серы одновременно. Их собственные металл-хелатные свойства позволяют формировать кластеры «металл-лиганд», тем самым оказывая непосредственное влияние на зарождение и

рост частиц [9,87]. В работах [9,84,94,124,126] сообщается о формировании монодисперсных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером от 1.5 до 4 нм, для которых характерна тесная связь положения пика люминесценции и характерного перегиба в спектре поглощения при незначительном стоксовом сдвиге (50–70 нм). Полосы люминесценции, как правило, расположены на границе видимого и ближнего ИК диапазона (500-900 нм) и имеют незначительную полуширину. Они могут быть отнесены к излучательной аннигиляции экситонов (рис. 1.6).

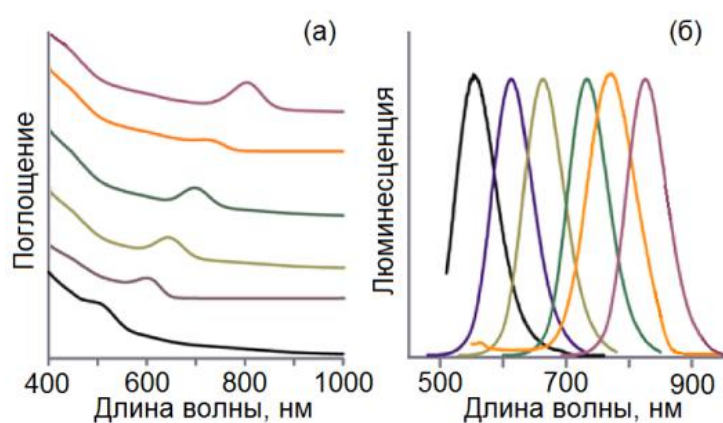


Рисунок 1.6 – Спектры оптического поглощения – (а) и люминесценции – (б) КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 1.5-6 нм, полученные в работе [9].

Авторы работ [6,9,83,86,91,131] предполагают, что медленное высвобождение серы короткоцепочечными тиолами при температуре реакции 50-90 °С (рН 7-10) способствует формированию мелких частиц. В случае, когда источником серы является  $\text{Na}_2\text{S}$  замечено, что образуются частицы с большим количеством серы на интерфейсах, что может способствовать их росту, а также образованию локализованных уровней поверхностных дефектов [91,131]. Таким образом, оптические свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  безусловно зависят от исходных реагентов, а также наличия пассивирующей оболочки или стабилизирующих полимеров, которые определяют состояние интерфейса КТ, концентрацию и тип дефектов их энергетические и оптические свойства.

Большинство исследований в области оптики и спектроскопии КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  направлено на установление условий и приемов управляемого синтеза, обеспечивающего попадание спектра фотолюминесценции в терапевтическое окно прозрачности биотканей (650-1300 нм) вследствие размерного эффекта [46,84,88-92,110,119,123,129]. Преимущественно рассматривают влияние молекул

пассиваторов на устойчивость коллоидных растворов и кинетику роста частиц. При этом исследование оптических свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ограничивается получением их спектров оптического поглощения и фотолюминесценции. Подробный анализ механизмов и стадий фотопроцессов, в том числе определяющих люминесцентные свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , как правило, отсутствует. Вместе с тем установление приемов управления люминесцентными свойствами КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обеспечит развитие как теоретических представлений в области оптики нестехиометрических нанокристаллов, так и расширит области применимости КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

## **1.2 Спектрально-люминесцентные свойства гибридных ассоциатов на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек и молекул красителей**

Одной из важных особенностей коллоидных КТ является большое отношение поверхности к объему. Это дает возможность для взаимодействия КТ с большим количеством молекул. Состояние интерфейса КТ определяет его оптические свойства. Интерфейс КТ является барьером для носителей заряда. Модификация интерфейса КТ путем координирования на себя органических молекул может оказывать влияние на высоту и форму потенциального барьера (интерфейса), степень туннелирования носителей заряда в межфазную область [12]. Органические молекулы могут выступать не только в качестве поверхностно-активных веществ (укупорочных агентов, поверхностных лигандов, пассиваторов), контролируя рост, стабильность КТ и их растворимость в различных средах. Органические соединения (молекулы красителей, пептиды, белки и т.д.) могут быть настроены на эффективное участие в фотофизических процессах КТ за счет обмена электронными возбуждениями [10,12,132,133]. Органо-неорганические структуры, состоящие из органического хромофора и полупроводникового нанокристалла, коллективные свойства которых основаны на процессах обмена электронным возбуждением между составляющими компонентами, в литературе упоминаются как конъюгаты (биоконъюгаты),

комплексы, наноккомпозиты или гибридные ассоциаты [10-16,21-39,132-138]. Особенности построения гибридных ассоциатов оказывают непосредственное влияние на эффективность взаимодействия между компонентами, определяя их физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства [10,12,132,133]. В современной практике используется несколько подходов к сопряжению органических молекул с КТ: прямое химическое связывание органических молекул с активными группами на поверхности КТ и сопряжение при помощи гидрофильных оболочек КТ или промежуточных связывающих лигандов с реакционно-способными группами (COOH, -NH<sub>2</sub> или -SH). Связывание компонентов гибридных ассоциатов возможно посредством физической адсорбции [12,139], водородных связей [12], гидрофобных взаимодействий [12], электростатического взаимодействия [135-138,140-142], ковалентной связи [12,133,142,143] и т.д.

Простая физическая адсорбция органических молекул на поверхности КТ представляет собой прямое взаимодействие органических молекул с КТ и реализуется в случае отсутствия химических связей между компонентами ассоциата при помощи Ван-дер-Ваальсовых сил. Адсорбция молекул на поверхность КТ возможна также посредством водородных связей и гидрофобных взаимодействий [139]. Достоинством данного подхода ассоциации является простота его реализации. Однако физическая адсорбция предполагает подвижность молекул на поверхности КТ, а также вероятность их десорбции и замены на свободные молекулы. Поэтому данный метод синтеза не позволяет точно контролировать количество связанных с КТ молекул, а также их ориентированность к интерфейсу КТ [12].

Большинство методик синтеза КТ предполагает использование в качестве стабилизирующего (пассивирующего, солубилизирующего) агента соединений, содержащих в своем строении функциональные карбоксильные группы (COOH), которые, в свою очередь, обуславливают отрицательный заряд интерфейса КТ за счет дегидрирования (COO<sup>-</sup>) в водных средах. В таком случае отсутствует возможность прямого взаимодействия органических молекул с КТ и осуществимы

методики сопряжения через поверхностный лиганд. Поскольку поверхность КТ несет отрицательный заряд, то сопряжение с положительно заряженными органическими молекулами осуществляется за счет электростатического взаимодействия. Данный метод удобен в его реализации и довольно часто используется при построении гибридных ассоциатов КТ с катионными органическими молекулами, включая красители и построенные из них высокоупорядоченные молекулярные J-агрегаты [19,36,134-138,140,141]. Положительный заряд интерфейса КТ предполагает электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными органическими молекулами [138,140,141]. Для создания положительно заряженной поверхности КТ авторы работ [138,141] в качестве стабилизатора использовали цистеамин. Тем самым обеспечивается сопряжение КТ с анионными органическими молекулами. Отметим, что электростатическое взаимодействие между компонентами ассоциата может осуществляться в случае прямого контакта молекулы с поверхностью КТ. Этот случай характерен для биомолекул, содержащих в своем строении функциональные тиолы (-SH) или аминогруппы (NH<sub>2</sub>), которые могут непосредственно взаимодействовать с поверхностью КТ за счет высокой реакционной способности и связываться с атомами или ионами металлов [144]. Если биомолекулы не содержат определенных групп для прямого связывания с КТ, они могут быть модифицированы для введения этих функциональных возможностей. Например, пептиды и нуклеиновые кислоты могут быть модифицированы тиольной группой для связывания с КТ [144]. Отмечается, что электростатическое взаимодействие способствует созданию довольно устойчивых гибридных систем с контролируемой ориентацией органических молекул на поверхности КТ за счет кулоновских сил притяжения противоположно заряженных компонентов ассоциата [144].

Методы ковалентного связывания гибридных ассоциатов основаны на образовании химической связи между компонентами ассоциата. Данный метод связи чаще всего осуществляется через функциональные группы оболочки КТ и органической молекулы. В данном случае прочность связывания ассоциата

зависит как от стабильности ковалентной связи между компонентами, так и от стабильности функционального покрытия КТ. Ковалентное связывание характерно для аминокислотных биомолекул (пептиды, белки, нуклеиновые кислоты) с карбоксилированными (COOH) КТ (или наоборот) [145]. Таким образом, ковалентное связывание использует функциональные группы, присутствующие, как на поверхности квантовых точек, так и на биологической молекуле. Явным достоинством ковалентного связывания является высокая стабильность гибридных структур. Однако требования к наличию карбоксильных или аминогрупп на поверхности компонентов ассоциата ограничивает выбор молекул или предполагает дополнительное функционирование их поверхности тиоло- или аминокислотными группами. Это, в свою очередь, увеличивает расстояние между КТ и молекулой, что способствует снижению эффективности взаимодействия между компонентами ассоциата, в частности, обмена энергией электронного возбуждения между компонентами ассоциата.

Механизм и особенности (прямое взаимодействие или посредством линковщика) сопряжения определяют пространственное расположение компонентов гибридного ассоциата друг относительно друга, а также обуславливают физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства.

Гибридная ассоциация коллоидных КТ с органическими молекулами сопровождается изменением исходных спектральных и фотофизических свойств компонентов ассоциации за счет возникающего между ними взаимодействия. Спектральные проявления гибридной ассоциации КТ с органическими молекулами устанавливаются прежде всего из анализа электронных спектров поглощения и люминесценции свободных от взаимодействия КТ и молекул, и их смесей [14-19,20-30,36,41,45-50,146-152].

Анализ литературных данных показывает, что для гибридных ассоциатов КТ с органическими молекулами спектр поглощения, как правило, не является простой суммой спектров поглощения КТ и молекул [12,15,24,27-30,55,141,146-150]. Гибридная ассоциация КТ и молекул органических красителей чаще всего сопровождается изменением спектров поглощения молекул [12,15,24,27-30,55,

141,146-150] и очень редко КТ [147]. Взаимодействие, возникающее между компонентами ассоциата, может приводить к пространственным изменениям структуры молекулы, ее электронной структуры, что и обуславливает трансформацию спектров поглощения молекул, находящихся во взаимодействии с КТ. Значительные изменения в абсорбционных свойствах молекул наблюдаются при электростатическом или ковалентном механизме их связывания с поверхностью КТ, что может быть обусловлено изменением электронной плотности молекулы за счет образования химической связи между компонентами ассоциата или нейтрализации заряда молекулы [12]. Так, в работе [2] показано, что взаимодействие молекул порфиринов с КТ CdTe приводит к появлению новой длинноволновой полосы поглощения. Кроме того, количество полос поглощения порфирина уменьшается от четырех до двух, указывая на изменение симметрии макроцикла порфирина при его взаимодействии с КТ CdTe. Авторами работы [148] показано, что взаимодействие КТ CdSe с молекулами цианиновых красителей (IR783 и IR 820) способствует их деагрегации, что характеризуется появлением в спектре поглощения мономерной полосы красителя с одновременным исчезновением полосы Н-агрегатов. Обратная ситуация рассмотрена в работе [30], где присутствие КТ CdTe способствует частичной димеризации молекул метиленового голубого, что в спектрах поглощения выражается частичным снижением интенсивности полосы поглощения мономеров с одновременным ростом полосы димеров.

Гибридная ассоциация в спектрах поглощения иногда выражается в батохромном или гипсохромном смещении максимумов поглощения молекул при их взаимодействии с КТ [27-29,141,149]. Например, в работе [28] показан батохромный сдвиг максимума поглощения Хлорина еб при сопряжении с КТ InP/ZnS. В работе [29], наоборот, наблюдали гипсохромных сдвиг максимума поглощения фталоцианинового красителя (InPc) при ассоциации с КТ CdSe.

Отметим, что проявление гибридной ассоциации возможно и без значительных трансформации спектра поглощения молекул [24,25,55,147,150]. Например, в работе [55] проявление гибридной ассоциации КТ CdS с молекулами



ксантовых красителей выражается в незначительном увеличении оптической плотности полосы поглощения красителя без изменения положения ее максимума. В другом случае, взаимодействие КТ CdTe с молекулой сульфоталоцианина (ТСФЦ) приводит к уширению полосы поглощения молекулы также без изменения положения максимума поглощения [147].

В отличие от изменения спектров поглощения органических молекул, сдвиг положения максимума поглощения КТ при ассоциации незначителен или не наблюдается вовсе. Однако возможно уменьшение оптической плотности полосы поглощения КТ при взаимодействии с органической молекулой. Так, в работе [147] показано, что гибридная ассоциация КТ CdTe с молекулами ТСФЦ сопровождается уменьшением оптической плотности, а также выпадением осадка из раствора смеси. Образование комплексов КТ/ТСФЦ обусловлено электростатическим взаимодействием. Таким образом, из раствора выпадают комплексы КТ заряд, которых полностью скомпенсирован зарядом молекулы ТСФЦ, а соотношение КТ и ТСФЦ выпавших из раствора определяется величиной заряда КТ [147].

Наиболее существенные проявления гибридной ассоциации выражаются в трансформации люминесцентных свойств компонентов ассоциата. На люминесцентных свойствах гибридных систем сказываются процессы обмена электронного возбуждения между компонентами, часто имеющие безызлучательный характер [10-42,46-51,55,139,143-151]. Наиболее характерным проявлением взаимодействия компонентов ассоциата является тушение люминесценции одного компонента (донора) и разгорание люминесценции другого (акцептора). Коллоидные КТ могут выступать как донорами, так и акцепторами электронного возбуждения в зависимости от согласования спектральных и энергетических свойств компонентов ассоциата [10-19,21-24,27-42,46-49,50,55,139,142-145]. Однако в большинстве случаев гибридные структуры «КТ-органическая молекула» построены таким образом, что электронное возбуждение переносится от КТ в молекулярный хромофор [10,12-14,21,27-30,46-51,142,146,147,150,151]. Системы, демонстрирующие перенос энергии в обратном

направлении, т. е. от фотовозбужденной молекулы к КТ, менее распространены [10,12,15,19,35,43,152].

Отметим, что изменение параметров спектрально-люминесцентных свойств компонентов ассоциата при их взаимодействии указывает лишь на вероятность переноса энергии электронного возбуждения между КТ и органической молекулой [12,27,29,35,46,47,55,152]. Рассмотрение кинетических закономерностей люминесценции гибридных ассоциатов позволяет доказать тип переноса, оценить динамику распада электронных возбуждений в свободных и находящихся во взаимодействии друг с другом компонентах ассоциата. Анализ кинетики затухания люминесценции дает значение времени жизни люминесценции донора и акцептора в возбужденном состоянии, а также константу скорости затухания. Эти параметры позволяют сделать вывод о доминирующем механизме обмена энергией электронного возбуждения в гибридных ассоциатах КТ с органическими молекулами [10,14,15,19,28,41,49-51,142].

Таким образом, одним из эффективных механизмов управления люминесцентными свойствами КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  может стать их гибридная ассоциация с органическими молекулами красителей, которая предполагает возможность направленного формирования новых областей возбуждения люминесценции коллоидных КТ за счет фотосенсибилизирующей роли молекул, а также J-агрегатов органических красителей, оптическое поглощение и люминесценция которых приходится на область 500-700 нм. Однако на этом пути имеется проблема согласования спектрально-люминесцентных свойств КТ и молекул органических красителей. В настоящее время существуют данные, свидетельствующие о возможности возбуждения люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  за краем собственного поглощения (350-550 нм), что обусловлено прямым возбуждением центров люминесценции [85,115,153,154]. Однако исследования, посвященные управлению люминесцентными свойствами КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при таком фотовозбуждении, пока не выполнены.

Следует также заметить, что создание гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с биологически активными молекулами красителей открывает новые возможности, как для управления квантовым выходом люминесценции КТ, так и фотосенсибилизации синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) в условиях фотодинамической терапии тяжелых заболеваний. Синглетный кислород реакционно-активен в возбужденном синглетном состоянии  $^1\Delta_g(0)$ . Время его жизни в данном состоянии аномально высоко и в растворе составляет  $\tau(^1\Delta_g) \sim 10^{-5}$  с. Возбужденное синглетное состояние  $^1\Sigma_g^+$  не является реакционно-активным, поскольку его время жизни в расворе составляет  $\tau(^1\Sigma_g^+) \sim 10^{-11}$  с. Таким образом, наиболее вероятен переход  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ . Переход из основного триплетного состояния  $^3\Sigma_g^-$  в возбужденное синглетное состояние  $^1\Delta_g$  под действием света невозможен, поскольку запрещен орбитальным и спиновым правилами отбора [155,156]. Переход молекулы  $\text{O}_2$  из триплетного в синглетное состояние возможен только в присутствии фотосенсибилизаторов. Молекулы-фотосенсибилизаторы должны обладать низкорасположенным возбужденным триплетным состоянием, высоким квантовым выходом и большим временем жизни триплетного состояния, поскольку эффективность фотосенсибилизатора зависит от фотофизических свойств самого нижнего возбужденного триплетного состояния. В качестве фотосенсибилизаторов наибольшее распространение получили гетероциклические органические молекулы красителей (хлорины, фталоцианины, индоцианины, тиазиновые, ксантеновые красители и др.) [155,156]. Однако их успешному использованию препятствуют трудности, связанные как с низкопороговой фотодеградацией, часто необратимой, так и внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, приводящими к формированию новых форм красителя и нарушению спектральных условий сенсибилизации [22,30]. Фотосенсибилизация является одним из немногих способов производства  $^1\text{O}_2$ , требующим свет соответствующей длины волны и фотосенсибилизатор, способный поглощать и использовать эту энергию для возбуждения кислорода в его синглетное состояние. Возбуждение сенсибилизатора обычно достигают через однофотонный переход между основным синглетным состоянием  $S_0$  и

возбужденным синглетным состоянием  $S^*$  (рис. 1.7). Релаксация по колебательной системе подуровней приводит к релаксации возбужденного синглетного состояния сенсбилизатора. Затем обязателен интеркомбинационный переход из синглетного возбужденного состояния фотосенсибилизатора в триплетное состояние  $T$ , с последующим безызлучательным триплет-триплетным переносом электронного возбуждения по обменно-резонансному механизму, обеспечивающему переход молекулы кислорода в синглетное состояние  ${}^1O_2({}^1\Delta_g)$  (рис. 1.7).

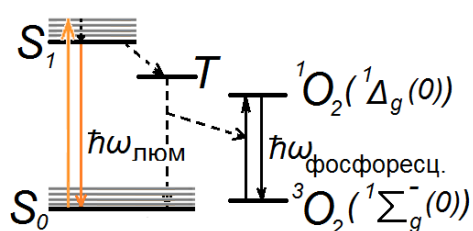


Рисунок 1.7 – Схема фотосенсибилизации синглетного кислорода.

У молекулы кислорода  $O_2$  основное электронное состояние  ${}^3\Sigma_g^-$  является триплетным. Два других – синглетные возбужденные состояния ( ${}^1\Delta_g$  и  ${}^1\Sigma_g^+$ ). Причина триплетности молекулы  $O_2$  в основном состоянии обусловлена ее электронным строением. Каждый атом кислорода имеет восемь электронов. Четыре электрона остаются на  $\sigma(1s)$ - и  $\sigma^*(1s)$ -орбиталях. Еще четыре электрона размещаются на  $\sigma(2s)$  и  $\sigma^*(2s)$ -орбиталях. Следующие шесть электронов располагаются на трех связывающих молекулярных орбиталях:  $\sigma(2p_z)$ ,  $\pi(2p_x)$  и  $\pi(2p_y)$ . Оставшаяся пара электронов может разместиться либо на одной из  $\pi^*$ -орбиталей (при этом электроны должны иметь противоположные спины) – синглетное состояние, либо на двух молекулярных орбиталях  $\pi^*(2p_x)$  и  $\pi^*(2p_y)$  если их спины сонаправлены – триплетное состояние. Второй вариант энергетически более выгоден, поскольку между двумя электронами на одной и той же орбитали существует большая энергия межэлектронного отталкивания [155,156].

Гибридная ассоциация КТ и активных к фотосенсибилизации синглетного кислорода молекул красителей может способствовать увеличению стабильности

работы молекул красителей как фотосенсибилизаторов синглетного кислорода за счет вовлечения во взаимодействие наиболее активных к окислительно-восстановительным реакциям функциональных групп молекул красителей. Например, ряд исследований [22,30] демонстрирует, что гибридная ассоциация молекул тиазинового красителя метиленового голубого ( $MB^+$ ) с КТ CdTe и CdS способствует сохранению красителя в мономерной форме и блокирует формирование димеров, не имеющих фотосенсибилизирующего действия. Однако, имеется вероятность обратного переноса, в том числе из триплетного состояния красителя в КТ, что составит конкуренцию процессу фотосенсибилизации. Имеются и другие конкурентные процессы, вклад от которых должен быть проанализирован.

### **1.3 Фотофизические и фотохимические процессы в коллоидных квантовых точках и гибридных ассоциатах на их основе**

В данном разделе приведен краткий обзор результатов исследований процессов, инициируемых излучением в свободных КТ и находящихся во взаимодействии с органическими молекулами. Основное внимание уделено процессам обмена энергией электронного возбуждения между компонентами ассоциата, а также представлены имеющиеся в настоящее время данные о фотостабильности люминесцентных свойств КТ к воздействию возбуждающего излучения.

#### **1.3.1 Перенос электронных возбуждений в гибридных структурах на основе коллоидных квантовых точек**

Анализ литературных данных показал, что основными и наиболее распространенными механизмами обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата являются резонансный безызлучательный перенос энергии, часто называемый Ферстеровским (Förster resonance energy transfer, FRET) и фотоиндуцированный перенос заряда (photoinduced electron transfer, PET).

Перенос энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах «КТ - органическая молекула» чаще всего осуществляется посредством FRET [12-16,19-21,26,27,31,37,46-48,50,51,137,151]. FRET представляет собой механизм безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору, который происходит без промежуточного испускания фотонов и является результатом диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором [43,44,52,157]. Основными проявлениями FRET является тушение люминесценции и сокращение времени жизни возбужденного состояния донора с одновременным увеличением интенсивности люминесценции акцептора (рис. 1.8).

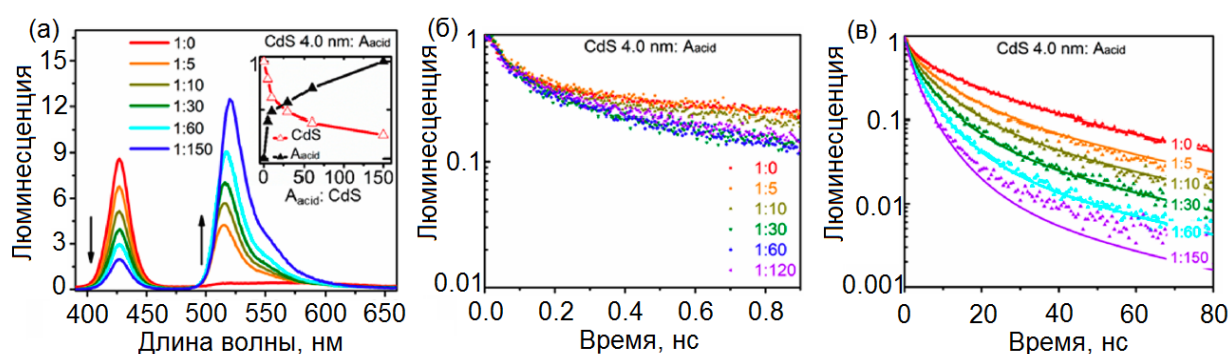


Рисунок 1.8 – Спектры фотолюминесценции гибридных ассоциатов КТ CdS с молекулами бордипиррометена – (а); Кинетика затухания люминесценции КТ CdS свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами бордипиррометена во временном диапазоне 1 нс – (б) и 100 нс – (в). Рисунок заимствован из работы [36].

Необходимыми условиями реализации FRET являются: диполь-дипольное взаимодействие донора и акцептора, пространственная близость донора и акцептора (1-15 нм), значительная степень перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора.

В случае диполь-дипольного переноса энергии константа скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору [157]:

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (1.5)$$

где  $\tau_D$  - время жизни возбужденного состояния донора,  $R$  - расстояние между донором и акцептором, а  $R_0$  - расстояние между донором и акцептором, при котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанной

деактивации возбужденного состояния донора (критическое расстояние или радиус Ферстера). Радиус Ферстера  $R_0$  является количественной мерой степени перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора (рис. 1.9) и может быть рассчитан из спектральных данных для каждой донорно-акцепторной пары согласно выражению:

$$R_0 = \left( \frac{9000(\ln 10)k^2\phi_D}{128\pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty f_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \right)^{1/6}, \quad (1.6)$$

где  $k$  - фактор дипольно-дипольной ориентации (для беспорядочно ориентированных доноров и акцепторов за счет вращательной диффузии  $k^2 = 2/3$ , для случая ортогональных и параллельных диполей  $k^2 = 0$  и  $k^2 = 4$ , соответственно),  $\phi_D$  - квантовый выход люминесценции донора в отсутствие акцептора,  $n$  - показатель преломления среды,  $N_A$  - число Авогадро,  $\int_0^\infty f_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda = J(\lambda)$  - интеграл спектрального перекрытия излучения донора ( $f_D(\lambda)$ ) и поглощения акцептора ( $\varepsilon_A(\lambda)$ ), умноженный на длину волны в четвертой степени  $\lambda^4$ .

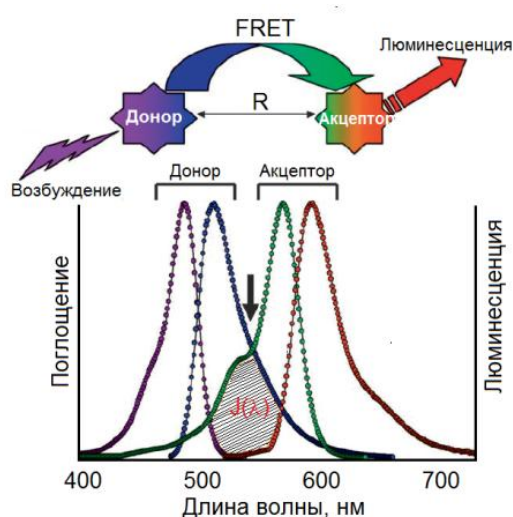


Рисунок 1.9 – Нормированные спектры поглощения и люминесценции донора и акцептора. Схематически показано спектральное перекрытие спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора. Рисунок заимствован из [44].

Эффективность безызлучательного переноса энергии напрямую связана со скоростью переноса энергии и имеет обратно пропорциональную зависимость от расстояния между донором и акцептором (убывает как  $R^6$ ):

$$\phi_{FRET} = \frac{k_T}{k_T + k_D} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6}, \quad (1.7)$$

где  $k_T$  - константа скорости переноса энергии от донора к акцептору,  $k_D = k_{D,rad} + k_{D,nonrad}$  - скорость распада люминесценции донора, а  $k_{D,rad}$  и  $k_{D,nonrad}$  - константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния донора. Таким образом, повышение эффективности и скорости безызлучательного переноса энергии возможно за счет увеличения степени перекрытия спектров донора и акцептора и уменьшения пространственного расстояния между ними. Отметим, что в системе «КТ - органическая молекула» преимущество использования в качестве донора FRET отдается КТ, поскольку они обладают более подходящими фотофизическими свойствами, чем органические молекулы. Размерно-зависимые спектры поглощения и люминесценции КТ позволяют, варьируя размером наночастицы достигать максимального спектрального перекрытия с акцепторной органической молекулой. Характерный для КТ широкий спектр поглощения и большой стоксов сдвиг позволяют выбирать длину волны возбуждения, соответствующую минимуму поглощения акцепторной молекулы, что обеспечивает минимизацию прямого возбуждения акцептора. Для КТ характерны большие времена жизни возбужденного состояния, что является важным условием FRET, поскольку безызлучательный перенос энергии от донора к акцептору должен происходить быстрее, чем излучательный переход донора из возбужденного состояния в основное. В дополнение к фотофизическим характеристикам КТ их структура предполагает большую площадь поверхности, что позволяет сопряжение КТ сразу с несколькими органическими молекулами одновременно. Эффективность FRET увеличивается с увеличением числа акцепторов на одного донора, так как присутствие большого числа акцепторов предполагает больше путей передачи энергии, а также сокращение расстояния между донором и акцептором (рис. 1.10) [43].



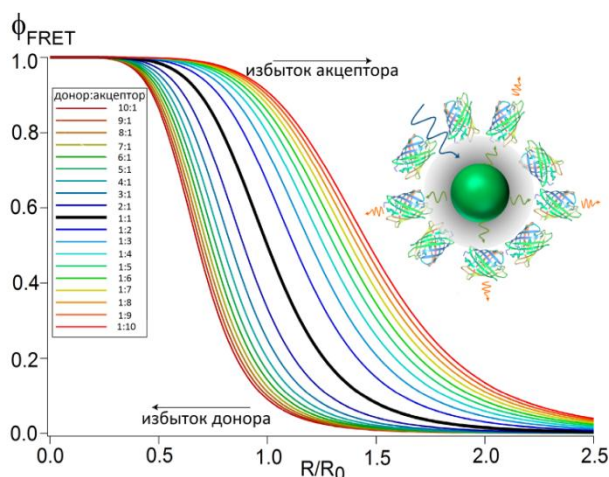


Рисунок 1.10 – Дифференциальная зависимость эффективности FRET для гибридных систем «КТ-органическая молекула» по мере увеличения количества акцепторов на донор и наоборот на заданном расстоянии  $R/R_0$ , по данным работы [43].

Эффективность безызлучательного переноса энергии также может быть определена как по стационарным, так и по время-разрешенным данным флуоресценции в доноре и акцепторе:

$$\phi_{FRET} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (1.8)$$

где  $I_D$ ,  $I_{DA}$  и  $\tau_D$ ,  $\tau_{DA}$  - интенсивность люминесценции донора и время жизни его возбужденного состояния в отсутствии и в присутствии акцептора.

Существует большое количество работ, демонстрирующих гибридные ассоциаты, для которых эффективность FRET была значительно ниже, чем предполагалось на основании теоретических оценок, исходя из значений интеграла спектрального перекрытия между излучением донора и поглощением акцептора, а также расстояния между донорно-акцепторными парами, квантового выхода донора и сокращения времени жизни возбужденного состояния донора [21,25,27,36,43,51-53]. При этом кривые затухания люминесценции донора (КТ) представляют собой сложные мультиэкспоненциальные функции. Эти экспериментальные факты указывают на наличие дополнительных каналов безызлучательной дезактивации возбужденного состояния донора, конкурирующих с FRET. Теория Ферстера не учитывает возможности формирования дополнительных каналов безызлучательной дезактивации возбужденного состояния донора в присутствии акцептора и предполагает единственную скорость переноса энергии. Таким образом, для описания

экспериментальных закономерностей безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору теории Ферстера недостаточно и требуется учет дополнительных конкурирующих каналов релаксации возбужденного состояния донора [21,25,27,36,43,51-53]. Например, дезактивация возбужденного состояния донора возможна с участием поверхностных ловушек, обусловленных оборванными связями на интерфейсе КТ. Так, например, авторы работы [53] предполагают, что низкая эффективность безызлучательного переноса энергии от КТ CdSe к молекулам красителя Крезилового фиолетового (CV) обусловлена наличием каналов безызлучательной дезактивации возбужденного состояния донора с участием поверхностных ловушек. Пассивация интерфейса КТ CdSe слоем широкозонного полупроводника ZnS способствует увеличению эффективности FRET, вероятно, за счет частичного устранения поверхностных ловушек КТ CdSe, выступающих в роли дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации. Сопряжение КТ с молекулами органических красителей может также приводить к формированию новых локализованных состояний на интерфейсе КТ и возникновению эффективных каналов дезактивации фотовозбуждения, которые могут конкурировать как с излучательной рекомбинацией КТ, так и с безызлучательным переносом энергии к акцептору. Например, в работе [36] показано, что эффективность FRET зависит от химической природы адсорбции компонентов ассоциата, влияющей на состояние интерфейса КТ CdS. Гибридная ассоциация КТ CdS с молекулами красителя бордипиррометена посредством аминогруппы сопровождалась тушением люминесценции КТ CdS на 90% с одновременным разгоранием люминесценции красителя всего на 10%. Анализ кинетики затухания люминесценции донора с учетом дополнительного процесса распада его возбужденного состояния позволил оценить изменение константы скорости безызлучательной дезактивации возбуждения в КТ CdS и отдельно оценить вклад в ее значение константы скорости переноса энергии. Так, для КТ CdS средним размером 5 нм показано, что лишь 9% КТ CdS релаксируют через FRET, тогда как другие 91%, связанные с аминогруппой молекул красителей, статически тушатся.

Напротив, взаимодействие КТ CdS с молекулами красителя посредством карбоксильной группы способствует высокой эффективности FRET, что характеризуется тушением люминесценции КТ CdS на 45% с одновременным увеличением интенсивности люминесценции красителя на 55% [36].

Также существуют работы, в которых продемонстрированы гибридные ассоциаты «КТ-органическая молекула» с эффективностью переноса энергии от КТ к органической молекуле порядка 80-90%, т.е. близкой к теоретическому пределу для рассматриваемых донорно-акцепторных пар [13,26,46,49]. В этом случае кривая затухания люминесценции донора также имеет многоэкспоненциальный характер, особенно при высоких концентрациях красителя в смеси, что указывает на возможность гибридной ассоциации КТ сразу с несколькими молекулами одновременно.

Для описания сложных кривых затухания люминесценции донора в гибридных системах используют разнообразные функции. Авторы работ [13,48], анализируя распад возбужденного состояния КТ, учитывают статистическое распределение (распределение Пуассона) собственных дефектов кристаллической решетки КТ, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации, и числа молекул красителей, прикрепленных к КТ:

$$I_D(t) = I_D(0) \exp \left[ \frac{t}{\tau_D} - \langle n \rangle (1 - \exp[k_q t]) - \langle n_{dye} \rangle (1 - \exp[k_T t]) \right], \quad (1.9)$$

где  $\langle n \rangle$  - среднее число собственных дефектов кристаллической решетки КТ;  $k_q$  - константа скорости переноса возбуждения на центр безызлучательной рекомбинации;  $\langle n_{dye} \rangle$  - среднее число молекул красителей, приходящихся на одну КТ;  $k_T$  - константа скорости переноса энергии от КТ к молекуле красителя. Аппроксимация экспериментальных кривых кинетики затухания люминесценции выражением (1.9) приводит к высокому соглашению между экспериментальными и теоретическими данными. Также важно отметить, что фиксированных расстояний между донорами и акцепторами, как правило, не бывает ни для смеси донора и акцептора в растворе, ни для доноров и акцепторов, равномерно

распределенных в полимерной матрице. В этом случае кинетика люминесценции донора также будет имеет многоэкспоненциальный характер, поскольку является результатом усреднения тушения люминесценции донора по всем донорно-акцепторным парам [13,48].

Также для аппроксимации кривых затухания люминесценции донора электронного возбуждения часто используют сумму нескольких экспонент [23,26,64,158]:

$$I(t) = \sum_i a_i \exp\left[\frac{-t}{\tau_i}\right], \quad \langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} t \cdot f(t) dt = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i}, \quad (1.10)$$

где  $f(t)dt$  - вероятность обнаружить КТ в момент времени  $t$  в возбужденном состоянии,  $a_i$  и  $\tau_i$  - амплитуда и время затухания  $i$ -ой экспоненты. В данном случае высокая достоверность аппроксимации достигается подбором числа суммируемых экспонент для каждого конкретного случая.

В работах [64,159-162] для описания кинетики затухания люминесценции используют дробно-экспоненциальную функцию R. Kohlrausch (растянутая экспонента (stretch exponential)):

$$I(t) = I(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau} - A\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right], \quad \langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right), \quad (1.11)$$

где  $A$  – константа, зависящая от концентрации тушащих молекул, размерности среды и механизма тушения люминесценции;  $\Gamma$  – гамма-функция;  $0 < \beta \leq 1$  – некоторый параметр, значение которого указывает на механизм переноса энергии электронного возбуждения.

Важно отметить, что описание кинетики затухания люминесценции в виде суммы нескольких экспонент (1.10) или дробно-экспоненциальной функцией (1.11) не раскрывает многообразия конкурирующих процессов распада возбуждений и является лишь математическим описанием закона затухания люминесценции, позволяющим легко определить среднее время жизни люминесценции донора электронного возбуждения [64].

Гибридная ассоциация КТ с органическими молекулами, где в качестве донора FRET выступают органические молекулы, исследована в меньшей степени [19,35,54]. Основная проблема использования КТ в качестве акцепторов FRET заключается в том, что КТ более эффективно возбуждаются, чем органические молекулы за счет широких спектров поглощения и высоких коэффициентов экстинкции (например, в 5-10 раз больше чем для молекул органических красителей). Для КТ также характерны более длительные времена жизни возбужденных состояний ( $\geq 10$  нс), чем для большинства органических молекул ( $\leq 5$  нс). Отметим, что большинство молекул красителей обладают высоким квантовым выходом люминесценции и, если спектр люминесценции молекул красителей перекрывается со спектром поглощения КТ, согласно формализму Ферстера, возможен эффективный перенос энергии от молекул красителей к КТ. Кроме того, гибридная ассоциация, в которой одна КТ взаимодействует сразу с несколькими молекулами-донорами может способствовать увеличению эффективности FRET [19,54]. Так, например, в работе [19] продемонстрирован эффективный перенос энергии от нафталимид хромофора к КТ CdSe/ZnS, который спектрально обоснован снижением интенсивности люминесценции красителя и сокращением времени жизни его возбужденного состояния с одновременным увеличением интенсивности люминесценции КТ CdSe/ZnS. Напротив, в работе [54] показано отсутствие изменения стационарных и время-разрешенных характеристик люминесценции красителей AlexaFluor 488 и Cy3 при их взаимодействии с КТ CdSe/ZnS, что указывает на отсутствие FRET между молекулами красителей и КТ. Авторы работы [54] связывают эти наблюдения с преобладанием быстрой радиационной скорости распада возбужденного состояния молекул красителей относительно медленной скорости FRET, что связано с длительным временем жизни возбужденного состояния КТ, по сравнению со временем жизни возбужденного состояния красителя.

Обмен энергией электронного возбуждения между компонентами гибридного ассоциата также может осуществляться посредством фотоиндуцированного переноса заряда (PET) [10,11,15-16,25,40,41,55-63]. В

отличие от FRET, PET требует малых расстояний (~3 нм) или непосредственного контакта между компонентами ассоциата, а также определенного взаимного расположения энергетических уровней донора и акцептора (рис. 1.11). Например, если КТ взаимодействуют с органической молекулой, энергетический уровень LUMO которой расположен выше дна «зоны» проводимости КТ, то при фотовозбуждении молекулы возможен PET в КТ. В этом случае наблюдается тушение люминесценции органической молекулы [56]. Отметим, что при таком взаимном расположении энергетических уровней компонентов ассоциата, авторы работы [57] наблюдали одновременное тушение люминесценции как молекул дизоперелена, так и КТ CdSe/ZnS. Тушение люминесценции дизоперелена объяснено PET с его уровня LUMO в запрещенную зону КТ CdSe/ZnS, а тушение люминесценции КТ CdSe/ZnS предположительно связано с переносом дырки из валентной зоны КТ CdSe/ZnS на HOMO уровень дизоперелена. Напротив, если КТ взаимодействуют с органической молекулой, энергетический уровень LUMO которой расположен ниже дна состояний проводимости КТ, то возможен PET из зоны проводимости КТ на уровень LUMO органической молекулы. В этом случае наблюдают тушение люминесценции КТ [56]. Для этого случая также возможен процесс одновременного переноса электронов и дырок между компонентами ассоциата и как следствие тушение люминесценции обоих компонентов ассоциата [16,58].

Для гибридных ассоциатов возможно также взаимное расположение энергетических уровней, представленное на рисунке 1.11 (в). Отметим, что данный случай характерен при сопряжении КТ с органическими молекулами, которые играют роль поверхностного лиганда и локализуют заряд внутри КТ, что способствует стабильности и усилению люминесцентных свойств КТ [56]. Возможен и обратный случай, когда энергетические уровни HOMO-LUMO органической молекулы расположены в пределах эффективной запрещенной зоны КТ [25,56,59]. В данном случае фотовозбуждение органической молекулы не приводит к трансформации люминесцентных свойств компонентов гибридного ассоциата, поскольку энергии возбужденного состояния сопряженной с КТ

молекулы недостаточно для переноса электрона с ее уровня LUMO в зону проводимости КТ [59]. Однако возбуждение КТ может приводить как к фотоиндуцированному переносу электрона из зоны проводимости КТ на LUMO уровень молекулы, так и к переносу дырки из валентной зоны КТ на HOMO уровень молекулы. Так, авторами в работе [59] тушение люминесценции КТ CdSe при ассоциации с молекулами фталоцианина отнесено к переносу дырки из «валентной зоны» фотовозбужденной КТ CdSe на HOMO уровень молекулы фталоцианина.

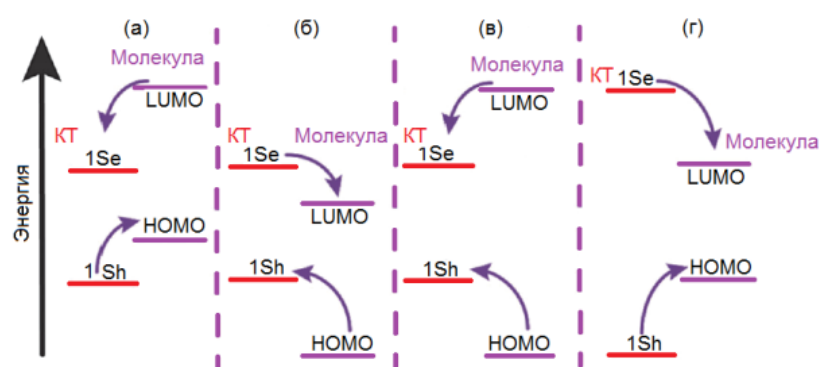


Рисунок 1.11 – Схематичное представление взаимного расположения энергетических уровней компонентов ассоциата. Рисунок заимствован из [56].

Также отметим, что в отличие от FRET, для PET перекрытие спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора не является обязательным условием для реализации. Авторами работы [55] рассмотрена гибридная ассоциация КТ CdS средним размером 3.35 нм с молекулами ксантовых красителей (флуоресцеин, эозин, эритрозин, бенгальский розовый), которая сопровождается тушением люминесценции красителя. Взаимодействие КТ CdS с молекулами ксантовых красителей исключает реализацию FRET из-за отсутствия спектрального перекрытия спектров люминесценции молекул красителей со спектром поглощения КТ CdS. Отсутствие изменений кривой затухания времени жизни люминесценции молекул красителей при взаимодействии с КТ CdS, а также с увеличением концентрации КТ CdS в смеси указывает на статический характер тушения люминесценции молекул красителей. Возможность PET из возбужденного состояния молекул красителей в зону

проводимости КТ CdS объяснена на основе представлений о взаимном расположении электронных уровней красителей и КТ CdS [55]. В работе [60] рассмотрен процесс PET от КТ CdSe/ZnS к молекуле фуллерена в зависимости от среднего размера КТ. Вариация размером КТ изменяет взаимное расположение энергетических уровней КТ и органических молекул. Так, увеличение размера КТ CdSe/ZnS приводит к уменьшению их эффективной ширины запрещенной зоны, что способствует уменьшению разности энергии между зоной проводимости КТ CdSe/ZnS и уровнем LUMO фуллерена. Однако авторами работы [60] показано, что увеличение размера КТ способствует уменьшению энергии возбужденного состояния КТ, приводит к уменьшению движущей силы переноса заряда и обуславливает снижение эффективности PET для крупных КТ. Это наблюдение хорошо согласуется с данными авторов других работ независимо от состава КТ и молекулярных акцепторов [61,62]. Следует отметить, что для КТ в отсутствие оболочки уменьшение скорости PET с увеличением размера КТ более выражено, что обусловлено большей плотностью дефектов в структуре КТ [61,62]. Отметим, что PET от КТ к органической молекуле осложняется тем, что при фотовозбуждении КТ возможен также захват электрона на ловушки, которые представляют собой дефекты внутри кристаллической решетки или на поверхности КТ. Наличие поверхностных ловушек в структуре КТ чаще всего предполагает быстрый процесс безызлучательной релаксации возбужденного состояния КТ, который активно конкурирует как с FRET, так и с PET [47,57,63]. В работах [57,63] показано, что сопряжение КТ с органическими молекулами может сопровождаться формированием новых поверхностных ловушек, которые также определяют быструю дезактивацию возбужденного состояния КТ. Однако авторами работы [58], исходя из подробного анализа кинетики затухания и кинетики восстановления заселенности основного состояния КТ CdTe при их сопряжении с молекулами белков цитохрома (Cyt) и ферредоксина (Fd), показано, что PET от КТ к молекулярному акцептору возможен как из зоны проводимости КТ, так и с поверхностных ловушек КТ. Скорость переноса электронов с поверхностных ловушек КТ на молекулярный акцептор зависит от энергии



электрона и от расстояния между локализованным состоянием ловушки и молекулярным акцептором. Также в случае сопряжения КТ CdTe с молекулами Cyт показано формирование дополнительных поверхностных ловушек КТ CdTe, что способствует повышению эффективности PET от КТ CdTe к молекулам Cyт [58].

Важно отметить, что PET между компонентами ассоциата происходит в пикосекундных временных масштабах и может эффективно конкурировать с FRET, если наряду с выполнением условий спектрального перекрытия компонентов ассоциата имеет место непосредственный контакт между компонентами ассоциата, а также взаимное расположение энергетических уровней компонентов ассоциата, предполагающее PET [16,25,27,63]. Так, например, в работе [25] показана гибридная ассоциация КТ CdTe, пассивированных молекулами меркаптоуксусной кислоты, с молекулами красителя CV (Крезилового фиолетового), для которой характерно значительное перекрытие спектра люминесценции КТ CdTe со спектром поглощения красителя. Это обстоятельство важно для реализации эффективного FRET между компонентами ассоциата. Однако, тушение люминесценции и сокращение времени жизни возбужденного состояния КТ CdTe не сопровождается увеличением интенсивности и времени жизни люминесценции молекул CV, что указывает на то, что FRET в данном случае не вносит вклад в тушение люминесценции КТ CdTe. Авторы работы [25] обратили внимание на то, что интенсивность люминесценции КТ CdTe при взаимодействии с молекулами CV уменьшается на 80%. Однако время жизни возбужденного состояния КТ CdTe сокращается только на 30%, что указывает на статический характер тушения люминесценции КТ CdTe. Также отметим, что расположение энергетических уровней компонентов ассоциата предполагает возможность PET от КТ CdTe к молекулам CV. Исследование кинетики восстановления основного состояния КТ CdTe в пикосекундном масштабе времени показало, что в присутствии молекул CV время восстановления сокращается на 88%, на основании чего авторы делают

вывод о том, что основным процессом релаксации возбужденного состояния КТ CdTe является PET от КТ к молекуле красителя [25].

Таким образом, обоснование механизма обмена электронными возбуждениями в каждом конкретном случае требует всестороннего рассмотрения спектральных и кинетических свойств люминесценции взаимодействующих компонентов ассоциата. Чаще всего ограничиваются анализом либо спектральных, либо кинетических проявлений. Большинство исследований предполагает обмен энергией электронного возбуждения между компонентами ассоциата за счет FRET [12-16,19-21,26,27,31,37,46-48,50,51,137,151], а оценка эффективности FRET осуществляется в рамках теории Ферстера. Однако четкое обоснование применения модели взаимодействия точечных диполей к гибриднему ассоциату «КТ-органическая молекула», как правило, не выполняется. При расчете эффективности FRET большое значение имеет не только учет дополнительных излучательных и безызлучательных каналов дезактивации возбужденного состояния донора, а также учет релаксации возбужденных состояний акцептора. Существенное значение имеет мультиплетность состояний из которых происходит перенос. Для рассмотрения гибридных систем «КТ-органическая молекула», для которых характерны процессы с переносом заряда, важным также является установление взаимного расположения энергетических состояний КТ и органических молекул.

Фотопроцессы, характерные для гибридных ассоциатов на основе коллоидных КТ, обладающих рекомбинационной люминесценцией, на сегодняшний день практически не исследованы [22,23,64,65]. Не рассматривается роль структурно-примесных дефектов, расположенных внутри или вблизи интерфейсов, в том числе центров люминесценции, которые могут принимать непосредственное участие в переносе электронных возбуждений.

Таким образом, рассмотрение имеющихся в литературе данных свидетельствует об отсутствии систематических исследований, направленных на установление роли уровней структурно-примесных дефектов, включая центры

люминесценции, в фотопроцессах, связанных с обменом электронными возбуждениями в ассоциатах КТ и красителей.

### **1.3.2 Фотоиндуцированное изменение оптических свойств коллоидных квантовых точек и гибридных структур на их основе**

Важной особенностью коллоидных КТ является фотонестабильность их оптических свойств в условиях лазерного возбуждения. В центре внимания находится стабильность и эффективность люминесцентных свойств КТ, поскольку изменение квантового выхода фотолюминесценции коллоидных КТ, мерцания одиночных КТ является препятствием на пути успешного практического применения коллоидных КТ. На сегодняшний день в этом направлении известны отдельные исследования, внимание которых в основном сосредоточено на фотоиндуцированной модификации люминесцентных свойств КТ CdSe, CdSe/ZnS и CdTe. В одних случаях наблюдают эффект разгорания фотолюминесценции КТ [66,163-165]. В других - имеет место обратимая или необратимая деградация люминесценции [67,163]. Существует ряд возможных причин фотоиндуцированной трансформации люминесцентных свойств коллоидных КТ, например: фотоокисление интерфейсов, приводящее к изменению числа поверхностных дефектов; фотоионизация КТ вследствие захвата носителей заряда поверхностными ловушками; фоторастворение и фотокоррозия, приводящие к изменению спектров поглощения и фотолюминесценции в КТ за счет размерного эффекта; обмен между возбужденными нанокристаллами и поверхностными лигандами и т.д. Так, например, в работах [164,165] процессы фотоактивации связывают с устранением оборванных связей на интерфейсах КТ в результате окисления поверхности КТ. Окисление КТ при воздействии облучения предполагает диссоциацию молекулярного кислорода. Таким образом, происходит образование высоколюминесцентных КТ типа “ядро – оболочка” (CdSe/SeO<sub>2</sub>), где безызлучательный распад экситонов не доминирует над излучательным [164,165].

Эти данные согласуются с результатами других авторов, например [67,166,167], в которых показано, что формирование оболочки из полупроводников с более высокой шириной запрещенной зоны (ZnS) улучшает квантовый выход CdSe за счет пассивации поверхностных ловушек. Однако длительное воздействие облучения на КТ CdSe/ZnS может приводить к разрушению оболочки ZnS за счет фотоокисления, что способствует последующему увеличению вероятности безызлучательных переходов и уменьшению интенсивности люминесценции. Также признается, что достаточно толстая оболочка ZnS способна полностью защитить КТ от фотоиндуцированной деградации люминесценции, поскольку толщина оболочки обеспечивает потенциальный барьер для туннелирования электронов и дырок, выхода их из ядра КТ при высоких интенсивностях возбуждения [163]. Наряду с перечисленными выше процессами тушение люминесценции КТ наблюдается также в условиях возбуждения биэкситонов или мультиэкситонов, безызлучательной оже-рекомбинации [67,166-169]. Биэкситонные оже-процессы также могут вызывать ионизацию КТ [169]. Фотоионизация КТ является первым шагом к потере интенсивности люминесценции и последующей фотохимической реакции. Перенос возбужденных носителей заряда из ядра КТ в поверхностные лиганды также является эффективным путем гашения люминесценции. Имеющиеся на сегодняшний день эмпирические наблюдения свидетельствуют о том, что правильно подобранное поверхностное окружение (органические молекулы стабилизирующие, пассивирующие или сольбилизирующие интерфейс КТ, а также люминесцирующие органические молекулы или биологические фрагменты, выступающие в роли компонента гибридного ассоциата) позволяет улучшить и стабилизировать люминесцентные свойства КТ [166,169,171]. В этом случае фотоиндуцированную деградацию или фотоактивацию люминесцентных свойств связывают с взаимным расположением энергетических уровней НОМО-LUMO поверхностных лигандов и КТ [169]. Также отмечается возможность изменения состояния адсорбции лиганда на интерфейсах КТ при воздействии лазерного

излучения за счет фотоактивации оборванных связей поверхностного лиганда [171].

Таким образом, к настоящему времени имеются наблюдения, согласно которым длина волны и интенсивность фотовозбуждения [66,67,163-165], наличие и толщина оболочки КТ [166,169-171], присутствие молекулярного кислорода и молекул воды в окружающей среде [170,171], наличие поверхностного лиганда [166,169-171] заметно влияют на стабильность и эффективность люминесцентных свойств коллоидных КТ. Однако установление принципов эффективного управления степенью фотодеградации люминесцентных свойств КТ требует более детального исследования механизмов фотопроцессов, вызывающих нестабильность люминесцентных свойств КТ при воздействии лазерного излучения.

### **Выводы к первой главе.**

Приведенный анализ современных литературных данных свидетельствует об актуальности исследования закономерностей фотопроцессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных КТ и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей. На сегодняшний день наиболее подробно исследован размерный эффект в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных КТ халькогенидов металлов группы  $A_{II}B_{VI}$ . Кроме того, заметное внимание уделяется установлению спектральных закономерностей, обосновывающих формирование гибридных ассоциатов КТ с органическими красителями. Полученные закономерности обмена электронными возбуждениями, как правило, интерпретируются в рамках моделей Ферстеровского безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между компонентами гибридных ассоциатов, а также фотопереноса неравновесных носителей заряда. Кроме того, обнаружено отсутствие в литературе закономерностей:

1. процессов управления люминесцентными свойствами коллоидных КТ и их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей;

2. процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата с участием локальных уровней структурно-примесных дефектов КТ, в том числе выступающих в роли центров люминесценции;
3. фотопроцессов в коллоидных КТ и гибридных структурах на их основе, инициируемых возбуждающим излучением, приводящим к трансформации люминесцентных свойств КТ.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**

Выполнение сформулированных задач диссертационного исследования базировалось на разработке методик водного синтеза ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с заданными люминесцентными свойствами, паспортизации объектов исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии, разработке методик формирования гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами органических красителей. Исследование фотопроцессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей включало в себя ряд экспериментов, выполняемых преимущественно с использованием методик абсорбционной и фотолюминесцентной спектроскопии.

В данной главе изложены методики синтеза ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обеспечивающие их формирование с размерно-зависимыми спектрально-люминесцентными свойствами, методики формирования гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул органических красителей с управляемыми люминесцентными свойствами, а также представлены основные спектральные методы и экспериментальное оборудование для исследования полученных образцов.

### **2.1 Методики синтеза экспериментальных образцов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , [172,173]**

Приготовление коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  осуществляли в рамках водного синтеза двумя способами. В первом случае стабилизацию коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  осуществляли инертной фотографической желатиной (далее КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ ), а во втором случае интерфейсы коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  пассивировали тиогликолевой кислотой (TGA ( $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ )) (далее КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ).

В основе подхода к созданию коллоидных КТ  $Ag_2S$  лежит технология золь-гель синтеза гидрофильных коллоидных КТ в желатиновой матрице, разработанная ранее в работе [174]. Для ее реализации использована установка контролируемого синтеза коллоидных КТ  $Ag_2S$ , блок-схема которой приведена на рисунке 2.1, а ее подробное описание дано в работе [175].

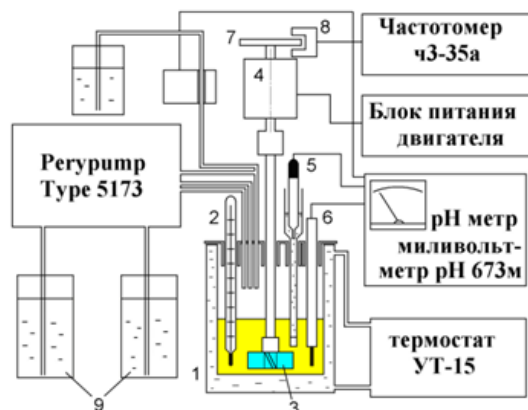


Рисунок 2.1 – Схема установки золь-гель синтеза коллоидных КТ  $Ag_2S$ , [154, 175,177].

В состав установки для синтеза КТ  $Ag_2S$  входят термостатируемый реактор (1), жидкостный термостат (УТ-15), перистальтический насос (Перупумп Type 5173), мешалка (3), электродвигатель (4), блок питания электродвигателя, pH-метр (pH-метр мВ-метр pH 673м), частотомер (чЗ-35а). Термостатируемый реактор (1) представляет собой цилиндрический сосуд из коррозионно-стойкой стали с двойными стенками и штуцерами для подключения жидкостного термостата в верхней части корпуса. Крышка реактора имеет окно для визуального контроля, а также технологические отверстия для введения реагентов (9), титровального раствора (10), термометра (2), мешалки (3), электродов pH-метра (5,6). Для подачи реагентов из химических стаканов (9) используется перистальтический насос (Перупумп Type 5173), который позволяет одновременное сливание в реактор двух водных растворов солей нитрата серебра ( $AgNO_3$ ) и сульфида натрия ( $Na_2S$ ) с постоянной скоростью сливания. Для обеспечения однородности коллоидного раствора, реактор снабжен электрической мешалкой. Питание электродвигателя осуществляется с помощью блока питания, контроль оборотов осуществляется с помощью вращающегося диска (7) и оптопары (8), подключенной к частотомеру чЗ-35а [175].



В обоих используемых в синтезе подходах в качестве источников серебра и серы использовали водные растворы  $\text{AgNO}_3$  (марки ОСЧ) и  $\text{Na}_2\text{S}$ , соответственно. Применение в качестве стабилизирующего агента щелочной инертной фотографической желатины способствовало предотвращению коагуляции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  в растворе и достижению долговременной стабильности коллоидного раствора. Кристаллизацию КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  осуществляли в соответствии с химической реакцией:



Общий подход получения ансамблей гидрофильных коллоидных растворов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  заключался в сливании водных растворов солей  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , растворённых в 100 мл дистиллированной воды в реактор, содержащий 200 мл дистиллированной воды и 2% инертной фотографической желатины. Сливание производили при помощи перистальтического насоса (Perypump Type 5173) с постоянной скоростью сливания 40 мл/мин. Реакция кристаллизации проходила при постоянном перемешивании. Скорость перемешивания в начале синтеза составляла 160 об/мин. По мере сливания реагентов в реактор, скорость перемешивания в зоне кристаллизации постоянно увеличивали до 300 об/мин. Температура в реакторе во время синтеза составляла  $70^\circ\text{C}$ . Далее полученный золь подвергали термообработке при  $90^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании в том же реакторе в течение 3 часов. Термообработка коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  приводила к уменьшению размерной дисперсии за счет рекристаллизации, вызванной Оствальдовским созреванием. Мелкие квантовые точки растворяются вследствие большей кривизны поверхности (эффект Гиббса-Томсона), а крупные несколько увеличиваются в размере [178]. Помимо уменьшения размерной дисперсии рекристаллизация также может приводить к изменению концентрации дефектов кристаллической структуры, в первую очередь, вблизи интерфейсов наночастиц. Следующим этапом синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  было очищение золь от продуктов реакции промыванием в холодной дистиллированной воде и пропусканием их через диализную мембрану. Далее очищенный золь наносили на кварцевые или стеклянные пластины размером  $2 \times 2 \text{ см}^2$  и высушивали.

Отметим, что представленная в данной работе методика водного синтеза обеспечивает получение коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  средним размером 1.5-3.0 нм с размерно-зависимыми оптическими свойствами [154,176].

Управление размером коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  достигали путем вариации температуры (от  $25^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$ ), а также количеством вводимых реагентов, которое рассчитывали, исходя из плотности получаемых КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  ( $\rho = m_{\text{КТ}}/m_{\text{Gel}}$  в массовых долях, далее м.д.). Стадию роста КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  останавливали путем обрывания химической реакции за счет прекращения поступления растворов исходных реагентов в область реакции [154,176].

Методика синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  в данной работе была модифицирована для получения безполимерных жидких образцов коллоидных квантовых точек КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  [172,173]. Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  получали сливанием двух прекурсоров. Первый –  $\text{Ag}:\text{SCH}_2\text{COONa}$ , получаемый при смешивании водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и TGA в соотношении 1:2 по молям, с последующим доведением при помощи 1 М раствора NaOH уровня pH до 10. Второй – водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ . После сливания прекурсоров смесь выдерживали при температуре  $25^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании в течение 1 часа для достижения однородности коллоидного раствора. Полученный коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  высаживали этанолом и центрифугировали для удаления побочных продуктов реакции, а затем повторно растворяли в дистиллированной воде. Процедуру очистки проводили несколько раз [172].

Кроме того, в данной работе реализован однокомпонентный синтез коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , аналогичный выполненному в [6,85,88,93,124,126], в котором молекулы TGA одновременно играли роль пассиваторов интерфейса КТ и источника серы при кристаллизации (далее КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1). Данный подход заключался в смешивании водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и TGA в эквимольных соотношениях с последующим доведением уровня pH до 10. Далее полученный коллоидный раствор выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  подвергали процедуре

очистки от продуктов реакции путем промывания в холодной дистиллированной воде и пропусканием через диализную мембрану [173].

Условия получения ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с различным поверхностным окружением и различной структурой интерфейсов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Условия синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$

№	Кол-во $\text{AgNO}_3$ в 100 мл $\text{H}_2\text{O}$	Кол-во $\text{Na}_2\text{S}$ в 100 мл $\text{H}_2\text{O}$	Стабилизирующий/пассивирующий агент	Доп. условия	T, °C	pH	Тип образца
1.	0.262 г	0.18 г	2% р-р желатин	Сливание реагентов осуществлялось со скоростью 40 мл/мин при постоянном перемешивании	70	7	КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$
2.	0.262 г	0.18 г	TGA	Сливание водного р-ра $\text{Na}_2\text{S}$ осуществлялось со скоростью 10 мл/мин в течении 4 мин при постоянном перемешивании	25	10	КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$
3.	1.69 г	-	TGA	Сливание реагентов осуществлялось при постоянном перемешивании	20	10	КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$

## 2.2 Структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , [172,173,179-182]

Морфологию и размер синтезированных образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ и разрешающей способностью  $\sim 0.34$  нм (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»). Дисперсию размеров частиц в ансамбле определяли путем статистического анализа данных ПЭМ.

Анализ кристаллической решетки формирующихся коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  выполняли методом высоко-разрешенной электронной микроскопии при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (Carl Zeiss, Germany) с максимальным ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью  $\sim 0.19$  нм (ЦКП МФТИ, сотрудникам которого автор выражает благодарность). Также выполняли рентгено-структурный анализ образцов на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Switzerland) (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»).

На рисунке 2.2 представлены ПЭМ изображения, свидетельствующие об образовании отдельных наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Полученные из анализа ПЭМ изображений гистограммы распределений по размерам свидетельствуют о формировании коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  средними размерами в ансамбле  $2.7 \pm 0.7$  нм,  $3.0 \pm 0.5$  нм и  $2.0 \pm 0.5$  нм соответственно (рис. 2.2). Имеющаяся дисперсия по размерам в ансамблях КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  25–40%, обусловлена избранным подходом коллоидного синтеза в водном растворе.

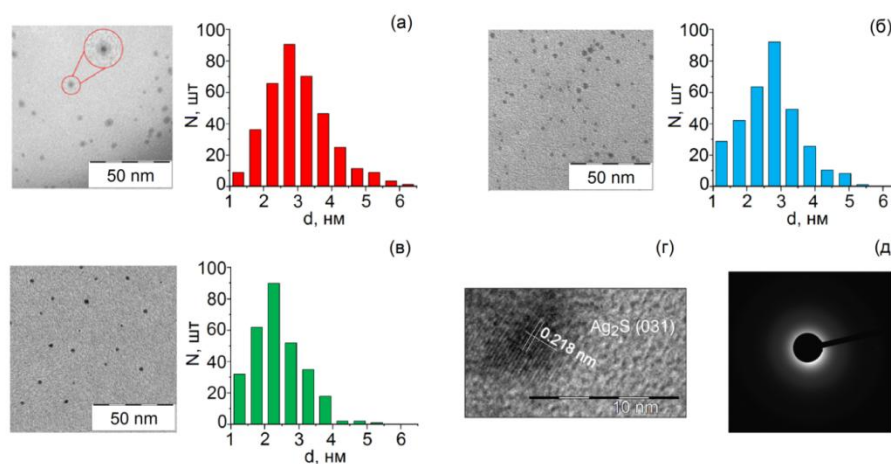


Рисунок 2.2 – ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размеру коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – (а);  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – (б);  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  – (в). ПЭМ изображение с высоким разрешением КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  – (г). Обратное электронное рассеяние КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  – (д).

Для ПЭМ изображений КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , как и в работе [176], характерна неоднородная структура. Для ПЭМ изображений коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (рис.

2.2 (а)) наблюдали отчетливое темное пятно в центре и светлое кольцо вокруг. На основании анализа темнопольного (контрастного) изображения того же участка образца, для которых на рисунке 2.2 (а) представлены светлопольные изображения, темное пятно интерпретировано как кристаллическое ядро КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  размером 1.5-2.2 нм, на котором имеет место формирование оболочки из желатинатов серебра (рис. 2.2 (а)). Таким образом, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , имеющих кристаллическое ядро размером ~2.0 нм, аморфная оболочка составляет около 1.0 – 1.5 нм, что находится в согласии с данными работ [154,173].

Анализ ПЭМ изображений в виде гистограмм распределения по размерам в ансамблях КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  свидетельствует о формировании монодисперсных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером  $2.0 \pm 0.5$  нм (рис. 2.2 (в)). Полученные данные согласуются с данными других работ [6,83,91,131] и, вероятно, обусловлены медленным высвобождением серы молекулами TGA при температуре реакции 20 °C и pH=10, что способствует формированию мелких частиц. В случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , когда источником серы является  $\text{Na}_2\text{S}$ , молекулы TGA также могут высвободить серу в условиях реализуемой методики синтеза, что предполагает формирование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в условиях избытка серы. В этом случае образуются КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с большим количеством серы на поверхности, что вероятно и способствует их росту. Однако значение размеров наночастиц оказывается незначительно выше, чем в предыдущем случае и составляет  $3.0 \pm 0.5$  нм (рис. 2.2 (в)).

Данные ПЭМ изображений высокого разрешения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2.2 (г)) показали дифракцию от (031) кристаллографической плоскости с соответствующим межплоскостным расстоянием  $0.218 \pm 0.005$  нм, характерным для моноклинной кристаллической решетки (пространственная группа  $P2_1/c$ )  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Рентгеноструктурные данные для нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  крупных размеров ~6-8 нм имели заметный для анализа набор уширенных рефлексов, соответствующих моноклинной кристаллической решетке (рис. 2.3, кривая 1)

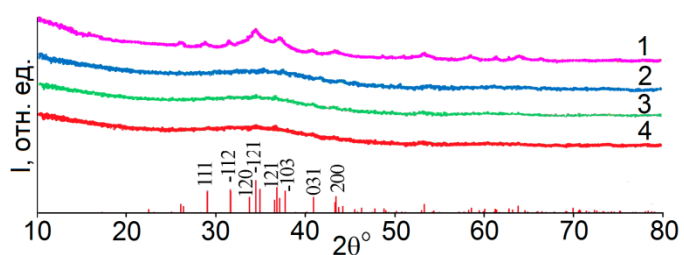


Рисунок 2.3 – Дифрактограмма от ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ : КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}(6-8 \text{ нм})$  – 1; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}(2.7 \text{ нм})$  – 2; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}(3.0 \text{ нм})$  – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}(2.0 \text{ нм})$  – 4. Штрихами отмечены рефлексы от моноклинной кристаллической решетки массивного кристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$

Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  малых размеров в исследуемых ансамблях наблюдали сильное уширение рентгеновских рефлексов при их слабой интенсивности (рис. 2.3 кривые 3-4), что приводило к их расплыванию рефлексов в одну широкую полосу и указывало на рентгеноаморфность КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  указанных размеров. Сделанные выводы согласуются с аналогичными данными, приведенными в [117].

### 2.3 Методика формирования гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами органических красителей, [172,173,179-182]

Наряду с синтезом ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в данной работе разработаны оригинальные методики гибридной ассоциации коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами органических красителей различных классов. В качестве органической составляющей гибридных ассоциатов в работе были использованы молекулы органических красителей:

1. Полиметиновый краситель *пиридиниевая соль 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-этил-4,5,4',5'-дibenзо-тиакарбоцианинбетаина (Кр. 3912 или DEC)*. Молекулярная формула:  $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4$ . Молярная масса - 759.9 г/моль. Значение коэффициента экстинкции в максимуме полосы поглощения  $\lambda_{\text{max}}^J = 660 \text{ нм}$  составляет  $\varepsilon \geq 112000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . В водном растворе DEC образует димеры и высокоупорядоченные J-агрегаты [183]. При этом для молекул DEC известна склонность к образованию *trans*- и *cis*-изомерным формам J-агрегатов [183,184]. Полосы оптического поглощения и фотолюминесценции упорядоченных *trans*-, *cis*- J-агрегатов приходятся на область 600-700 нм и обладают высокой селективностью ( $\Delta\lambda \sim 5-15 \text{ нм}$ ) [183,184]. Структурная

формула молекулы *DEC* и конструкций J-агрегатов *DEC* блочного строения представлены на рисунке 2.4.

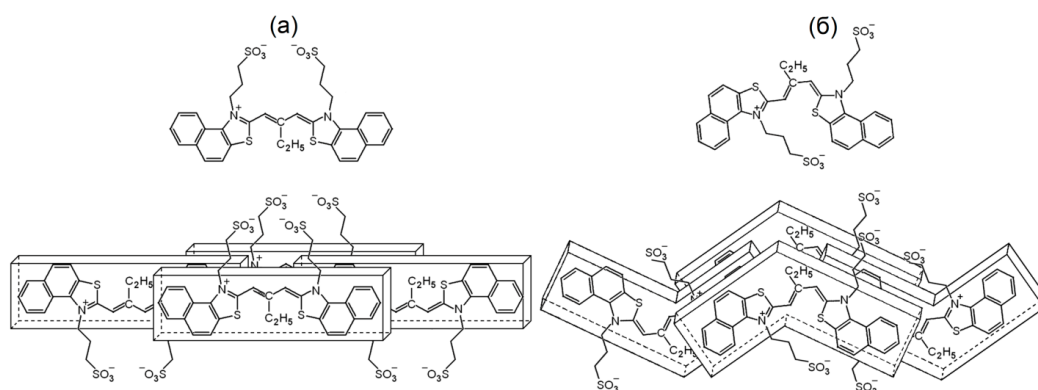


Рисунок 2.4 – Структурная формула *DEC* в *trans*- (а) и *cis*- (б) изомерных формах для мономеров (вверху) и J-агрегатов, выстроенных из димеров по блочному типу (внизу)

2. Тиaziновый краситель *тионин* ( $TH^+$ ). Молекулярная формула:  $C_{12}H_9N_3S^+(C_2H_4O_2)$ . Молярная масса - 299.78 г/моль. Пиковое значение коэффициента экстинкции при  $\lambda_{max}^{mono}=605$  нм составляет  $\varepsilon \sim 55000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. В водном растворе  $TH^+$  склонен к димеризации и H-агрегации. В зависимости от pH среды  $TH^+$  формирует следующие протонированные состояния: монокатион-радикал ( $TH^+$ ), дикатион-радикал ( $[TH]_2^{2+}$ ), нейтральная форма ( $TH^*$ ), гидролизованная форма ( $THOH^*$ ) и т.д. [185,186]. Характерные полосы оптического поглощения и фотолюминесценции для молекул  $TH^+$  приходятся на область 550-650 нм. Структурная формула молекулы  $TH^+$  представлена на рисунке 2.5.

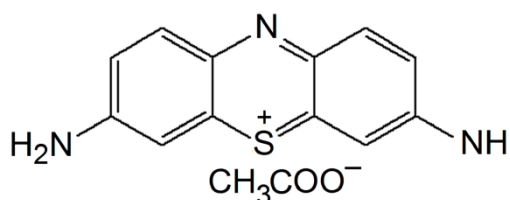


Рисунок 2.5 – Структурная формула молекулы  $TH^+$

3. Тиaziновый краситель *метиленовый голубой* ( $MB^+$ ). Молекулярная формула:  $C_{16}H_{18}N_3S^+(Cl^-)$ . Молярная масса - 319.85 г/моль. Значение коэффициента экстинкции в максимуме полосы поглощения ( $\lambda_{max}^{mono}=660$  нм) составляет  $\varepsilon \sim 95000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Данный краситель обладает свойством димеризации и

Н-агрегации, а также образования различных протолитических форм (нейтральная лейко-форма ( $MBH^0$ ), «красная форма» ( $MB^0$ ), дипротонированный радикал ( $MBH^{2+}$ ) и т.д.) в зависимости от pH среды [187-189]. Полосы оптического поглощения и фотолюминесценции молекул  $MB^+$  приходятся на область 550-700 нм. Структурная формула молекулы  $MB^+$  представлена на рисунке 2.6.

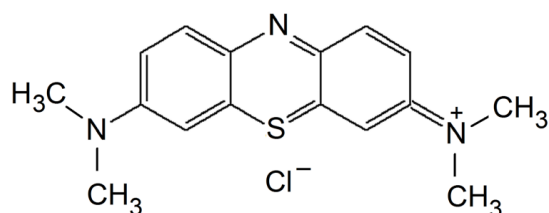


Рисунок 2.6 – Структурная формула молекулы  $MB^+$

4. Ксантовый краситель *эритрозин* (*Ery*). Молекулярная формула:  $C_{20}H_6I_4Na_2O_5$ . Молярная масса 879.86 г/моль. Пиковое значение коэффициента экстинкции в области 532 нм составляет  $\varepsilon \sim 92000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . В зависимости от pH для молекулы *Ery* характерны следующие протонированные состояния: нейтральная форма, моноанион, дианион [190]. Полосы оптического поглощения и фотолюминесценции молекул *Ery* приходятся на область 500-600 нм. Структурная формула молекулы *Ery* представлена на рис. 2.7.

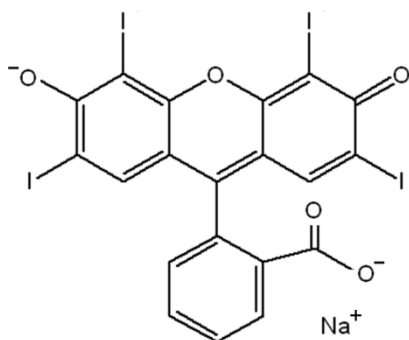


Рисунок 2.7 Структурная формула молекулы *Ery*

Выбор молекул органических красителей в основном определялся исходя из спектральных свойств красителей, а также значений энергии фотоионизации. Энергия фотоионизации J-агрегата *DEC* составляет около 5.35 эВ [184], мономера  $TH^+$  - 5.84 эВ [186], мономера  $MB^+$  - 6.2 эВ [30], мономера *Ery* – 5.2 эВ [191]. Кроме того, выбранные молекулы красителей обладают высокоселективными полосами поглощения и люминесценции в области 500-700 нм, что делает их потенциальными фотосенсибилизаторами ИК люминесценции КТ  $Ag_2S$ . Важно



отметить, что гетероциклические молекулы органических красителей  $TH^+$  и  $MB^+$ , обладающие высоким выходом триплетов и являются спектральными фотосенсибилизаторами синглетного кислорода. Также необходимо обратить внимание на то, что молекулы красителей  $DEC$  и  $Ery$  - анионные, а  $TH^+$  и  $MB^+$  - катионные.

Смеси коллоидных КТ  $Ag_2S/Gel$  с молекулами указанных красителей получали введением раствора красителя в желатиновый золь после завершения стадии кристаллизации КТ  $Ag_2S/Gel$ . В качестве растворителей использовали для  $TH^+$ ,  $MB^+$  и  $Ery$  - дистиллированную воду, а для  $DEC$  - этанол. Концентрация красителей в смеси с КТ  $Ag_2S/Gel$  составляла  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$  моль Кр/моль КТ  $Ag_2S/Gel$  (далее м. д.). Оценочное соотношение числа молекул красителей ( $[n_{кр}]$ ) к числу КТ  $Ag_2S/Gel$  ( $[n_{КТ Ag_2S/Gel}]$ ) в зависимости от концентрации красителей в смеси представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Соотношение числа молекул красителя к числу КТ  $Ag_2S$  при ассоциации

Краситель	$V_{кр}/V_{КТ Ag_2S}$ (м.д.)	$[n_{кр}]: [n_{КТ Ag_2S}]$
$DEC$	$10^{-3}$	9:100
	$10^{-2}$	9:10
	$10^{-1}$	9:1
$TH^+$	$10^{-3}$	15:100
	$10^{-2}$	15:10
	$10^{-1}$	15:1
$MB^+$	$10^{-3}$	15:100
	$10^{-2}$	15:10
	$10^{-1}$	15:1
$Ery$	$10^{-3}$	12:100
	$10^{-2}$	12:10
	$10^{-1}$	12:1

Полученные смеси тщательно перемешивали и наносили на кварцевые и стеклянные пластины размером  $2 \times 2$  см<sup>2</sup> и высушивали. Образцами сравнения служили нанесенные аналогичным образом на кварцевые пластины желатиновые пленки, содержащие отдельно КТ  $Ag_2S/Gel$  и отдельно молекулы красителей в количествах, эквивалентных вводимым в желатиновые золи с КТ  $Ag_2S/Gel$ .

Гибридные ассоциаты на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  с молекулами красителей  $\text{DEC}$ ,  $\text{TH}^+$ ,  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$  получали аналогичным образом. В данном случае образцами сравнения служили водно-этанольные (50:50) растворы TGA, содержащие отдельно КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и молекулы красителей в количествах, эквивалентных вводимым в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$ .

#### 2.4. Краткое описание используемых спектральных методов исследования

*Абсорбционный метод исследования коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатов с молекулами красителей.*

Анализ спектров оптического поглощения основан на применении закона Бугера-Ламберта-Бера, который определяет ослабление параллельного монохроматического пучка света при его распространении в слое толщиной  $l$  (см):

$$I = I_0 \exp(-\alpha l), \quad (2.2)$$

где  $I$  – интенсивность света, прошедшего слой вещества,  $I_0$  – интенсивность света, падающего на вещество,  $\alpha$  – коэффициент ослабления,  $l$  – толщина ослабляющего слоя. Экспериментально измеряемой зависимостью в спектрах оптического поглощения в данной работе была зависимость оптической плотности от длины волны падающего света ( $D$ ). Оптическая плотность представляет собой обратный логарифм коэффициента пропускания ( $T$ ), который определяется как отношение светового потока, прошедшего через вещество ( $I$ ), к потоку, упавшему на вещество ( $I_0$ ):

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} \quad (2.3)$$

Энергетический спектр коллоидных КТ принципиально отличается от массивного полупроводника вследствие проявления размерного эффекта. Уменьшение размера ведет к ограничению длины свободного пробега носителей заряда во всех направлениях [68-76]. В результате вместо зон имеется набор

дискретных уровней энергии для электронов и дырок [69]. Для аналитического описания энергетического спектра КТ чаще всего используют модель электрона (дырки) в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками в приближении эффективной массы [69,71-77]. В приближении сильного конфайнмента, когда радиус КТ меньше боровского радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем веществе оптический спектр КТ представляет собой набор переходов между электронными и дырочными уровнями. При этом разрешенными являются оптические переходы между уровнями размерного квантования с одинаковыми квантовыми числами  $n, l$  ( $n = n', l = l'$ ), а число  $m = -m'$ :

$$\int \psi_{c,n,l,m}^* \psi_{v,n',l',m'} d\vec{r} = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,-m'} \quad (2.3)$$

Таким образом, выражение (2.3) представляет собой правила отбора для оптических переходов электрона из состояний валентной «зоны» КТ в состояния проводимости. Валентная «зона» КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет два состояния «тяжелых» ( $j=3/2$ ) и «легких» ( $j=1/2$ ) дырок, что обусловлено смешиванием S- и P-орбиталей. Переходы с уровней размерного квантования с орбитальным квантовым числом  $l=0$  (т.е. S состояния) с полным моментом  $j=1/2$  лежат по энергии ниже, чем переходы из состояния с  $j=3/2$ . Нижний уровень размерного квантования электрона в зоне проводимости является состояние  $1S_e$ . Таким образом, наиболее интенсивным в спектре поглощения будет пик, соответствующий поглощению в области первого наиболее вероятного оптического перехода –  $1S_{3/2} - 1S_e$  [192]. Используя сдвиг этого пика в поглощении относительно положения края фундаментального поглощения и установленного по нему значения ширины запрещенной зоны массивного кристалла аналогичного КТ состава, оценивают средние размеры КТ [76,77].

В случае исследуемых в работе образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с характерной дисперсией по размеру в ансамбле спектр поглощения будет иметь сложную структуру и представлять собой суперпозицию спектров поглощения КТ разного размера, сдвинутых друг относительно друга в диапазоне длин волн. Точное положение характерной особенности в спектрах поглощения исследуемых образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$

определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии соответствующих квантов  $d^2D/d(\hbar\omega)^2$ .

При сопряжении КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами органических красителей возможна деформация спектра поглощения органических молекул (уменьшение или увеличение поглощения, смещение полосы поглощения в длинноволновую или коротковолновую область, появление новых полос поглощения в спектре). Положение пиков поглощения, характерных для молекул красителей до и после взаимодействия с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , также определяли по минимуму второй производной спектра поглощения, учитывая вклад в общий контур поглощения от КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Оптические спектры поглощения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их смесей с молекулами красителей получали с помощью многоканального оптического анализатора – спектрометра USB2000+ (OceanOptics, USA), принципиальная схема которого представлена на рис. 2.9 (а). Источником излучения является комбинированный источник USB-DT, в котором используются дейтериевая и вольфрамовая лампы, которые обеспечивают непрерывное излучение в диапазоне 200-1000 нм. Излучение от источника при помощи волоконно-оптического кабеля через коллиматор, установленный в держателе, фокусируется на кювету с образцом. Прошедшее через кювету с образцом излучение с помощью выходного коллиматора и оптический разъем вводится в оптоволоконный кабель, который подключен к спектрометру USB2000, оптическая схема которого представлена на рисунке 2.8 (б).

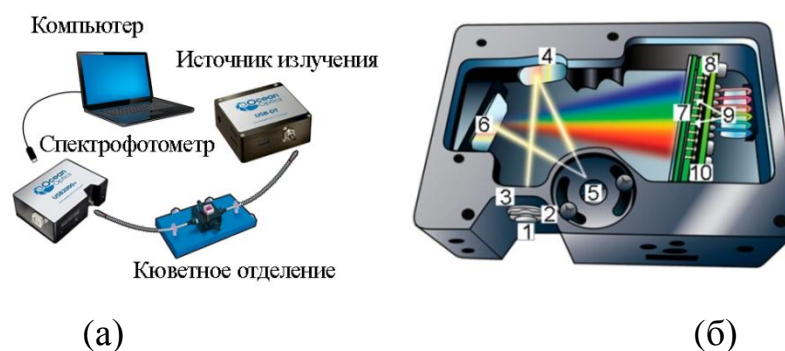


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема установки для измерения спектров оптического поглощения (а) и оптическая схема волоконно-оптического спектрометра USB2000+ (б): оптический разъем SMA 905 – 1; щель – 2; фильтр – 3; коллимирующее зеркало – 4; дифракционная решётка – 5; фокусирующее

зеркало – 6; собирающая линза – 7; детектор – 8; линейные перестраиваемые фильтры – 9.

Входная щель спектрометра (2) представляет собой прямоугольное отверстие размером 200 мкм. От источника излучение при помощи волоконно-оптического кабеля попадает на щель и фильтр (3), ограничивающий оптическое излучение до заранее определённых длин волн. Пройдя через фильтр, излучение попадает на коллимирующее зеркало (4), которое фокусирует его на дифракционную решётку (600 шт/мм) (5). Далее дифрагированное излучение отражается от фокусирующего зеркала (6), которое фокусирует первый порядок дифракции на ПЗС–приемник (8). ПЗС–приемник с помощью аналогово-цифрового преобразователя с частотой 2 МГц передает цифровой сигнал через скоростной интерфейс USB 2.0 на ПК. Спектрометр при подключении к порту USB 2.0 способен передавать полный спектр в память компьютера каждую миллисекунду (1000 полных спектров за секунду). Для отображения спектров и управления волоконно-оптическим комплексом на базе USB2000+ с помощью ПК используется пакет ПО SpectraSuite. Он позволяет управлять и регистрировать сигнал спектрометра USB2000+, а также управлять комбинированным источником излучения USB-DT. Область спектральной чувствительности прибора составляет 200 – 1000 нм, оптическое разрешение 0.35 нм FWHM.

Для регистрации спектров оптического поглощения водных и этанольных растворов красителей, а также растворов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  и их смесей с красителями использовали кварцевые кюветы толщиной 0.1-1.0 см. Для растворов красителей в желатине, а также ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и их смесей с молекулами органических красителей получали пленки на кварцевых и стеклянных пластинках размером 2x2 см<sup>2</sup>.

*Люминесцентный метод исследования коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатов с молекулами красителей.*

Установление закономерностей фотопроцессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей в данной

работе преимущественно основывалось на исследовании их люминесцентных свойств, включая спектры фотолюминесценции и спектры ее возбуждения, кривых наносекундной кинетики затухания люминесценции. Особенность проводимых исследований предполагает запись спектров люминесценции в области 400-1500 нм.

Люминесцентные характеристики исследуемых образцов получали с помощью автоматического спектрально-люминесцентного комплекса (рис. 2.9.) на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) (7), дополненного монохроматором МДР-41 (ЛОМО, Россия) (4) с источником света на базе ксеноновой лампы (ДКСШ-150) (1') для исследования спектров возбуждения фотолюминесценции исследуемых образцов. Управление работой комплекса осуществляли автоматически PC Celeron-433 (18) с помощью блока сопряжения (17).

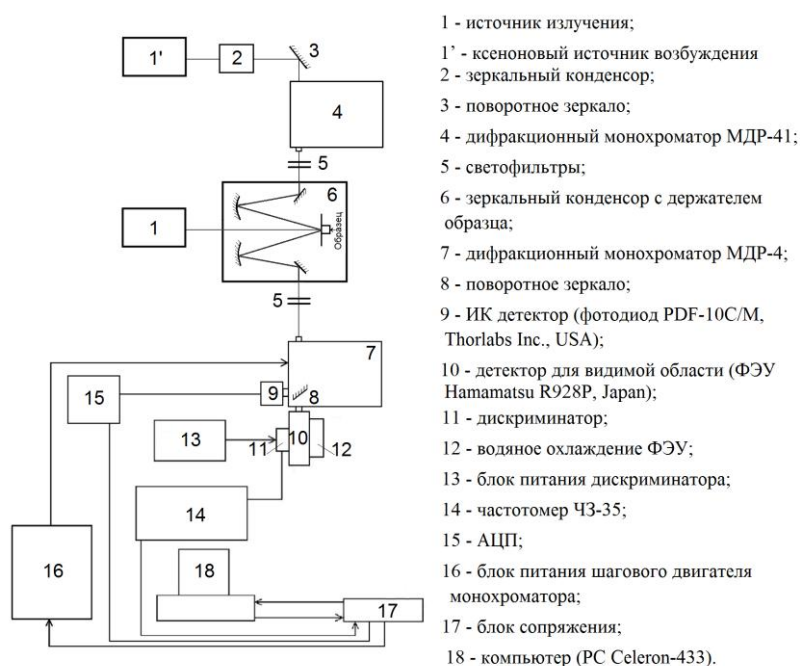


Рисунок 2.9 Блок-схема автоматического спектрально-люминесцентного комплекса

Регистрацию спектров люминесценции в области 450-850 нм проводили в режиме счета фотонов, в качестве детектора излучения использовался высокочувствительный фотометр на основе ФЭУ 928P (Hamamatsu, Japan) (10). В качестве фотоприемника в ближней ИК области (850-1700 нм) использовали

высокостабильный малощумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем (9).

Спектры стационарной люминесценции и временные зависимости интенсивности свечения в пике люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их смеси с молекулами красителей получали при возбуждении лазерным излучением с длинами волн:  $\lambda_{\text{возб}1}^{(1)}=405$  нм,  $\lambda_{\text{возб}1}^{(2)}=445$  нм,  $\lambda_{\text{возб}2}^{(1)}=532$  нм,  $\lambda_{\text{возб}2}^{(2)}=635$  нм,  $\lambda_{\text{возб}2}^{(3)}=660$  нм и  $\lambda_{\text{возб}2}^{(4)}=808$  нм. В качестве источников излучения (1) использовали: полупроводниковый лазер NDV7375 (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 405 нм, максимальной мощностью 600 мВт; лазерные диоды LD PL-TB450 (Osram, Germany), работающие на длине волны излучения 445 нм с мощностью 440 мВт, PM-G80 (CST, China) на длине волны 532 нм и мощностью 400 мВт, LPC-826 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 660 нм (200 мВт) и 808 нм и мощностью 200 мВт и 500 мВт, соответственно; лазерный модуль KLM-G-635-6-5 (ФТИ-ОПТРОНИК, Россия), с излучением на длине волны 635 нм и мощностью 5 мВт. Плотность мощности лазерных диодов варьировали использованием нейтральных светофильтров.

Источники, излучающие на  $\lambda_{\text{возб}1}$ , обеспечивают возбуждение люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их смесей с молекулами органических красителей. Отметим, что возбуждение  $\lambda_{\text{возб}1}$  в основном приходится на область экситонного поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и существенно в меньшей степени на область поглощения молекул органических красителей. Источники, излучающие с  $\lambda_{\text{возб}2}$ , приходятся на область поглощения света и, соответственно, возбуждения люминесценции органических молекул красителей, а также область прямого возбуждения центра люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

В качестве источника спектров возбуждения фотолюминесценции исследуемых образцов использовали 150 Вт ксеноновую лампу (1') и дифракционный монохроматор МДР-41 (4). Интенсивность возбуждающего

излучения на каждой длине волны контролировали измерителем оптической мощности (ИМО-2М).

Излучение люминесцирующего образца (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (600-1400 нм), молекул красителей (500-700 нм) и их смесей фокусируется с помощью зеркального конденсора (6), позволяющего эффективно собирать излучение люминесценции благодаря отсутствию хроматических aberrаций, на входную щель дифракционного монохроматора МДР-4 (7), на которую устанавливаются светофильтры (5), отсекающие рассеянное излучение от источника возбуждения. Для детектирования люминесценции в области 400-800 нм использовали светофильтры ЖС-4, ОС-13, FEL 650 (Thorlabs Inc., USA). А для регистрации люминесценции в ближней ИК области 850-1400 нм использовали светофильтры FEL-700 и FEL-750 (Thorlabs Inc., USA).

На выходе монохроматора МДР-4 (7) установлены детекторы (9 и 10). В зависимости от области измерения использовали ФЭУ 928Р (450-850 нм) (10) или высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10С/М (9), переключение между которыми осуществляли с помощью поворотного зеркала (8). ФЭУ R928Р (10) функционирует в режиме счета фотонов, стабилизация температуры осуществляется с помощью водяного охлаждения (12). Отсчеты с ФЭУ снимались 10 раз за 1 секунду, темновой фон составлял 100-150 имп./сек. Сигнал, полученный с ФЭУ R928Р, преобразуется, усиливается с помощью дискриминатора (11) и подается на вход частотомера ЧЗ-35 (14), а оттуда через блок сопряжения (17) на компьютер (18).

Для ИК фотодиода использовали аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) (15) с разрядностью 12 бит и разрешением по вертикальной оси  $\sim 2.5$  мВ. Временное разрешение установки при этом составляло  $\sim 0.04$  с. После регистрации фотодиодом PDF10С/М (9) сигнал через АЦП (15) поступает на блок сопряжения (17) откуда подается на компьютер (18). Управление экспериментальным комплексом осуществлялось с помощью компьютера на базе процессора Intel Pentium через параллельный порт LPT-1 и устройство сопряжения. Используемый автоматизированный комплекс позволяет эффективно



детектировать слабые световые потоки люминесценции в спектральной области 400-1700 нм. Таким образом, использованная аппаратура позволяет регистрировать спектры фотолюминесценции в диапазоне 400-1700 нм с точностью измерения интенсивности люминесценции не менее 4%.

Кинетику затухания люминесценции молекул красителя  $TN^+$  исследовали методом время-коррелированного счёта фотонов (TCSPC) на установке PicoQuant MicroTime 200 (PicoQuant, Germany) с использованием прямой старт-стоповой схемы измерений, в которой определялся интервал времени между возбуждающим импульсом лазера и регистрацией фотонов люминесценции лавинным фотодиодом (Лаборатория отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН)). Образец помещали на предметный стол микроскопа, входящего в состав установки; возбуждающее излучение лазера и люминесценцию образца вводили с помощью объектива UPlanSApo 100x (Olympus, Germany). В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый лазер PDL 828 (PicoQuant, Germany) с длиной волны излучения 376 нм (3.29 эВ), длительностью импульса 50 пс и частотой следования 20 МГц. С помощью оптических интерференционных фильтров (Chroma, USA) с полушириной 10 нм выделяли полосы спектра люминесценции исследуемых комплексов на длине волны 630 нм (1.97 эВ). Измерения осуществляли с помощью входящих в состав установки детектора на основе однофотонного лавинного фотодиода  $\tau$ -SPAD (PicoQuant, Germany) и модуля время-коррелированного счёта одиночных фотонов PicoHarp 300 (PicoQuant, Germany).

Кроме того, для регистрации кинетики затухания молекул красителей и КТ  $Ag_2S$  использовали установку, расположенную на кафедре оптики и спектроскопии ФБОУ ВО «ВГУ», в составе которой для выделения участка спектра использовали дифракционный монохроматор МДР-23 (ЛОМО, Россия). Спектральная ширина выделяемого участка составляет 5 нм. Используемая плата время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp<sup>~</sup>260 (PicoQuant, Germany) с модулем ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl, Germany) обеспечивала

временное разрешение 200 пс для спектральной области 400-900 нм. Кроме того, использовали однофотонный детектор InGaAs KIT-IF-25C (Micro Photon Devices, Italy) для спектральной области 850-1400 нм, обеспечивающий временное разрешение 500 пс. При определении времени затухания люминесценции молекул красителей, а также быстрого начального участка кривой затухания КТ Ag<sub>2</sub>S использовали процедуру деконволюции с экспериментально измеренной инструментальной функцией отклика (Instrumental response function). Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas, Germany) с длиной волны 375 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов от 1 Гц до 50 МГц. Измерения проводили при температурах 77 и 300 К.

### **Выводы ко второй главе**

- Реализована методика водного синтеза коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S/Gel, а также безполимерных коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA, для которых тиогликолевая кислота используется не только в качестве пассиватора интерфейса КТ, а также прекурсора серы.
- Методом ПЭМ установлено формирование коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S/Gel размерами ядра 1.5 – 2.2 нм и оболочки из желатинатов серебра толщиной 1.0 – 1.5 нм, а также КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA средними размерами 2.0 – 3.0 нм.
- Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения показал формирование нанокристаллов Ag<sub>2</sub>S с моноклинной кристаллической решеткой (пространственная группа P2<sub>1</sub>/c).
- Разработаны методики синтеза гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S/Gel и КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA с молекулами четырех органических красителей (*DEC*, *TH*<sup>+</sup>, *MB*<sup>+</sup> и *Ery*) в соотношениях 10<sup>-3</sup> м. д., 10<sup>-2</sup> м. д. и 10<sup>-1</sup> м. д.

### ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Ag_2S$ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ИХ ГИБРИДНОЙ АССОЦИИ С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Данная глава посвящена исследованию оптических свойств и спектральных проявлений гибридной ассоциации коллоидных КТ  $Ag_2S$  с молекулами органических красителей ( $DEC$ ,  $TH^+$ ,  $MB^+$  и  $Ery$ ) по спектрам оптического поглощения и люминесценции. Кроме того, представлен анализ фотофизических процессов, определяющих управление люминесценцией КТ  $Ag_2S$  в присутствии молекул органических красителей  $DEC$ ,  $TH^+$ ,  $MB^+$  и  $Ery$ . В заключение будут представлены закономерности процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода.

#### 3.1 Оптические свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов

Прежде всего, рассмотрим оптические свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов. Образцами служили приготовленные согласно методикам, описанным в главе 2, коллоидные КТ  $Ag_2S/Gel$ , КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/TGA-1$ , а также растворы и желатиновые пленки, содержащие молекулы органических красителей  $DEC$ ,  $TH^+$ ,  $MB^+$ ,  $Ery$ .

##### 3.1.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек $Ag_2S$ , [172,173,179-182,193,194]

Образцами для исследований служили ансамбли коллоидных КТ  $Ag_2S/Gel$ , КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/TGA-1$ , приготовленные в различных условиях кристаллизации в присутствии и отсутствии дополнительного источника серы ( $Na_2S$ ), полученные согласно методикам, описанным в главе 2. Спектры оптического поглощения исследуемых ансамблей коллоидных КТ  $Ag_2S$  представлены на рисунке 3.1 (а).

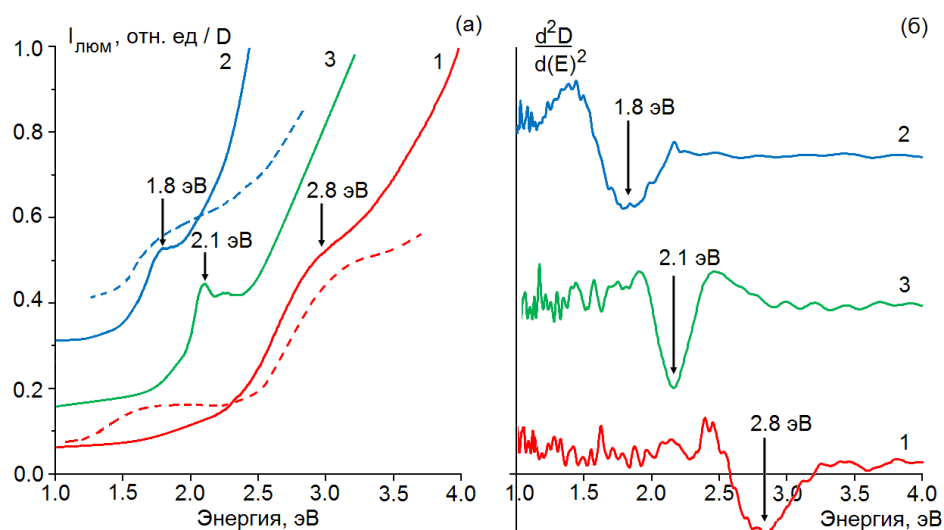


Рисунок 3.1 – Спектры оптического поглощения (а) и их вторая производная (б) для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}$  – 2; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1 в отсутствии  $\text{Na}_2\text{S}$  – 3. Пунктирными линиями приведены спектры возбуждения фотолюминесценции исследуемых образцов.

В спектре оптического поглощения ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , синтезированных в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}$ , характерна широкая полоса оптического поглощения в области 3.0 – 2.5 эВ и 2.0 – 1.5 эВ соответственно (рис. 3.1 (а), кривые 1, 2). Наличие данной особенности обусловлено преобладанием основного экситонного перехода в оптическом поглощении, характерного для испытывающих конфайнмент носителей заряда в нанокристаллах [84,90]. Размывание отчетливого экситонного максимума в спектре оптического поглощения вызвано, по-видимому, дисперсией КТ по размерам в ансамбле. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1, синтезированных без использования  $\text{Na}_2\text{S}$ , как дополнительного источника серы, в спектре поглощения наблюдали отчетливый максимум при 590 нм (2.1 эВ) (рис. 3.1 (а), кривая 3). Сопоставление полученных по ПЭМ данных со значениями энергии экситонного перехода для разных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  свидетельствует о проявлении размерного эффекта и различием средних размеров КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в исследуемых образцах. Точное положение характерной особенности  $E_g^{\text{eff}}$  определяли по минимуму второй производной спектра оптического поглощения  $d^2D/d(\hbar\nu)^2$  (рис. 3.1 (б)). Значения эффективной ширины запрещенной зоны составили  $2.80 \pm 0.05$  эВ,  $1.80 \pm 0.05$  эВ,  $2.10 \pm 0.05$  эВ для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1 соответственно. Они значительно превышают

ширину запрещенной зоны монокристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической решеткой (1.09 эВ) [94,108]. На основе данных о величине размерного эффекта в спектрах оптического поглощения оценены средние размеры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с помощью формулы Y. Kayanuma (1.4). Согласно проведенным оценкам, данные для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  показали, что за наблюдаемые особенности в спектрах оптического поглощения отвечают частицы средним размером 2.1 нм, 3.4 нм и 2.5 нм для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  соответственно. Для оценок использовали следующие значения параметров монокристалла  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической решеткой:  $E_g^{bulk}=1.0$  эВ [108];  $\epsilon=5.95$  [88];  $m_e^*=0.42m_0$  и  $m_h^*=0.81m_0$  [104]. Результаты экспериментальных оценок средних размеров исследуемых ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученных из спектров поглощения и анализа ПЭМ изображений, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Спектральные характеристики и результаты оценок размеров коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

	Диаметр $d$ , нм		$E_g^{eff}$ , эВ
	Полученные из спектров поглощения	Полученные по изображениям ПЭМ	
КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$	2.10±0.02	2.7±0.7	2.80±0.05
КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$	3.40±0.02	3.0±0.5	1.80±0.05
КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$	2.50±0.02	2.0±0.5	2.10±0.05

Анализ приведенных в таблице 3.1 данных показывает заметные расхождения значения средних размеров КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , установленных из спектров оптического поглощения и ПЭМ изображений. Размеры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , установленные по ПЭМ изображениям, значительно превышают их значения, полученные из спектров оптического поглощения. Эта особенность, по-видимому, связана с формированием структур типа core/shell (глава 2, раздел 2.2). Имеющиеся спектральные закономерности свидетельствуют в пользу того, что в структуре core/shell носители заряда испытывают конфайнмент преимущественно в кристаллическом ядре, размер которого и определяет энергетический и оптический спектры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Таким образом, согласно полученным данным,

абсорбционные свойства КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  в значительной степени определяются кристаллическими ядрами средними размерами 1.5 – 2.2 нм, что находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными из анализа ПЭМ изображений. Средние размеры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ , вычисленные из спектров оптического поглощения, несколько превышают их значения, полученные по ПЭМ изображениям (таблица 3.1).

Заметим, что в длинноволновой области спектра оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (1.6 – 2.5 эВ) имеется заметная оптическая плотность (рис. 3.1 (а), кривая 1). Основными причинами ее появления являются размерная дисперсия КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в ансамбле и поглощение света примесными состояниями. Существенное влияние нестехиометрии моноклинной фазы соединения  $\text{Ag}_2\text{S}$  (иногда  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ ) отражается в заметной концентрации дефектов кристаллической структуры [96-101], выступающих в качестве, локализованных состояний, часть которых являются центрами излучательной рекомбинации [154,176]. Данное заключение подтверждается спектрами возбуждения ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 3.1. (а) пунктирные линии), обсуждение которых будет приведено ниже.

Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  характерна ИК люминесценция (рис. 3.2, кривая 1), максимум которой расположен в области 1.02 эВ (1205 нм).

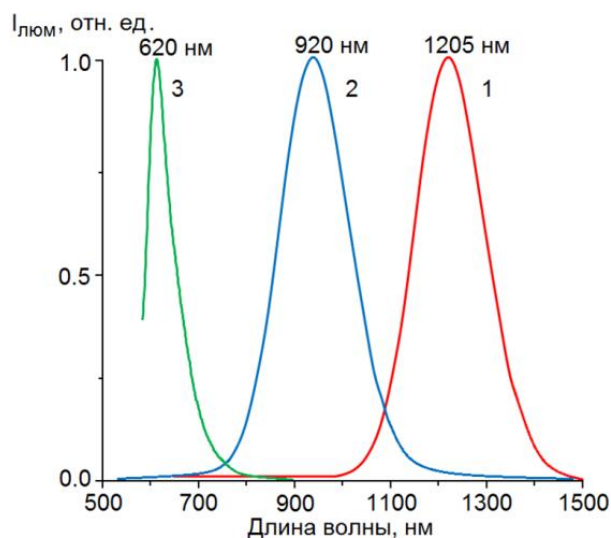


Рисунок 3.2 – Спектры люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – 2; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  – 3.

Значительный стоксов сдвиг полосы люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  относительно энергии экситонного перехода в поглощении, равной 1.8 эВ (765

нм), а также ее полуширина в 0.26 эВ (280 нм) указывают на рекомбинационный характер наблюдаемого свечения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , что подтверждается данными других авторов [46,85,88-90,92,124,126]. Слабая размерная зависимость данной полосы люминесценции, установленная в работах [154,176] для таких образцов, также свидетельствует в пользу излучательной рекомбинации локализованных на центрах свечения электронов со свободными дырками (рис. 3.3).

Для исследуемых образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  наблюдали широкий спектр возбуждения ИК люминесценции. Важной особенностью является наличие дополнительной области возбуждения люминесценции КТ, расположенная за краем собственного поглощения в области 1.5 – 1.9 эВ, сравнимая по интенсивности с возбуждением люминесценции из области экситонного поглощения (2.8 - 3.1 эВ). При возбуждении люминесценции из области 2.8-3.1 эВ возникает экситон, который распадается вследствие захвата носителей локализованными состояниями КТ и центрами рекомбинационной люминесценции (рис. 3.3). Существование длинноволновой полосы в спектре возбуждения люминесценции в области 1.6 – 2.5 эВ свидетельствует о заметной вероятности примесных оптических переходов с участием центров люминесценции и уровней размерного квантования. В таком случае оптические переходы, обуславливающие процесс возбуждения центров свечения, происходят с участием более глубоко расположенных уровней размерного квантования электронов (возбуждённых состояний дырок) [176] (рис. 3.3). Интенсивность возбуждения образцов КТ при исследовании люминесценции составляет  $\sim 10^{17}$  квант/см<sup>2</sup>·с. Оценки числа поглощённых квантов одной КТ средним размером 1.6 нм при значении коэффициента поглощения  $\sim 10^3$  см<sup>-1</sup> показывает величину  $\sim 7$  квант/с. С учётом того, что время жизни носителей заряда в возбуждённом состоянии составляет микро-, а иногда и наносекунды, эффективность двухквантового возбуждения люминесценции при таких потоках незначительна. Эти рассуждения также подтверждают заключение, сделанное в работе [176], об

особых свойствах центра фотолюминесценции, который может быть возбужден напрямую указанными квантами.

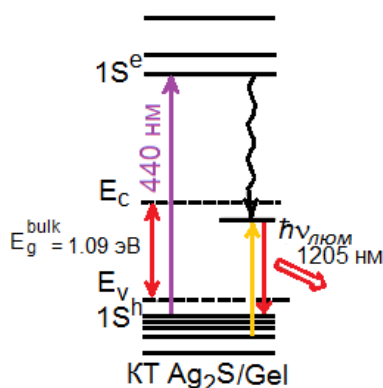


Рисунок 3.3 – Механизм излучательной рекомбинации в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$

Замена стабилизатора коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с желатины на TGA дает максимум люминесценции при 920 нм (1.34 эВ) (рис. 3.2, кривая 2). Стоксов сдвиг относительно экситонного перехода в спектре оптического поглощения составляет 0.45 эВ (230 нм), а полуширина спектра люминесценции – 0.37 эВ (267 нм). Параметры полосы люминесценции и значительный стоксов сдвиг также свидетельствуют о ее рекомбинационной природе, аналогично спектрам люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . Изменение положения максимума люминесценции при замене поверхностного окружения указывает на то, что центры ИК фотолюминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  также расположены вблизи их интерфейсов. В случае их локализации в «объеме» КТ замена стабилизатора не оказывала бы влияния на положение максимума полосы люминесценции. Поляризующее действие функциональных групп TGA сказывается на положении максимума свечения. Кроме того, в состав центров люминесценции могут входить функциональные группы желатины или TGA. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  область прямого возбуждения центров люминесценции выражена слабее и трудно отделима от полосы экситонного поглощения (рис. 3.1 синяя пунктирная линия). Тем не менее, эффект возбуждения люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в области 1.6 эВ сохраняется. Механизм рекомбинации в данном случае может отличаться от случая КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . Поэтому этот вопрос требует определенного рассмотрения.

Отсутствие в спектрах люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  экситонной люминесценции свидетельствует о подавлении этого механизма



свечения за счет быстрого захвата носителей заряда дефектно-примесными ловушками, конкурирующего с заполнением электронами низших экситонных состояний и связанными с этими состояниями излучательными переходами. Экситонное свечение КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  чаще характерно для однокомпонентных методик водного синтеза коллоидных КТ [9,84,91,124,126], которые предполагают использование тиолсодержащих лигандов в качестве стабилизатора интерфейсов КТ и прекурсора серы одновременно. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ , синтезированных в условиях однокомпонентной методики, в спектре люминесценции наблюдали узкий пик с максимумом при 620 нм. Стоксов сдвиг относительно экситонного перехода в спектре оптического поглощения составляет 0.1 эВ (30 нм), а полуширина спектра – 50 нм (0.13 эВ). Наблюдаемое свечение отнесено к экситонной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что находится в согласии с наблюдениями других авторов [9,84,91,124,126]. Таким образом, замена стабилизирующего лиганда КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также использование его в качестве прекурсора серы в условиях водной методики синтеза обеспечивает получение коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с различными спектрально-люминесцентными характеристиками.

### **3.1.2. Спектрально-люминесцентные свойства используемых для гибридной ассоциации молекул органических красителей, [172,173,179-182,194-211]**

#### *Оптические свойства молекул полиметинового красителя DEC*

В спектрах оптического поглощения желатиновых пленок *DEC* наблюдали исключительно узкие и интенсивные полосы поглощения в области  $660 \pm 1$  нм (рис. 3.4, кривая 1).

Этот пик отнесен к поглощению *trans*-J-агрегатами *DEC* [183]. Приводимое отнесение основано на известном в литературе свойстве *DEC* существовать в *trans*- или в *cis*- изомерном состоянии [183]. Наиболее стабильной для J-агрегатов является структура, упакованная из *trans*-форм красителя, что определяется значительным межмолекулярным кулоновским взаимодействием между сульфогруппами одной молекулы и положительным зарядом, локализованным на хромофоре другой молекулы (рис. 2.4) [183]. Подтверждением данной точки

зрения может быть анализ спектров оптического поглощения при различных температурах. Изменение равновесия между J-агрегатами *DEC cis*- и *trans*-изомерной формы возможно в условиях охлаждения до температуры ниже 10°C [183]. Введение охлажденного до 4 - 5°C водного раствора *DEC* в охлажденный раствор желатины приводит к появлению в спектре оптического поглощения коротковолнового пика при 635 нм, обусловленного *cis*-J-агрегатами *DEC* при сохранении длинноволнового пика при 660 нм (*trans*-J-агрегат *DEC*) (рис. 3.4 кривая 2).

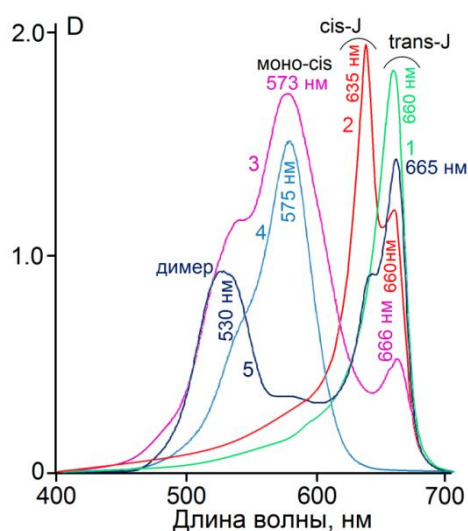


Рисунок 3.4 – Спектры оптического поглощения красителя *DEC* в желатине ( $C_{DEC}=10^{-1}$  м.д.) при комнатной температуре – 1, и при температуре 5°C – 2; *DEC* водно-этанольном растворе TGA ( $C_{DEC}=10^{-1}$  м.д.) – 3; этанольный раствор *DEC* ( $C_{DEC}=10^{-4}$  моль/л) – 4; водный раствор *DEC* ( $C_{DEC}=10^{-4}$  моль/л) – 5.

Для *DEC* в водно-этанольном растворе TGA в спектре оптического поглощения наблюдали преобладание полосы поглощения мономеров при 573 нм над полосой *trans*-J-агрегатов при 666 нм, что обусловлено присутствием этанола в растворителе, который затрудняет J-агрегацию красителя *DEC* (рис. 3.4, кривая 3). Известно, что для мезо-замещенных тиокарбоцианиновых красителей в полярных растворителях электростатическое взаимодействие ослабевает, и молекулы красителей переходят в более энергетически выгодную *моно-cis*-форму [183,184]. Так, в этаноле *DEC* в основном содержится в форме *cis*-мономеров (576 нм) (рис. 3.4, кривая 4), тогда как в водном растворе *DEC* находится в виде *моно-cis*-изомера, склонного к димеризации и J-агрегации (рис. 3.4, кривая 5).

Отметим, что *trans*-J-агрегаты *DEC* в желатине обладают узким пиком фотолуминесценции, наблюдаемым при малом стоксовом сдвиге в области 665

нм (рис. 3.5, кривая 1). *Cis*-J-агрегаты *DEC*, присутствующие в смеси с *trans*-J-агрегатами *DEC* в желатине (рис. 3.4, кривая 2), также обладают люминесценцией, но значительно меньшей интенсивности, которая проявляется в виде особенности при 640-645 нм на фоне пика при 665 нм, принадлежащего *trans*-J-агрегатам *DEC* (рис. 3.5, кривая 2). В спектре люминесценции *DEC* в водно-этанольном растворе TGA присутствует полоса *trans*-J-агрегатов в области 667 нм, а также особенность в области 610 нм (рис. 3.5, кривая 3), обусловленная наличием мономерной формой красителя в растворе (рис. 3.4, кривая 3). Низкая интенсивность полосы люминесценции *trans*-J-агрегатов в данном случае обусловлена, по-видимому, их малой концентрацией в исследуемом растворе.

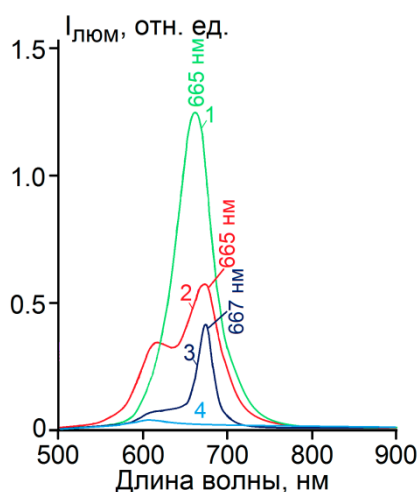


Рисунок 3.5 – Спектры люминесценции *DEC* в желатине ( $C_{DEC} = 10^{-1}$  м.д.) при комнатной температуре – 3, при температуре  $5^{\circ}\text{C}$  – 4; *DEC* водно-этанольном растворе TGA ( $C_{DEC} = 10^{-1}$  м.д.) – 3; *DEC* в этанольном растворе ( $C_{DEC} = 10^{-4}$  моль/л)

#### Оптические свойства молекул тиазинового красителя $TH^+$

В спектрах оптического поглощения  $TH^+$  в желатиновой матрице наблюдали полосу поглощения с максимумом при  $609 \pm 1$  нм, а также особенность в области 550-580 нм (рис. 3.6, кривые 1, 2). Максимум обусловлен поглощением света  $\pi$ -системой мономерной формы красителя [189,190] и соответствует разрешенному синглет-синглетному переходу ( $S_0 \rightarrow S_1^*$ ) [185]. Интенсивность мономерной полосы преобладает над ее коротковолновой особенностью в области 550-580 нм. Указанная особенность может быть обусловлена как проявлением колебательной структуры электронной полосы, связанной с  $\pi-\pi^*$  переходами, так и начальной стадией формирования димеров

$[ТН^+]_2$ . С ростом концентрации  $ТН^+$  в желатине положение максимума основной полосы не изменялось, а в области 550-580 нм наблюдали увеличение оптической плотности и более выраженную структуру (рис. 3.6, кривые 1, 2).

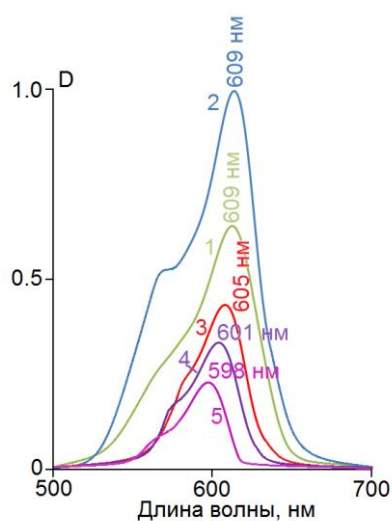


Рисунок 3.6 – Спектры оптического поглощения молекул  $ТН^+$  в желатине ( $C_{ТН^+} = 10^{-3}$  м.д. – 1,  $C_{ТН^+} = 10^{-2}$  м.д. – 2);  $ТН^+$  ( $C_{ТН^+} = 10^{-4}$  моль/л) в этаноле – 3, в водно-этанольном растворе ( $C_{ТН^+} = 10^{-4}$  моль/л) – 4, в водно-этанольном растворе TGA ( $C_{ТН^+} = 10^{-4}$  моль/л) – 5.

Для молекул  $ТН^+$  в этаноле, в водно-этанольном растворе, а также в водно-этанольном растворе TGA наблюдали незначительный гипсохромный сдвиг полосы поглощения к 605 нм, 601 нм и 598 нм соответственно (рис. 3.6, кривые 3-5). В спектрах люминесценции наблюдали полосу люминесценции на длинах волн 618, 615, 618 и 620 нм соответственно (рис. 3.7). Наличие длинноволновой особенности в спектрах флуоресценции вызвано, вероятно, выполнением правила зеркальной симметрии для  $ТН^+$ , поскольку для димеров  $[ТН^+]_2$  возникновение люминесценции маловероятно.

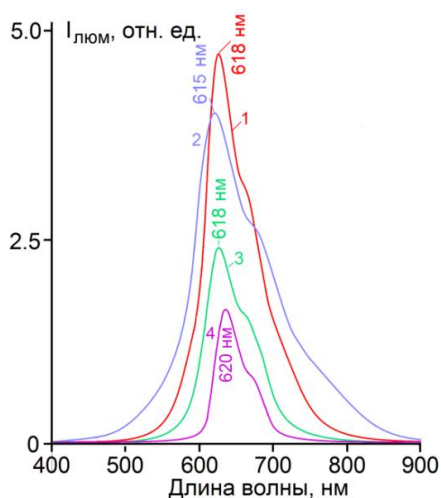


Рисунок 3.7 – Спектры люминесценции  $ТН^+$  в желатине – 1; этаноле – 2; водно-этанольном растворе – 3; водно-этанольном растворе TGA – 4.

### Оптические свойства молекул тиазинового красителя $MB^+$

В спектрах оптического поглощения желатиновых пленок  $MB^+$  наблюдали полосу с максимумом при  $660 \pm 1$  нм, характерную для мономерной формы красителя (рис. 3.8, кривая 1, 2) [187].

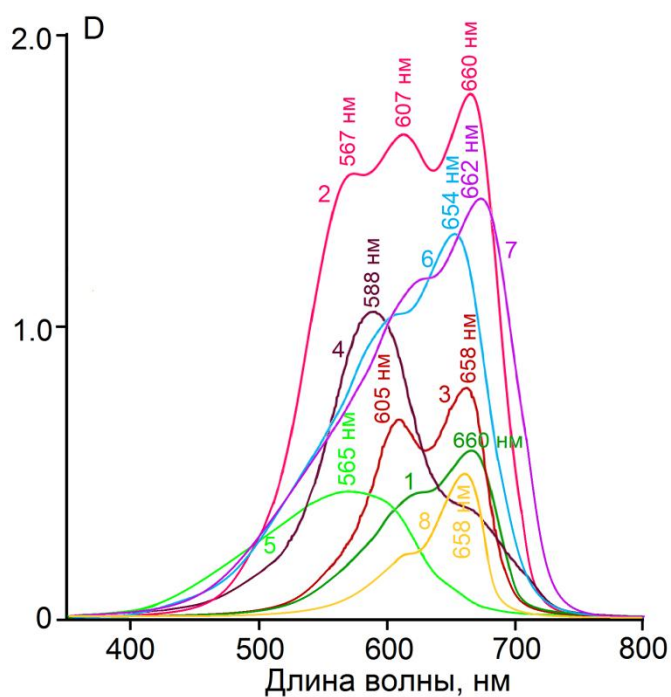


Рисунок 3.8 – Спектры оптического поглощения красителя  $MB^+$  в желатине ( $C_{MB^+} = 10^{-2}$  м.д.) – 1,  $C_{MB^+} = 10^{-1}$  м.д.) – 2); водный раствор  $MB^+$  при pH=7 ( $C_{MB^+} = 10^{-4}$  моль/л – 3,  $C_{MB^+} = 10^{-3}$  моль/л – 4); водный раствор  $MB^+$  при pH=11-12 ( $C_{MB^+} = 10^{-4}$  моль/л) – 5;  $MB^+$  в этаноле ( $C_{MB^+} = 10^{-4}$  моль/л) – 6; в водно-этанольном растворе ( $C_{MB^+} = 10^{-4}$  моль/л) – 7; в водно-этанольном растворе TGA ( $C_{MB^+} = 10^{-2}$  м.д.) – 8.

С повышением концентрации  $MB^+$  в желатине до  $10^{-1}$  м.д. в спектре оптического поглощения наблюдали два отчетливо выраженных максимума при 660 нм и 607 нм, а также особенность при 567 нм (рис. 3.8, кривая 2). Сопоставление с литературными данными [187] и сравнение со спектром поглощения водного раствора  $MB^+$  ( $10^{-4}$  моль/л) (рис. 3.8 кривая 3) показало, что полоса с максимумом при 607 нм соответствует димерам  $[MB^+]_2$ . Расширение контура коротковолновой полосы, а также ее гипсохромное смещение к 560-597 нм при высоких концентрациях ( $\approx 10^{-3}$  моль/л) красителя в растворе часто вызвано формированием H-агрегатов (рис. 3.8 кривая 4) [187]. Стоит отметить, что смещение спектров поглощения  $MB^+$  зачастую трудно интерпретировать однозначно. Взаимодействие  $MB^+$  с высокореактивной средой (в данном случае желатиной) также может способствовать спектральному сдвигу. Тогда спектральный сдвиг, вызванный самоассоциацией, добавляется к сдвигу, вызванному этим взаимодействием. Данное обстоятельство также осложняется

вероятностью образования гидролизованной радикальной формы  $MB^+$  и иных продуктов окислительно-восстановительных реакций [187,188]. Так, смещение коротковолнового края в область 560-570 нм относят к образованию  $МВОН^*$  [188]. На рисунке 3.8 (кривая 5) показан спектр оптического поглощения водного раствора  $MB^+$  при значении рН среды 11-12. Согласно данным [188] в щелочных растворах преимущественно содержится  $МВОН^*$  форма  $MB^+$ . Вероятно, взаимодействие  $MB^+$  с функциональными группами щелочной инертной желатины способствует формированию  $МВОН^*$ , для которой спектральная область поглощения расположена при 550-570 нм. Согласно литературным данным [187,188], формирование Н-агрегатов сопровождается широкой полосой поглощения в области 590-610 нм.

В спектрах оптического поглощения  $MB^+$  в этаноле присутствует полоса поглощения его мономерной формы с максимумом при 654 нм, имеющая коротковолновую особенность в области 600–620 нм (рис. 3.8, кривая 6). Для  $MB^+$  в водно-этанольном растворе, а также в водно-этанольном растворе TGA наблюдали незначительный сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область к 662 нм и 658 нм соответственно (рис. 3.8, кривая 7, 8).

В спектрах люминесценции  $MB^+$  в желатине, этанольном, в водно-этанольном и водно-этанольном растворе TGA наблюдали полосу люминесценции на длинах волн 675, 677, 680 и 685 нм соответственно (рис. 3.9).

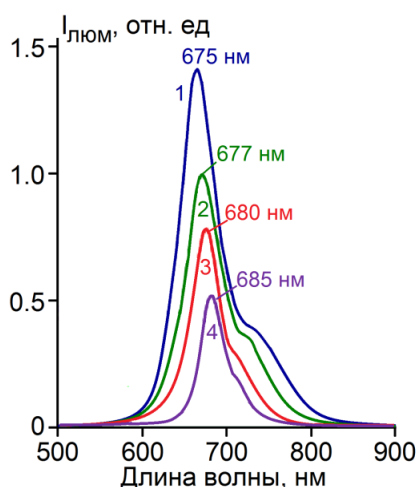


Рисунок 3.9 – Спектры люминесценции  $MB^+$  в желатине – 1; этаноле – 2; водно-этанольном растворе – 3; водно-этанольном растворе TGA – 4.

Длинноволновая особенность в спектре флуоресценции также является проявлением зеркальной симметрии спектров люминесценции и оптического поглощения.

### *Оптические свойства молекул ксантенового красителя Ery*

В спектрах оптического поглощения анионного красителя *Ery* в желатине наблюдали полосу поглощения с максимумом при  $532 \pm 1$  нм, а также особенность в области 480-500 нм (рис. 3.10 (а), кривые 2-4), которую относят к формированию димеров [190].

Повышение концентрации *Ery* в желатине не приводит к смещению основного максимума поглощения, а также к росту особенности в коротковолновой области, что обусловлено рН окружающей среды ( $\approx 7 - 8$ ) (рис. 3.10 (а), кривая 4). При  $\text{pH} \geq 5.5$  молекулы *Ery* существуют преимущественно в форме дианиона (рис. 2.7), что мешает формированию димеров и других ассоциатов за счет взаимного отталкивания молекул *Ery* отрицательно заряженными карбоксильными и фенольными группами [190]. В спектрах люминесценции *Ery* в желатине наблюдали полосу люминесценции с максимумом при 548 нм (рис. 3.10 (б)).

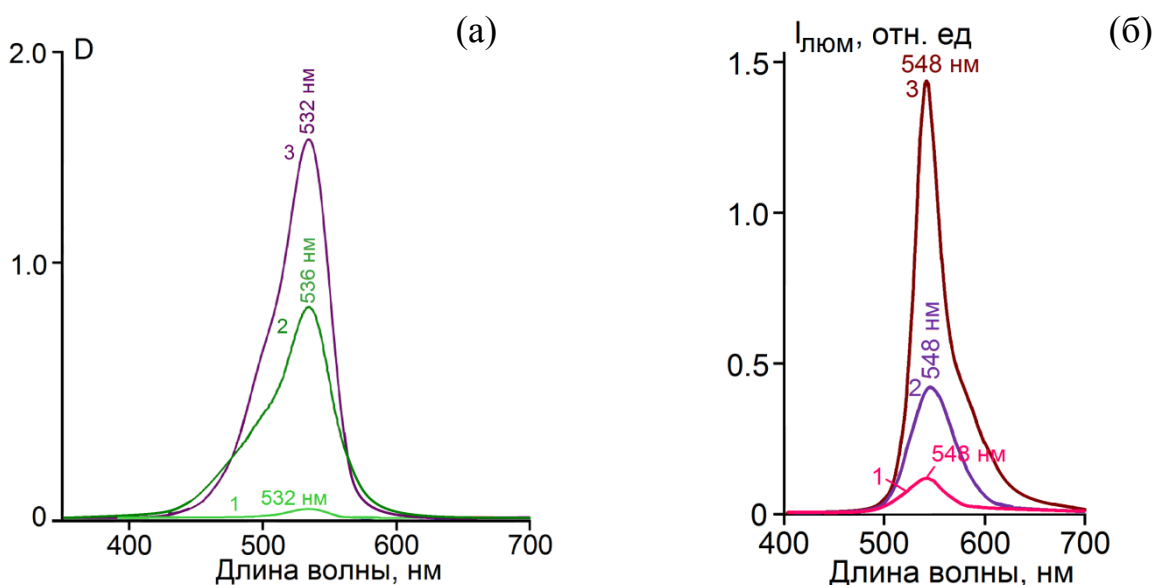


Рисунок 3.10 – Спектры оптического поглощения (а) и люминесценции (б) молекул *Ery* в желатине ( $C_{Ery} = 10^{-3}$  м.д. – 1,  $C_{Ery} = 10^{-2}$  м.д. – 2,  $C_{Ery} = 10^{-1}$  м.д. – 3).



## 3.2 Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами красителей, [172,173,179-182,194-219]

### 3.2.1. Абсорбционные свойства гибридных ассоциатов

Спектры оптического поглощения смесей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул органических красителей в желатине и водно-этанольном растворе ТГА представлены на рисунках 3.11 – 3.14. При анализе спектров поглощения смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул красителей сравнение производили с желатиновыми пленками и водно-этанольными растворами ТГА красителей.

Для смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами *DEC* результирующий спектр оптического поглощения не является суммой спектров поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и молекул красителя *DEC* в желатине (рис. 3.11).

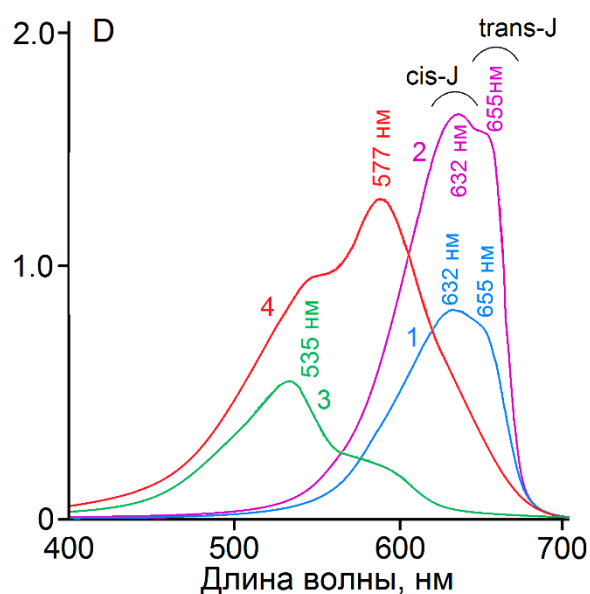


Рисунок 3.11 – Разностные спектры оптического поглощения смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-DEC$  ( $C_{DEC}=10^{-2}$  м.д. – 1,  $C_{DEC}=10^{-1}$  м.д. – 2); КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-DEC$  ( $C_{DEC}=10^{-2}$  м.д.) – 3;  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1-DEC$  ( $C_{DEC}=10^{-2}$  м.д.) – 4.

В области поглощения J-агрегатами *DEC* наблюдали полосу с пиком при 632 нм и особенностью в области 655 нм (рис. 3.11, кривые 1, 2). Положение особенности близко к положению пика поглощения *trans*-J-агрегатами *DEC* в желатине (рис. 3.4, кривые 1, 2). Доминирующий пик при 632 нм отнесен к оптическому поглощению *cis*-J-агрегатами *DEC*. Образование J-агрегатов *DEC* двух изомерных форм в смеси с коллоидными КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и перераспределение интенсивности в спектре по сравнению с желатиной (рис. 3.4, кривая 1) является



проявлением взаимодействия между КТ и молекулами красителя. Вероятно, в результате взаимодействия молекул *DEC* с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  заметная часть собирается в виде *cis*-J-агрегатов *DEC*. В свою очередь, образование *trans*-J-агрегатов *DEC* происходит непосредственно в желатине. Сделанное заключение согласуется с имеющимися концентрационными зависимостями спектра оптического поглощения, в которых пик поглощения *trans*-J-агрегатов становится более выраженным с ростом концентрации *DEC* в смеси (рис. 3.11, кривые 1, 2).

В случае смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с молекулами *DEC* вероятна сложная ситуация. Прежде всего следует обратить внимание на то, что J-агрегация заблокирована. Кроме того, наблюдается формирование нелюминесцирующих димеров (535 нм) (рис. 3.11, кривая 3). В случае ассоциации с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  ситуация еще более усложнена сохранением красителя *DEC* в мономерной форме (577 нм) (рис. 3.11, кривые 4). Можно предположить ключевую роль заряда пассиватора TGA при сопряжении КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$  с молекулами анионного красителя *DEC*. Молекулы TGA образуют на интерфейсах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  оболочку из карбоксильных групп ( $\text{COO}^-$ ), затрудняя J-агрегацию молекул *DEC* вблизи КТ.

При сопряжении коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами  $\text{TH}^+$  спектр поглощения красителя испытывал ряд изменений (рис. 3.12, кривые 1 – 3).

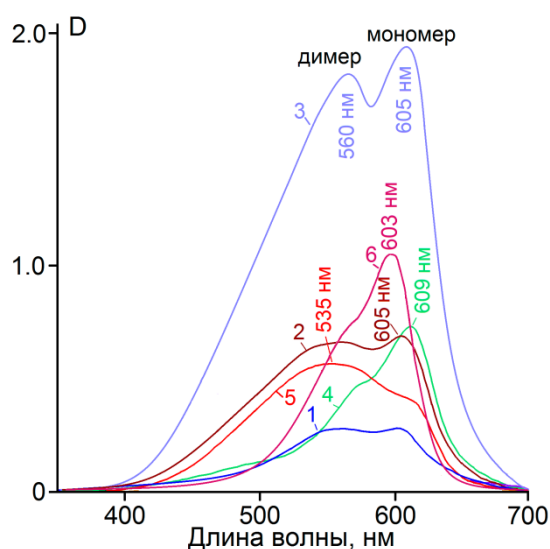


Рисунок 3.12 – Разностные спектры оптического поглощения смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$  ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-3}$  м.д. – 1,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-2}$  м.д. – 2,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-1}$  м.д. – 3); молекул  $\text{TH}^+$  в желатине ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-1}$  м.д. – 4); водный раствор  $\text{TH}^+$  ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-5}$  моль/л) при pH=13 – 5; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ ) и  $\text{TH}^+$  ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-2}$  м.д. – 6).

Для основного пика поглощения при 609 нм наблюдали слабое гипсохромное смещение к 605 нм (рис. 3.12, кривые 1 – 3). Наиболее выраженным проявлением взаимодействия  $TH^+$  с КТ  $Ag_2S/Gel$  является перераспределение оптической плотности между полосой мономера и особенностью в области 530-580 нм. При максимальной из использованных концентраций  $TH^+$  в смеси, составляющей  $10^{-1}$  м.д., наблюдали явно выраженный пик при 558 нм (рис. 3.12., кривая 3). Коротковолновая часть спектра заметно отличается от спектра  $TH^+$  в желатине (рис. 3.12, кривые 4). Поглощение в области 560-570 нм отнесено к оптическим переходам в димерах  $[TH^+]_2$  [185,186]. В области 530-540 нм расположена сравнительно широкая полоса, наличие которой может быть связано с гидролизованной радикальной формой тионина  $THOH^*$  [186] (рис. 3.12., кривая 2). На рис. 3.12 (кривая 5) представлен спектр оптического поглощения водного раствора  $TH^+$  при значении показателя pH=13. По данным [186] в таких растворах содержится преимущественно  $THOH^*$  форма. Отметим, что вблизи интерфейсов КТ  $Ag_2S/Gel$  возможно формирование  $THOH^*$ , которому способствуют заряженные оборванные связи и некоторые функциональные группы желатины.

Для смесей коллоидных КТ  $Ag_2S/TGA$  с молекулами  $TH^+$  проявление взаимодействия обусловлено батохромным смещением максимума спектра поглощения красителя на 5 нм (рис. 3.12, кривая 6) относительно спектра поглощения  $TH^+$  в водно-этанольном растворе TGA (рис. 3.6, кривая 5). В спектрах поглощения КТ  $Ag_2S/TGA-1$  с  $TH^+$  также наблюдается незначительный батохромный сдвиг основного максимума поглощения красителя в водно-этанольном растворе TGA (рис. 3.12, кривая 6).

Для смесей КТ  $Ag_2S/Gel$  с молекулами  $MB^+$  наблюдали незначительный батохромный сдвиг основной полосы поглощения красителя от 660 нм к 665 нм (рис. 3.13, кривые 1, 2). Для максимальной из использованных концентраций красителя в смеси наблюдали также пик при 607 нм, связанный с димерами  $[MB^+]_2$  (рис. 3.13 кривая 2). Следует обратить внимание на то, что коротковолновая особенность в спектре поглощения при 567 нм для смеси с КТ

$\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  отсутствовала, что также является проявлением гибридной ассоциации (рис. 3.13, кривые 2, 3).

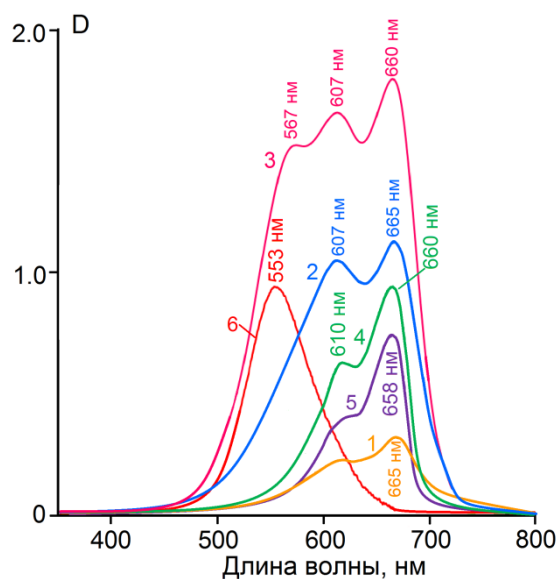


Рисунок 3.13 – Разностные спектры оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{MB}^+$  ( $C_{\text{MB}^+} = 10^{-2}$  м.д. – 1,  $C_{\text{MB}^+} = 10^{-1}$  м.д. – 2); красителя  $\text{MB}^+$  в желатине ( $C_{\text{MB}^+} = 10^{-1}$  м.д.) – 3; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-\text{MB}^+$  ( $C_{\text{MB}^+} = 10^{-2}$  м.д.) – 4;  $\text{MB}^+$  в водно-этанольном растворе TGA – 5; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1-\text{MB}^+$  ( $C_{\text{MB}^+} = 10^{-2}$  м.д.) – 6.

Для смесей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с молекулами  $\text{MB}^+$  максимум спектра поглощения красителя батохромно смещается на 2 нм (рис. 3.13, кривая 4) относительно спектра поглощения  $\text{MB}^+$  в водно-этанольном растворе TGA (рис. 3.13, кривая 5), что указывает на взаимодействие  $\text{MB}^+$  с интерфейсом КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  аналогично ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{MB}^+$ . В спектрах оптического поглощения смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  с  $\text{MB}^+$  полоса поглощения катиона красителя отсутствует (рис. 3.13, кривая 6). При этом появляется новая полоса с максимумом при 553 нм, связанная с восстановленной «красной» радикальной формой  $\text{MB}^\bullet$  [189]. Важно отметить, что «красная форма» образуется путем акцептирования электрона катионом  $\text{MB}^+$  [189]. Ее образованию способствует растворение молекул  $\text{MB}^+$  в растворителях высокой основности, подщелачивание растворов  $\text{MB}^+$  в этаноле (ацетоне, пиридине), экстрагирование неполярными или малополярными растворителями (бензол, толуол и т.д.) из водно-щелочных сред [189]. В рассматриваемом случае наблюдаемая закономерность указывает на возникновение гибридных ассоциатов, между компонентами которых имеются условия для переноса заряда и восстановления красителя до  $\text{MB}^\bullet$ .

В случае сопряжения *Ery* с  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  наблюдали незначительный батохромный сдвиг полосы поглощения мономера от 532 нм к 536 нм, а также

уширение спектрального контура по сравнению со спектром поглощения *Ery* в желатине (рис. 3.14, кривая 5-7), что является проявлением взаимодействия компонентов при гибридной ассоциации.

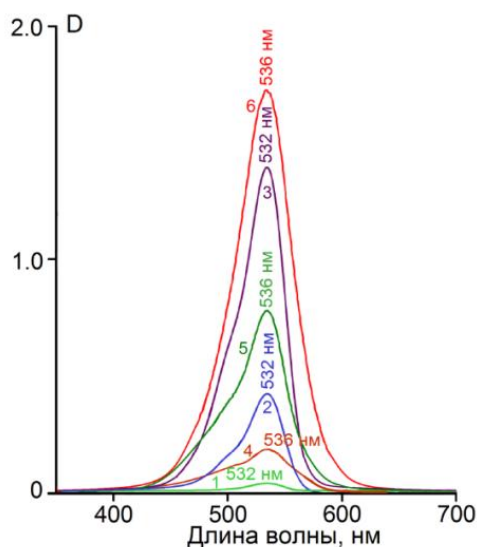


Рисунок 3.14 – Спектры оптического поглощения молекул *Ery* в желатине ( $C_{Ery} = 10^{-3}$  м.д. – 1,  $C_{Ery} = 10^{-2}$  м.д. – 2,  $C_{Ery} = 10^{-1}$  м.д. – 3); разностные спектры поглощения смесей  $Ag_2S/Gel$  и молекул *Ery* ( $C_{Ery} = 10^{-3}$  м.д. – 4,  $C_{Ery} = 10^{-2}$  м.д. – 5,  $C_{Ery} = 10^{-1}$  м.д. – 6).

Сопряжение коллоидных КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/TGA-1$  с молекулами ксантенового красителя *Ery* вероятно затруднительно, поскольку молекулы TGA образуют на интерфейсах КТ  $Ag_2S$  оболочку из карбоксильных групп ( $COO^-$ ), которые также входят в состав *Ery* (при  $pH \leq 7$ ), что обуславливает взаимное отталкивание компонентов ассоциата.

### 3.2.2. Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов

Проявления взаимодействия и гибридной ассоциации коллоидных КТ  $Ag_2S/Gel$ , КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/TGA-1$  с молекулами органических красителей *DEC*,  $TH^+$ ,  $MB^+$  и *Ery*, установленные по спектрам оптического поглощения, существенно дополняют результаты исследования люминесцентных свойств отдельных компонентов ассоциации и их смесей. Спектры фотолюминесценции коллоидных КТ  $Ag_2S$  и молекул красителей в растворах и желатине получены при возбуждении излучением с длинами волн  $\lambda_{возб2}^{(1)} = 635$  нм,  $\lambda_{возб2}^{(2)} = 660$  нм и  $\lambda_{возб2}^{(3)} = 532$  нм, приходящихся как на область поглощения света красителями, так и возбуждения центров люминесценции КТ  $Ag_2S/Gel$  и КТ  $Ag_2S/TGA$ , а также экситонной люминесценции КТ  $Ag_2S/TGA-1$ . Возбуждение смесей КТ  $Ag_2S/Gel$  с

J-агрегатами *DEC* излучением длинами волн 635 нм и 660 нм приводит к увеличению интенсивности свечения в полосе с максимумом 1205 нм в 2-3 раза (рис. 3.15, кривые 1, 2).

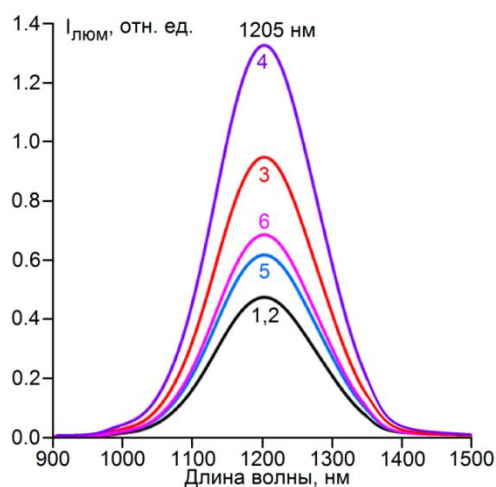


Рисунок 3.15 – Спектры фотолюминесценции для ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1,2; и их смесей с J-агрегатами *DEC* ( $C_{DEC} = 10^{-1}$  м. д. – 4,6;  $C_{DEC} = 10^{-2}$  м. д. – 3,5), возбуждаемой излучением с длинами волн 635 нм – 1,3,4; 660 нм – 2,5,6.

В случае возбуждения люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ -*DEC* ( $C_{DEC} = 10^{-2}$  м.д.) излучением с  $\lambda^{(1)}_{\text{возб}} = 635\text{ нм}$ , приходящейся на область поглощения *cis*-J-агрегатов, интенсивность свечения в полосе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  увеличивается двукратно (рис. 3.15, кривая 3). Дальнейшее увеличение концентрации *DEC* в смеси до  $10^{-1}$  м.д. ведет к еще большему возрастанию интенсивности люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , возбуждаемой 635 нм (рис. 3.15, кривая 4). Интенсивность свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , возбуждаемого  $\lambda^{(2)}_{\text{возб}} = 660\text{ нм}$ , также возрастает, но в меньшей степени. С ростом концентрации *DEC* в смеси интенсивность люминесценции п КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  практически не изменяется (рис. 3.15, кривые 5, 6). Наблюдаемые закономерности подтверждают сделанные ранее предположения о том, что *trans*-J-агрегаты выстраиваются в желатиновом слое и в меньшей степени взаимодействуют с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . Также в пользу этого предположения свидетельствует наличие интенсивного пика при 632 нм в спектре возбуждения люминесценции смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (рис. 3.16, кривая 2). Сопоставление спектров возбуждения люминесценции (рис. 3.16, кривая 2) со спектрами поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ -*DEC* (рис. 3.11, кривая 1, 2) показало, что в возбуждении ИК люминесценции участвуют преимущественно *cis*-J-агрегаты (пик 632 нм) красителя. Образующиеся вблизи интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , *trans*-J-

агрегаты *DEC* также участвуют в возбуждении ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . Однако в силу незначительной доли *trans*-J-агрегатов *DEC* в общей концентрации красителя в желатине в спектре возбуждения люминесценции имеется лишь незначительная особенность, расположенная в области 660 – 670 нм. Таким образом, имеет место фотосенсибилизация люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с максимумом при 1205 нм преимущественно при возбуждении в полосе поглощения *cis*-J-агрегатов *DEC*, непосредственно взаимодействующих с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , и в меньшей степени в области поглощения света *trans*-J-агрегатами *DEC*, формирующимися в основном в желатиновом слое.

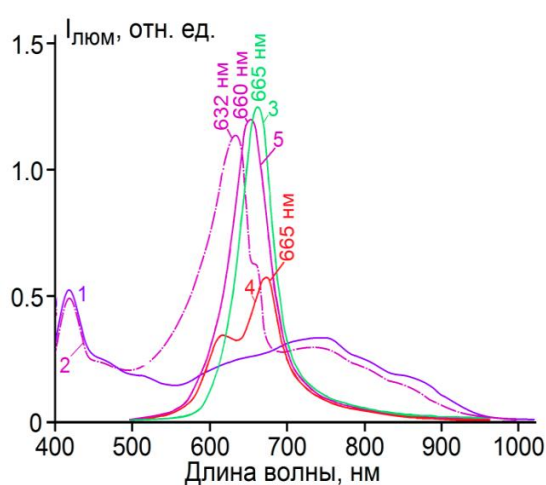


Рисунок 3.16 – Спектры возбуждения ИК люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1; гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 2. Спектры люминесценции *DEC* в желатине ( $C_{\text{DEC}} = 10^{-1}$  м.д.) при комнатной температуре – 3, при температуре  $5^\circ\text{C}$  – 4; смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{DEC}$  ( $C_{\text{DEC}} = 10^{-1}$  м.д.) – 5.

В спектрах люминесценции молекул красителя *DEC*, сопряженных с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , преимущественно наблюдали интенсивную полосу люминесценции *trans*-J-агрегатов с максимумом при 660 нм, интенсивность которой незначительно снижалась по сравнению с раствором *DEC* в желатине (рис. 3.16, кривая 3). Оценить интенсивность люминесценции *cis*-J-агрегатов *DEC* в случае гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  не удалось.

Гибридная ассоциация КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 920$  нм) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 620$  нм) с красителем *DEC* не оказывала заметного влияния на люминесцентные свойства компонентов. Отсутствие проявления взаимодействия между компонентами ассоциатов, вероятно, связано с блокировкой J-агрегации *DEC* и обусловлено формированием нелюминесцирующих димеров и слабо люминесцирующих мономеров красителя *DEC* при взаимодействии с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$ , соответственно (рис. 3.11, кривые 3,4).

Для смесей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с  $\text{TH}^+$  с ростом концентрации красителя в смеси от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  м.д. интенсивность ИК люминесценции КТ многократно увеличивалась при возбуждении излучением с  $\lambda^{(3)}_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$  (рис. 3.17, кривые 1-3).

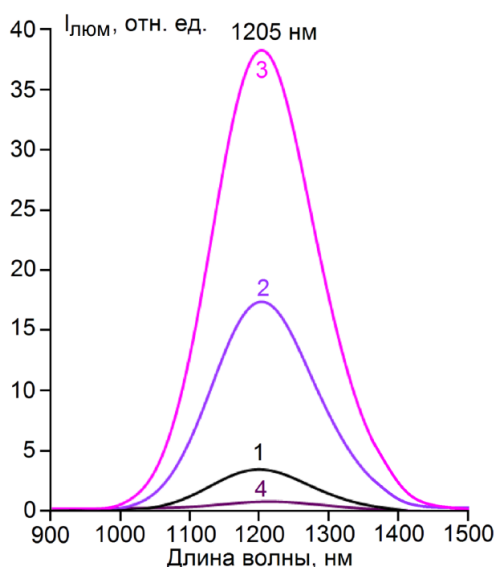


Рисунок 3.17 – Спектры фотолюминесценции для ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1; и их смесей с молекулами  $\text{TH}^+$  ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-3}$  м. д. – 2,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-2}$  м. д. – 3,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-1}$  м. д. – 4), возбуждаемые излучением с длиной волны 532 нм.

При этом наблюдается тушение люминесценции  $\text{TH}^+$  в смеси с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  по сравнению с люминесценцией красителя в желатине (рис. 3.18, кривые 1 – 6). Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{TH}^+$  в смеси с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  до  $10^{-1}$  м.д. приводит к падению интенсивности свечения последних (рис. 3.17, кривая 4). Этот же эффект имеет место для свечения  $\text{TH}^+$  в области 618 нм при увеличении концентрации  $\text{TH}^+$  в желатине (рис. 3.18, кривые 4 – 5), что обусловлено формированием нелюминесцирующих димеров  $[\text{TH}^+]_2$  (рис. 3.12, кривая 4).

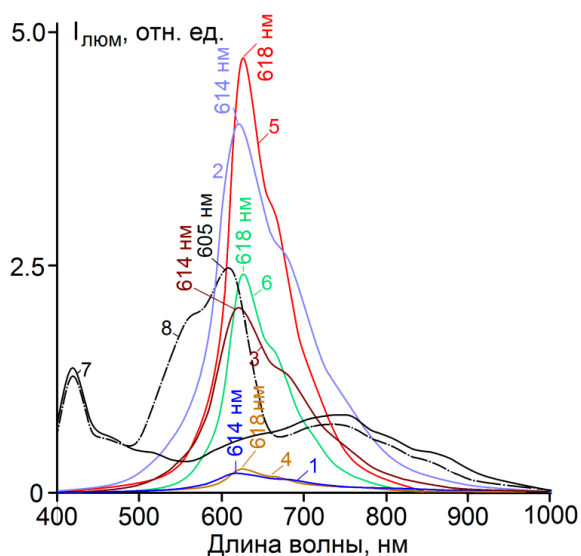


Рисунок 3.18. Спектры фотолюминесценции смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$  ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-1}$  м. д. – 1,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-2}$  м. д. – 2,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-3}$  м. д. – 3); молекул  $\text{TH}^+$  в желатине ( $C_{\text{TH}^+} = 10^{-1}$  м. д. – 4,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-2}$  м. д. – 5,  $C_{\text{TH}^+} = 10^{-3}$  м. д. – 6); спектры возбуждения ИК люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 7, и гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$  – 8.



Более чем десятикратное увеличение интенсивности свечения в полосе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  наблюдается при концентрации  $\text{TH}^+$  в смеси  $10^{-2}$  м.д., обеспечивающей соотношение  $[n_{\text{TH}^+}]/[n_{\text{КТ}}]=15:10$  (рис. 3.17, кривая 2). В этом случае доля мономерных форм молекул  $\text{TH}^+$ , взаимодействующих с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , максимальна. Таким образом, спад интенсивности свечения в полосе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  при соотношении  $[n_{\text{TH}^+}]/[n_{\text{КТ}}]=15:1$  ( $C_{\text{TH}^+}=10^{-1}$  м.д.) связан с объединением молекул  $\text{TH}^+$  в димеры  $[\text{TH}^+]_2$ , что не противоречит данным рис. 3.12, кривая 3. В силу быстрой безызлучательной релаксации возбуждения в нелюминесцирующих димерах  $[\text{TH}^+]_2$  не удастся достичь аналогичного случаю люминесцирующих мономеров  $\text{TH}^+$  эффекта фотосенсибилизации ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  ( $\lambda_{\text{люм}}=1205$  нм). Это заключение подтверждают спектры возбуждения люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$ , согласно которым в фотосенсибилизации ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  участвуют преимущественно мономерные формы  $\text{TH}^+$  (рис. 3.18, кривые 7,8).

В спектрах фотолюминесценции смесей молекул  $\text{TH}^+$  с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  также наблюдали тушение интенсивности люминесценции красителя с одновременным ее увеличением для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , аналогично случаю гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$ .

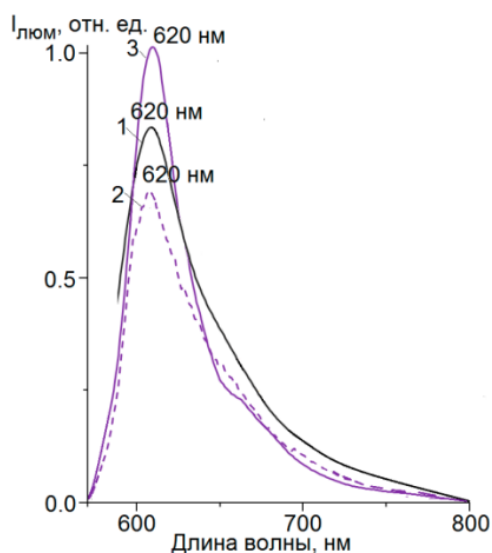


Рисунок 3.19 – Спектры люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1 – 1;  $\text{TH}^+$  в водно-этанольном растворе TGA – 2; смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1- $\text{TH}^+$  - 3.

В случае гибридной ассоциации  $\text{TH}^+$  с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ -1 спектры люминесценции компонентов ассоциата приходятся на область 620 нм (рис. 3.19, кривая 3). Интенсивность свечения люминесценции гибридного ассоциата



незначительно превышает интенсивность свечения отдельных компонентов, что может указывать на безызлучательный перенос энергии между компонентами ассоциата.

Для смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами красителей  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$  отмечалось тушение интенсивности ИК рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (рис. 3.20). Повышение концентрации красителя в смеси КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{MB}^+$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{Ery}$  до  $10^{-1}$  м.д. приводит к практически полной потере свечения в полосе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (рис. 3.20).

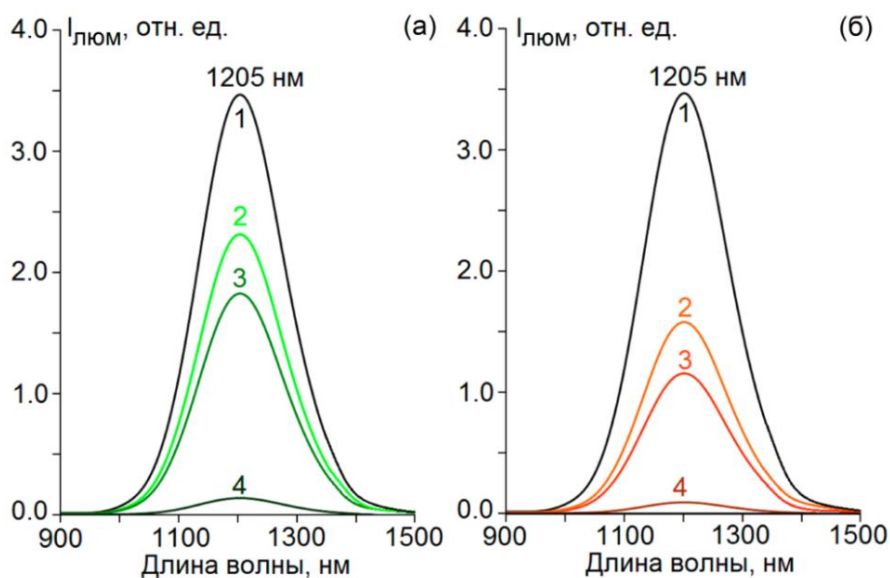


Рисунок 3.20 – Спектры фотолюминесценции для ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1; и их смесей с молекулами  $\text{MB}^+$  (а) и  $\text{Ery}$  (б) ( $C_{\text{кр}} = 10^{-3}$  м. д. – 2,  $C_{\text{кр}} = 10^{-2}$  м. д. – 3,  $C_{\text{кр}} = 10^{-1}$  м. д. – 4), возбуждаемые излучением с длиной волны 660 и 532 нм соответственно.

При этом собственная фотолюминесценция красителей  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$  в присутствии КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  также значительно снижается (рис. 3.21). В спектрах возбуждения люминесценции смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{MB}^+$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{Ery}$  в отличие от первых двух случаев отсутствуют дополнительные области возбуждения ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (рис. 3.21 кривые 7, 8). В обоих случаях отмечали некоторое падение интенсивности люминесценции при возбуждении в области поглощения красителей.

В спектрах фотолюминесценции смесей молекул  $MB^+$  с КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/TGA-1$  также наблюдали тушение интенсивности люминесценции обоих компонентов ассоциата (рис. 3.22).

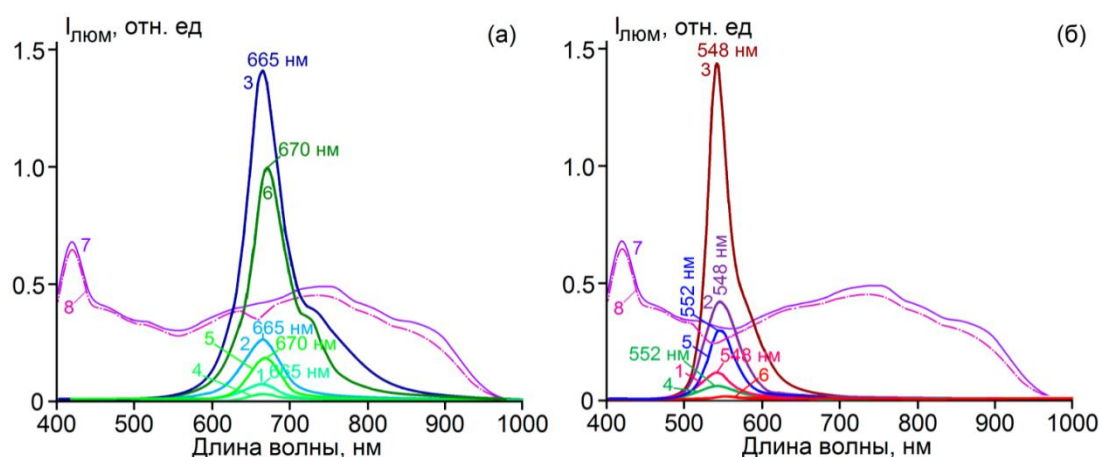


Рисунок 3.21 – Спектры фотолюминесценции молекул  $MB^+$  (а) и Ery (б) в желатине ( $C_{кр} = 10^{-3}$  м. д. – 1,  $C_{кр} = 10^{-2}$  м. д. – 2,  $C_{кр} = 10^{-1}$  м. д. – 3); смесей с КТ  $Ag_2S/Gel$  ( $C_{кр} = 10^{-3}$  м. д. – 4,  $C_{кр} = 10^{-2}$  м. д. – 5,  $C_{кр} = 10^{-1}$  м. д. – 6); спектры возбуждения ИК люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $Ag_2S/Gel$  – 7, и гибридных ассоциатов с молекулами красителей – 8.

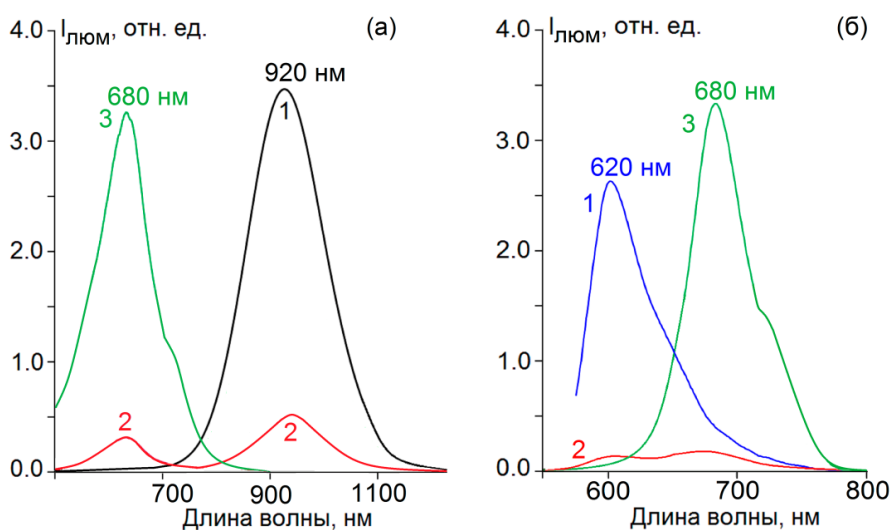


Рисунок 3.22 – Спектры люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $Ag_2S/TGA$  (а) и КТ  $Ag_2S/TGA-1$  (б) – 1; их смесей с молекулами  $MB^+$ : КТ  $Ag_2S/TGA-MB^+$  (а) и КТ  $Ag_2S/TGA-1-MB^+$  (б) – 2; молекул  $MB^+$  в водно-этанольном растворе TGA – 3.

Таким образом, важной установленной закономерностью является обусловленное взаимодействием компонентов гибридных ассоциатов усиление ИК люминесценции КТ  $Ag_2S$  при одновременном тушении люминесценции красителей  $DEC$  и  $TH^+$ , а также тушение люминесценции КТ  $Ag_2S$  с

одновременным тушением люминесценции красителя с  $MB^+$  и  $Ery$ . Анализ возможных причин наблюдаемых спектрально-люминесцентных закономерностей гибридных ассоциатов КТ  $Ag_2S$  с молекулами органических красителей будет рассмотрен ниже.

### **3.3. Кинетика люминесценции и энергетическая схема фотофизических процессов в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек $Ag_2S$ с молекулами красителей, [177,178,183-186,198-219]**

Обнаруженное увеличение интенсивности свечения в полосе люминесценции КТ  $Ag_2S/Gel$  при ассоциации с молекулами  $DEC$  и  $TH^+$ , сопровождаемое тушением люминесценции в полосе красителя, возникает при возбуждении из области поглощения молекул  $DEC$  и  $TH^+$ . Формирование дополнительных областей возбуждения ИК люминесценции, совпадающих со спектрами поглощения *cis*-J-агрегатов  $DEC$  и мономеров  $TH^+$  указывает на фотосенсибилизацию люминесценции КТ  $Ag_2S/Gel$  за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения от молекул  $DEC$  и  $TH^+$  к центрам ИК люминесценции КТ  $Ag_2S/Gel$ . Резонанс в рассматриваемом случае определяется перекрытием спектров люминесценции молекул  $DEC$  и  $TH^+$  и примесного поглощения, определяющего возбуждение рекомбинационной люминесценции КТ  $Ag_2S/Gel$ . Серьезной экспериментальной трудностью является невозможность вычислить степень спектрального перекрытия этих спектров в виду отсутствия данных о концентрации центров люминесценции КТ  $Ag_2S/Gel$  и абсолютной величины коэффициента поглощения ими света. В тоже время анализ кинетики затухания люминесценции  $TH^+$  показал сокращение среднего времени жизни красителя в случае его гибридной ассоциации с КТ  $Ag_2S/Gel$  (рис. 3.23). Уменьшение времени жизни люминесценции донора ( $TH^+$ ) указывает на безызлучательную передачу энергии в акцептор (КТ  $Ag_2S/Gel$ ). Увеличение концентрации  $TH^+$  в смеси с КТ усиливает этот эффект, что также подтверждает предыдущий вывод о безызлучательном резонансном переносе энергии.

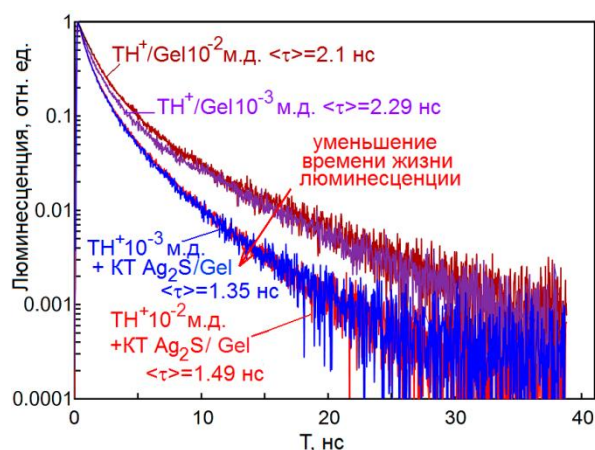


Рисунок 3.23 – Кинетика затухания люминесценции молекул  $TH^+$  в желатине и смесей с КТ  $Ag_2S/Gel$  на длине волны 620 нм.

Представленные на рисунке 3.23 кривые затухания люминесценции молекул  $TH^+$ , свободных и находящихся во взаимодействии с КТ  $Ag_2S/Gel$ , представляют собой мультиэкспоненциальные зависимости. Для оценки среднего времени жизни и эффективности безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения от  $TH^+$  к КТ  $Ag_2S/Gel$  кривые затухания фитировали суммой двух экспоненциальных функций с высокой достоверностью аппроксимации  $R^2 > 0.98$  (см. таблицу 3.2):

$$I(t) = \sum_i^2 a_i \exp\left[\frac{-t}{\tau_i}\right]. \quad (3.1)$$

Таблица 3.2. Параметры кинетики затухания люминесценции для молекул  $TH^+$  и гибридной ассоциации КТ  $Ag_2S/Gel-TH^+$

Образцы	$\tau_1$ , нс	$a_1$	$\tau_2$ , нс	$a_1$	$\langle \tau \rangle$ , нс	$\phi_{ET}^{kin}$
$TH^+$ ( $10^{-2}$ м.д.)	5.26	539	1.209	1489	2.29	0.41
$TH^+$ ( $10^{-2}$ м.д.)+ КТ $Ag_2S$	3.22	547	0.81	1906	1.35	
$TH^+$ ( $10^{-3}$ м.д.)	4.86	675	1.04	1764	2.10	0.29
$TH^+$ ( $10^{-3}$ м.д.)+ КТ $Ag_2S$	3.93	409	0.801	1449	1.49	

Для молекул  $TH^+$  в желатине ( $10^{-2}$  м.д. и  $10^{-1}$  м.д.) на длине волны 630 нм средние времена жизни люминесценции составили 2.29 нс и 2.10 нс соответственно. В результате для гибридной ассоциации КТ  $Ag_2S/Gel-TH^+$  ( $10^{-2}$  м.д. и  $10^{-1}$  м.д.) аналогичные значения составили 1.35 нс и 1.49 нс соответственно. Таким образом, эффективность безызлучательного резонансного переноса

энергии, оцененная по выражению  $\phi_{FRET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$ , составила 0.41 и 0.29, соответственно.

Дополнительную информацию о механизме безызлучательной передачи энергии получали путем аппроксимации кинетики затухания люминесценции модифицированной функцией R. Kohlrausch [160]:

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -\frac{t}{\tau} - A \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad \langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left( \frac{1}{\beta} \right), \quad (3.2)$$

где  $A$  – константа, зависящая от концентрации тушащих молекул, размерности среды и механизма тушения люминесценции;  $\beta$  – некоторый параметр, значение которого указывает на механизм переноса энергии электронного возбуждения,  $\Gamma$  – гамма-функция [160].

Важно заметить, что коэффициент  $\beta$  зависит от глубины проникновения молекул в среду. При диполь-дипольном механизме FRET,  $\beta$  изменяется от 0.3 (молекулы расположены на поверхности среды) до 0.5 (молекулы равномерно распределены во всем объеме среды) [160]. Если молекулы донора и акцептора распределены в среде неравномерно (например, доноры и акцепторы проникают в среду через поверхность в результате диффузии), то кинетика люминесценции продолжает хорошо аппроксимироваться формулой (3.2), однако коэффициент  $\beta$  уменьшается и зависит от глубины проникновения молекул в среду (диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействие). Поскольку кривые затухания люминесценции  $TH^+$  достаточно просты, параметр  $\beta$  в функции R. Kohlrausch позволяет установить механизм резонансной передачи энергии [64,159-162]. Для молекул  $TH^+$  в желатине -  $\beta = 0.49$ , а для КТ  $Ag_2S/Gel-TH^+$  -  $\beta = 0.53$ . Полученные значения параметра  $\beta$  указывают на индуктивно-резонансный диполь-дипольный механизм безызлучательной передачи энергии (FRET) в гибридной системе КТ  $Ag_2S/Gel-TH^+$ .

Сокращение среднего времени жизни люминесценции  $TH^+$  в случае гибридной ассоциации с КТ  $Ag_2S/TGA$  наблюдали аналогично случаю гибридной ассоциации КТ  $Ag_2S/Gel-TH^+$  (рис. 3.23), но в меньшей степени, что также

интерпретировано как резонансный Ферстеровский безызлучательный перенос энергии. В случае гибридной ассоциации  $TH^+$  с КТ  $Ag_2S/TGA-1$  анализ кинетики затухания люминесценции в области 620 нм оказался неинформативным, поскольку не позволяет разделить люминесценцию компонентов гибридного ассоциата, в связи с малым временем жизни возбужденного состояния как экситонной люминесценции КТ  $Ag_2S/TGA-1$ , так и  $TH^+$  (рис.3.24).

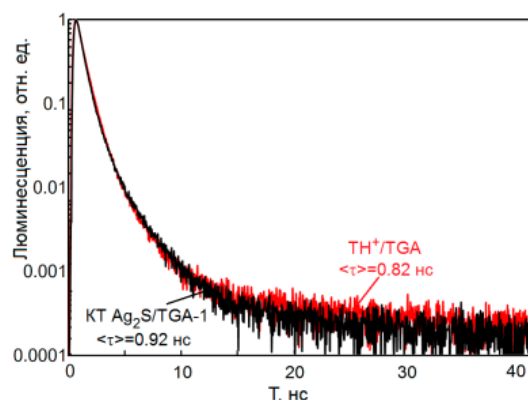


Рисунок 3.24 – Кинетика затухания люминесценции КТ  $Ag_2S/TGA-1$  и молекул  $TH^+$  в водно-этанольном растворе TGA на длине волны 620 нм.

В случае гибридной ассоциации КТ  $Ag_2S/Gel-MB^+$  и КТ  $Ag_2S/Gel-Ery$  кинетика затухания люминесценции  $MB^+$  и  $Ery$  не изменялась, равно как и значения среднего времени жизни люминесценции красителей в случае их гибридной ассоциации с КТ  $Ag_2S/Gel$  (рис.3.25). Так, время жизни люминесценции для молекул  $MB^+$  в желатине и их ассоциатов с КТ  $Ag_2S/Gel$  составило 1.89-1.46 нс и 1.82 – 1.53 нс соответственно. Для молекул  $Ery$  в желатине и их ассоциатов с КТ  $Ag_2S/Gel$  время жизни люминесценции составило 1.45 нс и 1.46 нс соответственно.

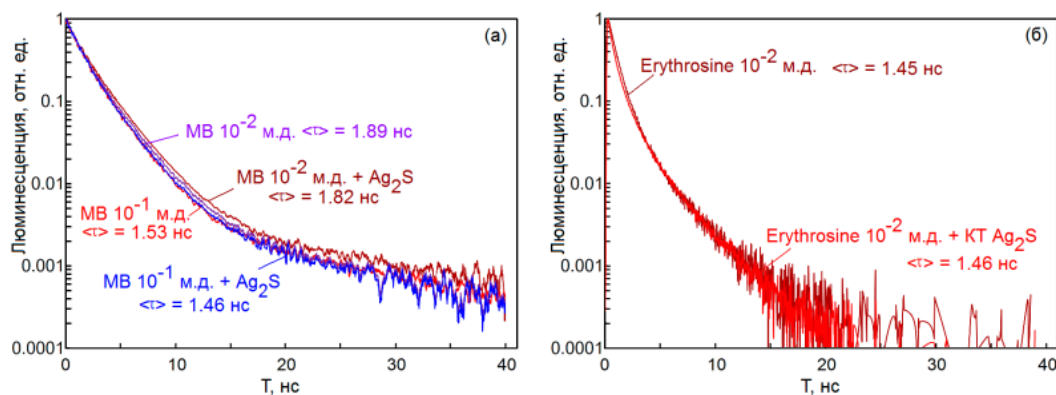


Рисунок 3.25 – Кинетика затухания люминесценции молекул  $MB^+$  (а) и  $Ery$  (б) в желатине и с КТ  $Ag_2S/Gel$  ( $\lambda_{\text{люм}}=1205 \text{ нм}$ ) на длине волны 660 и 610 нм.

Таким образом, приведенные данные не подтверждают заметного резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Практически полное тушение люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  в присутствии молекул  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$  при неизменном времени жизни люминесценции, по-видимому, свидетельствует в пользу индуцированного фотопереноса заряда (PET).

Тушение люминесценции обоих компонентов гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-\text{MB}^+$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1-\text{MB}^+$  аналогично случаю гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{MB}^+$  интерпретировано как PET между компонентами ассоциата. Следует заметить, что возможно обеспечить условия, в которых происходит восстановление молекулы красителя  $\text{MB}^+$  до  $\text{MB}^\bullet$  в ассоциате с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  за счет переноса заряда на стадии формирования гибридного ассоциата.

Наблюдаемые закономерности и сделанные предварительные заключения были сопоставлены с имеющимися в литературе данными об энергетических свойствах молекул красителей и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также взаимном расположении НОМО-LUMO уровней органической компоненты по отношению к уровням размерного квантования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис.3.26).

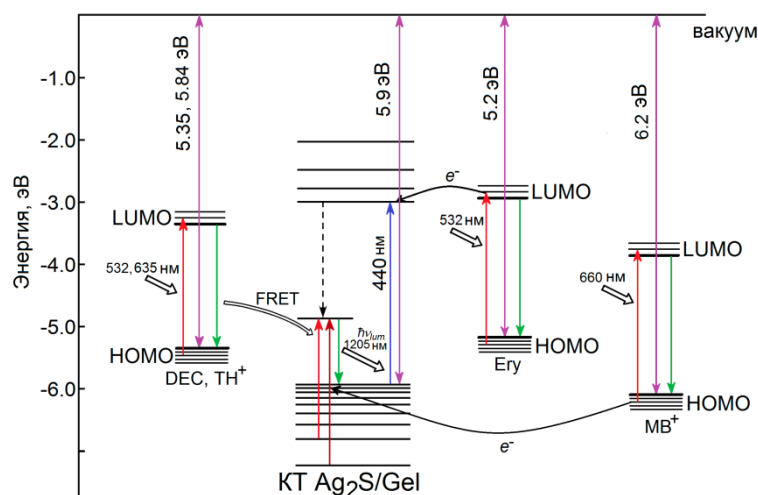


Рисунок 3.26 – Эмпирические схемы обмена электронным возбуждением между компонентами ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами  $\text{DEC}$ ,  $\text{TH}^+$ ,  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$ .

Энергия фотоионизации *cis*-J-агрегата  $\text{DEC}$  составляет около 5.35 эВ [7,12], а мономера  $\text{TH}^+$  - 5.84 эВ [186,191]. Для кристаллов сульфида серебра значение

энергии фотоионизации превышает 5.24 эВ [108]. Вследствие размерного эффекта оно увеличивается и для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  по оценкам составляет 5.9 эВ. Таким образом, при формировании органо-неорганических гетероструктур КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-DEC}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-TH}^+$  (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-TH}^+$ ) энергетические уровни НОМО-LUMO красителей расположены в пределах эффективной запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (рис. 3.26). При таком взаимном расположении энергетических состояний при возбуждении молекул красителей  $DEC$  и  $TH^+$  возможен обмен энергией электронного возбуждения с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения к центрам люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . При этом возбужденные *cis*-J-агрегаты  $DEC$  и мономеры  $TH^+$  сенсibiliзируют за счет FRET имеющие более низкую вероятность оптические переходы в центрах люминесценции с участием глубоко расположенных уровней размерного квантования электронов (возбужденных состояний дырок). Перенос заряда в указанном случае маловероятен, поскольку требует преодоления энергетических барьеров от 0.2 эВ до 1.0 эВ. Соответственно в сенсibiliзацию люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  вклад вносит только безызлучательный резонансный перенос энергии.

В случае гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-MB}^+$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel-Ery}$  взаимное расположение их энергетических уровней отличается от предыдущего случая (рис. 3.25) У красителя  $MB^+$  основное заполненное состояние (НОМО), расположено ниже (6.25 эВ) основного размерно-квантованного состояния КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (5.9 эВ). Для  $Ery$  потенциал фотоионизации составляет 5.2 эВ [191], а возбужденное состояние (LUMO) лежит выше состояний проводимости КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . Таким образом, тушение люминесценции красителей  $MB^+$  и  $Ery$  может быть объяснено в за счет PET между компонентами гибридных ассоциатов.



### **3.4 Фотосенсибилизация синглетного кислорода гибридными ассоциатами коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ и молекул тиазиновых красителей, [177,178]**

Как известно [22,30], гибридная ассоциация КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с биологически активными молекулами, в число которых входят молекулы тиазиновых красителей  $\text{TH}^+$  и  $\text{MB}^+$ , может способствовать повышению эффективности фотосенсибилизации синглетного кислорода, что важно для фотодинамической терапии. При этом имеется возможность одновременной люминесцентной визуализации с помощью КТ областей воздействия, в которых происходит фотосенсибилизация синглетного кислорода. Однако однозначное фосфоресцентное детектирование синглетного кислорода в области 1270 нм из-за наложения соответствующей полосы с ИК люминесценцией КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (1100-1300 нм) затруднено. Эту проблему также не удастся решить с помощью кинетики люминесценции из-за значительной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , кинетика которой накладывается на кинетику фосфоресценции синглетного кислорода. Изменение положения пика ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  является решением данной проблемы. Однако положение пика ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  имеет слабую размерную зависимость [154,176], обусловленную механизмом свечения, вызванного излучательной рекомбинацией локализованного электрона на центре люминесценции со свободной дыркой. Оценки, представленные в работах [154,176], показывают, что увеличение значения эффективной ширины запрещенной зоны для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с уменьшением радиусов до установленных значений обусловлено преимущественно размерным эффектом для состояний электронов в «зоне» проводимости. Центр люминесценции является глубоким уровнем, волновая функция электрона на котором оказывается сосредоточенной в малой области и влияние границ КТ на энергетическое положение центра люминесценции вероятно мало. Поэтому размерная зависимость люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  является слабой. Таким образом, использование размерного эффекта в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  для смещения полосы люминесценции относительно пика фосфоресценции синглетного кислорода затруднительно. Данная проблема

решена заменой стабилизатора с желатины на TGA. Как показано выше, изменение условий кристаллизации обеспечивает смещение пика люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от 1205 нм до 920 нм и к 620 нм для близких по размеру КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (раздел 3.1.1). Следует сразу обратить внимание на то, что образцы коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  не оказывают фотосенсибилизирующего действия на молекулы кислорода.

Для красителей  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$ , наоборот, в этанольном и водно-этанольном растворе наряду с полосой флуоресценции красителей  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$  (в области 677 – 685 нм и 615 – 618 нм соответственно) обнаружена полоса люминесценции на длине волны 1270 нм (рис. 3.27, кривые 1, 2). Люминесценция в этой полосе не характерна для молекул  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$  и их агрегатов и отнесена к фотосенсибилизации молекул синглетного кислорода, сенсибилизируемого молекулами  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$  (рис. 3.27, кривые 1, 2). В пользу этого факта также указывает факт усиления интенсивности данной полосы в присутствии этанольных растворов  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$ .

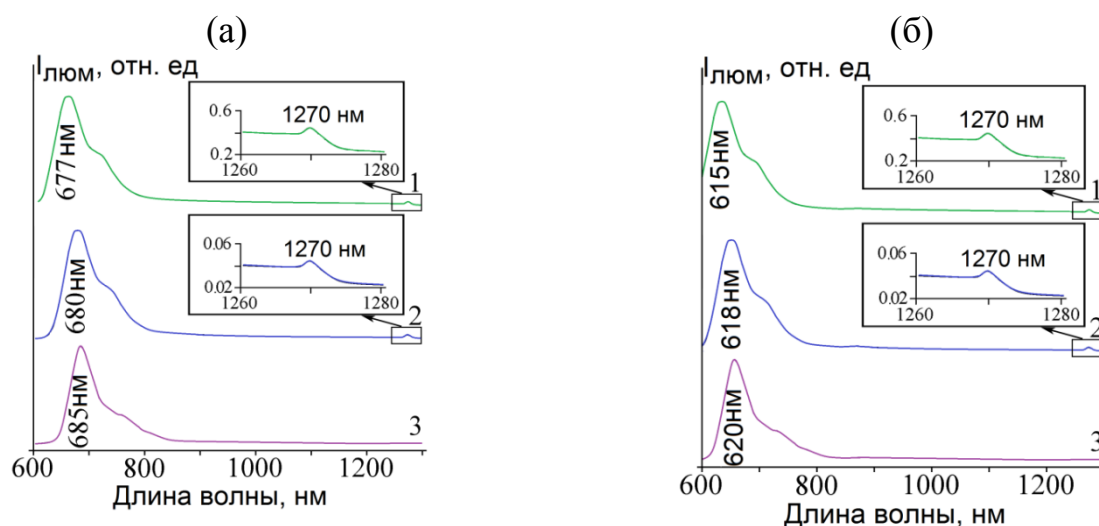


Рисунок 3.27 – Спектры люминесценции  $\text{MB}^+$  (а) и  $\text{TH}^+$  (б) в этаноле – 1; в водно-этанольном растворе – 2; в водно-этанольном растворе TGA – 3.

Большая интенсивность связана с большей растворимостью кислорода в этаноле, чем в воде, а также большей интенсивностью фосфоресценции синглетного кислорода (рис. 3.27, вставка). Отметим, что для  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$  в водно-

этанольном растворе TGA флуоресценция синглетного кислорода не наблюдалась и сохранялась лишь флуоресценция красителей (рис. 3.27, кривая 3).

В спектрах фотолюминесценции смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  с молекулами  $\text{MB}^+$  и  $\text{TH}^+$  также отсутствовала полоса флуоресценции синглетного кислорода с максимумом при 1270 нм (рис. 3.28, кривые 1, 2).

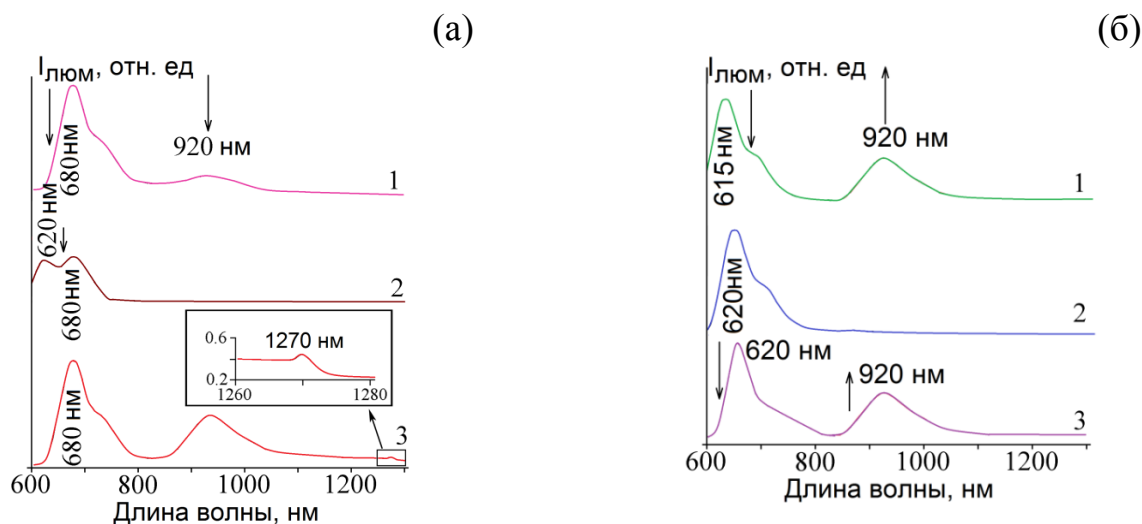


Рисунок 3.28 – Спектры люминесценции смесей  $\text{MB}^+$  (а) и  $\text{TH}^+$  (б) с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в водно-этанольном растворе – 1; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  в водно-этанольном растворе – 2; КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в водно-этанольном растворе в присутствии желатины – 3.

В случае гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-\text{MB}^+$  отсутствие флуоресценции синглетного кислорода вызвано конкурирующим процессом переноса носителей заряда на стадии формирования гибридного ассоциата или при фотовозбуждении, приводящего к восстановлению красителя до  $\text{MB}^\bullet$ . Для этого процесса существенное влияние должно оказывать расстояние между молекулами  $\text{MB}^+$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ . Использование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , дополнительно стабилизированных желатиной, подтвердило данное предположение. В случае большего пространственного разделения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{MB}^+$  краситель остается в своем катионном состоянии, как на стадии ассоциации, так и на этапе фотовозбуждения. При этом ИК люминесценция КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  слабо меняется по интенсивности (рис. 3.28 (а), кривая 3). Последнее обстоятельство демонстрирует также отсутствие явно выраженного безызлучательного переноса энергии от  $\text{MB}^+$  к центрам ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ . Именно на этих образцах

зафиксирована флуоресценция синглетного кислорода (рис. 3.28 (а), кривая 3). При этом эксперименты с  $MB^+$  в водно-этанольных растворах TGA, а также в их смесях с желатиной не дают заметных сигналов флуоресценции синглетного кислорода. Схема процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ  $Ag_2S/TGA-MB^+$  представлена на рис. 3.29.

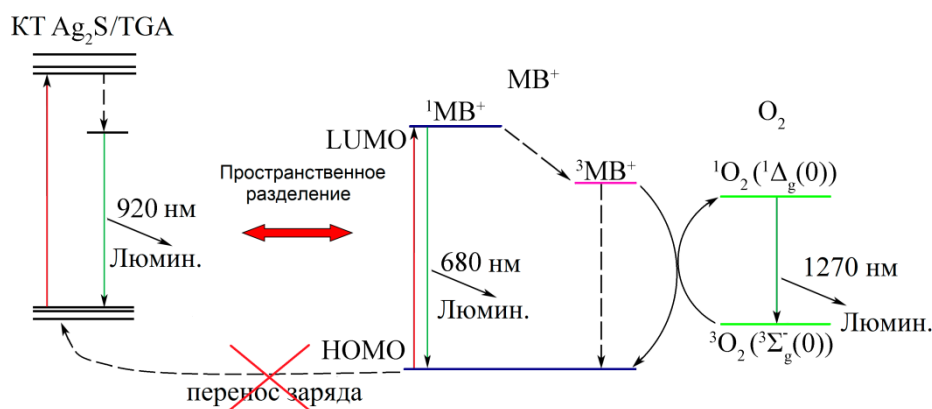


Рисунок 3.29 – Схема процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ  $Ag_2S/TGA-MB^+$ .

Для смесей КТ  $Ag_2S/TGA$  и  $TH^+$  отсутствует фотосенсибилизация синглетного кислорода, в том числе и при пространственном разделении компонентов ассоциатов, что вероятно может быть обусловлено сильной конкуренцией FRET от синглетного возбужденного состояния  $TH^+$  к КТ  $Ag_2S/TGA$ , по сравнению с процессом фотосенсибилизации синглетного кислорода.

### Выводы к третьей главе

Рассмотрение спектрально-люминесцентных свойств коллоидных КТ  $Ag_2S$  и их ассоциатов с молекулами красителей, а также анализ кинетики их люминесценции демонстрирует следующие основные закономерности:

1. Смена поверхностного окружения (желатина, TGA) способствует изменению положения максимума полосы люминесценции КТ  $Ag_2S$  от 1205 нм до 920 нм для КТ размерами 1.5 нм и 3.0 нм соответственно. В свою очередь, изменение условий кристаллизации КТ  $Ag_2S/TGA$ , когда

источником серы для формирования нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  выступает TGA вместо  $\text{Na}_2\text{S}$ , приводит к изменению стокова сдвига, полуширины, положения максимума и механизма люминесценции КТ от излучательной рекомбинации ( $\lambda_{\text{люм}}=920$  нм) к экситонной люминесценции ( $\lambda_{\text{люм}}=620$  нм).

2. Обнаружена фотосенсибилизация ИК люминесценции ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителей  $\text{TH}^+$  и J-агрегатами *DEC* за счет возбуждения в полосах поглощения красителей (600-700 нм) и резонансного безызлучательного переноса энергии к центрам рекомбинационной люминесценции (1205нм и 920 нм).
3. Установлено, что при ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителей  $\text{MB}^+$  и *Ery* наблюдается тушение их люминесценции, вызванное фотопереносом электронов и дырок между компонентами гибридных ассоциатов и их разделением.
4. В спектрах возбуждения ИК люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатов с молекулами красителей *DEC* и  $\text{TH}^+$  установлены дополнительные области возбуждения ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , совпадающие с полосами поглощения красителей *DEC* и  $\text{TH}^+$ .
5. Экспериментально установлено сокращение среднего времени жизни флуоресценции  $\text{TH}^+$  в случае гибридной ассоциации с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , подтверждающее предположение о Ферстеровском резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от красителя непосредственно к центру рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с эффективностью  $0.41 \pm 0.04$ . Для молекул  $\text{MB}^+$  и *Ery*, находящихся во взаимодействии с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , отсутствие заметных изменений времен жизни люминесценции при значительном тушении их люминесценции, свидетельствующее о фотопереносе носителей заряда между компонентами ассоциатов и их разделения.
6. Взаимодействие КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  с молекулами  $\text{MB}^+$  приводит к исчезновению полосы поглощения при 660 нм и ее формированию при 553 нм, что вызвано восстановлением катиона красителя  $\text{MB}^+$  на этапе

формирования ассоциатов до нейтральной формы  $MB^{\bullet}$  в результате переноса заряда вблизи гетерограницы обеспечивающей необходимое взаимное расположение энергетических уровней КТ и  $MB^+$ .

7. Экспериментально установлены условия для фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ  $Ag_2S/TGA$  с молекулами  $MB^+$  реализуемые при пространственном разделении компонентов ассоциатов, предотвращающем перенос носителей заряда между компонентами ассоциата, конкурирующий с процессом фотосенсибилизации синглетного кислорода.

## ГЛАВА 4. ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Ag_2S$

В данной главе представлен анализ эмпирических закономерностей фотодеградации люминесценции коллоидных КТ  $Ag_2S$  и их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей.

### 4.1 Эмпирические закономерности фотодеградации ИК люминесценции квантовых точек $Ag_2S$ , [193,216-218]

Для ансамблей коллоидных КТ  $Ag_2S/GeI$  и КТ  $Ag_2S/TGA$  наблюдали снижение интенсивности люминесценции под действием возбуждающих квантов (рис. 4.1). Падение интенсивности происходит по всему спектру люминесценции в течении 1000 с при значении падающей мощности 100 мВт при температуре 300 К, что свидетельствует о тушении излучательной рекомбинации по всему ансамблю КТ  $Ag_2S$ .

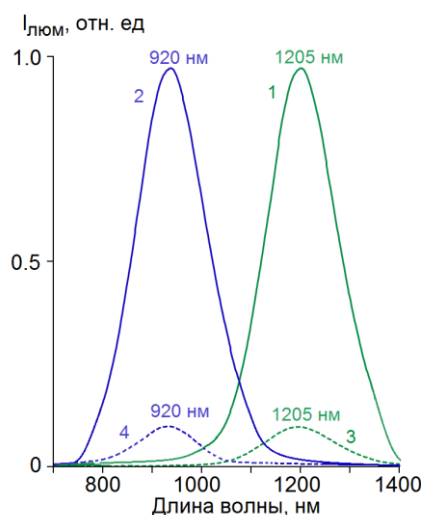


Рисунок 4.1 – Спектры фотолюминесценции КТ  $Ag_2S/GeI$  и КТ  $Ag_2S/TGA$  до (кривые 1 и 2, соответственно) и после воздействия (кривые 3 и 4, соответственно) излучения с длинами волн 445 нм, 660 нм и 808 нм мощностью 100 мВт при  $T=300$  К в течении 1000 с.

Характерные времена спада интенсивности люминесценции для КТ  $Ag_2S/GeI$  при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{возбл}=445$  нм (100 мВт), приходящегося на область наиболее вероятно перехода в поглощении КТ  $Ag_2S/GeI$  (400-500 нм), составляют 20-50 с (рис. 4.2 (а), кривая 1). При возбуждении излучением с длиной волны 660 нм (100 мВт) и 808 нм (100 мВт), приходящимся на область примесного поглощения и прямого возбуждения

центров люминесценции, также наблюдали спад интенсивности люминесценции (рис. 4.2 (а), кривые 2,3). Характерные времена деградации интенсивности люминесценции для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  под действием излучения были несколько больше, чем в случае собственного поглощения и составили 50-100 с. Данное наблюдение указывает на то, что для инициирования фотодegradации ИК люминесценции достаточно переходов, обеспечивающих возбуждение центра рекомбинационной люминесценции.

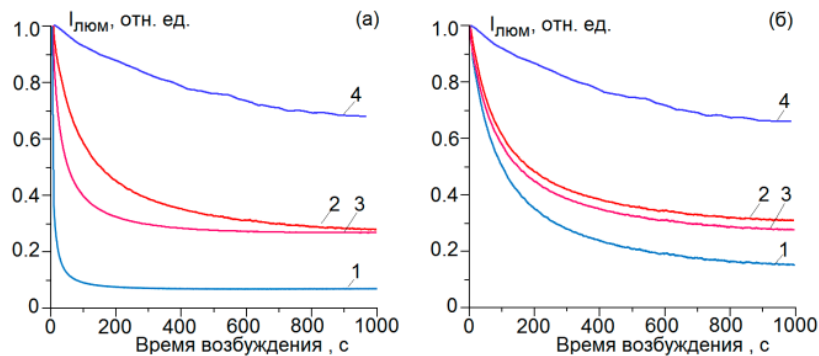


Рисунок 4.2 – Временные зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени воздействия возбуждающего излучения для ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – (а), и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – (б), возбуждаемой излучением с длинами волн 445 нм – 1, 660 нм – 2 и 808 нм – 3, мощностью излучения 100 мВт при  $T=300 \text{ K}$ , при  $T=77 \text{ K}$  – 4.

При этом спектры оптического поглощения после фотозасветки не изменяются (рис. 4.3). По-видимому, процесс фототравления КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  не оказывает заметного влияния на исследуемые особенности или отсутствует вовсе.

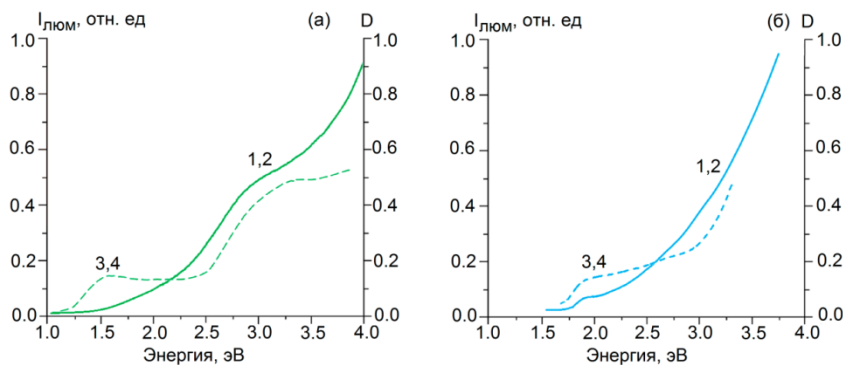


Рисунок 4.3 – Спектры оптического поглощения (кривые 1,2) и спектры возбуждения люминесценции (кривые 3,4) ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – (а) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – (б) до воздействия возбуждающего излучения (кривые 1,3) и после воздействия возбуждающего излучения (кривые 2,4).



Смена окружения интерфейса КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с желатины на TGA качественно не изменяет ситуации (сравнить рис. 4.2 (а) и (б)), несмотря на то, что центр ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет интерфейсную природу. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  для всех трех длин волн имеет место деградация ИК люминесценции при фотовозбуждении излучением с длиной волны 445 нм (100 мВт), 660 нм (100 мВт) и 808 нм (100 мВт) (рис. 4.2 (б)). Этот экспериментальный факт указывает на то, что наблюдаемый процесс фотодеградации ИК люминесценции развивается преимущественно в нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Уменьшение температуры образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с 300 К до 77 К приводит к заметному замедлению процесса деградации интенсивности ИК люминесценции. За 1000 с спад интенсивности люминесценции не превышает 25% от ее первоначального значения (рис. 4.2 (а, б) кривая 4). Это обстоятельство указывает на то, что деградация ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  происходит за счет фотохимической реакции, вероятно связанной с начальной стадией фотолиза КТ, протекание которой при 77 К затруднено.

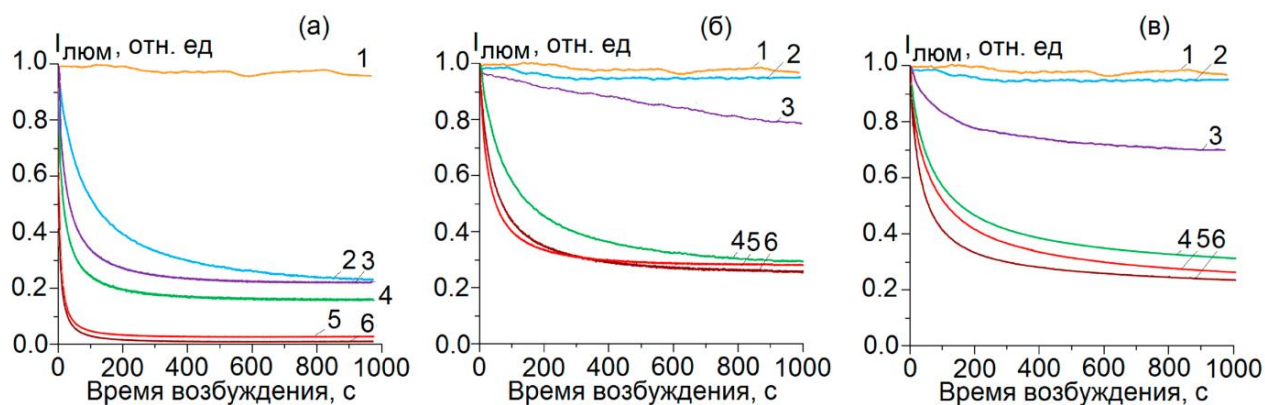


Рисунок 4.4 – Зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от времени воздействия возбуждающего излучения при различных мощностях возбуждающего излучения с длиной волны 445 нм – (а); 660 нм – (б); 808 нм – (в). Мощности возбуждаемого излучения: 1 мВт – 1, 10 мВт – 2, 30 мВт – 3, 60 мВт – 4, 100 мВт – 5, 200 мВт – 6.

Степень деградации интенсивности ИК люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  возрастает с ростом мощности возбуждающего излучения для всех используемых в эксперименте длин волн. Однако при возбуждении излучением с длиной волны 445 нм заметное снижение

интенсивности ИК люминесценции начинается со значения падающей мощности в 10 мВт (рис. 4.4 (а)). При возбуждении излучением с длиной волны 660 нм и 808 нм заметное спадание интенсивности за время облучения в 1000 с наблюдали для мощностей 30 мВт и выше (рис. 4.4 (а, б)).

Обнаружено также, что процесс деградации люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  является обратимым. Интенсивность люминесценции заметно восстанавливается в темноте (рис. 4.5). Однако восстановление не является полным, что в свою очередь, свидетельствует о фотохимических преобразованиях на интерфейсах, часть из которых не возвращается в исходное состояние.

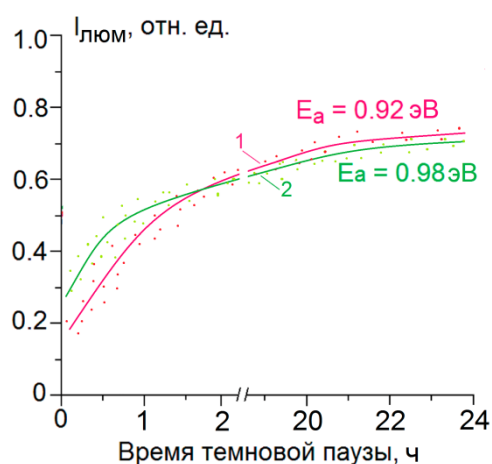


Рисунок 4.5 – Темновое восстановление интенсивности фотолюминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1, КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  – 2 при  $T=300$  К.

Постоянная времени темнового восстановления ИК люминесценции при температуре 300 К составила 19 часов в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и, 23 часа - в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (рис. 4.5). Используя полученные данные временных зависимостей восстановления интенсивности свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 4.5), энергию активации темнового восстановления интенсивности люминесценции определяли по формуле Аррениуса:

$$E_a = kT \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (4.1)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $\tau$  - время темнового восстановления процесса люминесценции,  $\tau_0$  - частотный фактор,

отождествляемый, как правило, с частотой колебания фононов в кристалле (в эмпирических исследованиях  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с).

В условиях выполненных оценок энергия активации темнового восстановления составила  $0.92 \pm 0.12$  эВ в случае КТ Ag<sub>2</sub>S/Gel и  $0.98 \pm 0.14$  эВ для КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA.

Кроме темнового восстановления ИК люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S при фиксированной температуре также исследовано тепловое восстановление. Нагревание образцов с деградировавшей люминесценцией до температуры 350 К способствует ее неполному восстановлению (рис.4.6 (а)). Энергию активации температурного восстановления определяли графически (рис.4.6), согласно выражению:

$$\ln K_f = \ln A - \frac{E_a^{темн}}{kT}, \quad (4.2)$$

где  $K_f$  – коэффициент восстановления люминесценции:

$$K_f = \frac{I_0}{I} - 1, \quad (4.3)$$

$I_0$  – исходная интенсивность люминесценции, а  $I$  – интенсивность после нагревания и охлаждения исследуемого образца.

Энергия активации температурного восстановления составила  $0.92 \pm 0.2$  эВ.

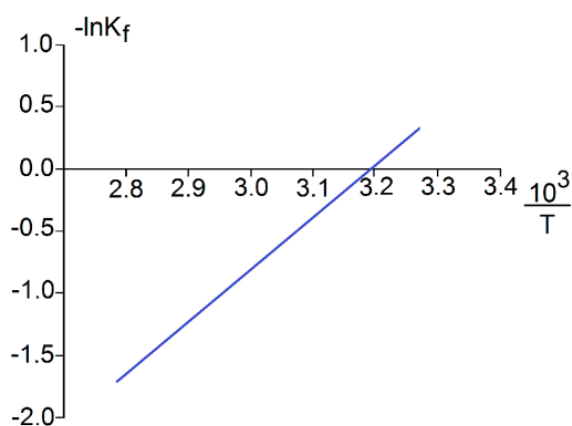


Рисунок 4.6 – Зависимость логарифма от коэффициента восстановления интенсивности люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S от обратной температуры.

Неполное температурное восстановление люминесценции свидетельствует о наличии одновременно с процессом восстановления ИК люминесценции еще какого-либо мешающего процесса, например, диффузии междоузельных ионов

серебра. Их выход к интерфейсу КТ должен способствовать образованию центров, конкурирующих с центрами люминесценции. Предположительно, в состав таких центров входят малоатомные кластеры серебра и их комплексы с функциональными группами молекул – стабилизаторов.

Подтверждением формирования конкурирующих с центрами люминесценции каналов безызлучательной рекомбинации являются кривые затухания ИК люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с максимумом полосы свечения около 1205 нм для образцов с разным временем экспонирования излучением с длиной волны 445 нм 100 мВт (рис. 4.7). Записанные кривые затухания люминесценции представляют собой сложные мультиэкспоненциальные функции.

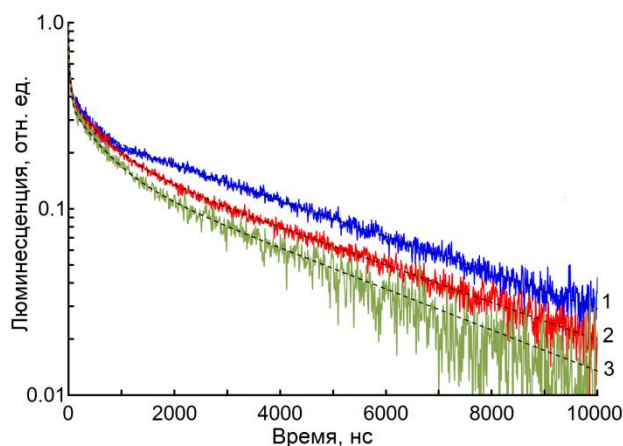


Рисунок 4.7 – Наносекундная кинетика затухания люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  при 300 К до воздействия возбуждающего излучения – 1; после 30 с воздействия возбуждающего излучения – 2; после 90 с воздействия возбуждающего излучения – 3.

Сложный неэкспоненциальный закон затухания люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  может быть обусловлен несколькими причинами: 1) наличием тушителей люминесценции [160]; 2) распределением по размерам КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в ансамбле; 3) перелокализацией носителей заряда [160].

Однако наиболее важной закономерностью является тот факт, что по мере увеличения времени облучения кинетика затухания люминесценции ускоряется (рис. 4.7). Кривые затухания люминесценции, представленные рис. 4.7 фитировали трехэкспоненциальной кинетикой с высокой достоверностью аппроксимации  $R^2 > 0.98$ . Данные об изменении среднего времени затухания люминесценции до и после фотозасветки образцов представлены в таблице 4.1. Аппроксимации экспериментальных кривых теоретической зависимостью

$I(t) = \sum_i^3 a_i \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$  представлены штриховыми линиями на рис. 4.7. Аналогичные

кинетические закономерности имеют место в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ .

Таблица 4.1. Данные о среднем времени жизни люминесценции, отношении среднего времени жизни люминесценции экспонированных образцов и неэкспонированных, и соответственно отношении интенсивностей люминесценции

Время засветки $\lambda_{\text{возбл}} = 445 \text{ нм}$	$\langle \tau \rangle$ , нс	$(\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle)$	$I/I_0$ из стационарных измерений
0	$1260 \pm 75$	1	1
30 сек	$972 \pm 65$	0.77	0.705
90 сек	$802 \pm 70$	0.64	0.095

Сокращение времени жизни люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , наблюдаемое при деградации их ИК люминесценции, указывает на возникновение дополнительных каналов тушения люминесценции. Вероятен безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения непосредственно от центров ИК люминесценции в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  к центрам тушения, возникающим при экспонировании образцов. С другой стороны, скорость деградации интенсивности люминесценции при экспонировании образцов значительно превосходит скорость сокращения среднего времени жизни люминесценции. Это указывает на существование ещё, как минимум, одного механизма тушения ИК люминесценции, например, связанного с захватом носителей зарядов на центры тушения, до их попадания на центр ИК люминесценции. Таким образом, наблюдаемый эффект фотоиндуцированной деградации люминесценции обусловлен формированием под действием возбуждения новых каналов безызлучательной рекомбинации. Процесс их формирования может обеспечиваться захватом неравновесных носителей заряда на локализованные состояния интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и предположительно связан с образованием фотолитических ионов и атомов серебра, их последующим преобразованием в малоатомные кластеры – центры безызлучательной рекомбинации. Механизм подобных преобразований на поверхности кристаллов подробно изучен для  $\text{AgCl}$

[219,220]. При этом следует учитывать, что в нашем случае центрами люминесценции, вероятно выступают комплексы типа  $[Ag_i^+ - GeI]$  и  $[Ag_i^+ - TGA]$ . Укрупнение  $Ag_i^+$  и превращение их под действием фотозасветки в малоатомные кластеры  $Ag_2^+$ ,  $Ag_3^+$  и т.п. может сопровождаться изменением глубины соответствующей ловушки [219,220]. Укрупнение малоатомных кластеров может приводить также к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации на соответствующих им локализованных состояниях [219,220]. Следует отметить, что малоатомные кластеры, как правило, термонестабильны и могут разрушаться [219,220]. Это обеспечивает обратимость фотодеградации ИК люминесценции при выдерживании образцов в темноте и при повышенных температурах.

Еще одним вероятным механизмом фотоиндуцированной деградации ИК люминесценции в литературе признают ионизацию КТ [66,67,163,166-169]. Процесс ионизации КТ  $Ag_2S$  возможен как при участии центров люминесценции, так и глубоко расположенных квантово-размерных состояний в валентной зоне КТ  $Ag_2S$ . Воздействие излучения на длине волны 445 нм (100 мВт) может способствовать непосредственному возбуждению центра люминесценции. В этом случае вероятно высвечивающее действие возбуждающего излучения. Туннелирование при этом свободной дырки в матрицу и локализация ее на макроскопических состояниях, обусловленных скачком диэлектрической проницаемости на границе матрица-КТ может приводить к практически полной потере интенсивности излучательной рекомбинации (рис. 4.4 (а), кривые 5). При воздействии излучения на длине волны 660 нм (100 мВт) и 808 нм (100 мВт), эффекта полного тушения люминесценции КТ  $Ag_2S$  не наблюдается (рис. 4.4 (б), кривая 5). Вероятно, воздействие излучения с длинами волн 660 и 808 нм имеет меньшую вероятность выброса свободной дырки за пределы КТ  $Ag_2S$ . Повышение температуры и выдерживание КТ  $Ag_2S$  в темноте приводит, по-видимому, к возвращению дырки в ионизованную КТ  $Ag_2S$  и, соответственно, её нейтрализации до исходного состояния. Однако данная модель не согласуется с результатами, полученными при понижении температуры до 77 К и может играть лишь дополнительную роль в процессе фотодеградации люминесценции КТ  $Ag_2S$ .

#### 4.2 Фотодеградация люминесцентных свойств гибридных ассоциатов квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ с молекулами красителей, [180,181,191,213]

Для гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами красителей  $\text{TH}^+$  и  $\text{DEC}$  найдено, что при длительном воздействии возбуждающим излучением из области поглощения красителя имеет место замедление спада интенсивности ИК люминесценции КТ (рис.4.8, кривая 2) при ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{TH}^+$  ( $\lambda^{(3)}_{\text{возб}}=532$  нм), а в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}-\text{DEC}$  ( $\lambda^{(3)}_{\text{возб}}=635$  нм,  $\lambda^{(3)}_{\text{эмис}}=660$  нм) – ее восстановление (рис.4.8, кривая 3). В случае гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами красителей  $\text{MB}^+$  ( $\lambda^{(3)}_{\text{возб}}=660$  нм) и  $\text{Ery}$  ( $\lambda^{(3)}_{\text{возб}}=532$  нм), наоборот, при возбуждении из области поглощения света красителем наблюдали только ускорение деградации люминесценции (рис.4.8, кривые 4,5).

Процесс восстановления фотолюминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  в темноте и при повышенных температурах оказался независимым от присутствия красителя вблизи КТ и происходит с той же энергией активации 0.9-1.0 эВ и характерным временем восстановления 19-23 часа при температуре 300 К (рис. 4.5, 4.6).

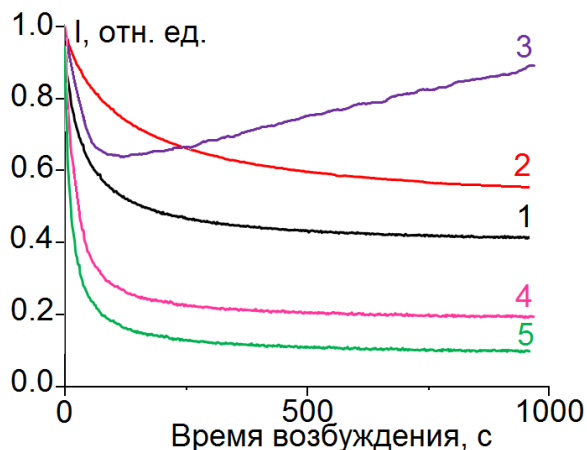


Рисунок 4.8 – Зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  – 1; и их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей  $\text{TH}^+$  - 2;  $\text{DEC}$  – 3;  $\text{MB}^+$  - 4;  $\text{Ery}$  – 5 от времени воздействия возбуждающего излучения, длина волны которого приходится на область поглощения красителя.

Наблюдаемый эффект деградации люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  в присутствии молекул красителей может быть также обусловлен как формированием под действием возбуждения новых каналов безызлучательной рекомбинации, например, малоатомных кластеров серебра. В случае смесей красителей и КТ молекулы  $\text{TH}^+$ , имея значительно большее сечение поглощения, чем центр

люминесценции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  поглощают большую часть возбуждающих квантов с энергией 2.33 эВ. Наблюдается фильтр-эффект и эффективность фотодегradации снижается.

Восстановление интенсивности ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  при возбуждении на длинах волн 635 и 660 нм в случае гибридной ассоциации с J-агрегатами *DEC*, вероятно, обусловлено фотодегradацией *trans*-J-агрегатов в желатиновой матрице, о чем свидетельствует смещение равновесия в спектре поглощения в сторону *cis*-J-агрегатов *DEC* при воздействии возбуждающего излучения на смесь КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}(\lambda_{\text{люм}}=1205 \text{ нм})$ -*DEC* (рис. 4.9).

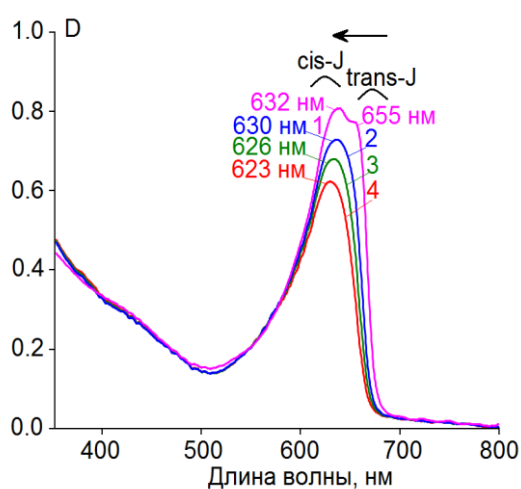


Рисунок 4.9 – Спектры оптического поглощения гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ -*DEC* (10-1 м.д.) в зависимости от времени воздействия возбуждающего излучения ( $\lambda_{\text{возб}2}^{(1)} = 635 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{возб}2}^{(2)} = 660 \text{ нм}$ ): 0 с. – 1; 300 с. – 2; 600 с. – 3; 1000 с. – 4

### **Выводы к четвертой главе**

1. Экспериментально обнаружена деградация ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , возникающая под действием возбуждающего люминесценцию излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значений падающей на образец мощности 10 мВт в температурном интервале 77-350 К, за время порядка 20-100 с.
2. Уменьшение температуры образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от 300 К до 77 К приводит к замедлению процесса деградации интенсивности ИК люминесценции от 90% к 25% за 1000 с, что свидетельствует в пользу фотохимической реакции, вызывающей падение интенсивности, протекание которой при 77 К затруднено.



3. Обнаружено темновое температурное восстановление ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на 65%-75%, происходящее с характерными энергиями активации 0.9 эВ.
4. Установлено отсутствие заметного эффекта фототравления КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в характерных для процесса фотодеградации ИК люминесценции условиях.
5. Сокращение среднего времени жизни ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  ( $\lambda_{\text{люм}}=1205$  нм) от  $1260\pm 75$  нс до  $802\pm 70$  нс в результате фотозасветки образца в течении 90 с излучением длиной волны 445 нм (100 мВт), приводящей к падению интенсивности люминесценции на 70%, указывает на образование в результате фотохимической реакции новых каналов тушения люминесценции КТ.
6. Гибридная ассоциация КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителя  $\text{TH}^+$  приводит к уменьшению степени деградации ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при фотовозбуждении излучением с длинами волн 445 и 532 нм, а также к ее восстановлению в случае ассоциации с J-агрегатами  $\text{DEC}$  при воздействии излучения с длинами волн 635 и 660 нм, что вероятно вызвано фильтр-эффектом и фотодеградацией  $\text{trans-J}$ -агрегатов в желатиновой матрице.
7. В основе обратимой фотодеградации люминесценции свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  лежит фотохимический процесс формирования центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов КТ, предположительно связанного с преобразованием малоатомных кластеров серебра, которые термонеустойчивы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований рассмотрены закономерности фотофизических и фотохимических процессов в коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей различных классов, определяющих люминесцентные свойства рассматриваемых систем.

### Получены следующие наиболее значимые результаты:

1. Экспериментально установлен ряд приемов управления параметрами люминесценции ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , включая:
  - а) изменение положения максимума полосы рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (от 1205 нм до 920 нм) за счет замены поверхностного окружения с желатины на тиогликолевую кислоту;
  - б) изменение положения максимума и механизма люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  от рекомбинации ( $\lambda_{\text{люм}}=920$  нм) к экситонной люминесценции ( $\lambda_{\text{люм}}=620$  нм), достигаемое изменением условий кристаллизации, в которых TGA выступает одновременно источником серы для формирования нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  и пассиватором их интерфейсов;
  - в) фотосенсибилизацию ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при ее возбуждении в полосах поглощения сопряженных с ними красителей  $\text{TH}^+$  и cis-J-агрегатами DEC (600-700 нм), возникающую за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от возбужденных молекул красителей к центрам рекомбинационного свечения в КТ;
  - г) тушение ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  вплоть до ее полной блокировки при ассоциации с молекулами красителей  $\text{MB}^+$  и Ery, вызванное фотопереносом электронов и дырок между компонентами гибридных ассоциатов и их разделением;
  - д) фотодеградацию ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами органических красителей, за счет обратимого фотохимического процесса, инициируемого вблизи интерфейсов КТ излучением мощностью 10 мВт и более из области

возбуждения люминесценции КТ и взаимодействующих с ними молекул красителей.

2. Выполнено исследование наносекундной кинетики затухания люминесценции в молекулах органических красителей, свободных и находящихся во взаимодействии КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и установлено:
  - а) сокращение среднего времени жизни флуоресценции молекул  $\text{TH}^+$ , с сопряженных с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  ( $\lambda_{\text{люм}}=1205$  нм) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ( $\lambda_{\text{люм}}=920$  нм), обусловленное Ферстеровским резонансным безызлучательным переносом энергии возбуждения от красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , происходящим с эффективностью 0.4;
  - б) отсутствие заметных изменений времени жизни люминесценции для молекул  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$  в ассоциатах с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при их значительном тушении люминесценции, свидетельствующее в пользу фотопереноса носителей заряда между компонентами ассоциатов и их разделения;
3. Показано, что гибридная ассоциация КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ( $\lambda_{\text{люм}}=620$  нм) с молекулами  $\text{MB}^+$  ( $\lambda_{\text{погл}}=660$  нм) приводит к восстановлению катиона красителя  $\text{MB}^+$  до нейтральной формы  $\text{MB}^{\bullet}$  ( $\lambda_{\text{погл}}=553$  нм) в результате переноса заряда вблизи гетерограницы на этапе формирования гибридного ассоциата.
4. Установлена возможность фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ( $\lambda_{\text{люм}}=920$  нм) с молекулами  $\text{MB}^+$  в условиях пространственного разделения компонентов ассоциата слоем желатины, предотвращающим перенос носителей заряда от триплетного состояния  $\text{MB}^+$  к триплетным молекулам кислорода.
5. Получены экспериментальные доказательства того, что в основе механизма обратимой фотодеградации ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей, лежит обратимый фотохимический процесс формирования центров тушения, за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , предположительно связанного с преобразованием атомов серебра в малоатомные кластеры, которые термонеустойчивы и распадаются с энергией активации 0.9-1.0 эВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frecker, T. Review - Quantum Dots and Their Application in Lighting, Displays, and Biology / T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer [et. al] // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2016. – V. 5, №1. – P. R3019-R3031.
2. Hu, M.Z. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications / M.Z. Hu, T. Zhu // *Nanoscale Res Lett.* – 2015. – V.10. – P. 469-497.
3. Hong, G. Near-infrared fluorophores for biomedical imaging / G. Hong, A.L. Antaris, H. Dai // *Nature Biomedical Engineering.* – 2017. – V. 1(0010). – P. 1-22.
4. Brazis, P.W., Quantum Dots and Their Potential Impact on Lighting and Display Applications. Underwriters Laboratories: 2017. – 2017. – P. 1-17.
5. Samimi, E.A Review on Aptamer-Conjugated Quantum Dot Nanosystems for Cancer Imaging and Theranostic / E. Samimi, P. Karami, M.J. Ahar // *J. Nanomed. Res.* – 2017. – V. 5, №3. – P. 00117(1-9).
6. Zhang, Y. Near-infrared-emitting colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots excited by an 808 nm diode laser / Y. Zhang, J. Xia, C. Li [et. al] // *J. Mater. Science.* – 2017. – V. 52, №16. – P. 9424–9429.
7. Смирнов, М.С. Люминесцентные свойства гибридных наноструктур на основе квантовых точек CdS, 1,3-дикетоната европия и молекул метиленового голубого / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.В. Тайдаков, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский [и др.] // *Оптика и спектроскопия/* – 2018. – Т. 125, № 2. – С. 240-246.
8. Ovchinnikov, O.V. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, N.V. Korolev [et. al] // *J. Lumin.* – 2016. – V. 179. – P. 413-419.
9. Tang, R. Tunable Ultrasmall Visible-to-Extended Near-Infrared Emitting Silver Sulfide Quantum Dots for Integrin-Targeted Cancer Imaging / R. Tang, J. Xue, B. Xu [et. al] // *ACS Nano.* – 2015. – V.9, №1. – P. 220–230.
10. Silvi, S. Luminescent sensors based on quantum dot–molecule conjugates / S. Silvi, A. Credi // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 4275-4289.
11. El-Kemary, M. Photoinduced interaction of CdSe quantum dot with coumarins / M. El-Kemary, M. Gaber, Y.S. El-Sayed [et. al] // *J. Lumin.* – 2015. – V. 159. – P. 26-31.
12. Harris, R.D. Electronic Processes within Quantum Dot-Molecule Complexes / R.D. Harris, S.B. Homan, M. Kodaimati [et. al] // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – P. 12865–12919.
13. Kaiser, U. Determining the exact number of dye molecules attached to colloidal CdSe/ZnS quantum dots in Förster resonant energy transfer assemblies / U. Kaiser, D. Jimenez de Aberasturi, M. Vázquez-González [et. al] // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – V. 117. – P. 024701(1-6).
14. Adarsh, K.S. FRET from core and core–shell quantum dots to laser dye: A comparative investigation / K.S. Adarsh, M.K. Singh, M.A. Shivkumar [et. al] // *J. Lumin.* – 2015. – V. 160. – P. 216-222.

15. Aly, S.M. Molecular-structure Control of Ultrafast Electron Injection at Cationic Porphyrin–CdTe Quantum Dot Interfaces / S.M. Aly, G.H. Ahmed, B.S. Shaheen [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6. – P. 791–795.
16. Silvi, S. Interfacing Luminescent Quantum Dots with Functional Molecules for Optical Sensing Applications / S. Silvi, M. Baroncini, M. La Rosa [et. al] // *Top Curr Chem (Cham)*. - 2016. – V. 374, №5. – P. 65(1-27).
17. Eremchev, I.Y. Auger ionization and tunneling neutralization of single CdSe/ZnS nanocrystals revealed by excitation intensity variation / I.Y. Eremchev, I.S. Osad'ko, A.V. Naumov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, № 38. – P. 22004-22011.
18. Osad'ko, I.S. Two mechanisms of fluorescence intermittency in single core/shell quantum dot / I.S. Osad'ko, I.Yu. Eremchev, A.V. Naumov // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119, N.39. – P. 22646–22652.
19. Xu, H. Quantum dots acting as energy acceptors with organic dyes as donors in solution / H. Xu, X. Huang, W. Zhang [et. al] // *Chemphyschem*. – 2010. – V. 11, №14. – P. 3167-3171.
20. Zenkevich, E.I. Quantitative Analysis of Singlet Oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) Generation via Energy Transfer in Nanocomposites Based on Semiconductor Quantum Dots and Porphyrin Ligands / E.I. Zenkevich, E.I. Sagun, V.N. Knyukshto [et. al] // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115, №44. – P. 21535–21545.
21. Beane, G. Energy Transfer between Quantum Dots and Conjugated Dye Molecules / G. Beane, K. Boldt, N. Kirkwood [et. al] // *J. Phys. Chem. C*. - 2014. – V. 118, №31. – P. 18079–18086.
22. Ovchinnikov, O.V. Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots-methylene blue hybrid associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh (Kondratenko) [et. al] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V. 16, № 3. – P. 2286(1-28).
23. Smirnov, M.S. Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.O. Dedikova [et. al] // *J. Lumin.* – 2016. – V. 176. – P. 77-85.
24. Вишератина, А.К. Комплексы квантовых точек CdSe/ZnS с хлорином е6 в неводных средах / А.К. Вишератина, И.В. Алисова, Е.В. Кунделев [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т. 119, №5. – С. 707-711.
25. Sekhar, M.C. An Ultrafast Transient Absorption Study of the Nature of Interaction between Oppositely Charged Photoexcited CdTe Quantum Dots and Cresyl Violet / M.C. Sekhar, A. Samanta // *J. Phys. Chem. C*. -2015. – V. 119, №27. – P. 15661–15668.
26. Shivkumar, M.A. FRET from CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots to Fluorescein 27 Dye / M.A. Shivkumar, L.S. Inamdar (Doddamani), M.H.K. Rabinal [et. al] // *Open Journal of Physical Chemistry*. – 2013. – V. 3. – P. 40-48.
27. Martynenko, I.V. Energy transfer in complexes of water-soluble quantum dots and chlorin e6 molecules in different environments / I.V. Martynenko, A.O.

- Orlova, V.G. Maslov [et. al] // *Send to Beilstein J. Nanotechnol.* – 2013. – V. 4. – P. 895-902.
28. Charron, G. Insights into the Mechanism of Quantum Dot-Sensitized Singlet Oxygen Production for Photodynamic Therapy / G. Charron, T. Stuchinskaya, D.R. Edwards [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, №16. – P. 9334–9342.
29. Sanusi, K. Enhanced optical limiting performance in phthalocyanine-quantum dot nanocomposites by free-carrier absorption mechanism / K. Sanusi, S. Khene, T. Nyokong // *Optical Materials.* – 2014. – V. 37. – P. 572-582.
30. Rakovich, A. CdTe Quantum Dot/Dye Hybrid System as Photosensitizer for Photodynamic Therapy / A. Rakovich, D. Savateeva, T. Rakovich, [et. al] // *Nanoscale Res Lett.* – 2010. – V. 5, №4. – P. 753–760.
31. Artemyev, M. Resonance energy transfer in conjugates of semiconductor nanocrystals and organic dye molecules / M. Artemyev // *J. Nanophot.* – 2012. – V. 6, №1. – P. 061705(1-8).
32. Locritani, M. Silicon Nanocrystals Functionalized with Pyrene Units: Efficient Light-Harvesting Antennae with Bright Near-Infrared Emission / M. Locritani, Y. Yu, G. Bergamini, [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V. 5, №19. – P. 3325–3329.
33. Agranovich, V.M. Hybrid Resonant Organic–Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications / V.M. Agranovich, Yu.N. Gartstein, [et. al] // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111, №9. – P. 5179–5214.
34. Ovchinnikov, O.V. Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots-methylene blue hybrid associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh (Kondratenko), [et. al] // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2014. – V. 16, № 3. – P. 2286 (1-18).
35. Jain, K. Density functional investigation and some optical experiments on dye-sensitized quantum dots / K. Jain, S. Kaniyankandy, S. Kishor, [et. al] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V.17. – P. 28683-28696.
36. Li, X. Ligand Binding to Distinct Sites on Nanocrystals Affecting Energy and Charge Transfer / X. Li, L.W. Slyker, V.M. Nichols, [et. al] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6, №9. – P. 1709-1713.
37. Sapsford, K.E. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations / K.E. Sapsford, L. Berti, I.L. Medintz // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2006. – V. 45, №28. – P. 4562-4589.
38. Nyk, M. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zinc-phthalocyanine / M. Nyk, K. Palewska, L. Kepinski, [et. al] // *J. of Luminescence.* – 2010. – V. 130, №12. – P. 2487-2490.
39. Viana, O.S. Comparative Study on the Efficiency of the Photodynamic Inactivation of *Candida albicans* Using CdTe Quantum Dots, Zn(II) Porphyrin and Their Conjugates as Photosensitizers / O.S. Viana, M.S. Ribeiro, A.C. Rodas, [et. al] // *Molecules.* – 2015. – V. 20, №5. – P. 8893-8912.

40. Lemon, C.M. Metabolic Tumor Profiling with pH, Oxygen, and Glucose Chemosensors on a Quantum Dot Scaffold / C.M. Lemon, P.N. Curtin, R.C. Somers, [et. al] // *Inorg Chem.* – 2014. – V. 53, №4. – P. 1900–1915.
41. Tang, R. Induction of pH Sensitivity on the Fluorescence Lifetime of Quantum Dots by NIR Fluorescent Dyes / R. Tang, H. Lee, S. Achilefu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, №10. – P. 4545–4548.
42. Dennis, A.M. Quantum Dot–Fluorescent Protein FRET Probes for Sensing Intracellular pH / A.M. Dennis, W.J. Rhee, D. Sotto, [et. al] // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6, №4. – P. 2917–2924.
43. Chou, K.F. Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors / K.F. Chou, A.M. Dennis // *Sensors.* – 2015. – V. 15. – P. 13288-13325.
44. Sapsford, K.E. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations / K.E. Sapsford, L. Berti, I.L. Medintz // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2006. – V. 45, №28. – P. 4562-4589.
45. Snee, P.T. A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor / P.T. Snee, R.C. Somers, G. Nair, [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, №41. – P. 13320–13321.
46. Li, L. Quantum dot/methylene blue FRET mediated NIR fluorescent nanomicelles with large Stokes shift for bioimaging / L. Li, J. Liu, X. Yang, [et. al] // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51. – P. 14357-14360.
47. Shivkumar, M.A. Quantum dot based FRET to cresyl violet: Role of surface effects / M.A. Shivkumar, K.S. Adarsh, S.R. Inamdar // *Journal of Luminescence.* – 2013. – V. 143. – P. 680–686.
48. Sadhu, S. A Stochastic Model for Energy Transfer from CdS Quantum Dots/Rods (Donors) to Nile Red Dye (Acceptors) / S. Sadhu, M. Tachiya, A. Patra // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – V. 113. – P. 19488 – 19492.
49. Lemon, Ch.M. Two-Photon Oxygen Sensing with Quantum Dot-Porphyrin Conjugates / Ch.M. Lemon, E. Karnas, M.G. Bawendi, [et. al] // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, №18. – P. 10394–10406.
50. Gromova, Y.A. Fluorescence energy transfer in quantum dot/azo dye complexes in polymer track membranes / Y.A. Gromova, A.O. Orlova, V.G. Maslov, [et. al] // *Nanoscale Research Letters.* – 2013. – V. 8. – P. 452.
51. Boulesbaa, A. Competition between Energy and Electron Transfer from CdSe QDs to Adsorbed Rhodamine B / A. Boulesbaa, Z. Huang, D. Wu, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 962–969.
52. Clapp, A.R., Förster resonance energy transfer investigations using quantum-dot fluorophores / A.R. Clapp, I.L. Medintz, H. Mattoussi // *Chemphyschem.* – 2006. – V. 7, №1. – P. 47-57.
53. Shivkumar, M.A. Quantum dot based FRET to cresyl violet: Role of surface effects / M.A. Shivkumar, K.S. Adarsh, S.R. Inamdar // *J. Lumin.* – V. 143. – P. 680-686

54. Clapp, A.R. Can Luminescent Quantum Dots Be Efficient Energy Acceptors with Organic Dye Donors? / A.R. Clapp, I.L. Medintz, B.R. Fisher, [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, №4. – P. 1242–1250.
55. Jhonsi, M.A. Photoinduced interaction between xanthene dyes and colloidal CdS nanoparticles / M.A. Jhonsi, A. Kathiravan, R. Renganathan // *Journal of Molecular Structure.* – 2009. – V. 921, №1. – P. 279-284.
56. Scheele, M. Coupled organic-inorganic nanostructures (COIN) / M. Scheele, W. Brütting, F. Schreiber // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, №1. – P. 97-111.
57. Schmelz, O. Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors / O. Schmelz, A. Mews, T. Basché, [et. al] // *Langmuir.* – 2001. – V. 17, №9. – P. 2861–2865.
58. Darżynkiewicz, Z.M. Quantum dots use both LUMO and surface trap electrons in photoreduction process / Z.M. Darżynkiewicz, M. Pędziwiatr, J. Grzy // *J. Lumin.* – V. 183. – P. 401-409.
59. Arvani, M. Photoinduced hole transfer in QD–phthalocyanine hybrids / M. Arvani, K. Virkki, F. Abou-Chahine, [et. al] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 27414-27421.
60. Virkki, K. Photoinduced Electron Transfer in CdSe/ZnS Quantum Dot–Fullerene Hybrids / K. Virkki, S. Demir, H. Lemmetyinen, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, №31. – P. 17561–17572.
61. Zhu, H. Auger-Assisted Electron Transfer from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots / H. Zhu, Y. Yang, K. Hyeon-Deuk, [et. al] // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14, №3. – P. 1263–1269.
62. Bang, J.H. CdSe Quantum Dot–Fullerene Hybrid Nanocomposite for Solar Energy Conversion: Electron Transfer and Photoelectrochemistry / J.H. Bang, P.V. Kamat // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, №12. – P. 9421–9427.
63. Зенкевич, Э.И. Фотоиндуцированные релаксационные процессы в комплексах на основе полупроводниковых нанокристаллов CdSe и органических молекул / Э.И. Зенкевич, Е.И. Сагун, А.А. Яровой, [и др.] // *Спектроскопия конденсированного состояния.* – 2007. – Т. 103, №6. – С. 998-1009.
64. Смирнов, М.С. Спектральные и кинетические особенности безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек и органических красителей / Смирнов М.С. // *Опт. и спектр.* – 2017. – Т. 123, № 5. – С. 704-716.
65. Idowu, M. Photoinduced energy transfer between water-soluble CdTe quantum dots and aluminium tetrasulfonated phthalocyanine/ M. Idowu, Ji-Y. Chenab, T. Nyokong // *New J. Chem.* – 2008. – V. 32. – P. 290-296.
66. Uematsu, T. Photoinduced Fluorescence Enhancement in Mono- and Multilayer Films of CdSe/ZnS Quantum Dots: Dependence on Intensity and Wavelength of Excitation Light / T. Uematsu, S. Maenosono, Y. Yamaguchi // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V.109. – P. 8613–8618.



67. Vokhmintcev, K.V. Quenching of quantum dots luminescence under light irradiation and its influence on the biological application / K.V. Vokhmintcev, C. Guhrenz, N. Gaponik, [et. al] // *Journal of Physics: Conf. Series.* – 2017. – V.784. – P. 012014(1-6).
68. Екимов, А.И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ.* — 1981. — Т. 34, № 6. — С. 363—366.
69. Эфрос, Ал.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. // *Физика и техника полупроводников.* 1982. -Т. 16, № 7.-С. 1209-1214.
70. Екимов, А.И. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников / А.И.Екимов, А.А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ.* — 1984. — Т. 40, № 8. — С. 337—340.
71. Ekimov, A.I. Quantum size effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, Al.L. Efros, A.A. Onushchenko // *Solid State Communications.* — 1985. — V. 56, № 11. — P. 921—924.
72. Ekimov, A.I. Size quantization of excitons and determination of the parameters of their energy spectrum in CuCl / A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, A.G. Plyukhin, [et. al] // *Sov. Phys. JETP.* - 1985. - V. 61, № 4. - P. 891-897.
73. Brus, L.E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus // *J. Chem. Phys.* - 1984. - V. 80, №9. – P. 4403-4409.
74. Brus, L.E. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory / L.E. Brus // *J. Phys. Chem.* - 1986. - V. 90. P.2555 - 2560.
75. Efros, A. L. The electronic structure of semiconductor nanocrystals / A. L. Efros, M. Rosen // *Annual Review of Materials Science.* — 2000. —V. 30, №1. — P. 475-521.
76. Kayanuma, Y. Wannierexciton in microcrystals / Y. Kayanuma // *Solid State Communications.* - 1986. - V. 59, №6. - P. 405-408.
77. Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // *Phys. Rev. B Condens Matter.* - 1988. - V. 38, №14. – P. 9797-9805.
78. Schmitt-Rink, S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites / S. Schmitt-Pink, D.A.B. Miller, D.C. Chemla // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 35, №1. – P. 8113–8125.
79. Reed, M.A. Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure / M.A. Reed, J.N. Randall, R.J. Aggarwal, [et. al] // *Phys. Rev. Lett.* -1988. - V. 60(6). P. 535-537.
80. Wegner, K.D. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors / K.D. Wegner, N. Hildebrandt // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44, №14. – P. 4792-4834.
81. Martín-Palma, R.J. Optical Biosensors Based on Semiconductor Nanostructures / R.J. Martín-Palma, M. Manso, V. Torres-Costa // *Sensors.* – 2009. – V. 9. – P. 5149-5172.

82. Pourahmad, A. Ag<sub>2</sub>S nanoparticle encapsulated in mesoporous material nanoparticles and its application for photocatalytic degradation of dye in aqueous solution / A. Pourahmad. // *Superlattices and Microstructures*. 2012 – V.52 – P. 276-287.
83. Nasrallah, T.B. Some physical investigations on Ag<sub>2</sub>S thin films prepared by sequential thermal evaporation / T.B. Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, [et. al] // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 151, №3. – P. 225–230.
84. Jiang, P. Water-Soluble Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots for Near-Infrared Fluorescence Imaging in vivo / P. Jiang, C. Zhu, Z. Zhang, [et. al] // *Biomaterials*. – 2012. – V. 33, №20. – P. 5130–5135.
85. Wu, Q. Synthesis of Water-Soluble Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots with Fluorescence in the Second Near-Infrared Window for Turn-On Detection of Zn(II) and Cd(II) / Q. Wu, M. Zhou, J. Shi, [et. al] // *Anal. Chem.* – 2017. – V. 89, №12. – P. 6616–6623.
86. Duman, F.D. Folic acid-conjugated cationic Ag<sub>2</sub>S quantum dots for optical imaging and selective doxorubicin delivery to HeLa cells / F.D. Duman, M. Erkisa, R. Khodadust, [et. al] // *Nanomedicine (Lond)*. – 2017. – V. 12, №19. – P. 2319-2333.
87. Ding, C. Rare earth ions enhanced near infrared fluorescence of Ag<sub>2</sub>S quantum dots for the detection of fluoride ions in living cells / C. Ding, X. Cao, C. Zhang, [et. al] // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9, №37. – P. 14031-14038.
88. Hocaoglu, I. Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag<sub>2</sub>S quantum dots / I. Hocaoglu, M.N. Cizmeciyan, R. Erdem, [et. al] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P. 14674-14681.
89. Jiang, P. Emission-Tunable Near-Infrared Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots / P. Jiang, Z.-Q. Tian, C.-N. Zhu, [et. al] // *Chem. Mater.* – 2012. – V.24, №1. – P. 3–5.
90. Yang, H.Y. One-pot synthesis of water-dispersible Ag<sub>2</sub>S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window / H.Y. Yang, Y.W. Zhao, Z.Y. Zhang, [et. al] // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24, №5. – P. 055706(1-10).
91. Wang, C. Facile Aqueous-Phase Synthesis of Biocompatible and Fluorescent Ag<sub>2</sub>S Nanoclusters for Bioimaging: Tunable Photoluminescence from Red to Near Infrared / C. Wang, Y. Wang, L. Xu, [et. al] // *Small*. – 2012. – V. 8, №20. – P. 3137-3142.
92. Du, Y. Near-Infrared Photoluminescent Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots from a Single Source Precursor / Y. Du, B. Xu, T. Fu, [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 1470–1471.
93. Hocaoglu, I. Emission tunable, cyto/hemocompatible, near-IR-emitting Ag<sub>2</sub>S quantum dots by aqueous decomposition of DMSA / I. Hocaoglu, F. Demir, O. Birer, [et. al] // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6, №20. – P. 11921-11931.
94. Lim, W.P. Preparation of Ag<sub>2</sub>S Nanocrystals of Predictable Shape and Size / W.P. Lim, Z. Zhang, H.Y. Low, [et. al] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 5685–5689.
95. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения / В. В. Горбачев. - М. : Металлургия, 1980. – 132с.

96. Sadovnikov, S.I. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 12466-12471.
97. Sadovnikov, S.I. Recent progress in nanostructured silver sulfide: from synthesis and nonstoichiometry to properties / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P. 17676-17704.
98. Sadovnikov, S.I. An *in situ* high-temperature scanning electron microscopy study of acanthite–argentite phase transformation in nanocrystalline silver sulfide powder / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V.17. – P. 20495-20501.
99. Sadovnikov, S.I. Nanocrystalline silver sulfide  $\text{Ag}_2\text{S}$  / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2015. – V. 41. – P. 7-19.
100. Sadovnikov, S.I. High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acanthite  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  and argentite  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, [et. al] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V.18. – P. 4617-4626.
101. Sadovnikov, S.I. Thermal expansion, heat capacity and phase transformations in nanocrystalline and coarse-crystalline silver sulfide at 290–970 K / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2017. – V. 131. – P. 1155-1164.
102. Zamiri, R. The structural and optical constants of  $\text{Ag}_2\text{S}$  semiconductor nanostructure in the Far-Infrared / R. Zamiri, A.H. Abbastabar, A. Zakaria, [et. al] // *Chem. Cent. J.* – 2015. – V. 9, №28. – P. 2-6.
103. Gusev, A.I. Effect of small size of particles on thermal expansion and heat capacity of  $\text{Ag}_2\text{S}$  silver sulfide / A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov // *Thermochimica Acta.* – 2018. – V. 660. – P. 1-10.
104. Korte, C. Nonisothermal transport properties of  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$ : Partial thermopowers of electrons and ions, the soret effect and heats of transport / C. Korte, J. Janek // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – V. 58, №4. – P. 623-637.
105. Junod, P. Metal-non-metal transition in silver chalcogenides / P. Junod, H. Hediger, B. Kilchör, [et. al] // *Philosophical Magazine.* – 1977. – V. 36, №4. – P. 941-958.
106. Kashida, S. Electronic structure of  $\text{Ag}_2\text{S}$ , band calculation and photoelectron spectroscopy / S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, [et. al] // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 158, №1–2. – P. 167-175.
107. Alekberov, O. Band structure and vacancy formation in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ : *Ab-initio* study / O. Alekberov, Z. Jahangirli, R. Paucar, [et. al] // *Phys. Status Solidi.* – 2015. – V. 12, №6. – P. 672–675.
108. Lin, S. Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-Chemistry Synthesized  $\text{Ag}_2\text{S}$  Nanocrystals / S. Lin, Y. Feng, X. Wen, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, №1. – P. 867–872.
109. Jiang, W. Photocatalytic performance of  $\text{Ag}_2\text{S}$  under irradiation with visible and near-infrared light and its mechanism of degradation / W. Jiang, Z. Wu, X. Yue, [et. al] // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 24064-24071.

110. Qian, X.-f. Preparation and characterization of polyvinylpyrrolidone films containing silver sulfide nanoparticles / X.-f. Qian, J. Yin, Sh. Feng, [et. al] // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 2504–2506.
111. Ehrlich, S.H. Spectroscopic studies of silver bromide with quantum-sized clusters of iodide, silver, and silver sulfides / S.H. Ehrlich // *J. Imaging Sci. Technol.* - 1993. – V. 37. – P. 73–91.
112. Алиев, Ф.Ф. Влияние фазового перехода на энергетический спектр электронов в  $\text{Ag}_2\text{S}$  / Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров, Б.А. Таиров, [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2008. – Т. 42, №10. – С. 1165-1167.
113. Ezema, F.I. Growth and optical properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  thin films deposited by chemical bath deposition technique / F.I. Ezema, P.U. Asogwa, A.B.C. Ekwealor, [et. al] // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* – 2007. – V. 42, №2. – P. 217-222.
114. Rodot, M. Masse effective des porteurs de charge dans les semi-conducteurs / M. Rodot // *Review Article phys. stat. sol.* – 1963. – V.3, №10. – P. 1751–1789.
115. Schaaff, T.G. Preparation and Characterization of Silver Sulfide Nanocrystals Generated from Silver(I)-Thiolate Polymers / T.G. Schaaff, A.J. Rodinone // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, №38. – P. 10416–10422.
116. Akamatsu, K. Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles / K. Akamatsu, S. Takei, M. Mizuhata, [et. al] // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 359, №1. – P. 55-60.
117. Zhang, Y. Controlled Synthesis of  $\text{Ag}_2\text{S}$  Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius / Y. Zhang, Y. Liu, C. Li, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, №9. – P. 4918–4923.
118. Tan, L.  $\text{Ag}_2\text{S}$  Quantum Dots Conjugated Chitosan Nanospheres toward Light-Triggered Nitric Oxide Release and Near-Infrared Fluorescence Imaging / L. Tan, A. Wan, H. Li // *Langmuir.* – 2013. – V. 29, №48. – P. 15032–15042.
119. Xiang, J. L-Cysteine-Assisted Synthesis and Optical Properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  Nanospheres / J. Xiang, H. Cao, Q. Wu, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 3580-3584.
120. Liu, Y.-F. Synthesis and characterization of chiral  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zn nanocrystals / Y.-F. Liu, L. Wang, W.-Z. Shi, [et. al] // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 53142-53148.
121. Liu, S.H. Synthesis and Characterization of  $\text{Ag}_2\text{S}$  Nanocrystals in Hyperbranched Polyurethane at Room Temperature / S.H. Liu, X.F. Qian, J. Yin, [et. al] // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2002. – V. 168, №1. – P. 259-262.
122. Cao, Y. Thiolate-Mediated Photoinduced Synthesis of Ultrafine  $\text{Ag}_2\text{S}$  Quantum Dots from Silver Nanoparticles / Y. Cao, W. Geng, R. Shi, [et. al] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 1–6.
123. Zhu, J.-F. Simultaneous and Rapid Microwave Synthesis of Polyacrylamide–Metal Sulfide ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$ ) Nanocomposites / J.-F. Zhu, Y.-J. Zhu, M.-G. Ma, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, №10. – P. 3920–3926.
124. Cui, C. Synthesis and Functions of  $\text{Ag}_2\text{S}$  Nanostructures / C. Cui, X. Li, J. Liu, [et. al] // *Nanoscale Res Lett.* – 2015. – V. 10, №1. – P. 431(1-21).

125. Jin, H. Aptamer and 5-fluorouracil dual-loading Ag<sub>2</sub>S quantum dots used as a sensitive label-free probe for near-infrared photoluminescence turn-on detection of CA125 antigen / H. Jin, R. Gui, J. Gong, [et. al] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – V. 92. – P. 378–384.
126. Gui, R. Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots / R. Gui, H. Jin, Z. Wang, [et. al] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – V. 296. – P. 91–124.
127. Gui, R. A facile cation exchange-based aqueous synthesis of highly stable and biocompatible Ag<sub>2</sub>S quantum dots emitting in the second near-infrared biological window / R. Gui, J. Sun, D. Liu, [et. al] // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 16690-16697.
128. Murray, C.B. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies / C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi // *Annual Review of Materials Science*. – 2000. – V. 30. – P. 545-610.
129. Yarema, M. Infrared Emitting and Photoconducting Colloidal Silver Chalcogenide Nanocrystal Quantum Dots from a Silylamide-Promoted Synthesis / M. Yarema, S. Pichler, M. Sytnyk, [et. al] // *ACS Nano*. -2011. –V. 5, №5. – P. 3758–3765.
130. Kryukov, A.I. Quantum size effects and nature of photoprocesses in nanoparticles of Ag<sub>2</sub>S / A.I. Kryukov, N.N. Zin'chuk, A.V. Korzhak, [et. al] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2001. – V. 37, №5. – P. 296-303.
131. Sadovnikov, S.I. Universal Approach to the Synthesis of Silver Sulfide in the Forms of Nanopowders, Quantum Dots, Core-Shell Nanoparticles, and Heteronanostructures / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016(31) – P. 4944–4957.
132. Avellini, T. Hybrids of semiconductor quantum dot and molecular species for photoinduced functions / T. Avellini, C. Lincheneau, F. Vera, [et. al] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – V. 263-264. – P. 151-160.
133. Zhou, J. Surface ligands engineering of semiconductor quantum dots for chemosensory and biological applications / J. Zhou, Y. Liu, J. Tang, [et. al] // *Materials Today*. – 2017. – V. 20(7). – P. 360-376.
134. Zhang, Q. Highly efficient resonant coupling of optical excitations in hybrid organic/inorganic semiconductor nanostructures / Q. Zhang, T. Atay, J.R. Tischler, [et. al] // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – V. 2. – P. 555–559.
135. Melnikau, D. Resonance energy transfer in self-organized organic/inorganic dendrite structures / D. Melnikau, D. Savateeva, V. Lesnyak, [et. al] // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 9317-9323.
136. Walker, B.J. Narrow-Band Absorption-Enhanced Quantum Dot/J-Aggregate Conjugates / B.J. Walker, G.P. Nair, L.F. Marshall, [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 9624–9625.
137. Halpert, J.E. Electrostatic Formation of Quantum Dot/Jaggregate FRET Pairs in Solution. / J.E. Halpert, J.R. Tischler, G. Nair, [et. al] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 9986–9992.

138. Martynenko, I.V. Chlorin e6–ZnSe/ZnS quantum dots based systems as reagent for photodynamic therapy / I.V. Martynenko, V.A. Kuznetsova, A.O. Orlova, [et. al] // *Nanotechnology*. – 2015. – V. 26. – P. 055102.
139. Heinz, H. Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications / H. Heinz, C. Pramanik, O. Heinz, [et. al] // *Surface Science Reports*. – 2017. – V. 72, №1. – P. 1-58.
140. Lee, J. Positively Charged Compact Quantum Dot–DNA Complexes for Detection of Nucleic Acids / J. Lee, Y. Choi, J. Kim, [et. al] // *ChemPhysChem*. – 2009. – V. 10. – P. 806–811.
141. Kundelev, E.V. Circular Dichroism Spectroscopy of Chlorin e6 and Its Complexes with Quantum Dots in Different Media / E.V. Kundelev, A.O. Orlova, V.G. Maslov, [et. al] // *Optics and spectroscopy*. – 2017. – V. 122, № 1. – P. 96-100.
142. Hildebrandt, N. Energy Transfer with Semiconductor Quantum Dot Bioconjugates: A Versatile Platform for Biosensing, Energy Harvesting, and Other Developing Applications / N. Hildebrandt, C.M. Spillmann, W.R. Algar, [et. al] // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117, №2. – P. 536–711.
143. Li, X. Distance-Dependent Triplet Energy Transfer between CdSe Nanocrystals and Surface Bound Anthracene / X. Li, Z. Huang, R. Zavala, M.L. Tang // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – V. 7, №11. – P. 1955–1959.
144. Samimi, E. A Review on Aptamer-Conjugated Quantum Dot Nanosystems for Cancer Imaging and Theranostic / E. Samimi, P. Karami, M.J. Ahar // *J Nanomed Res.* – 2017. – V. 5, №3. – P. 00117.
145. Petryayeva, E. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging / E. Petryayeva, W.R. Algar, I.L. Medintz // *Appl Spectrosc.* – 2013. – V. 67, №3. – P. 215-52.
146. Орлова, А.О. Образование комплексов квантовая точка - молекула порфирина в водных растворах / А.О. Орлова, В.Г. Маслов, А.А.ж Степанов, [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2008. – Т. 105, №6. – С. 969-975.
147. Орлова, А.О. Спектрально-люминесцентное исследование образования комплексов квантовая точка/молекула сульфифталоцианина в водном растворе / А.О. Орлова, В.Г. Маслов, А.В. Баранов, [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2008. – Т. 105, №5. – С. 794-800.
148. McArthur, E.A. A Study of the Binding of Cyanine Dyes to Colloidal Quantum Dots Using Spectral Signatures of Dye Aggregation / E.A. McArthur, J.M. Godbe, D.B. Tice, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, №10. – P. 6136–6142.
149. Sanusi, K. Indium phthalocyanine–CdSe/ZnS quantum dots nanocomposites showing size dependent and near ideal optical limiting behavior / K. Sanusi, T. Nyokong // *Optical Materials*. – 2014. – V. 38. – P. 17-23.
150. Орлова, А.О. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов, образованных одноименно заряженными CdTe квантовыми точками и

- молекулами тетрасульфофталоцианина / А.О. Орлова, М.С. Губанова, В.Г. Маслов, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108, №6. – С. 975-982.
151. Орлова, А.О. Перенос энергии в ассоциатах полупроводниковых квантовых точек с молекулами тетрапиридинпорфиразина / А.О. Орлова, В.Г. Маслов, И.Е. Скалецкая, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т. 101. № 4. – С. 616-623.
152. Locritani, M. Silicon Nanocrystals Functionalized with Pyrene Units: Efficient Light-Harvesting Antennae with Bright Near-Infrared Emission / M. Locritani, Y. Yu, G. Bergamini, M. Baroncini, [et. al] // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V. 5. – P. 3325–3329.
153. Mir, W.J. Origin of Unusual Excitonic Absorption and Emission from Colloidal Ag<sub>2</sub>S Nanocrystals: Ultrafast Photophysics and Solar Cell / W.J. Mir, A. Swarnkar, R. Sharma, [et. al] // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – V. 6, №19. – P. 3915–3922.
154. Перепелица, А.С. Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра : автореферат дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / А.С. Перепелица; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2017. – 19 с.
155. Khan, A.U. Singlet molecular oxygen from superoxide anion and sensitized fluorescence of organic molecules / A.U. Khan // Science. – 1970. – V. 168. – P. 476-482.
156. Shinkarenko, N.V. Singlet Oxygen: Methods of Preparation and Detection / N.V. Shinkarenko, V.B. Aleskovskii // Russ. Chem. Rev. – 1981. – V. 50, №3. – P. 220–231.
157. Förster, Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / Th. Förster // Annalen der Physik. – 1948. – V. 437, №1. – P. 55-75.
158. Sadhu, S. Size Dependent Resonance Energy Transfer between Semiconductor Quantum Dots and Dye Using FRET and Kinetic Model / S. Sadhu, K.K. Haldar, A. Patra // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, №9. – P. 3891–3897.
159. Berberan-Santos, M.N. Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential) / M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur // Chem.Phys. – 2005. – V. 315. – P. 171-182.
160. Bodunov, E.N. Room-temperature luminescence decay of colloidal semiconductor quantum dots: Nonexponentiality revisited / E.N. Bodunov, V.V. Danilov, A.S. Panfutova, [et. al] // Ann. Phys. – 2016. – V. 528. – P. 272-277.
161. Martin, J.E. Lifetime determination of materials that exhibit a stretched exponential luminescent decay / J.E. Martin, L.E. Shea-Rohwer // J. Luminesc. – 2006. – V. 121. – P. 573-587.

162. Berberan-Santos, M. History of the Kohlrausch (stretched exponential) function: Pioneering work in luminescence / M. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur // *Ann. Phys.* – 2008. – V. 17, № 7. – P. 460-461.
163. Korsunska, N.E. Reversible and non-reversible photo-enhanced luminescence in CdSe/ZnS quantum dots / N.E. Korsunska, M. Dybiec, L. Zhukov, [et. al] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – V.20. – P. 876–881.
164. Jones, M. Photoenhancement of Luminescence in Colloidal CdSe Quantum Dot Solutions / M. Jones, J. Nedeljkovic, R.J. Ellingson, [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V.107, №41. – P. 11346–11352.
165. Wang, Y. Mechanism of Strong Luminescence Photoactivation of Citrate-Stabilized Water-Soluble Nanoparticles with CdSe Cores / Y. Wang, Z. Tang, M.A. Correa-Duarte, [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V.108, №40. – P. 15461–15469.
166. Kloepfer, J.A. Photophysical Properties of Biologically Compatible CdSe Quantum Dot Structures / J.A. Kloepfer, S.E. Bradforth, J.L. Nadeau // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V.109. – P. 9996-10003
167. Klyachkovskaya, E.V. Photodegradation of CdSe/ZnS semiconductor nanocrystals in a polymer film in air and under vacuum / E.V. Klyachkovskaya, S.V. Vashchenko, A.P. Stupak, [et. al] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2010. – V. 77, №5. – P. 732-736.
168. Emin, S. Photostability of Water-dispersible CdTe Quantum Dots: Capping Ligands and Oxygen / S. Emin, A. Loukanov, M. Wakasa, [et. al] // *Chem. Lett.* – 2010. – V.39. – P. 654-656.
169. Krivenkov, V.A. Surface ligands affect photoinduced modulation of the quantum dots optical performance / V.A. Krivenkov, P.S. Samokhvalov, P.A. Linkov, [et. al] // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering.* – 2014. – V. 9126. – P. 91263N(1-8).
170. Patty, K. Probing the structural dependency of photoinduced properties of colloidal quantum dots using metal-oxide photo-active substrates / K. Patty, S.M. Sadeghi, Q. Campbell, [et. al] // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V.116, №11. – P. 114301(1-8).
171. Asami, H. Surface State Analysis of Photobrightening in CdSe Nanocrystal Thin Films / H. Asami, Y. Abe, T. Ohtsu, [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V.107. – P. 12566-12568.
172. Ovchinnikov, O.V. Singlet oxygen luminescence detecting in presence of hybrid associates of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots with methylene blue molecules / O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko (Shatskikh), M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, *I.G. Grevtseva*, [et. al] // *EPJ Web of Conferences.* – 2017. – V. 132. – P. 03038(1-2).
173. Овчинников, О.В. Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag<sub>2</sub>S, пассивированных тиогликолевой кислотой / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко (Шатских), А.С. Перепелица, *И.Г. Гревцева*, [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 2018. – Т. 125, №1. – С. 105-110.



174. Патент на изобретение 2538262 Российская Федерация, МПК С 01G 5/00, В 01 J 13/00, С 09 К 11/02, Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида серебра / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, [и др.]; заявитель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – №2013127476/05(040933); заявл. 17.06.13; опубл. 10.01.2015, Бюл. №1. – 9 с.
175. Устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом: пат. 134445 Рос. Федерация: МПК: В82Y40, В82В3, В01J13 / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ВГУ». – № 2013127444/05; опубл. 17.06.2013.
176. Овчинников, О.В. Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  в желатине / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т.49, №3. – с. 385-391.
177. Шатских, Т.С. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Т.С. Шатских; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2015. – 16 с.
178. Vengrenovich, R.D. Ostwald Ripening under Conditions of Mixed-Type Diffusion / R.D. Vengrenovich, A.V. Moskalyuk, S.V. Yarema // Physics of the Solid State. – 2007. – V. 49, №1. – P. 11–17.
179. Кондратенко, Т.С. Формирование и люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с J-агрегатами триметинцианинового красителя / Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т.11, №1–2. – С. 61-66.
180. Овчинников, О.В. Усиление люминесценции коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тионина / О.В.Овчинников, И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко (Шатских), [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 3. – С. 450-456.
181. S Ovchinnikov, O.V. Sensitization of photoprocesses in colloidal  $Ag_2S$  quantum dots by dye molecules / O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko (Shatskikh), I.G. Grevtseva, [et. al] // Journal of Nanophotonics. – 2016. – V. 10, №3. – P. 033505(1-12).
182. Ovchinnikov, O.V. Förster resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal  $Ag_2S$  quantum dots with thionine molecules / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko (Shatskikh), S.A. Ambrosevich, M.T. Metlin, I.G. Grevtseva, [et. al] // Journal of Nanoparticle Research. – 2017. – V. 19, №12. – P. 403(1-9).
183. Шапиро, Б.И. Цис- и транс-агрегаты триариметин-цианиновых красителей / Б. И. Шапиро, Е.А. Белоножкина, В.А. Кузьмин // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, №1-2. – С. 92–98.
184. Shapiro, B.I. Molecular assemblies of polymethine dyes / B.I. Shapiro // Russ. Chem. Rev. – 2006. – V. 75, №5. – P. 433.

185. Rodriguez-Serrano, A. A Spectrophotometric Study of Thionine\*, Photoredox Reactions of Thionine / A. Rodriguez-Serrano, M.C. Daza, M. Doerr, [et. al] // Photochem. Photobiol. Sci. – 2012. – V. 11. – P. 397–408.
186. Nicotra, V.E. Spectroscopic characterization of thionine species in different media / V.E. Nicotra, M.F. Mora, R.A. Iglesias, [et. al] // Dyes and Pigments. – 2008. – V. 76, №2. – P. 315-318.
187. Lewis, G.N. Dimeric and Other Forms of Methylene Blue: Absorption and Fluorescence of the Pure Monomer / G.N. Lewis, O. Goldschmid, T.T. Magel, [et. al] // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – V. 65, №6. – P. 1150-1154.
188. Basu, S. Solvent Effect on the Electronic Spectra of Azine Dyes under Alkaline Condition / S. Basu, S. Panigrahi, S. Praharaj, [et. al] // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111, №4. – P. 578–583.
189. Hillson, P.J. Red For of Methylene Blue / P.J. Hillson, R.B. McKay // Nature. – 1966. – V. 210. – P. 296-297.
190. Slyusareva, E.A. pH-Dependence of the Absorption and Fluorescent Properties of Fluorone Dyes in Aqueous Solutions / E.A. Slyusareva, M.A. Gerasimova // Russian Physics Journal. – 2014. – V. 56, №12. – P. 1370–1377.
191. Теренин, А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – М.: Наука, 1967. – 616 с.
192. Ekimov, A.I. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions / A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, [et. al] // Journal of the Optical Society of America B. – 1993. – V. 10, №1. – P. 100-107.
193. Смирнов, М.С. Фотоиндуцированная деградация оптических свойств коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  и  $CdS$ , пассивированных тиогликолевой кислотой // М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] / Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, №5. – С. 648-653.
194. Кондратенко (Шатских), Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тиазиновых красителей // Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, [и др.] / Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, №5. – С. 640-647.
195. Кондратенко (Шатских), Т.С. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области / Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т.42, №7. – С. 59-64.
196. Овчинников, О.В. Люминесценция гибридных наноструктур на основе квантовых точек  $Ag_2S$  и молекул органических красителей / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, [и др.] // Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. – 2016. – Т. 7, №2. – С. 14-19.
197. Гревцева, И.Г. Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами органического красителя тионина / И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, Т.С. Шатских (Кондратенко), [и др.] // XXVII

- Симпозиум «Современная химическая физика – 2015»: сб. тезисов, Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2015г. – Туапсе. – 2015. – С. 282.
198. Шатских (Кондратенко), Т.С. Исследование фотохимической стабильности гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами метиленового голубого / Т.С. Шатских (Кондратенко), О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // XXVII Симпозиум «Современная химическая физика – 2015»: сб. тезисов, Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2015г. – Туапсе. – 2015. – С. 355.
  199. Шатских (Кондратенко), Т.С. Спектральные проявления гибридной ассоциации молекул метиленового голубого с коллоидными квантовыми точками  $Ag_2S$  / Т.С. Шатских (Кондратенко), О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Оптика – 2015: сб. трудов IX Междунар. конф. мол. уч. и спец., Санкт-Петербург, 12-16 октября 2015г. - Санкт-Петербург. – 2015. – С. 13-15.
  200. Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с J-агрегатами органического красителя DEC // О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, Т.С. Шатских (Кондратенко), [и др.] / Оптика – 2015: сб. трудов IX Междунар. конф. мол. уч. и спец., Санкт-Петербург, 12-16 октября 2015г. - Санкт-Петербург. – 2015. – С. 82-83.
  201. Овчинников, О.В. Спектральные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с J-агрегатами органического красителя DEC / О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, Т.С. Шатских (Кондратенко), [и др.] // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы 2015: труды 18 Междунар. конф., Ульяновск, 24-26 июня 2015г. – Ульяновск. – С. 147-148.
  202. Shatskikh (Kondratenko), T. Optical properties of hybrid associates colloidal  $Ag_2S$  quantum dots with J-aggregates of DEC organic dye / T. Shatskikh (Kondratenko), O. Ovchinnikov, I. Grevtseva, [et. al.] // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2015: abstract book, Budva, Montenegro, August 31st - September 4th, 2015. - Budva, Montenegro. – P. 223.
  203. Овчинников, О.В. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области и фотосенсибилизации синглетного кислорода / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения «INTERMATIC – 2015»: Материалы Междунар. научно-технической конф., Москва, 1–5 декабря 2015 г. – Москва. – С. 157-162.
  204. Гревцева, И.Г. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тионина // И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, Т.С. Кондратенко (Шатских), [и др.] / Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике: сб. тр. 5-ой междунар. научно-технической конф., Зеленоград, 13-15 апреля 2016 г. – Зеленоград. – С. 209-211.
  205. Гревцева, И.Г. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с J-агрегатами триметинцианинового красителя / И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко

- (Шатских), О.В. Овчинников, [и др.] // «Современные проблемы физики»: сб. науч. тр. междунар. школа-конф. молодых учёных и специалистов, Минск, 8-10 июня 2016 г. – Минск – С. 271-277.
206. Гревцева, И.Г. Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами метиленового голубого / И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, [и др.] // XV Междунар. молодежная конф. по Люминесценции и лазерной физике: сб. тр., Село Аршан, Республика Бурятия, 18–24 июля, 2016 г. - Село Аршан, Республика Бурятия. – С. 61.
207. Гревцева, И.Г. Спектральные проявления взаимодействия молекул тионина с квантовыми точками  $Ag_2S$  / И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, [и др.] // XV Междунар. молодежная конф. по Люминесценции и лазерной физике: сб. тр., Село Аршан, Республика Бурятия, 18–24 июля, 2016 г. - Село Аршан, Республика Бурятия. – С. 62.
208. Овчинников, О.В. Резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тионина / О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко (Шатских), [и др.] // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика – 2016»: сб. тезисов, Туапсе, 19–30 сентября 2016г. – Туапсе. –С. 98.
209. Гревцева, И.Г. Влияние гибридной ассоциации на оптические свойства коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  и J-агрегатов триметинцианинового красителя / И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, [и др.] // «Фундаментальные проблемы оптики – 2016»: сб. тр. IX Междунар. конф., Санкт-Петербург, 17-21 октября 2016. Санкт-Петербург. – С. 162-164.
210. Гревцева, И.Г. Спектральное проявление взаимодействия молекул тионина с коллоидными растворами квантовых точек  $Ag_2S$  / И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, [и др.] // «Фундаментальные проблемы оптики – 2016»: сб. тр. IX Междунар. конф., Санкт-Петербург, 17-21 октября 2016. Санкт-Петербург. – С. 197-198.
211. Кондратенко (Шатских), Т.С. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с J-агрегатами триметинцианинового красителя / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, [и др.] / Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО–2016: мат. V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 ноября 2016 г. – Минск : Беларуская навука. – С. 147-150.
212. Grevtseva, I.G. Optical properties of hybrid associates of colloidal  $Ag_2S$  quantum dots with J-aggregates of trimetincyanine dye / I.G. Grevtseva, T.S. Kondratenko (Shatskikh), O.V. Ovchinnikov, [et. al.] // “Saint Petersburg OPEN 2017” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: Book of Abstracts 4th International School and Conf., Saint Petersburg, 19-24 September. - Saint Petersburg. – P. 390-391.
213. Гревцева, И.Г. Фотофизические и фотохимические процессы гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами органических красителей / И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, Т.С. Кондратенко (Шатских),

- [и др.] // XXIX Симпозиум «Современная химическая физика – 2017»: сб. тр., Туапсе, 17–28 сентября 2017г. – Туапсе. – С. 147.
214. Кондратенко (Шатских), Т.С. Особенности обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, [и др.] // «Оптика – 2017»: сб. тр. X Междунар. Конф. молодых уч. и спец., Санкт-Петербург, 16-20 октября 2017. – Санкт-Петербург. – С. 102-104.
215. Кондратенко (Шатских), Т.С. Управление интенсивностью ИК люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко (Шатских), О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, [и др.] // Взаимодействие излучения с твердым телом (ВИТТ - 2017): материалы 12-й Междунар. конф., Минск, 19-22 сентября 2017 г. – Минск. – С. 58-59.
216. Гревцева, И.Г. Фотодеградация люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, [и др.] // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Междунар. науч. конф., Краснодар, 17-23 сентября 2017 г. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. - С. 52-56.
217. Гревцева, И.Г. Фотоиндуцированная нестабильность люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, [и др.] // «Оптика – 2017»: сб. тр. X Междунар. Конф. молодых уч. и спец., Санкт-Петербург, 16-20 октября 2017. – Санкт-Петербург. – С. 336-338.
218. Гревцева, И.Г. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  / И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, [и др.] // Междунар. школа-конф. молодых уч. и спец. «Современные проблемы физики», 13-15 июня 2018 г. [Текст] : [сб. науч. тр.] / под ред. В.В. Машко, Д.В. Новицкого, М.С. Усачёнка. – Минск : Институт физики НАН Беларуси. – С. 196-201.
219. Латышев, А.Н. Фотостимулированное формирование малоатомных кластеров серебра заданной дисперсности на поверхности монокристаллов  $AgCl$  и  $ZnS$  / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Д.А. Минаков, [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 11-12. – С. 75-77.
220. Овчинников, О.В., Фотостимулированное формирование центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в микрокристаллах  $AgCl(I)$  / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 103, № 3. – С. 497-504.