

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

На правах рукописи

**Шатских Тамара Сергеевна**

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

**Специальность**

**01.04.05 – оптика**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**

**доктор физико-математических наук,**

**доцент ОВЧИННИКОВ О.В.**

**Воронеж-2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ: АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ .....	12
1.1 Оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS и их размерные зависимости .....	12
1.1.1 Размерный эффект в оптических свойствах полупроводниковых квантовых точек .....	12
1.2 Особенности построения и оптические свойства гибридных ассоциатов полупроводниковых коллоидных квантовых точек соединений группы $A_2B_6$ с органическими молекулами и их назначение .....	24
1.2.1 Принципы построения гибридных ассоциатов .....	24
1.2.2 Спектральные проявления гибридной ассоциации .....	27
1.2.3 Фотофизические и фотохимические процессы в гибридных ассоциатах и их спектральные проявления .....	30
1.2.4 Некоторые приложения ассоциатов полупроводниковых коллоидных квантовых точек с органическими молекулами .....	41
1.3 Обзор спектральных свойств красителя метиленового голубого .....	45
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА .....	52
2.1 Методики синтеза экспериментальных образцов коллоидных квантовых точек CdS .....	53
2.2 Структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек CdS .....	56
2.3 Методика гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого .....	62
2.4 Абсорбционные методики исследования проявлений гибридной ассоциации полупроводниковых квантовых точек с молекулами метиленового голубого .....	63
2.4.1 Техника измерения электронных спектров поглощения гибридных ассоциатов и их отдельных компонентов .....	63
2.4.2 Исследование взаимодействий, обеспечивающих гибридную ассоциацию метиленового голубого с коллоидными квантовыми точками CdS по ИК спектрам .....	68
2.5 Люминесцентные методики исследования .....	71
2.5.1 Аппаратура для измерения спектров фотолюминесценции .....	71
2.5.2 Техника измерения времени жизни люминесценции .....	74
2.5.3 Техника Z-сканирования .....	75
ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО .....	78

3.1. Оптические свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов.....	78
3.1.1 Спектральные проявления размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек CdS.....	78
3.1.2 Спектральные свойства метиленового голубого в различном окружении .....	86
3.2 Спектральные свойства смесей коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в желатине.....	92
3.2.1 Анализ спектров оптического поглощения .....	92
3.2.2 Люминесцентные свойства смесей коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого .....	101
3.3 Обсуждение полученных результатов.....	108
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУДАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ПО ИК СПЕКТРАМ .....	115
4.1 Анализ экспериментальных ИК спектров метиленового голубого в виде кристаллогидрата, в газовой фазе и в растворах .....	115
4.1.1 ИК спектры гидратов метиленового голубого .....	115
4.1.2 ИК спектры газовой фазы метиленового голубого .....	119
4.1.3 ИК спектры водных растворов метиленового голубого .....	121
4.2 Проявления взаимодействия коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в ИК спектрах .....	124
ГЛАВА 5. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО.....	132
5.1 Эмпирическое обоснование схемы фотофизических процессов в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого .....	132
5.2 Фотосенсибилизация процесса продуцирования синглетного кислорода гибридными ассоциатами метиленового голубого и квантовых точек CdS .....	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	152

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Quantum Dot (QD) – квантовая точка  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
ФДТ – фотодинамическая терапия  
БАМ – биологически активные молекулы  
ФСВЛ – фотостимулированная вспышка люминесценции  
МВ – краситель метиленовый голубой  
МВ<sup>+</sup> – катион метиленового голубого  
МВН<sup>0·</sup> – бесцветная лейко-форма метиленового голубого  
МВ<sup>0·</sup> – нейтральный семихинон  
МВН<sup>2+</sup> – протонированный дикатион метиленового голубого  
R – радиус квантовой точки  
 $E_g^{mass}$  – запрещенная зона массивного кристалла  
 $E_g^{eff}$  – значения эффективной ширины запрещенной зоны для QD  
ВТМОС – высокотемпературный металлорганический синтез  
ТОРО – триоктилфосфидоксид  
ПАВ – поверхностно-активные вещества  
ЗГТ – золь-гель техника  
(D-h) – переход «донорная примесь – зона проводимости»  
(e-A) – переход «валентная зона – акцепторная примесь»  
(D-A) – донорно-акцепторные пары  
RET – резонансный перенос энергии  
PET – фотоиндуцированный перенос носителей заряда  
LRET – люминесцентный резонансный перенос энергии

## ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно возрастает количество исследований фотофизических процессов в гибридных наноструктурах, построенных из полупроводниковых коллоидных квантовых точек (Quantum Dots, QDs) и органических молекул [1-55]. Большинство из них ориентировано на решение научно-прикладных проблем оптоэлектроники, биомедицины, фотокатализа и др., объединенных в общее направление «нанофотоника» [1-17,34,35,43-53]. Актуальной задачей этого направления является разработка на основе полупроводниковых коллоидных QDs с размерно-зависимыми оптическими свойствами новых малотоксичных, высококонтрастных люминесцентных биомаркеров, а также эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека [1-17,43-47].

Гибридная ассоциация фотостабильных и ярко люминесцирующих QDs и органических молекул, способных играть роль направляющих агентов (пептиды, белки, антитела и др.) и (или) фотосенсибилизаторов синглетного кислорода (фталоцианины металлов, металлопорфирины, тиазиновые красители и др.), обеспечивает сочетание их свойств, а также возникновение новых [21-24,33-37]. Открывается возможность обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов. Вероятности и направление безызлучательного резонансного переноса электронного возбуждения [11-33] или инъекции носителей заряда [33-42] определяются взаимодействиями компонентов гибридных ассоциатов, а также свойствами электронных состояний, участвующих в соответствующих фотофизических процессах. В частности, вовлечение в гибридную ассоциацию с QDs молекул красителей через функциональные группы, участвующие в межмолекулярных взаимодействиях и окислительно-восстановительных реакциях, увеличивает их фотостабильность и блокирует образование фотохимически неактивных форм и т.п. [32-26,45].

Фундаментальной проблемой в этой области оказывается согласование спектральных свойств QDs и органических красителей, обеспечивающее максимальную эффективность обмена электронным возбуждением между

компонентами гибридных ассоциатов и установление закономерностей фотофизических процессов в них. Ее успешное решение требует установления факта гибридной ассоциации, строения возникающих конструкций, стадий и механизмов процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов.

Исследования в этом направлении преимущественно сконцентрированы на выработке критериев спектральных проявлений гибридной ассоциации [10-22,28-40,46,51,53]. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах рассматривают в рамках общей упрощенной схемы. Она включает: формирование и излучательную аннигиляцию экситонов Ванье-Мотта в QDs; резонансный (Ферстеровский) перенос энергии электронного возбуждения или инъекцию электрона, возникших после распада экситона, в органическую молекулу; дезактивацию ее возбужденного состояния [11-33]. При этом рекомбинационными процессами в QDs полностью пренебрегают. Подобные представления характерны для ассоциатов, построенных на основе коллоидных QDs (CdSe, CdTe, ZnSe, CdS и пр.) с люминесценцией, обладающей предельно малым стоксовым сдвигом (0.01-0.05 эВ) и связываемой с излучательной аннигиляцией экситонов. Коллоидные QDs для таких ассоциатов синтезируют при температурах 200-300°C с применением высокотоксичных компонентов, что накладывает определенные ограничения на их применение в биотехнологиях [17,33,35,39].

Существенно менее токсичными являются приемы золь-гель синтеза при температурах 20-90°C гидрофильных коллоидных растворов ярко люминесцирующих QDs [54]. Отмечаемые многими авторами возможности достижения интенсивной люминесценции в QDs открывают путь к гибридной ассоциации через непосредственное взаимодействие органических молекул с оборванными связями интерфейсов QDs. Перечисленные возможности золь-гель техники синтеза QDs выгодны для биоприменений. Для коллоидных QDs, синтезированных золь – гель методом, характерны: рекомбинационная люминесценция; процессы безызлучательной рекомбинации на структурно-примесных дефектах, формирующихся на стадии синтеза QDs; инъекции

неравновесных носителей заряда из QDs, как в матрицу [55], так и в органическую компоненту ассоциата [35]. Возможны также процессы резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения между компонентами гибридных ассоциатов, а также сенсбилизации ими образования синглетного кислорода. Однако закономерности фотопроцессов QDs, синтезированных золь – гель методом и обладающих рекомбинационной люминесценцией остаются практически не выясненными, как и их общая схема.

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

Данная работа посвящена рассмотрению указанных проблем и имеет своей **целью** спектроскопическое обоснование гибридной ассоциации коллоидных QDs CdS с молекулами метиленового голубого, а также установление основных стадий фотофизических процессов в них.

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

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

**Объектами исследований** служили диспергированные в желатину коллоидные QDs CdS средними диаметрами 2-4 нм, синтезированные золь-гель методом. На их основе создавали гибридные ассоциаты с молекулами MB. Выбор состава коллоидных QDs выполнен на основе анализа имеющихся в литературе размерных зависимостей оптических свойств QDs CdS, приготовленных в различных условиях [56,58-80], а также важных исходных данных о свойствах рекомбинационной люминесценции в QDs CdS [56,71-78]. Выбор красителя определяется, с одной стороны высоким выходом триплетов (0.5-0.6) для катионов  $MB^+$  [81-87], эффективностью (0.6-0.8) фотосенсибилизации образования синглетного кислорода [88-90], а с другой - ограниченностью стабильного существования  $MB^+$  в растворах вследствие склонности к преобразованию в неактивные формы, среди которых димеры и H-агрегаты, бесцветная лейко-форма ( $MBH^0$ ) [91-103].

**Научная новизна работы** заключается в том, что:

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

энергии электронного возбуждения от центров донорно-акцепторной люминесценции QDs CdS к катионам MB<sup>+</sup>.

6. Обнаружена люминесценция синглетного кислорода в полосе с максимумом при 1270 нм в присутствии гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>].

### **Практическая ценность работы.**

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

- разработки нового поколения низкотоксичных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека;

- разработки новых сенсорных систем и измерительных инструментов на основе использования эффекта безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения (ДНК, пептидные, белковые сенсоры, pH-сенсоры, сенсоры металлических ионов и т.п.).

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

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

2. Гипсохромный сдвиг полос поглощения и люминесценции красителя MB в смеси с QDs CdS вызван конформацией гетероцикла катиона MB<sup>+</sup>, вследствие взаимодействия нескольких его функциональных групп с оборванными связями интерфейсов QDs, тогда как батохромное смещение указанных полос обусловлено иной конструкцией ассоциата [QD CdS - MB<sup>+</sup>], возникающей за счет взаимодействия преимущественно гетероатомов азота MB<sup>+</sup> с атомами интерфейса QDs.

3. Наблюдаемый рост эффективности возбуждения флуоресценции  $MB^+$  (674 нм) на длине волны 405 нм, при одновременном снижении интенсивности люминесценции QDs CdS (580 нм), вызванный взаимодействием компонентов ассоциата  $[QD\ CdS - MB^+]$  и динамическим тушением за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения от центров донорно-акцепторной люминесценции к  $MB^+$  с эффективностью  $0.57 \pm 0.07$ .

4. Эмпирическая модель фотофизических процессов в гибридных ассоциатах  $[QD\ CdS-MB^+]$ .

5. Обнаруженный эффект фотосенсибилизации процесса образования синглетного кислорода гибридными ассоциатами  $[QD\ CdS-MB^+]$  для излучения с длинами волн 405 нм и 660 нм.

#### **Личный вклад автора.**

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского госуниверситета и проводилась в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ на 2012-2013 гг. (№01201263931) на 2014 г. (проект №1230)), а также поддержана грантами РФФИ (№11-02-00698-а, 12-02-31735-мол\_а) и ФЦП (мероприятие 1.2.1, соглашение №14В37.21.1071). Определение задач исследования, постановка экспериментов осуществлялась под руководством зав. кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, доцента Овчинникова Олега Владимировича, которому автор выражает глубокую благодарность.

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором, или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора метода исследования и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Автор также выражает глубокую благодарность кандидату физ.-мат. наук, доценту М.С. Смирнову за неоценимую помощь при проведении экспериментов и

обсуждении основных результатов диссертации, а также асп. А.С. Перепелице, совместно с которым получены некоторые экспериментальные результаты.

### **Апробация работы.**

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

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

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

# **ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ: АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ**

В настоящее время возрастает интерес к разработке гибридных органо-неорганических надмолекулярных структур с заданными оптическими свойствами. Их синтезируют на основе взаимодействия коллоидных полупроводниковых нанокристаллов или квантовых точек (Quantum Dots, QDs) и органических соединений различной природы (молекулы красителей, J-агрегатов, пептидов, белков и др.). Такие структуры называют гибридными ассоциатами (или конъюгатами и биоконъюгатами) [1-55]. Их уникальные оптические свойства и представляют большой прикладной интерес. В данной главе рассмотрены основные достижения как в области разработки принципов их построения, так и исследования их оптических свойств.

## **1.1 Оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS и их размерные зависимости**

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

Проявления эффекта пространственного ограничения в оптических свойствах полупроводниковых нанокристаллов обнаружены сотрудниками ГОИ им. С.И. Вавилова Ал.И. Екимовым и А.А. Онущенко в 80-х годах прошлого столетия при исследовании спектров поглощения от нанокристаллов CuCl и CdS в твердых диэлектрических матрицах [65]. Аналогичные закономерности обнаружил L. Brus для спектров оптического поглощения коллоидных растворов, содержащих нанокристаллы CdS [66]. Термин "Quantum Dot" несколько позже предложил M. Reed в исследованиях электронного транспорта через трехмерно ограниченную полупроводниковую квантовую яму [104]. Этот термин впоследствии получил наибольшее распространение [1-5,9-12,58-60]. Полупроводниковыми коллоидными квантовыми точками принято называть элементарные (квазиульмерные) кристаллические структуры, пространственно ограниченные во всех трех направлениях, размеры которых сопоставимы с

доброяйлевой длиной волны электрона и дырки или (и) с их боровскими радиусами экситона Ванье-Мотта в соответствующем материале [105-110]. Отметим, что в литературе к настоящему времени не сложилось четкой терминологии для таких структур. Чаще всего используют понятия «нанокристалл» (НК) или «квантовая точка» (КТ), либо оригинальное «Quantum Dot(s)» (QD(s)). В работе будем придерживаться последнего термина и соответствующего ему сокращения QDs, как наиболее часто употребляемого для полупроводниковых наночастиц, полученных коллоидным синтезом.

Принципиально важно, что для таких QDs характерен эффект размерного квантования энергетических состояний. Он заключается в увеличении энергетических расстояний между ними на величину, большую  $kT$ , как для заполненных валентной зоны, так и свободных состояний зоны проводимости при уменьшении линейных размеров объекта до нескольких нанометров (рис. 1.1, а) [5].

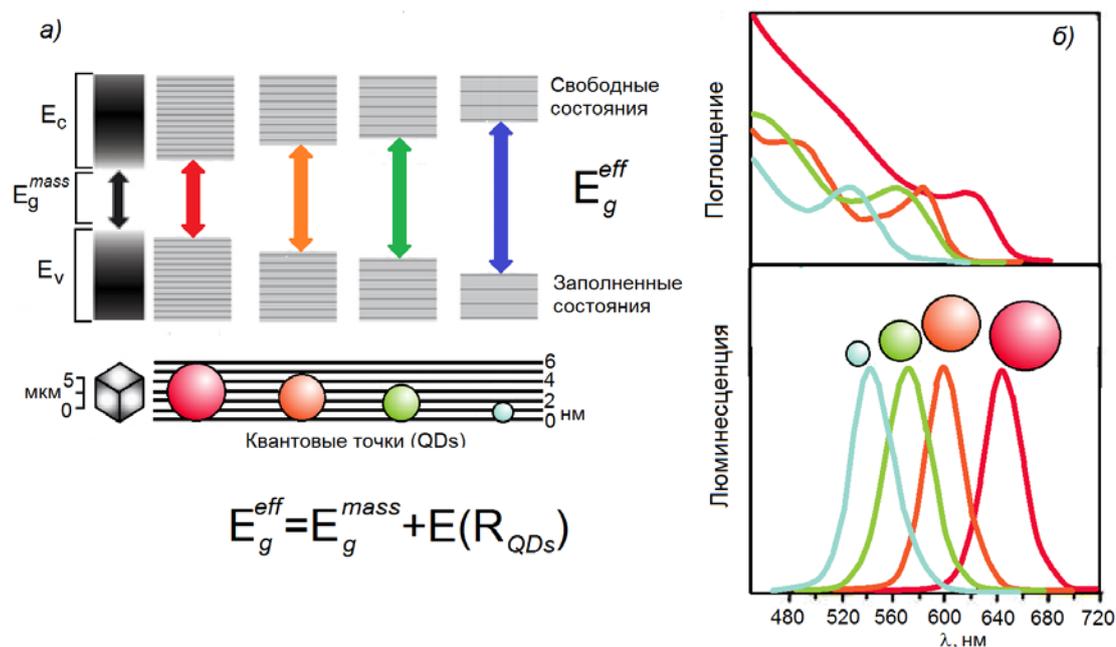


Рисунок 1.1 – Схема, иллюстрирующая трансформацию непрерывного энергетического спектра объемного полупроводника в дискретный спектр состояний QDs (а) и связь размерных зависимостей спектра поглощения и люминесценции QDs (схема частично заимствована из работы [5]).

Обсуждаемый эффект позволяет, изменяя размеры частиц одинакового химического состава, управлять положением максимумов спектров оптического

поглощения и люминесценции QDs в пределах всего видимого диапазона спектра, а также ближней ИК и УФ области (рис. 1.1, б).

Установлено, что величина и характер такого смещения во многом зависят от соотношения радиуса квантовой точки ( $R$ ) и боровского радиуса экситона Ванье-Мотта в данном материале. Элементарные теории, описывающие эффект размерного квантования в QDs, построены сравнительно давно и ведут свое рассмотрение в приближении метода эффективной массы [65,66,107-110], поскольку явный вид потенциала кристаллического поля, как правило, неизвестен.

Впервые модельный подход к рассмотрению квантово-механической задачи для электрона (дырки), а также экситона Ванье-Мотта в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками предложен Ал.Л. и А.Л. Эфросами [107]. В данном подходе состояния для электронов (дырок) получают аналитически  $E_{n,0}^{e^-(h^+)}$ , решая в явном виде уравнение Шрёдингера для орбитального квантового числа  $l=0$  (s-состояние) для потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками в приближении эффективной массы:

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

где  $\hbar$  - постоянная Планка;  $m_{e^-(h^+)}^*$  - эффективная масса электрона (дырки);  $R$  - радиус QD;  $n$  - главное квантовое число. В рамках такого подхода энергии самых нижних состояний электрона и дырки дают по сути дела поправки к величине запрещенной зоны массивного кристалла:

$$E_g^{eff} = E_g^{mass} + E_{1,0}^{e^-}(R) + E_{1,0}^{h^-}(R) \quad (1.2)$$

где  $E_g^{eff}$  - значения эффективной ширины запрещенной зоны для QDs,  $E_g^{mass}$  - запрещенная зона массивного кристалла,  $E_{1,0}^{e^-}$  и  $E_{1,0}^{h^-}$  - значения энергии первого уровня размерного квантования для электрона и дырки, соответственно. Если же рассматривать случай  $l \geq 1$ , то расчеты выполнимы только численно.

Ситуация еще более усложнена тем, что ни одно сочетание материалов не способно воспроизвести идеальный случай ямы с бесконечно высокими потенциальными стенками. Использование такой модели оправдано лишь для приближенной оценки эффекта размерного квантования ближайших к эффективному запрещенному участку в энергетическом спектре квантовых состояний [111,112]. Тем более, в эксперименте эффект размерного квантования энергетических состояний электрона и дырки проявляется в смещении спектров оптического поглощения и фотолюминесценции в синюю область (рис. 1.1, б) [5,65-79].

Вместе с тем выполненные в работе [107] расчеты вероятностей оптических переходов позволили получить правила отбора для оптических переходов в QDs и показали общий подход к дальнейшей интерпретации экспериментальных спектров оптического поглощения. Позже, исследования в области расчетов энергетических и оптических спектров квантовых точек различных составов, в различных матрицах развивали и продолжают развивать многие авторы [72,107-114], что крайне необходимо для полной и правильной интерпретации экспериментальных данных.

В данном обзоре заметим, что далее в работе для оценок средних размеров QDs по величине размерного эффекта в энергии электронного перехода в QD также используется приближенная формула, предложенная Y. Kayanuma [109] и учитывающая влияние на получаемые размерные зависимости в оптическом поглощении кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (2-е слагаемое (1.3)) и корреляционные эффекты, отражающие вклад запутанности электронных и дырочных состояний (3-е слагаемое (1.3)):

$$\Delta E = E_g^{eff} - E_g^{mass} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (1.3)$$

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

диэлектрическая проницаемость,  $\mu = \frac{m_{e^-}^* m_{h^-}^*}{m_{e^-}^* + m_{h^-}^*}$ .

Таким образом, принципиальным отличием QDs от моно- и поликристаллов того же самого соединения является размерная зависимость их оптических свойств, что имеет принципиальное значение для решения многих прикладных задач.

Прогресс в области фотоники полупроводниковых квантовых точек и устройств на их основе определяется совершенством технологий контролируемого синтеза. Наиболее развиты два подхода к созданию квантовых точек: эпитаксия [115,116] и синтез в коллоиде [56,58-64].

Эпитаксиальное получение QDs основывается на методах молекулярно-лучевой эпитаксии [115] и мосгидридной газофазной эпитаксии [116]. В первом случае QDs выращивают на тщательно очищенных, монокристаллических подложках, в условиях глубокого вакуума. Свойства получаемых структур зависят от степени чистоты материалов, их физико-химических свойств, совершенства кристаллической структуры подложки, температуры, при которой проходит процесс роста и т. д. В настоящее время производство QDs эпитаксиальными методиками обеспечивает монодисперсность в пределах 2-3% [115]. В рамках мосгидридной газофазной эпитаксии QDs выращивают в газофазном реакторе при атмосферном давлении. Газовой фазой в таких реакторах обычно является горячий поток водорода, смешанный с атомами осаждаемого вещества [116]. Недостатком таких объектов является ограниченность их приложений, обусловлена приготавливаемыми образцами на твердых, часто непрозрачных подложках. Особенно этот недостаток проявляется в химической сенсорике, фотонных, био- и медицинских технологиях и пр.

Синтез QDs в коллоидных растворах позволяет обойти этот недостаток. Развита два основных подхода к их синтезу. Первый - высокотемпературный (200-300°C) металлоорганический синтез (VTMOC). Пионерскими работами по VTMOC являются работы М. Wawendi и С. Murray с соавторами [59,61]. В качестве растворителя использовали сложные высокотоксичные органические соединения, такие как триоктилфосфид (TOP) и триоктилфосфидоксид (TOPO), ТВР (трибитилфосфин), TOPSe (триоктилфосфидоселенид) [59,61]. Главными

достоинствами QDs, синтезированных в рамках ВТОМС, являются хорошая монодисперсность в ансамбле (менее 5%) и наличие яркой (квантовый выход  $\sim 70-80\%$ ) экситонной люминесценции с размерно-зависимыми параметрами (положение максимума, интенсивность, квантовый выход люминесценции) [59,61,88]. Управляя параметрами технологического процесса, меняют условия роста и получают QDs различного диаметра и формы [61]. Недостаток таких коллоидных растворов QDs – гидрофобность и высокая токсичность [61,108].

Для снижения безызлучательных процессов и повышения фотостабильности QDs на заключительном этапе производства QDs сверху покрывают материалом с широкой запрещенной зоной, например ZnS или CdS для CdTe, CdSe [60]. Оболочка служит барьером для туннелирования носителей в матрицу и снижает эффективность безызлучательной релаксации через уровни поверхностных (интерфейсных) состояний [60,61].

Так, в работе [59] методом ВТОМС продемонстрирован синтез коллоидных QDs CdSe, имеющих совершенную кристаллическую структуру, малый разброс по размерам ( $<5\%$ ), но низкий квантовый выход флуоресценции, не превышающий 10%. Существенного увеличения квантового выхода достигали формированием ZnS-оболочки вокруг CdSe-ядра [60]. Однако при использовании подобных приемов наблюдают возникновение, наряду с узкими полосами коротковолновой люминесценции более длинноволновых широких полос рекомбинационной люминесценции, также имеющих размерную зависимость, но более сложного характера [59,67,71,72].

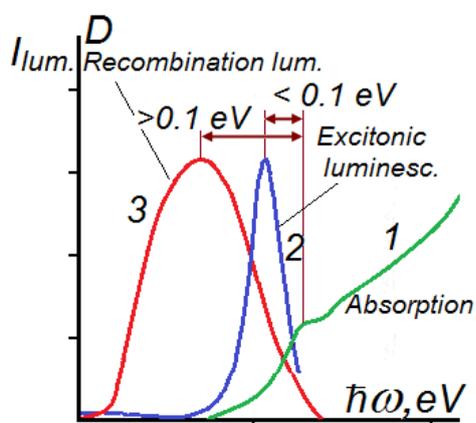


Рисунок 1.2 – Схематичное представление относительного расположения спектров поглощения, экситонной и рекомбинационной люминесценции QDs (по данным работ [59,67,71,72]).

Проблемой на пути использования QDs, получаемых в ТОРО, в

биомедицинских приложениях *in vivo* является их гидрофобность и высокая токсичность. Преимуществами данного метода является возможность массового производства QDs в любых необходимых количествах и получение QDs с небольшим разбросом геометрических параметров и широким спектром поглощения.

Одним из типов низкотемпературного коллоидного синтеза является синтез с использованием обратных микроэмульсий или растворов обратных мицелл [63]. Формирование наночастиц таким путем происходит внутри высокодисперсных капель воды. Изменяя размер обратных мицелл можно контролировать размер синтезируемых в них частиц. Большая часть работ по исследованию свойств получаемых частиц направлена на выявление влияния параметров синтеза на их физико-химические свойства.

Еще одним методом химической гомогенизации и получения коллоидных QDs является их синтез с использованием золь-гель техники (ЗГТ) в водных и других растворах в присутствии инертного полимера (желатина, полиэтиленимин, поливиниловый спирт и др.) [56,58-64]. Такой способ получения позволяет синтезировать QDs при температуре не превышающей 90<sup>0</sup>С. Кроме того, он обеспечивает гидрофильность коллоидного раствора и низкую токсичность, особенно, при определенном подборе защитных оболочек. Люминесцентные свойства QDs этого типа существенно отличаются от приготовленных в ВТМОС. Наряду со слабым экситонным свечением, наблюдаемым лишь в отдельных случаях [60,71,72], преимущественно обнаруживают широкую бесструктурную полосу рекомбинационной люминесценции (рис. 1.2, (3)). Квантовый выход свечения в этом случае также может быть очень высоким [56,74]. Рекомбинационное свечение связывают с аннигиляцией автолокализованного экситона на уровнях собственных дефектов QDs [60]. Процессы формирования и распада электронных возбуждений в QDs такого типа происходят преимущественно через уровни мелких и глубоких локализованных состояний внутри эффективной запрещенной зоны. Указанные состояния могут быть сформированы как “внутри” QDs, так и на ее “поверхности” [60,71,72]. Далее

рассмотрим основные проявления размерного эффекта в спектрах поглощения и люминесценции для используемого в работе сульфида кадмия.

### 1.1.2 Спектральные свойства коллоидных квантовых точек CdS

Кристаллы CdS относят к полупроводниковым соединениям группы  $A^2B^6$ . Связь между атомами носит ионно-ковалентный характер (доля ионной составляющей порядка 45-60%) [61,63]. Известны две кристаллические модификации CdS: вюрцит (W-фаза; две ГПУ-подрешетки) и сфалерит (S-фаза, две ГЦК-подрешетки). Основные параметры данных модификаций приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные характеристики решетки кристаллов CdS

Тип кристаллич. решетки	Период кристаллич. решетки, Å (300 К)	Плотность, г/см <sup>3</sup> (300К)	Диэлектрич. проницаемость, ε	Энергия запрещенной зоны, $E_g^{mass}$ , эВ
Кубическая (сфалерит) F43m	5,820 [61-63]	4,85 [63]	9,3 [63]	2,36 [63,68]
Гексагональная (вюрцит) P6 <sub>3</sub> mc	a=4,137[63] c=6,714			2,52 2,58 [64]

Монокристаллы CdS кристаллизуются в модификации типа вюрцит [63]. Уменьшение геометрических размеров кристалла CdS вплоть до значения радиуса экситона Ванье-Мотта, составляющего для CdS 2.5 нм [61,63,72], приводит к структурной трансформации, заключающейся в изменении симметрии пространственной решетки от гексагональной к кубической (более плотная структура упаковки). Этот эффект объясняют уменьшением величины энергии кристаллического поля [72].

Зонная структура кристаллов CdS гексагонального типа исследована довольно подробно для [62,108]. Кристалл CdS имеет прямую зонную структуру. Значение эффективной массы для электронов в CdS составляет  $m_e^* = (0.20 \div 0.22)m_0$  [62]. Эффективные массы для тяжелых и легких дырок в CdS оказались равными  $m_{hh}^* = 5m_0$ ,  $m_{hl}^* = 0.7m_0$ , соответственно [62]. Для кубической

модификации зонная структура в основном исследована теоретически и показана прямоzonность этой модификации [63,68,111,112]. При этом в литературе имеют место некоторые различия в значениях эффективных масс для электрона и тяжелой и легкой дырки, также устанавливаемых расчетами. Эффективная масса электрона  $m_{e}^{*}=(0.18\div 0.20)m_0$  [111,112], тяжелой дырки и легкой дырки  $m_{hh}^{*}=(0.9\div 1.6)m_0$  и  $m_{hl}^{*}=(0.2\div 0.5)m_0$ , соответственно [111]. Абсорбционные свойства моно- и микрокристаллов CdS вызваны прямыми межзонными оптическими переходами [65-70]. Значения ширины запрещенной зоны устанавливали из анализа спектров поглощения тонких пленок CdS, специальным образом приготовленных методом металлоорганической газовой эпитаксии при низком давлении в кубической модификации [63,68]

В одних из самых первых экспериментальных результатов, демонстрируется проявление размерного эффекта в оптических спектрах поглощения кристаллов CdS размерами  $\sim 3$  до  $\sim 80$  нм в боратных стеклах [108]. Именно в этой работе впервые обнаружен значительный ( $\sim 0.8$  эВ) коротковолновый сдвиг края собственного поглощения и осцилляции в спектре межзонного поглощения. В теоретической работе [107] осцилляции объяснены размерным квантованием энергетических состояний электронов и дырок, движение которых в QDs ограничено его «поверхностью» (интерфейсом). Пик в спектре поглощения QDs, соответствующий наиболее вероятному первому экситонному переходу, размыт. Причиной этого, ввиду зависимости значения эффективной ширины запрещенной зоны для QD от ее размера (выражение 1.2), является наличие разброса по размеру в ансамбле реальных QDs. Отметим, что для QDs CdS электроны испытывают более сильный размерный эффект, чем дырки виду меньшей эффективной массы.

Аналогичные проявления эффекта размерного квантования обсуждались в работе [73]. В ней рассматривали оптические свойства QDs CdS разных размеров, стабилизированных *l*-тиогликолем. Помимо сдвига в спектре обращено внимание на увеличение молярного коэффициента поглощения с уменьшением размера QDs (рис. 1.3).

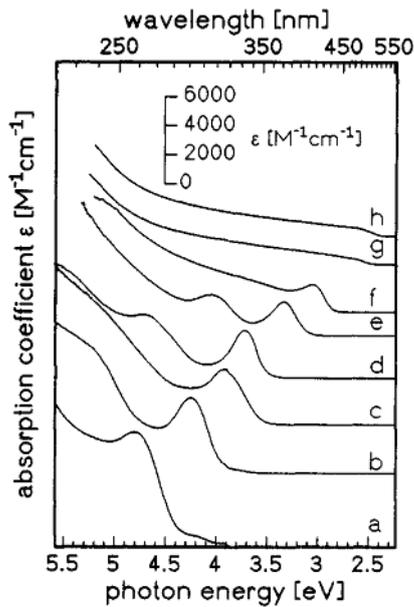


Рисунок 1.3 – Электронные спектры поглощения QDs CdS различных размеров: a – 1.3 нм, b – 1.4 нм, c – 1.6 нм, d – 1.9 нм, e – 2.3 нм, f – 4 нм, g – 5.7 нм, h – 9.6 нм, [73].

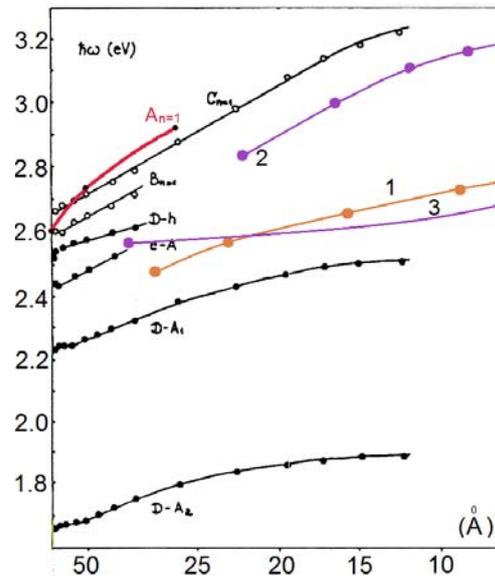


Рисунок 1.4 – Размерные зависимости положений полос экситонной (красная линия) [74] рекомбинационной люминесценции (•) и края поглощения (○) QDs CdS от их размера, [71], данные для поглощения полученные в работах [69] – 1; [70] - 2; [79] - 3.

Наблюдаемый эффект связали с зависимостью сил осцилляторов первого экситонного перехода от размера QD, которая возрастает как  $\sim 1/R^3$  [101]. Т.е. чем меньше размер QD, тем выше вероятность оптического перехода, как в поглощении, так и в люминесценции. В последствии эффект размерного квантования многократно воспроизведен для коллоидных QDs CdS, CdSe, ZnSe, ZnTe, CdTe, ZnS, AgI, PbS, InP и пр. [59,68,80].

В случае экситонного свечения в спектре фотолюминесценции QDs наблюдали сравнительно узкие полосы, с сильно зависящими от размера положениями максимумов. Основная закономерность в поведении этих полос в зависимости от размеров QDs приведена на рис.1.1, (б). Однако в большом количестве случаев спектры фотолюминесценции определяются оптическими переходами с участием глубоких донорных и акцепторных состояний [67,72]. Их формирование связывают со структурно-примесными дефектами и значительной удельной поверхностью [74].

Спектры люминесценции QDs CdS чаще всего интерпретируют, как люминесценцию свободных экситонов, так и излучательную рекомбинацию связанных экситонов с участием состояний различной глубины, обусловленных примесями [62,67,73]. С уменьшением размера кристалла размерные эффекты проявляются в каждой полосе. Сложность интерпретации таких спектров связана с тем, что структура спектра зависит от размера нанокристаллов, способа их синтеза, концентрации неустраняемых примесей в компонентах синтеза. Зависимость выраженности полос от технологических параметров синтеза (температура, тип синтеза) установлена в работе [67] для QDs CdS (5-7 нм).

Данные об общей размерной зависимости максимума полосы экситонного свечения в коллоидных QDs CdS, синтезированных в одинаковых условиях, пока отсутствуют. Отрывочные данные, которые требуется объединять, требуют учитывать особенности синтеза и параметры исследуемых ансамблей QDs, что часто оказывает решающее значение на интерпретацию получаемых результатов [106].

На рис. 1.4 приведены зависимости положений полос экситонной и рекомбинационной люминесценции от размера QD, построенные по данным работ [71,74]. Наклон размерной зависимости для линии экситонной люминесценции аналогичен наклону для края поглощения QDs CdS. Её спектральное положение смещается в коротковолновую область спектра по мере уменьшения размера. В случае использования сравнительно низкотемпературных (ниже 100<sup>0</sup> С) методик синтеза, например золь-гель, в спектре люминесценции эта полоса отсутствует. Присутствует преимущественно широкая полоса со стоксовым сдвигом относительно максимума поглощения порядка 100-200 нм (рис.1.2, 3) [67,72]. Наиболее подробный анализ такого свечения выполнен в работе [71]. Размерная зависимость всех полос, обнаруженных в спектрах люминесценции CdS, показана на рис. 1.4 [71]. Самый сильный сдвиг обнаружен для (e-A)-полосы.

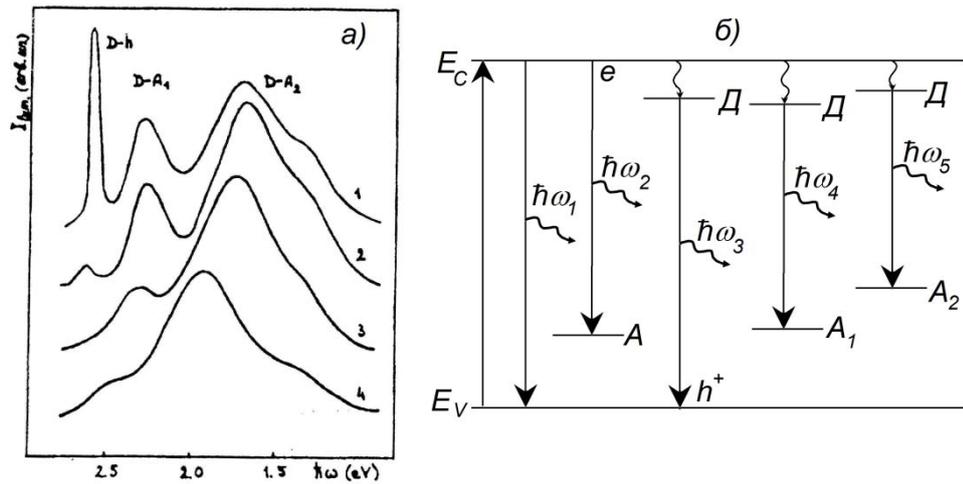


Рисунок 1.5 – Спектр стационарной фотолюминесценции QDs CdS разного размера (а) и схема переходов в QDs CdS (б): (1)  $R = 2.8$  нм; (2) 7.4 нм; (3) 3.3 нм; (4) 1.5 нм. По данным [71].

Полосы, ассоциируемые с зона-примесными переходами: донорная примесь - зона проводимости (D-h) и валентная зона - акцепторная примесь (e-A), имеют более слабую интенсивность при уменьшении размера QDs (Рис. 1.5,а). При размере QDs 7.4 нм полоса, соответствующая (e-A) переходу в спектре отсутствует (рис. 1.5,б), а уже при размере QDs 3.3 нм в спектре люминесценции содержатся только две широкие длинноволновые полосы рекомбинации донорно-акцепторных пар (D-A<sub>1</sub>) и (D-A<sub>2</sub>), с максимумами 570 нм и 720 нм. По мере уменьшения размера QDs они также испытывают коротковолновый сдвиг. Кинетика распада этих полос имеет вид, характерный для рекомбинации на донорно-акцепторных (D-A) парах, происходящей по механизму Вильямса-Пренера – рекомбинация локализованного электрона на мелкой ловушке с дыркой, локализованной на центре свечения [71]. Таким образом, люминесценция, вызванная зонно-примесными переходами (D-h, e-A) – слабая для QDs меньше 10 нм. Наиболее интенсивной в спектре является люминесценция, вызванная рекомбинацией донорно-акцепторных пар типа (D-A<sub>2</sub>).

## **1.2 Особенности построения и оптические свойства гибридных ассоциатов полупроводниковых коллоидных квантовых точек соединений группы $A_2B_6$ с органическими молекулами и их назначение**

Развитие технологий получения гидрофильных растворов коллоидных QDs и ориентации на них конкретных биомолекул привело к развитию направления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек с различными органическими молекулами [1-55]. В данном параграфе будут рассмотрены современные методы подготовки органо-неорганических структур, включающих в себя QDs и органические соединения (красители, белки и др.), а также рассмотрена имеющаяся на сегодняшний день общая картина закономерностей их оптических свойств, и фотофизических процессов. Будет также представлен краткий обзор возможных приложений данных систем для науки, техники и медицины.

### **1.2.1 Принципы построения гибридных ассоциатов**

Существенное влияние на функциональные и оптические свойства гибридных ассоциатов оказывают их состав и способы (особенности) сопряжения компонентов. Все способы сопряжения неорганических нанокристаллов с органическими молекулами можно разделить на два класса. Первый – прямой (непосредственный) контакт QDs и органических молекул посредством активных к взаимодействию их функциональных групп и связей интерфейса QDs. Второй – через промежуточных связывающих агентов – линковщиков. Основные подходы к сопряжению QDs с биологическими молекулами представлены на рисунке 1.6. Гибридные ассоциаты чаще всего выстраивают путем образования ковалентной связи (a) [16,36,50,53], электростатического взаимодействия (b) [10,15-18,32,53], физической адсорбции молекул на поверхности твердого тела (силы Ван-дер-Ваальса) (c) [53], физического удерживания внутри пор поверхности (мицеллы) (d) [53], посредством водородных связей [33,53], а также гидрофобного взаимодействия (e) [53].

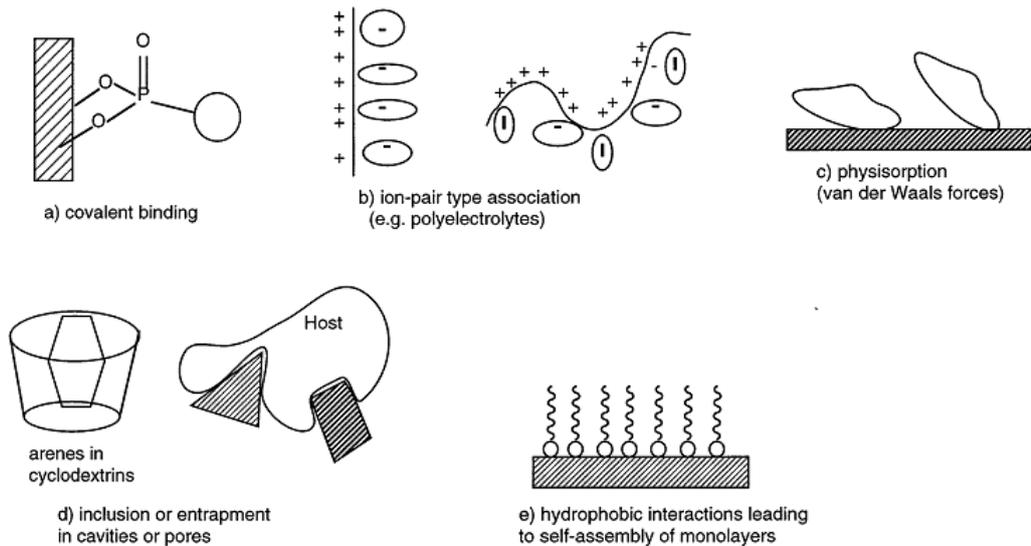


Рисунок 1.6 – Схематическое представление различных методов сопряжения QDs с биологическими молекулами и красителями, данные работы [53].

Физическая адсорбция молекул на поверхности QDs за счет Ван-дер-ваальсовых сил реализуется в случае отсутствия условий для нормальных химических связей [53]. Ввиду чрезвычайной реакционной способности QDs, в отдельный ряд установлено также сопряжение на основе электростатического взаимодействия [15-18,32,53]. Комплексообразование за счет электростатических взаимодействий имеет место как в случае прямого, так и непрямого контакта молекул с QDs. Данный способ сопряжения хорошо зарекомендовал себя для прямого присоединения органических молекул с атомом азота в гетероцикле и делокализованным  $\pi$ -электроном (аза-соединения), которые являются эффективными сенсбилизаторами синглетного кислорода для ФДТ [16,32,33]. Данные соединения обладают неподеленной парой электронов на атоме азота и являются хорошими комплексообразователями, способными присоединяться к атомам или ионам металлов. В случае непрямого контакта QDs с БАМ промежуточный агент модифицирует зарядовое состояние интерфейса QDs. В результате создают как положительно, так и отрицательно заряженные интерфейсы [10,16]. Яркий пример – формирование положительно заряженного интерфейса при солюбилизации QDs CdS/ZnS/ТОРО молекулами (DMAET) [16].

Распространенным приемом гибридной ассоциации является также сопряжение через химическое взаимодействие: ковалентная связь (ковалентное

прикрепление) [16,27,36,50,53] и водородная связь [33,53]. Гибридная ассоциация посредством водородной связи наблюдается при прямой адсорбции молекул красителей и энзимов на поверхность QDs из водного раствора с pH 7-9 [33]. Ковалентное прикрепление характерно для таких биологических молекул как аминокислоты, пептиды, белки, пурины и др., которые являются лигандами, способными соединяться с биологическими акцепторами (рецепторами, иммуноглобулинами) [16,53]. Как правило, их прикрепление происходит через посредников. В процессе синтеза QDs покрывают гидрофильной оболочкой, состоящей из функциональных групп, дающих возможность проводить реакции конъюгации. Наиболее удобными функциональными группами для биологических молекул и красителей являются силаны, амиды, фосфанаты, первичные амины, карбоксильные и тиольные группы [53].

Двумя наиболее распространенными реакциями сшивки являются: реакция аминов с карбоксильными кислотами в присутствии карбодиимидов и (сульфгидрильное покрытие) [10,16]. В первом способе сопряжение происходит за счет формирования стабильных амидных связей. Традиционной является сшивка карбоксильных групп, покрывающих QDs с аминными группами, входящими в состав антител или присоединенных к биологическим молекулам и молекулам красителей искусственно. Одним из примеров такого построения ассоциата является ковалентное сопряжение рецепторов G-протеина с QDs, используя лиганды с аминными группами [50]. В случае сульфгидрильного покрытия образуются прочные тиоэфирные связи [50,53]. Тиольные производные успешно используют для сопряжения молекул с металлическими частицами (Ag, Au) и полупроводниковых материалов (например, CdS, ZnS, CdSe, CdTe) [71]. В этом случае в состав стабилизатора QDs входят аминные группы, которые связываются с тиольными группами лиганда через бифункциональных линковщиков. Такой способ сопряжения также используют для связывания G-протеина с QDs [50].

Многообразие методик сопряжения QDs с органическими молекулами связано как с особенностями получения QDs, так и с функциональностью получаемых ассоциатов. Чаще всего, полупроводниковые QDs получают

высокотемпературным металлоорганическим синтезом в ТОРО. В этом случае непосредственный контакт молекулы с QDs отсутствует, и осуществимы методики непрямого контакта через линковщики. Исследованию таких ассоциатов посвящено большое количество работ [6,50], имеется несколько обзоров [4,10,53]. Исследования гибридных структур, формирующихся посредством прямого контакта компонентов, набирают обороты и являются достаточно актуальными и перспективными для биологических и медицинских приложений [32,33].

### 1.2.2 Спектральные проявления гибридной ассоциации

Реализация перечисленных в п. 1.2.1 разнообразных приемов создания гибридных ассоциатов коллоидных QDs и молекул красителей требует доказательств возникновения взаимодействий [10-17,33-40,55]. Прежде всего, спектральные проявления гибридной ассоциации, наиболее точно устанавливаются оптическими методами (из анализа электронных спектров поглощения и люминесценции).

Спектры поглощения или пропускания, полученные в данном диапазоне, определяются структурой вещества и особенностями взаимодействия между его составляющими [16,24,33-35]. Для гибридных ассоциатов, как правило, спектр оптического поглощения чаще всего не является простой суперпозицией спектров его компонентов. В случае формирования ассоциата за счет электростатического или ковалентного взаимодействия [16,23] трансформации в спектрах могут быть значительны [24,32]. В зависимости от конформационных изменений, происходящих в структуре молекулы при сопряжении с QDs вследствие взаимодействия, интенсивность и форма спектра молекулы претерпевает изменения. Найдены как батохромное, так и гипсохромное смещения максимумов поглощения в зависимости от особенностей сопряжения [16-18,24,33,55]. Например, проявлением взаимодействия является коротковолновый сдвиг максимума поглощения Хлорина е6 при его сопряжении с системами ядро/оболочка CdSe/ZnS [16].

Имеются и иные признаки гибридной ассоциации. Так, в работе [33] отсутствует сдвиг максимума в спектре поглощения метиленового голубого при его ассоциации с QDs CdTe. Спектральным проявлением ассоциации в этом случае признано нивелирование полосы поглощения димеров и H-агрегатов вследствие блокировки процесса агрегации при сопряжении. В случае сопряжения метиленового голубого с  $\text{TiO}_2$  при воздействии рабочего света спектрофотометра установлена фотохимическая деградация молекул красителя, которая проявляется в спектре поглощения как снижение интенсивности в полосе максимума мономера [40].

В работе [18] выполнен подробный анализ взаимодействия QDs CdS с шестью различными красителями по оптическим спектрам. Установлено 4 типа возникающих взаимодействий. Первый – агрегация QDs с Пиронином В проявляется в коротковолновом сдвиге максимума люминесценции QDs. Второй – агрегация QDs с Родамином В, сопровождается ферстеровским резонансным переносом энергии от QDs в краситель. Спектрально это доказано по сдвигу максимума люминесценции QDs в коротковолновую область и уменьшению ее интенсивности на фоне увеличения интенсивности свечения красителя. Сдвиг люминесценции QDs при ассоциации с Нейтральным Красным и Бутил Родамином В является спектральным проявлением взаимодействия аминогрупп красителя с карбоксильной группой, покрывающей поверхность QDs. Коротковолновый сдвиг максимума поглощения Сафранина при его взаимодействии с QDs является спектральным проявлением формирования координационного комплекса QD-краситель.

Необычное оптическое взаимодействие в системе наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ /J-агрегаты полиметиновых красителей наблюдали около 30 лет назад в работах В.М. Белоуса, В.И. Толстоброва и Б.И. Шапиро [55]. При адсорбции J-агрегатов на  $\text{Ag}_2\text{S}$ -кластерах в спектрах поглощения и в спектрах возбуждения люминесценции наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  возникал провал в области максимума полосы поглощения J-агрегата. Провал в спектре поглощения  $\text{Ag}_2\text{S}$ -наночастиц был объяснен интерференцией квантовых состояний (эффектом Фано [55]). В

рассматриваемом случае обосновывали антирезонанс фотовозбужденных состояний  $\text{Ag}_2\text{S}$ -наночастиц и J-агрегата красителя). При разделении  $\text{Ag}_2\text{S}$ -частиц и J-агрегатов органическими и неорганическими прокладками эффект антирезонанса ослабевал, и наблюдали типичное сложение поглощения  $\text{Ag}_2\text{S}$ -наночастиц и J-агрегатов.

В спектрах люминесценции основными проявлениями взаимодействия компонентов в ассоциате является тушение люминесценции в полосе донора и ее увеличение в полосе акцептора, а также увеличение времени жизни донора в возбужденном состоянии [13-17]. В зависимости от спектральных условий QDs может выступать как донором энергии электронного возбуждения, так и акцептором [14-17,21,22,33,37]. Например, для гибридных структур на основе QDs CdSe и органических молекул тетрапирольных соединений взаимодействие проявляется только в уменьшении интенсивности люминесценции в полосе QDs и ее возрастании в полосе молекулы [35]. Для систем ядро/оболочка CdSe/ZnS, сопряженных с хромофором нафталимида, в спектрах люминесценции, наоборот, уменьшение интенсивности регистрировали для молекулы, а люминесценция QDs возрастала [15].

В литературе рассмотрены также случаи, когда силы электростатического взаимодействия деформируют молекулу так, что наблюдается трансформация спектров поглощения и люминесценции. Например, при сопряжении QDs CdSe, покрытых оболочкой ZnS, с J-агрегатами карбоцианинового красителя, наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения J-агрегата и уширение спектра [17].

К настоящему времени исследования кинетики люминесценции QDs и наноструктур на их основе являются неотъемлемой частью полного набора оптических свойств изучаемых объектов [10,14-17,36,39,40]. Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии исследуют возможные пути и механизмы фотоиндуцированных релаксационных процессов в сформированных ассоциатах. Анализ кинетики затухания люминесценции дает величины времен жизни донора и акцептора в возбужденном состоянии, константу затухания.

Основными проявлениями взаимодействия в кривых затухания является изменение времени жизни люминесценции донора и акцептора [14,24]. В случае переноса заряда между донором и акцептором изменений времени жизни не наблюдают [14].

### **1.2.3 Фотофизические и фотохимические процессы в гибридных ассоциатах и их спектральные проявления**

Под действием света в гибридных ассоциатах, как и в любых других системах возможны фотофизические и фотохимические процессы. Одним из безызлучательных процессов, характерных для компонентов гибридных ассоциатов, является тушение люминесценции донора. К тушению могут приводить такие процессы, как столкновение частиц и резонансный перенос энергии электронного возбуждения (динамическое тушение), образование комплексов (статическое тушение). Различают эти виды тушения, прежде всего, по измерению времени затухания: для статического тушения время затухания люминесценции не зависит от концентрации тушителя, для динамического - зависит. Также в случае статического тушения наблюдают трансформации спектров поглощения компонентов ассоциата вследствие образования комплексов. В литературе известно лишь несколько работ, в которых наблюдалось чисто статическое тушение [14,29]. В работе [29] анализ статического тушения выполнен для QDs CdSe и систем ядро/оболочка CdSe/ZnS, сопряженных с производной кумарина (внутреннего циклического сложного эфира, содержащие группировку —COO— в кольце). Показана обратно-пропорциональная зависимость константы Штерна-Волмера от температуры и независимость времени жизни люминесценции от концентрации QDs. В этом ассоциате QDs тушат люминесценцию кумарина. В случае сопряжения QDs CdTe, покрытых меркаптоуксусной кислотой, с антрахиноновыми красителями (Ализарин, Ализарин Красный, Кислотный Синий 129) наблюдали тушение люминесценции в полосе QDs при увеличении концентрации красителя, при

неизменном времени жизни люминесценции для всех концентраций красителя. Это также позволило сделать заключение о статическом характере тушения [14].

Как правило, тушение в гибридных ассоциатах носит динамический или смешанный характер [16,21-23,33,40,43,52]. В случае динамического тушения уменьшение интенсивности свечения одного из компонентов осуществляется за счет передачи энергии от его возбужденного состояния к частицам тушителя. Тушители этого рода делят на два типа – резонансные и нерезонансные. Для резонансных тушителей характерно перекрывание их спектров поглощения со спектрами люминесценции донора. Отметим, что спектр поглощения донора в случае динамического тушения не трансформируется.

Процесс динамического тушения может быть вызван различными механизмами. Большое количество работ свидетельствует о том, что в гибридных ассоциатах возможна реализация безызлучательного резонансного переноса энергии (resonance energy transfer, RET) [11-33]. Как правило, донорами выступают фотовозбужденные и более светостойкие QDs, а органические молекулы - акцепторами электронного возбуждения. Еще одним способом передачи возбуждения является фотоиндуцированный перенос носителей заряда (photoinduced electron transfer, PET) [33-42]. Отдельно следует выделить люминесцентный резонансный перенос энергии (luminescence resonance energy transfer, LRET), основанный на реабсорбции люминесценции донора (QDs) акцептором (молекула) [21]. Выбор и обоснование доминирующего канала обмена электронным возбуждением, его конкретного механизма в гибридных ассоциатах – отдельная, сложная задача.

Одним из наиболее сложных и требующих более подробного анализа является безызлучательный RET. Чтобы в системе осуществлялся эффективный индуктивно-резонансный перенос энергии необходимо одновременное выполнение условий: расстояние между донором и акцептором не должно превышать 15 нм, донор и акцептор должны находиться в диполь-дипольном взаимодействии, спектр поглощения акцептора должен перекрываться со спектром люминесценции донора [117,118]. Кроме того, процесс передачи

энергии от донора к акцептору должен происходить быстрее, чем процесс излучательного перехода донора из возбужденного в основное состояние. Коллоидные QDs являются почти идеальными кандидатами для безызлучательного RET, как доноров, так и акцепторов. Перекрывание спектров донора и акцептора можно обеспечить, выбрав наночастицу нужного размера, либо меняя положение максимума в спектре поглощения красителя [20].

Большинство экспериментальных исследований, в которых обосновывается безызлучательный RET, выполнены для полупроводниковых QDs CdSe или CdTe и систем ядро/оболочка на их основе. Они выступают донорами электронного возбуждения. Различные молекулы люминесцирующих, выступают акцепторами этой энергии [13-19,21,23,24,28,31,35,38,40,49,50]. Одним из ярких примеров, демонстрирующих безызлучательный RET в гибридных ассоциатах полупроводниковых QDs с молекулами красителей, являются гибридные ассоциаты QDs CdSe с молекулами фталоцианина (Pc) (рис. 1.7, а) [28].

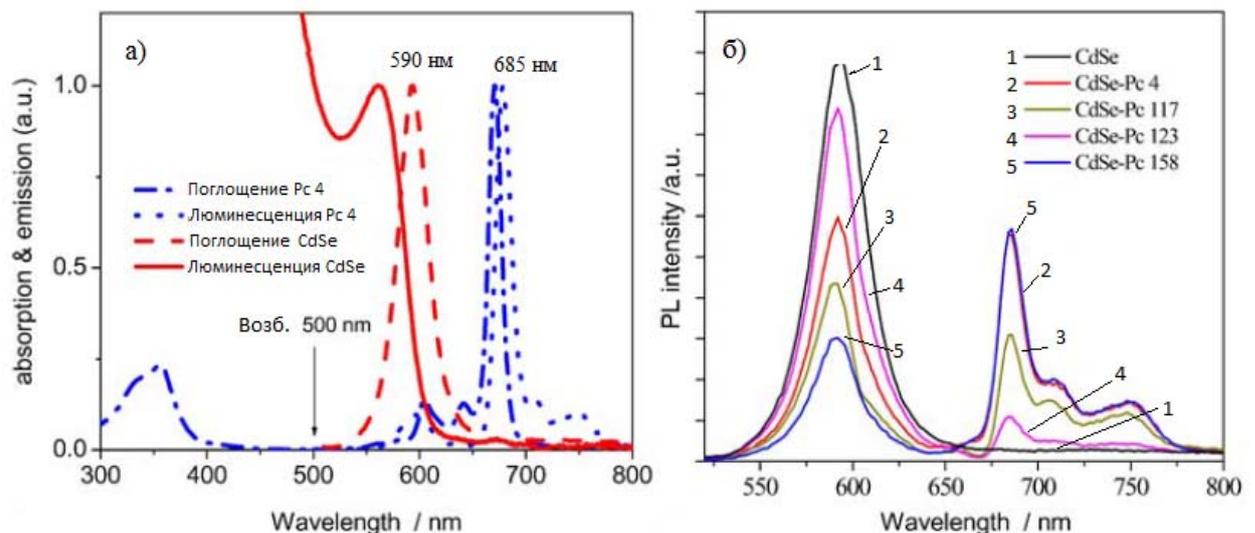


Рисунок 1.7 – Спектры поглощения и излучения QDs CdSe и Pc (а); спектры люминесценции ассоциатов QDs CdSe / Pc (б). Заимствован из работы [28].

В спектре фотолюминесценции при изменении соотношения концентраций компонент наблюдали увеличение интенсивности люминесценции красителя при одновременном тушении люминесценции полупроводниковой QDs (рис. 1.7, б). В рамках теории Ферстера авторами рассчитаны радиус Ферстера, расстояние между донором и акцептором, эффективность переноса электронного

возбуждения. Однако условия применимости модели Ферстера для такой конструкции как исследуемые в работе [28] гибридные ассоциаты не обсуждаются. Более того, обнаружено, что кинетика затухания люминесценции донора не описывается одной экспонентой. Подобные результаты найдены многими авторами [6,16-19,22,24,33-36]. Они указывают на то, что для гибридных ассоциатов требуется учитывать дополнительные каналы и механизмы тушения люминесценции. Обнаруживаемые экспериментальные закономерности оказываются необъяснимы в рамках теории Ферстера и упрощенной модели фотофизических процессов, включающей формирование и излучательную аннигиляцию экситонов в QDs; резонансный (Ферстеровский) перенос энергии электронного возбуждения или инжекцию электрона, возникших после распада экситона, в органическую молекулу; дезактивацию ее возбужденного состояния [11-33]. Они становятся качественно понятными только при учете вклада в наблюдаемые фотофизические процессы иных конкурирующих каналов релаксации возбуждений [35,36]. Так, зачастую в сформированных ассоциатах, наряду с тушением люминесценции донора, имеет место тушение люминесценции акцептора [32,41,42]. До сих пор отсутствуют четкие объяснения такого эффекта. Как правило, предполагается обратный перенос носителей от красителя в квантовую точку [11-31]. При этом не предлагается схемы восстановления исходного зарядового состояния ассоциата. Не рассматриваются вообще возможности обратного переноса электронного возбуждения от красителя в квантовую точку. Действительно, на первый взгляд такие процессы не должны иметь место, поскольку нет непосредственного перекрытия спектров люминесценции красителей и поглощения квантовых точек. Однако в этом случае принципиально важно учитывать возможности примесного поглощения света локальными центрами, сформированными, как внутри “объема” квантовой точки, так и на ее ”поверхности” [87,91,92]. В частности, ненасыщенные связи поверхностных атомов квантовых точек формируют систему электронных и дырочных ловушек. Фотостимулированные процессы с их участием остаются практически неисследованными.

Авторами работы [29] исследована зависимость эффективности RET от размера QDs CdSe совместно с условиями интерфейса при сопряжении QDs с молекулами красителя кристаллического фиолетового. Показано, что уменьшение числа поверхностных состояний за счет пассивации поверхности слоем широкозонного полупроводника ZnS ведет к увеличению размера QDs и эффективности RET. Нелинейная зависимость эффективности от интеграла перекрытия спектров донора и акцептора в отличие от классического случая Ферстеровского RET свидетельствует о существенной роли релаксационных эффектов с участием поверхностных состояний в процессе переноса энергии от QDs в молекулу. В работе [36] показано, что в ассоциатах QDs CdSe/ZnS с молекулами порфирина конкурирующим с процессом RET является тушение люминесценции QDs за счет наличия индуктивных и мезомерных эффектов.

Отметим, что исследования гибридных ассоциатов, построенных по принципу QDs-доноры энергии электронного возбуждения, а красители – акцепторы, доминируют [11-14,16-28,30-42]. Однако, если спектр излучения органической молекулы перекрывается со спектром поглощения QD, она ведет себя как акцептор электронного возбуждения [15,29]. Примером акцепторных свойств QD является эффективная передача энергии от молекул красителя в QDs CdSe, где донорно-акцепторные пары жестко закреплены в твердотельных полимерных пленках [33]. В работе [15] продемонстрирован эффективный безызлучательный RET от нафталимид хромофора (1) к QD в растворе. Установлено, что для таких гибридных ассоциатов RET контролируется не только энергетикой донора и акцептора, но и количественным отношением молекул донора, приходящимся на одну QD.

Исследования фотофизических процессов в гибридных ассоциатах при сопряжении QDs сразу с несколькими органическими молекулами на сегодняшний день актуальны [13]. В работе [13] продемонстрировано использование QDs в качестве доноров энергии в сочетании сразу с несколькими красителями-акцепторами для реализации безызлучательного RET. В этом случае

каналы безызлучательного RET спектрально различимы и можно даже определить эффективность переноса энергии от каждого донора [13,15].

Безызлучательная дезактивация с переносом заряда предполагает конкретное взаимодействие молекул донора и акцептора [15,33-41]. В области перекрывания орбиталей электроны в равной мере принадлежат обоим молекулам. Поэтому возбужденный электрон донора может перейти в молекулу акцептора. Для перехода заряда не обязательно превышение энергии молекул доноров над молекулами акцептора. В литературе достаточно редко встречаются модели взаимодействия компонентов гибридных ассоциатов, основанные на фотоиндуцированном переносе электрона. Это, по-видимому, обусловлено особенностями получения QDs, покрытых различными оболочками, что препятствует прямому контакту QDs с органическим соединением.

В работе [35] рассмотрены фотоиндуцированные релаксационные процессы в комплексах на основе QDs CdSe и органических молекул. В частности для систем CdSe/ZnS-молекула диазаперилена наблюдали как тушение QDs, так и тушение органической молекулы (при возбуждении в его полосах поглощения). Тушение люминесценции QDs связывали с эффективным переносом дырки из валентной зоны QDs на высшую заполненную молекулярную орбиталь органической молекулы. Тушение люминесценции диазаперилена объясняли фотоиндуцированным переносом электрона с его нижней вакантной молекулярной орбитали в зону проводимости QDs. Донорные свойства перилена найдены также при сопряжении с  $\text{TiO}_2$  [37]. В этом случае наблюдали перенос электрона с первого возбужденного состояния молекулы, имеющего высокий окислительный потенциал, в зону проводимости полупроводника.

Для гибридных ассоциатов органических молекул с QDs характерно также наличие переноса заряда или энергии одновременно [33,36]. Так, в [33] сделано заключение о том, что для QDs CdTe, сопряженных с молекулами метиленового голубого, тушение люминесценции происходит за счет переноса заряда. Безызлучательный RET признается лишь как вероятный канал передачи возбуждения, только для таких размеров QDs CdTe если перекрывание спектра

поглощения красителя и излучения QD достаточно для переноса энергии [33]. В то же время, ускорения кинетики люминесценции донора авторы этого исследования не находят.

Для гибридных комплексов, состоящих из QDs CdSe/ZnS, интерфейс которых модифицирован тиогликолевой или меркаптоуксусной кислотами, и молекулами катионных порфиринов, утверждается тушение люминесценции с участием двух механизмов одновременно: с переносом энергии и с переносом заряда [36]. В таких системах спектры экситонной люминесценции QDs и поглощения порфириновых лигандов перекрываются, обеспечивая хорошие условия для переноса энергии возбуждения от QDs в молекулу. Тушение экситонной люминесценции QDs и увеличение свечения в полосе порфирина описывали дальнедействующим индуктивно-резонансным переносом энергии в рамках модели Фёрстера-Галанина [117]. Увеличение тушения люминесценции при снижении эффективности переноса энергии в условиях уменьшения расстояния между QDs и органической молекулой привело к выводу о наличии еще как минимум одного канала тушения. Предположено, что при используемом способе сопряжения QDs с органическими молекулами, имеет место образование металлокомплекса атомами порфирина и ионами Zn, который обеспечивает тушение люминесценции за счет фотоиндуцированного переноса электрона от QD к металлокомплексу.

Механизм, основанный на люминесцентном резонансном переносе энергии (LRET), осуществляется за счет сильной реабсорбции излучения донора акцептором вне зависимости от их близости друг к другу [21]. Это по сути дела фильтр - эффект. Главным условием для осуществления такого механизма является близость максимума поглощения акцептора к максимуму излучения донора. Передача энергии от донора к акцептору с использованием такого механизма представлена в работе [21] для QDs CdSe и молекул Zn-фталоцианинов, для которых отсутствуют спектральные проявления взаимодействия.

Таким образом, фотофизические процессы обмена электронными возбуждениями в системах взаимодействующих QDs с органическими молекулами, как правило, реализуются по механизмам с переносом энергии электронного возбуждения и (или) с переносом заряда. Выбор доминирующего канала обмена электронным возбуждением в гибридных ассоциатах QD-органическая молекула требует отдельного рассмотрения и детального обоснования в каждом конкретном случае. Однако, в литературе часто ограничиваются анализом их спектральных, либо кинетических проявлений, носящих часто универсальный характер. На рис. 1.8 схематически представлены процессы с переносом энергии электронного возбуждения [15,20], большинство исследований базируется на представлениях о безызлучательном RET и направлены на оценку его эффективности в рамках модели, предложенной Ферстером [119]. Основным вопросом здесь оказывается обоснованность применения модели точечных взаимодействующих диполей к такой конструкции как гибридный ассоциат.

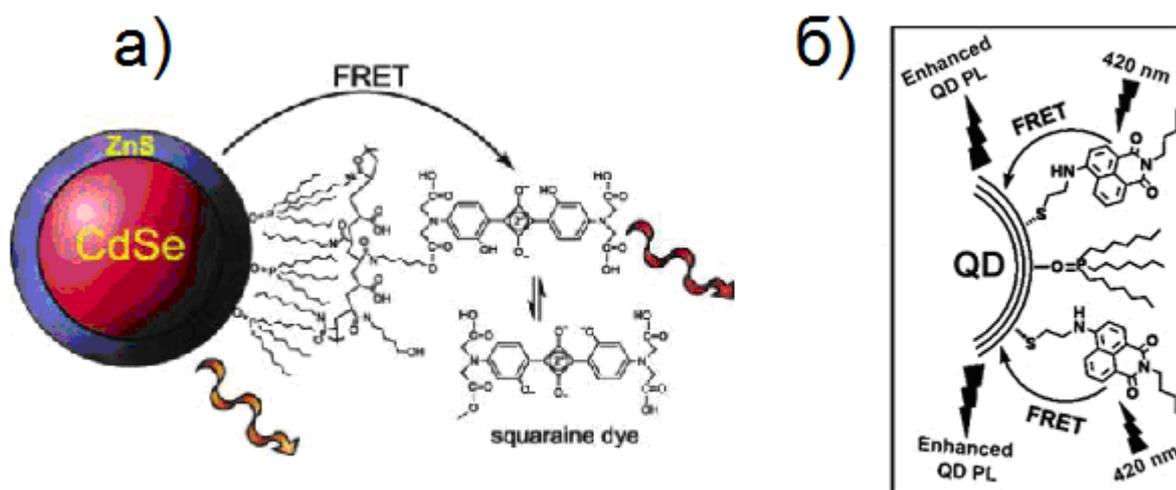


Рисунок 1.8 – Безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения (FRET) от донора к акцептору в гибридном ассоциате QD - органическая молекула: (а) – QD – донор, молекула - акцептор [20], (б) – QD – акцептор, молекула – донор, [15].

Кроме того, важное значение имеет учет каналов дополнительной излучательной и безызлучательной дезактивации доноров при вычислении эффективности процесса переноса. Например, такие безызлучательные процессы

как многофононная релаксация электронных возбуждений на уровнях структурно-примесных дефектов, локализованных в интерфейсной части QD или Оже- безызлучательная рекомбинация, имеющие место в самой QD, как правило, не учитываются. Безызлучательный RET управляется диполь-дипольными взаимодействиями и зависит от степени спектрального перекрытия между полосами люминесценции донора и поглощения акцептора, а его эффективность пропорциональна шестой степени расстояния между донором и акцептором [120]. Здесь также важен учет релаксации возбужденного состояния акцептора.

Формализм, описывающий процесс передачи энергии от донора к молекулам акцептора с учетом релаксации их возбужденных состояний, на основе метода матрицы плотности предложен в [115].

В его рамках рассматривается донорно-акцепторная пара, жестко закрепленная в матрице. Молекула донора имеет энергию электронного возбуждения  $E$ , в молекуле акцептора этой энергии соответствует однофононное вибронное возбуждение с межмолекулярной энергией колебаний  $\varepsilon$ . Существует резонансное взаимодействие между донором и акцептором с энергией  $\hbar L$ . Для учета релаксационных процессов в доноре и акцепторе предполагается, что колебательная часть вибронного возбуждения в молекуле  $A$  может трансформироваться в энергию колебаний матрицы, которая рассматривается как термостат, и передача характеризуется частотой  $\lambda$ . Донор также может взаимодействовать с матрицей. Это взаимодействие характеризуется одной частотой  $\chi$ . Использование формализма матрицы плотности с учетом сделанных приближений приводит к значению вероятности передачи энергии электронного возбуждения от донора к акцептору ( $W$ ), которая зависит от соотношения между энергией резонансного взаимодействия между донором и акцептором, времени ( $\chi^{-1}$ ) релаксации возбужденного состояния донора и времени ( $\lambda^{-1}$ ) релаксации энергии возбуждения акцептора:

$$W(\infty) = \frac{K\alpha^2}{1 + \alpha^2}, \quad \xi \neq 0 \quad (1.4)$$

$$\text{где } 2\xi = \lambda + \gamma, K = \frac{\lambda}{\lambda + \gamma}, \alpha^2 = \frac{4L^2}{\lambda\gamma}$$

Для  $\alpha \ll 1$

$$W(\infty) \approx K\alpha^2 \quad (1.5)$$

Следовательно, вероятность передачи энергии электронного возбуждения от донора к акцептору пропорциональна квадрату энергии резонансного взаимодействия ( $R^{-6}$  - закон для диполь-дипольного резонансного взаимодействия).

Для значений, лежащих в интервале  $0,2 < \alpha < 1,7$

$$W(\infty) \approx 0.48(\alpha - 0.1)K \quad (1.6)$$

т.е. вероятность передачи энергии электронного возбуждения от донора к акцептору в хорошем приближении линейно зависит от энергии резонансного взаимодействия ( $R^{-3}$  - закон для диполь-дипольного взаимодействия).

Наконец, для  $\alpha \gg 1$

$$W(\infty) \approx K\left(1 - \frac{1}{\alpha^2}\right) \quad (1.7)$$

т.е. с увеличением  $\alpha$  вероятность передачи энергии электронного возбуждения от донора к акцептору не зависит от энергии.

Для процессов, протекающих с переносом заряда, возможна инжекция электрона от QD в краситель, и наоборот [33-42]. Для QDs CdS, сопряженных с молекулами красителей – потенциальных сенсibilizаторов процесса продуцирования синглетного кислорода, предложена модель переноса электрона от возбужденной молекулы красителя (Dye) в зону проводимости QD (схема 1.1) [39].

Об аналогичном типе переноса электрона между красителем и полупроводниковой наночастицей уже сообщали ранее [41]. Отметим, что использованное значение потенциала для зоны проводимости CdS, принадлежит массивному кристаллу с гексагональной решеткой. Аналогичные модели предложены для гибридных ассоциатов QD CdTe-метиленовый голубой [33] и систем ядро/оболочка CdSe/ZnS, сопряженных с молекулами Хлорина е6 [16].

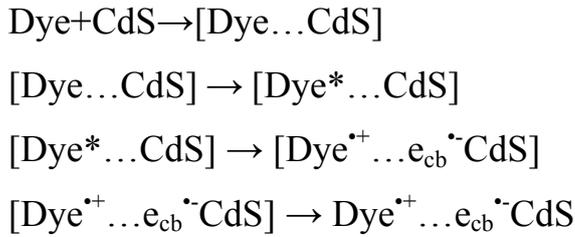


Схема 1.1 - Модель переноса заряда в системе QD–молекула красителя, [39].

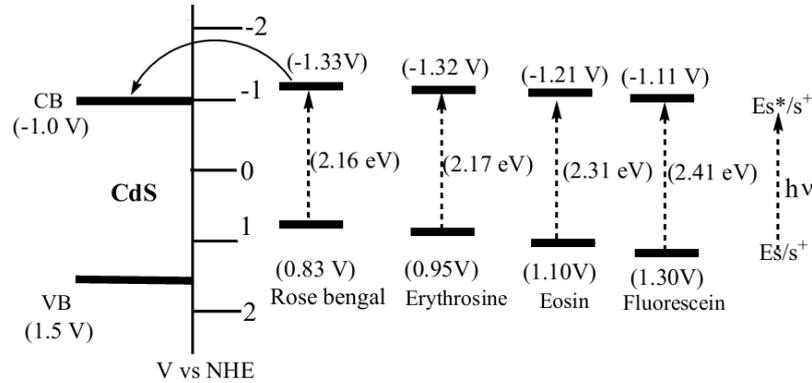


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема, демонстрирующая взаимное расположение состояний QD CdS и энергетических уровней красителей, являющихся донорами электрона. По данным [39].

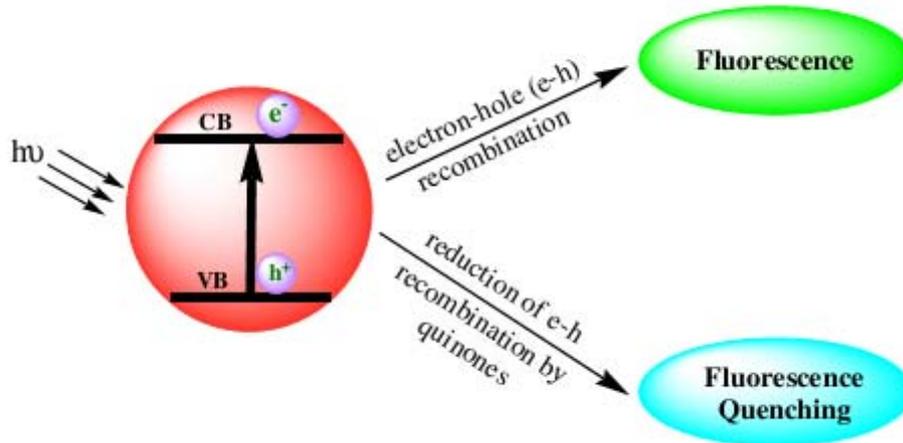


Рисунок 1.10. – Механизм процесса тушения люминесценции QDs при взаимодействии с антрахинонным красителем, [34].

Для QDs CdTe, сопряженных с молекулами антрахинонных красителей предложена модель с переносом электрона, представленная на рисунок 1.10. При возбуждении QDs CdTe электрон попадает в зону проводимости, а в валентной зоне образуется дырка и происходит излучательная рекомбинация. Найдено, что антрахиноновые красители выступают дополнительными акцепторами электронов [34].

При введении их в раствор, содержащий QDs, они восстанавливают дырку в валентной зоне, тем самым препятствуя ее излучательной рекомбинации со свободным электроном в QDs. Это проявляется в тушении люминесценции QDs. Крайне ценными для задач идентификации переноса электрона между QDs и красителем могут быть оригинальные, высокочувствительные методики установления взаимного расположения энергетических состояний QDs и органических молекул.

#### **1.2.4 Некоторые приложения ассоциатов полупроводниковых коллоидных квантовых точек с органическими молекулами**

Гибридные наноструктуры, построенные из полупроводниковых QDs с органическими молекулами, имеют широкий круг потенциальных приложений. Среди них выделяется биомедицинское направление. Это, прежде всего, люминесцентные биомаркеры и биосенсоры [1-24], системы гибридизации ДНК [25,26], а также фотосенсибилизаторы процесса образования синглетного кислорода для фотодинамической терапии различных заболеваний [43-49].

Биоконъюгация обеспечивает адресную доставку различных белков и антител для биомечения, визуализации злокачественных опухолей и терапии ряда заболеваний. При биоконъюгации происходит связывание с различными направляющими молекулами, обеспечивающими селективную доставку QDs к «больным» клеткам. Направляющие молекулы прикрепляются к поверхности клетки, образуя систему «QD-органическая молекула-клетка», которая при облучении определенной длиной волны, соответствующей области поглощения QDs, флуоресцирует. Существенным плюсом биометок на основе QDs является возможность многокомпонентного детектирования, создания так называемых многоцветных зондов [7], с помощью которых можно при однократном возбуждении представить полную картину пораженных клеток.

Основной проблемой в данной области является неспецифическое связывание вследствие электростатического взаимодействия между поверхностью клетки и заряженными участками других молекул из-за неполного покрытия QDs

слоем направляющих молекул, а также неконтролируемое проникновение внутрь клеток.

На сегодняшний день развивается такое направление биомечения и диагностики, как сенсоры, основанные на флуоресцентном безызлучательном резонансном переносе энергии [10,23,26,43]. Первый сенсор такого типа был предложен для детектирования белков и маленьких молекул [10]. Меченый красителем белок является акцептором электронного возбуждения, и при связывании с QDs его люминесценция увеличивается. Модифицированные варианты данного метода представлены в работах [25,26] для детектирования ДНК.

Отдельно рассмотрим преимущества использования гибридных органико-неорганических ассоциатов для фотосенсибилизации процесса генерации синглетного кислорода и фотодинамической терапии рака (ФТД) [43-49]. Напомним, что у молекулы кислорода  $O_2$  основное электронное состояние ( $^3\Sigma_g^-$ ) является основным триплетным, а два других возбужденных - синглетными ( $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$ ). Причина триплетности молекулы  $O_2$  в основном состоянии подробно рассмотрена в работе [121]. Состояние  $^1\Delta_g$  отстоит от основного на 0.98 эВ. Состояние  $^1\Sigma_g^+$ , в свою очередь, отстоит от основного на 1.63 эВ (рис.1.11).

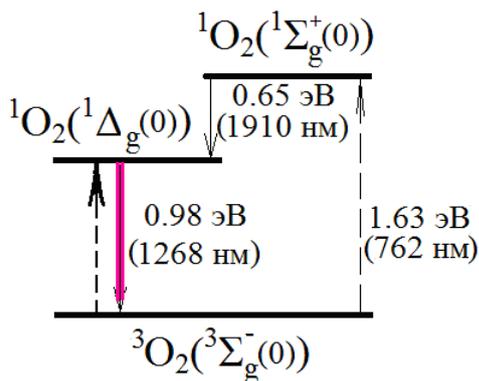


Рисунок 1.11 – Энергетическая схема, описывающая электронные состояния и переходы в молекуле  $O_2$ .

Синглетный кислород в состоянии  $^1\Delta_g$  чрезвычайно реакционно-способен, так как помимо того, что он обладает избытком энергии, время его жизни аномально высоко. Оно составляет  $\tau(^1\Delta_g)=2700$  с в газовой фазе при низком давлении (или вакууме) и  $\tau(^1\Delta_g)\sim 10^{-5}$  с в растворе [122]. Состояние  $^1\Sigma_g^+$  не является реакционно-

способным, имеет малое время жизни, составляющее  $\tau(^1\Sigma_g^+) \sim 7\text{с}$  в вакууме и  $\tau(^1\Sigma_g^+) \sim 10^{-11}\text{с}$  в растворе. Поэтому наиболее вероятен переход  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ .

Прямой оптический переход из исходного триплетного состояния  $^3\text{O}_2$  в синглетное  $^1\text{O}_2$  под действием света невозможен ввиду его запрета по орбитальным и спиновым правилам отбора [122]. Перевод молекулы  $\text{O}_2$  из триплетного в синглетное состояние  $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$  осуществляют только в присутствии сенсibilизаторов [43-49]. Молекулы сенсibilизаторов должны обладать низкорасположенным триплетным возбужденным состоянием и высоким выходом триплетов, поскольку фотосенсибилизация осуществляется по обменно-резонансному механизму триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения [43-49].

На сегодняшний день в практике лечения злокачественных опухолей применяют фотосенсибилизаторы первого и второго поколения. Это - органические красители, относящиеся к классу гематопорфиринов (ГП) (фотофрин-1, фотофрин-2, фотогем), хлорины и фталоцианины металлов, тиазиновые красители и др. [43]. Однако эти молекулы обладают рядом недостатков, среди которых не только исходная цитотоксичность и гидрофобность, но и склонность к фотохимическим, окислительно-восстановительным реакциям и межмолекулярным взаимодействиям, самоассоциации, фотоизомеризации, которые ограничивают время стабильной и эффективной сенсibilизации.

Органический краситель метиленовый голубой (МВ), используемый в данной работе, также известен как фотосенсибилизатор синглетного кислорода. Низкое расположение возбужденного триплетного состояния молекулы МВ (Т) относительно основного синглетного состояния  $S_0$  (1.45 эВ) и превышение синглетного состояния молекулы  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) на 0.47 эВ определяет значительную эффективность (0.6-0.8) [88,90] фотосенсибилизации процесса  $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$  за счет обменно-резонансного переноса электронного возбуждения от триплетов  $^3\text{MB}^+$  в молекулы  $\text{O}_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ). Однако установлено, что свободные молекулы  $\text{MB}^+$  склонны к

самоассоциации и преобразованиям, особенно из триплетного состояния, в формы, неактивные к фотопродуцированию  $^1\text{O}_2$  [90-103] (см. п. 1.3).

Чтобы избежать отмеченные выше недостатки, характерные для органических красителей, пытаются создать гибридные наноструктуры, в состав которых входит неорганическая наночастица (QD), прочно соединенная с биологически активной молекулой [43-49]. Гибридная ассоциация приводит к связыванию наиболее активных к окислительно-восстановительным трансформациям функциональных групп красителей с различными твердофазными субстратами. Главное место среди таких субстратов занимают коллоидные QDs. Кроме повышения стабильности красителя за счет специфического связывания с коллоидными QDs, последние выступают донорами энергии электронного возбуждения [13-25]. Фотовозбуждение QDs, последующий резонансный перенос электронного возбуждения в краситель, интерспиновая конверсия в красителе обеспечивают выход триплетов, и последующую сенсibilизацию процесса  $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ . О построении гибридных ассоциатов состоящих из QDs и метиленового голубого пока известно несколько работ [33,51]. В настоящее время ведется активное исследование формирования подобных ассоциатов и возможностей их применения *in vivo* [43,44]. Имеются патенты на конструкции фотосенсibilизаторов синглетного кислорода на основе фуллеренов [48], кремниевых нанокристаллов [48,49], а также композитов на основе светоизлучающих наночастиц в сочетании с молекулами органических фотосенсibilизаторов [55].

Вместе с тем, как отмечено в п.1.2, основные конструкции гибридных ассоциатов выполнены на основе QDs CdTe, CdSe, PbS, сопряженных с биологически активными молекулами (ДНК, пептидами, белками, красителями и др.) [1-49]. Так, показано создание гибридных ассоциатов катионов  $\text{MB}^+$  с CdTe QDs в тиогликолевой кислоте [33], обмен между компонентами которых происходит за счет переноса электрона. Общей проблемой большинства созданных гибридных ассоциатов - сенсibilизаторов синглетного кислорода является высокая токсичность как разработанных составов QDs (селениды и

телуриды кадмия и цинка), так и технологий их синтеза [51]. Развитие реальных наноструктур для фотосенсибилизации синглетного кислорода должно идти по пути существенного сокращения токсичности условий синтеза, замены токсичных компонентов гибридных ассоциатов (QDs) на менее токсичные, или покрытие токсичных QDs различными малотоксичными слоями, сохраняющих свойства гибридной ассоциации с красителями и их использования для ФДТ *in vivo* [43,44]. Однако большинство QDs, приготовленных по низкотоксичной технологии, обладают рекомбинационной люминесценцией. Это обстоятельство требует детального понимания процессов деградации электронных возбуждений в гибридных ассоциатах такого типа, а также их спектральных проявлений.

### 1.3 Обзор спектральных свойств красителя метиленового голубого

В данном параграфе представлен обзор спектральных свойств метиленового голубого (MB), являющегося одним из компонентов исследуемых в данной работе гибридных ассоциатов. Это – катионный краситель ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]^+\text{Cl}^-$ ) имеет химическое название N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат, 3,7-бисдиметиламинофенотиоцианит хлорид и относится к классу тиазиновых красителей, которые являются производными фенотиазина, содержащего в гетероцикле азот и серу. Молекулярная масса MB составляет 373 а.е.м. ( $M = 320$  г/моль).

Скелет  $\text{MB}^+$  является по существу плоским. Согласно рентгеноструктурному анализу, кристаллогидраты MB содержат в элементарной ячейке 4 молекулы красителя и 16 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [81].

Эта молекула сложна. Только катион-радикал  $\text{MB}^+$  может существовать в четырех равновесных конфигурациях (рис.1.12, центр) [98]. Кроме того, этот краситель обладает свойством образовывать агрегаты (димеры и H-агрегаты), восстанавливаться до нейтрального семихинон-радикала  $\text{MB}^0$ , а также трансформироваться в различные протолитические формы (бесцветная лейкоформа ( $\text{MB}^0\text{H}^0$ ), нейтральный,  $\text{MBH}^{2+}$  и др.) [84,91,92,97], либо в некоторые

производные (Azure A, Azure B, Azure C, Thionine, Thionoline, Thionol, Metthyl Thionoline и др.) [98,99] (рис.1.12).

Спектрально-абсорбционные свойства различных форм МВ также разнообразны и сложны. Молекулы МВ в мономерной форме присутствует в водных и этанольных растворах, а также в желатине при концентрации  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  моль/л в виде катион-радикалов ( $MV^+$ ). Катион  $MV^+$  в этанольном растворе имеет максимум спектра поглощения света при  $\lambda_1=664$  нм и значение пиковой интенсивности  $\epsilon_1=95000$  л/моль·см [93], а также силы осциллятора перехода  $f=0.27$  [101]. Этот переход отнесен к синглет-синглетным ( $S_0 \rightarrow S_1^*$ ) разрешенным оптическим переходам. Кроме того, в спектре  $MV^+$  присутствует особенность при  $\lambda_{\text{shoulder}}=610$  нм с интенсивностью  $\epsilon_{\text{shoulder}}=16000$  л/моль·см [101]. Наиболее часто основной максимум относят к электронно-колебательным переходам типа  $\pi \rightarrow \pi^*$ , а особенность - к колебательной структуре переходов того же типа  $\pi \rightarrow \pi^*$  [82,93]. Имеются, однако, и точки зрения, согласно которым полосы поглощения, соответственно, при  $\lambda_1=664$  нм и  $\lambda_{\text{shoulder}}=610$  нм связывают, соответственно, с  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами [101]. В УФ области спектра имеется второй разрешенный синглет – синглетный переход для мономера  $MV^+$  [101]. Максимум этой полосы поглощения расположен при  $\lambda_1=292$  нм и имеет интенсивность  $\epsilon_1=44000$  л/моль·см. При  $\lambda_2=246$  нм расположена менее интенсивная полоса  $\epsilon_2=19000$  л/моль·см и особенность при  $\lambda_{\text{shoulder}}=340$  нм;  $\epsilon_{\text{shoulder}}=10000$  л/моль·см [101]. Указанные переходы отнесены к  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  оптическим переходам [91].

С ростом концентрации красителя МВ выше  $10^{-4}$  л/моль·см в полярных растворителях наблюдают димеризацию (рис. 1.12), проявляющуюся спектрально полосой  $\lambda_1^{\text{abs}}=607$  нм [93,94]. Димеры  $[MV^+]_2$  наблюдают при рН=4.3, начиная с концентраций  $2.5 \cdot 10^{-6}$  моль/л [102]. Константа димеризации составляет  $K_{(MV^+)_2}=(4-1) \cdot 10^3$  М<sup>-1</sup> [102]. Полоса димера имеет интенсивность  $\epsilon_1=132000$  л/моль·см и значение силы осциллятора  $f=0.07$  [95]. С повышением концентрации в некоторых растворителях (вода, водно-этанольные смеси) происходит дальнейшая ассоциация молекул красителя в тримеры и агрегаты более высокого порядка (Н-агрегаты) (рис. 1.12). Формирование Н-агрегатов проявляется в спектре полосой с

$\lambda_{\max}^{\text{abs}}=580\div590$  нм [92]. Интенсивность поглощения в этой полосе также весьма заметна и составляет  $\varepsilon_1=110000$  л/моль·см [92].

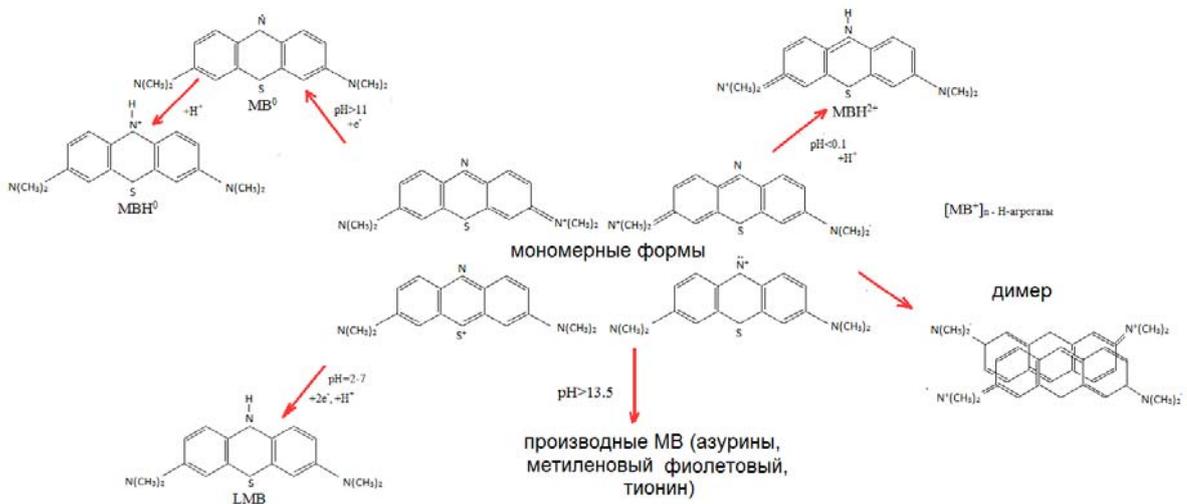


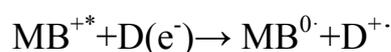
Рисунок 1.12 – Структуры молекулы MB в различных ионных формах.

В зависимости от pH среды и состава растворов возможен переход  $MB^+$  в различные нейтральные формы (семихинон, лейко-форма), а также протонированные и дипротонированные формы [81]. В результате реакции  $MB^+ + 2e^- + H^+ \rightarrow MBH^0$  при  $pH=2\div7$  и в присутствии ионов металлов переменной валентности возникает нейтральная лейко-форма ( $MBH^0$ ) (рис. 1.12) [96,97]. Лейко-форма имеет полосы поглощения, расположенные при  $\lambda_1=314$  нм и  $\lambda_2=256$  нм и слабый максимум при  $\lambda_{\text{shoulder}}=360$  нм [96,97]. Лейко-форма легко окисляется обратно до метиленового голубого под действием кислорода [96]. Лейко-форма также может присоединять один, а в более кислых средах и два протона, переходя в протонированную и дипротонированную лейко-форму [97]. Спектральные данные для этих форм в литературе пока отсутствуют.

Авторами [103] отмечается, что «красная форма» представляет собой неионную форму – семихинон-радикала  $MB^0$ . Она образована путем акцептирования электрона катионом  $MB^+$  [93]. Эта форма интересна наличием протяженного спектра поглощения с пятью максимумами в видимой области ( $\lambda_1=420$  нм,  $\lambda_2=436$  нм,  $\lambda_3=585$  нм,  $\lambda_4=610$  нм,  $\lambda_5=640$  нм) [103]. Природа этих полос обоснована по спектрам ЭПР [103]. С течением времени величина этих дополнительных полос уменьшается и спектр поглощения «старых» растворов

представляет собой одну широкую полосу поглощения с максимумом 490-520 нм, которая обусловлена протонированной формой  $MBH^+$  [103]. Отметим, что образование «красной формы» MB сопровождается образованием новых производных MB, таких как Метиленовый фиолетовый (MV) ( $\lambda_{\text{пог.}}=610$  нм), Azure A,B,C (AA( $\lambda_{\text{abs}}=645$  нм), AB( $\lambda_{\text{abs}}=628$  нм), AC( $\lambda_{\text{abs}}=615$  нм)), Thionine (TH) ( $\lambda_{\text{abs}}=602$  нм) [100]. Данные красители имеют сходные структуры, но отличаются концевыми группами и расположением заряда [100].

Конкурирующим к процессу сенсбилизации продуцирования синглетного кислорода является дезактивация триплетного за счет акцептирования электронов и протонов. Молекула  $MB^+$  в триплетном состоянии является энергетическим акцептором электрона, а продукты его восстановления (семихинон и лейко-форма) – энергетическими донорами электрона [81]. Характерная реакция тиазиновых красителей –одноэлектронное восстановление, в основе которого лежит первичный акт переноса электрона от молекулы донора (восстановителя) к возбужденной в триплетном состоянии молекуле красителя с образованием семихинона.



Эффективность этой реакции в значительной мере определяется электроно-донорными свойствами восстановителя. Двухэлектронное восстановление приводит к образованию бесцветной лейко-формы [97].

Доказательством того, что молекулы MB акцептируют электроны (восстанавливаются) из триплетного, а не из синглетного возбужденного состояния, служит тот факт, что многие доноры электронов, вступающие с ним в фотохимическую реакцию восстановления, не тушат флуоресценцию красителя [82-86]. В то же время методом импульсного фотолиза показано, что восстановители сокращают время жизни MB в триплетном состоянии [85-87]. Авторы работы [87] показали возможность существования как мономерного триплетного состояния, так и димерного. Время жизни димерного триплетного состояния порядка 2 мкс, мономерного ~ 30 мкс.

Также в литературе представлены данные о триплетном состоянии протонированного дикатион-радикала МВ ( $\text{MBH}^{2+}$ ) [83]. Максимум его поглощения находится в области 370 нм, а время жизни такого состояния порядка  $4 \pm 1$  мкс. Однако данных об эффективном продуцировании синглетного кислорода этими видами триплетов в литературе не найдено.

Агрегаты  $[\text{MB}^+]_n$  не люминесцируют и не являются фотохимически активными. Интересен факт наличия для  $\text{MBH}^{0\cdot}$  заметной люминесценции при  $\lambda_1=452$  нм, фиксируемой при возбуждении на длине волны  $\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}=320$  нм. Время жизни такого свечения составляет  $\tau=2.35-0.01$  нс, а квантовый выход  $f=0.037$  [96]. Однако установлено, что  $\text{MBH}^{0\cdot}$  является фотохимически неактивной и в фотосенсибилизации процесса продуцирования  $^1\text{O}_2$  не участвует.

В сильно кислых средах ( $\text{pH}<0.1$ ) возникает  $\text{MBH}^{2+}$  (рис. 1.12) [102]. Протонированный дикатион  $\text{MBH}^{2+}$  имеет сложную полосу поглощения с максимумами при  $\lambda_1=741-745$  нм и интенсивностью  $\epsilon_1=76000$  л/моль·см и  $\lambda_2=678$  нм интенсивностью  $\epsilon_2=39500$  л/моль·см, а также особенность при  $\lambda_{(3)\text{shoulder}}=615$  нм  $\epsilon_{(3)\text{shoulder}}=13000$  л/моль·см [101]. Перечисленные полосы интерпретированы аналогично спектру  $\text{MB}^+$ . Кроме того, в УФ области для  $\text{MBH}^{2+}$  установлены полосы  $\lambda_{1\text{abs}}=285$  нм; ( $\epsilon_1=30000$  л/моль·см),  $\lambda_{2\text{abs}}=258$  нм; ( $\epsilon_1=18000$  л/моль·см),  $\lambda_{3\text{shoulder}}=320$  нм ( $\epsilon_{3\text{shoulder}}=13000$  л/моль·см) [101].

В щелочных растворах МВ ведет себя неоднозначно. В щелочном растворе происходит деградация молекул МВ, вследствие чего образуется «красная форма» МВ, такое название эта форма получила из-за нехарактерного для красителя красного цвета. Образованию семихинона  $\text{MB}^{0\cdot}$  способствует растворение в растворителях высокой основности; подщелачивание растворов МВ в этаноле, ацетоне, пиридине; экстрагированием неполярными и малополярными растворителями (бензол, толуол, эфир и т.п.) из водно-щелочных растворов.

Изменение формы МВ может происходить в присутствии полупроводников [40]. В работе показано обесцвечивание красителя в присутствии  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnS}$  под действием света и обсуждаются возможности применения МВ в качестве

фотокатализатора. Однако, механизм и природа такого обесцвечивания пока не исследованы.

Для  $MB^+$  зафиксирована флуоресценция ( $S_1^* \rightarrow S_0$ ), возбуждаемая  $\lambda_{\max}^{ex}=320$  нм. Максимум ее спектра расположен при  $\lambda_1=682$  нм. Кроме того, в спектре имеется особенность при длине волны  $\lambda_{\text{shoulder}}=750-760$  нм, проявляющаяся, по-видимому, в соответствии с правилом зеркальной симметрии [91,96]. Время жизни такого свечения составляет  $\tau^{S_1^*}=0.36\pm 0.02$  нс, а его квантовый выход невысок и составляет  $f=0.020\pm 0.005$  [82,84,91].

Принципиально важно заметить, что  $MB^+$  имеет низко расположенный триплетный уровень (838 нм) и значительную эффективность синглет-триплетной конверсии, составляющую  $\varphi(T_1)=0.58-0.62$  [82,85,86]. Именно низко расположенный триплетный уровень (выше основного на 1.5 эВ) делает  $MB^+$  эффективным акцептором триплет-триплетного переноса энергии и эффективным сенсбилизатором процесса продуцирования синглетного кислорода. Время жизни возбужденного триплетного состояния  $MB^+$  ( $\tau_T$ ) зависит от концентрации красителя, pH среды и наличия тушителей. В отсутствие в растворе  $MB$  кислорода и других потенциальных тушителей при pH=9  $\tau_T=45\pm 4$  мкс [82]. В стандартных условиях (pH=9, в растворе присутствует кислород)  $\tau_T$  снижается до 8 мкс, если раствор обогащен кислородом дополнительно, то его значение снижается до 5 мкс.

Таким образом, молекула  $MB$  в различном окружении способна принимать один или несколько электронов, а также присоединять или отдавать протон, переходя из одной формы в другую. Аналогичное поведение молекул  $MB$  может возникать при ассоциации с QDs CdS из-за влияния сильного электростатического поля интерфейса, электронов и протонов вблизи поверхности коллоидных QDs, и это обстоятельство необходимо учитывать при разработке гибридных ассоциатов  $MB$ -QDs и исследовании их физико-химических свойств.

### **Выводы к первой главе.**

Анализ научной литературы свидетельствует о большом интересе к установлению закономерностей формирования гибридных ассоциатов из полупроводниковых коллоидных квантовых точек и органических молекул и исследованию фотофизических и фотохимических процессов с их участием. При этом успешное развитие большинства приложений с применением гибридных ассоциатов сдерживается отсутствием однозначно установленных следующих закономерностей:

- формирования гибридных ассоциатов квантовых точек и органических молекул с заданными спектрально-люминесцентными свойствами;
- фотопроцессов в QDs, синтезированных золь – гель методом и обладающих рекомбинационной люминесценцией;
- механизмов и соответствующих количественных характеристик процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов, включая реалистические модели переноса электронных возбуждений и их деградации;
- фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами в условиях рекомбинационного свечения в коллоидных QDs, что особенно важно для реальных структур, обладающих селективным проникновением в пораженные клетки, сенсибилизирующим действием на продуцирование синглетного кислорода, удовлетворительной цитотоксичностью и пр.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА

Исследования фотофизических процессов, протекающих в гибридных органо-неорганических структурах, построенных из коллоидных QDs CdS, и молекул метиленового голубого, включали в себя целый ряд экспериментов с использованием методик УФ и видимой, а также ИК колебательной абсорбционной и фотолюминесцентной спектроскопии.

Этому этапу предшествовал процесс разработки методик золь-гель синтеза гидрофильных коллоидных растворов QDs CdS в желатине и их аттестации методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии, а также приготовления гибридных ассоциатов с метиленовым голубым. В данной главе изложены разработанные и использованные методики.

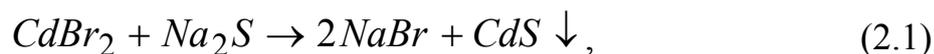
Прежде чем перейти к описанию методик синтеза образцов коллоидных QDs, исследованных в данной работе, следует сказать о двух наиболее часто используемых подходах. Наряду с выращиванием высокодисперсных ансамблей QDs на монокристаллических подложках методом молекулярно-лучевой эпитаксии [116], в последние годы получила развитие сборка QDs методами коллоидной химии. Ее преимущество заключается в приготовлении жидкофазных хорошо люминесцирующих образцов и пригодных для приложений не только в нано- и оптоэлектронике [50-55], но и в различных биомедицинских и сенсорных технологиях [1-26,43-49]. Из двух основных разновидностей данного синтеза, наряду с высокотоксичным и неэкологичным органометаллическим синтезом коллоидных QDs в сложных высокотоксичных органических соединениях, таких, как TOP и ТОРО, в последнее время обращают внимание на сравнительно низкотемпературный (40-90°C) золь-гель синтез (ЗГС) [9,58]. Коллоидные полупроводниковые QDs, полученные ЗГС, при удачном подборе условий также обеспечивают яркую фотолюминесценцию (в некоторых случаях квантовый выход составляет 50-70 % [58]). При этом размерная зависимость в оптических свойствах сохраняется [58]. Монодисперсность QDs этого типа ниже (более 10%), но для многих прикладных задач может быть достаточной. Преимуществом ЗГС

является возможность создания “открытых” люминесцирующих QDs и их прямого сопряжения с молекулами красителя через связывание с оборванными связями интерфейса QDs. Стабилизация QDs в инертных полимерах (желатина, полиэтиленмин, поливиниловый спирт и др.) обеспечивает гидрофильность и низкую токсичность, особенно, при создании на люминесцирующих ядрах защитных оболочек из малотоксичных полупроводников (ZnS, ZnO и пр.).

## 2.1 Методики синтеза экспериментальных образцов коллоидных квантовых точек CdS, [158,163]

В данной работе реализован оригинальный подход к синтезу коллоидных QDs CdS, основанный на достижениях золь-гель технологии получения галогенсеребряных фотографических эмульсий [123]. При этом компоненты синтеза использованы такими, чтобы получить QDs CdS, тогда как прием стабилизации формирующихся кристаллов в желатиновой матрице сохранен.

В рамках данного подхода управление размером коллоидных QDs осуществляли вариацией температурой (от 40°C до 70°C) и количеством вводимых реагентов<sup>1</sup>. Количество вводимых реагентов рассчитывали, исходя из плотности получаемых QDs в желатине ( $\rho = m_{\text{QDs}}/m_{\text{жел.}}$  в массовых долях, далее м.д.). Кристаллизацию проводили в соответствии со следующей реакцией:



Блок-схема установки, на которой осуществляли синтез коллоидных QDs приведена на рис. 2.1. Экспериментальная установка разработана на кафедре оптики и спектроскопии, а ее детальное устройство защищено Патентом РФ на полезную модель [163]. Установка представляет собой устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом. Она включает термостатируемый реактор (1), жидкостной термостат (УТ-15), насос (Регулимп Туре 5173), мешалку (3), электродвигатель (4) и блок питания электродвигателя, отличающееся тем, что содержит рН-метр (рН-метр

<sup>1</sup> Рецепт синтеза разработана совместно с док. хим. наук, профессором Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Шапиро Б.И.

милливольтметр рН 673м), частотомер (чЗ-35а), термостатируемый реактор емкостного типа (1), который представляет из себя цилиндрический сосуд из коррозионно-стойкой стали с двойными стенками и штуцерами в верхней части для подключения жидкостного термостата, причем используется перистальтический насос, а крышка реактора имеет окно визуального контроля и технологические отверстия для введения реагентов, электродов рН-метра (4,5), мешалки (3), термометра (2) [163]. За числом оборотов мешалки следили при помощи вращающегося диска (7) и оптопары (8), подключенной к частотомеру чЗ-35а.

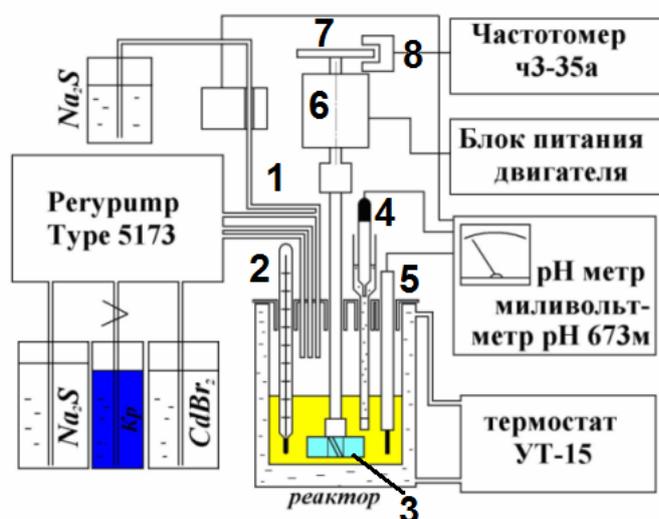


Рисунок 2.1 – Установка золь-гель синтеза в водном растворе желатины коллоидных QDs.

Методики, разработанные в рамках золь-гель техники в данной работе, позволяют получать QDs CdS размером 2-4 нм с размерно-зависимыми оптическими свойствами (ширина запрещенной зоны, максимум люминесценции и др.) [158,163].

Диспергированные в желатину QDs CdS синтезировали золь-гель методом путем двухструйного сливания водных растворов соответствующих солей в 2.5% растворе щелочной инертной фотографической желатины. Водные растворы реагентов - источников ионов кадмия ( $\text{CdBr}_2$ ) и серы ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) вводили в реактор, содержащий 200 мл раствор щелочной инертной фотографической желатины при помощи перистальтического насоса (Peripumptype:5186). Его использование позволило строго контролировать скорость и количество поступающих реагентов. Лимитирования стадии роста QDs достигали обрыванием химической реакции путем прекращения поступления растворов реагирующих солей в область

реакции. После завершения реакции полученный золь охлаждали до застывания желатины, измельчали и очищали от продуктов реакции и избытка реагентов. Далее промытый золь плавил при 40°C и наносили на кварцевые или стеклянные пластины размером 2x2 см<sup>2</sup> и высушивали.

В ходе каждого синтеза контролировали и необходимым образом подбирали уровень pH (использовали pH-милливольтметр pH-673.M). Для выравнивания показателя катионов применяли титровальный раствор. Если pH отклонялось в сторону высокого значения (щелочная среда), то в реактор вводили 0.1M раствор HCl, если в сторону меньших значений (кислотная среда) 0.1M раствор NaOH. Подачу титровального раствора в реактор осуществляли при помощи электромагнитного клапана, управляемого блоком автоматического титрования БАТ. Детали синтеза QDs CdS представлены в табл.2.1.

Таблица 2.1 – Условия синтеза коллоидных QDs CdS различного размера и систем ядро/оболочка CdS/Cd(OH)<sub>2</sub>

Образец дисперг. в желатине QDs	Кол-во CdBr <sub>2</sub>	Кол-во Na <sub>2</sub> S	Содерж. желатины	Доп. условия	T, °C	pH
CdS (ρ=2.5·10 <sup>-2</sup> м.д.)	0.448 г 50 мл H <sub>2</sub> O	0.313 г 50 мл H <sub>2</sub> O	2.5%	-	40	7
CdS (ρ=5·10 <sup>-2</sup> м.д.)	0.896 г 50 мл H <sub>2</sub> O	0.625 г 50 мл H <sub>2</sub> O	2.5%	-	60	7
CdS (ρ=0.1 м.д.)	1.790 г 50 мл H <sub>2</sub> O	1.25 г 50 мл H <sub>2</sub> O	2.5%	-	60	7
CdS/Cd(OH) <sub>2</sub> (1 слой) (ρ=5·10 <sup>-2</sup> м.д.)	0.896 г 50 мл H <sub>2</sub> O	0.625 г 50 мл H <sub>2</sub> O	2.5%	0.13 г NaOH в 11 мл H <sub>2</sub> O и 1.13 г CdBr <sub>2</sub> в 11 мл H <sub>2</sub> O	60	7
CdS/Cd(OH) <sub>2</sub> (4 слоя) (ρ=0,1 м.д.)	0.896 г 50 мл H <sub>2</sub> O	0.625 г 50 мл H <sub>2</sub> O	2.5%	0.3 г NaOH в 24 мл H <sub>2</sub> O и 2.61 г CdBr <sub>2</sub> в 24 мл H <sub>2</sub> O	60	7

Кроме того, разрабатывали методики наращивания полупроводниковых оболочек из Cd(OH)<sub>2</sub> на люминесцирующие ядра CdS. Как следует из научной и

патентной литературы минимизации влияния оборванных связей на интерфейсе QDs на излучательные и безизлучательные процессы в них возможно достигать пассивацией интерфейса органическими веществами (ПАВ, комплексообразователи и т.п.) [35,58], либо слоем более широкозонного, чем сам материал QDs полупроводника (например, ZnSe/ZnS, CdTe/ZnS, CdS/ZnS и т.п. [124]).

Также наращивание оболочки обеспечивает пространственное разделение люминесцирующего ядра с красителем. Методики наращивания оболочки заимствованы из литературы [124], а оптимальное значение толщины также брали из расчета 2-4 монослоя, поскольку известно о разламывании оболочек большей толщины [124].

Пассивацию коллоидных QDs CdS слоем нетоксичного широкозонного полупроводника Cd(OH)<sub>2</sub> осуществляли следующим образом. Промытый золь, содержащий QDs CdS, загружали повторно в реактор и расплавляли при температуре 60<sup>0</sup>C. Для роста оболочки из гидроксида кадмия использовали соль CdBr<sub>2</sub>, растворенную в 50 мл дистиллированной воды и NaOH, растворённый также в 50 мл дистиллированной воды. Количество вводимого реагентов рассчитывали с учетом получения одно - четырехмонослойных покрытий интерфейса QDs (табл.2.1). Далее, покапельно в реактор, содержащий расплавленный золь CdS, вводили указанные растворы в течение 40 мин. Количество реагентов введенных в реактор контролировали по времени сливания растворов.

## **2.2 Структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек CdS, [158-160,163]**

Структурные свойства синтезированных образцов и свойства формирующихся ансамблей QDs аттестованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифрактометрии. Для идентификации синтезированных готовых образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп LEO~912AB~OMEGA с ускоряющим напряжением 100 кВ (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет). Рентгеновские исследования приготовленных образцов выполнены на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) (ЦКП ВГУ).

Основные результаты, полученные для коллоидных квантовых точек CdS и структур на их основе, приведены на рисунках 2.2- 2.5. На рис. 2.2 приведена электронная фотография ансамбля коллоидных QDs CdS, освобожденных от желатины путем ее разрушения раствором панкреазы. Приведенное изображение свидетельствует о формировании в результате ЗГС наночастиц размерами 2-3 нм, отдельно отстоящих друг от друга. Следует заметить, что достичь высокого контраста изображения затруднительно вследствие сохранения части желатиновой оболочки вблизи наночастиц. С одной стороны, желатина заряжается под воздействием потока электронов, искажая формирующуюся картину, а с другой – играет положительную роль в сохранении индивидуальности наночастиц.

Ниже приведены электронные изображения реальных ансамблей QDs, диспергированных в желатину (рис. 2.3, а). Как видно, частицы имеют размеры порядка нескольких нм и достаточно далеко расположены друг от друга. Однако, резкость ПЭМ-изображений становится хуже, ввиду влияния желатины. В результате попиксельного анализа электронных фотографий посредством графического редактора Paint и статистической обработки полученных данных в программе Microsoft Office Excel 2003 строили гистограммы распределения QDs по размерам (рис. 2.3, б).

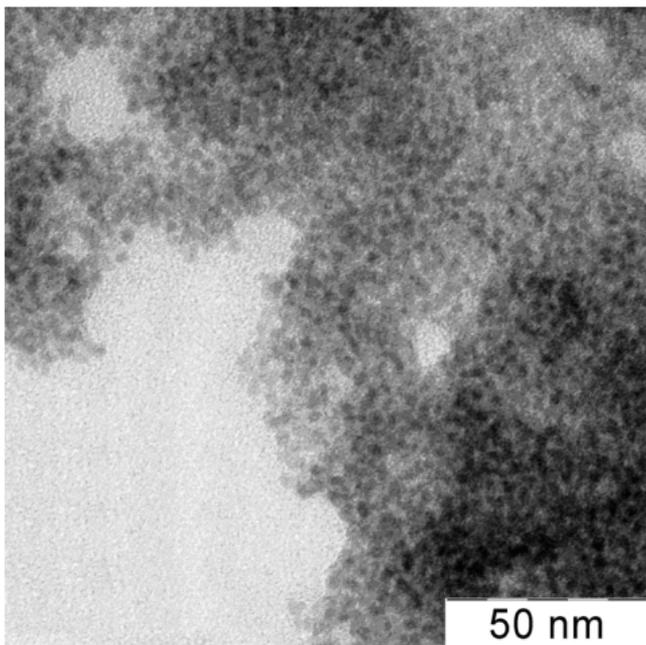


Рисунок 2.2 – Электронная фотография QDs CdS, освобожденных от желатины. Получена на просвечивающем электронном микроскопе.

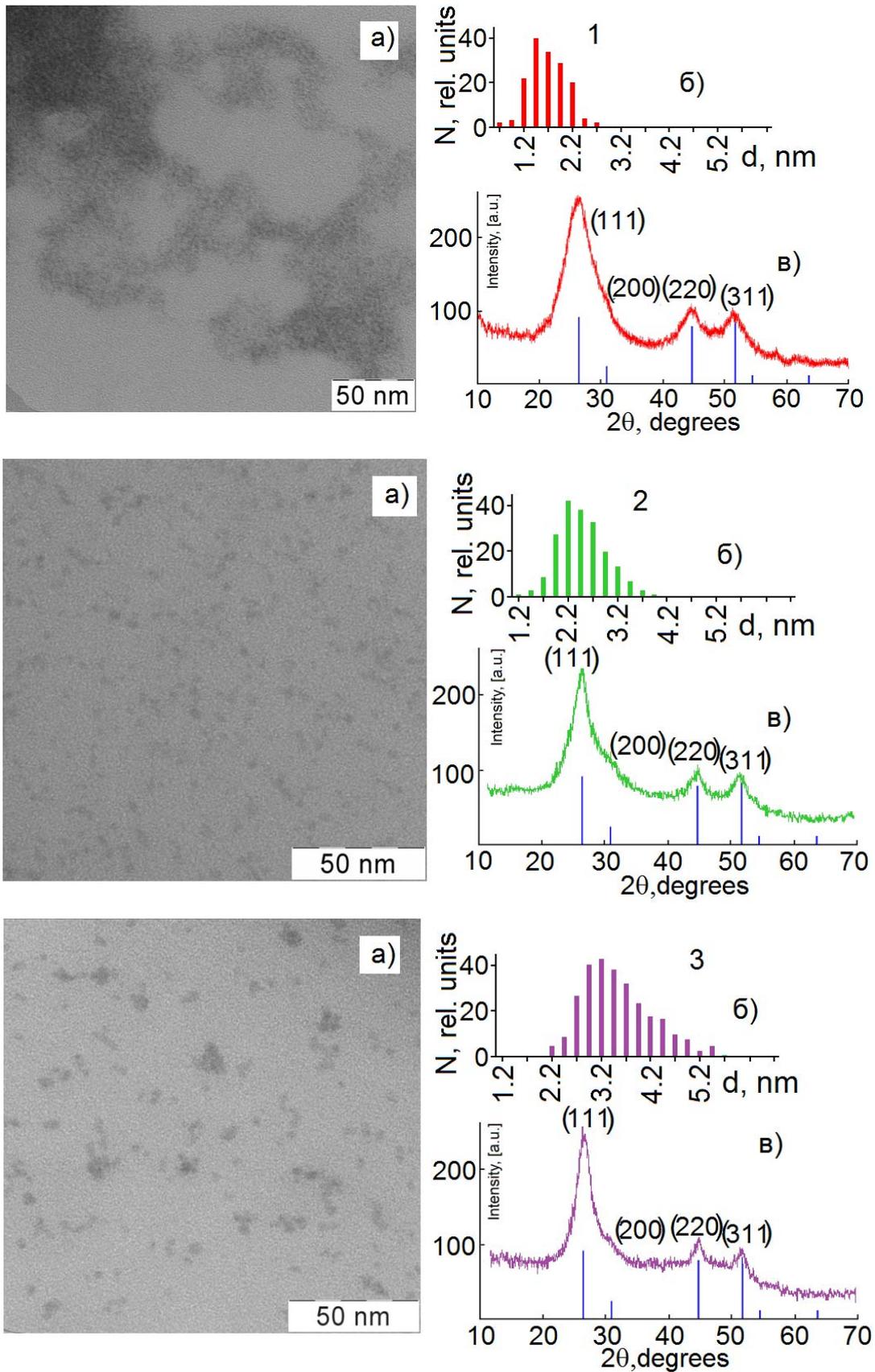


Рисунок 2.3 – ПЭМ-изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (а) и гистограммы распределения по размеру (б) и рентгеновские дифрактограммы (в) QDs CdS: в соотношениях  $2.5 \cdot 10^{-2}$  м.д. – 1;  $5 \cdot 10^{-2}$  м.д. – 2; 0.1 м.д. – 3.

Полученные в ходе анализа ПЭМ-изображений распределения по размеру QDs CdS показывают, что его величина с учетом дисперсии в ансамбле составляет  $1.8 \pm 0.3$  нм,  $2.5 \pm 0.4$  нм и  $3.2 \pm 0.7$  нм в зависимости от количества вводимых реагентов (рис. 2.3, б, (1,2,3)). Разброс среднего значения диаметра QDs в ансамбле для QDs размером 2.5 нм составил 30-35 % (рис. 2.3, б, (2)). С увеличением среднего размера QDs CdS до 3.2 нм разброс по размеру увеличился до 40-45% (рис. 2.3, б, (3)). Для QDs CdS средним размером 1.8 нм разброс по размеру оказался 22-27 % (рис. 2.3, б, (1)).

Имеющийся разброс по размерам обусловлен избранным подходом к синтезу. Коллоидный синтез включает три этапа: образование зародышей (нуклеация), их рост и стадию созревания Освальда [8]. Разброс по размерам определяется преимущественно скоростью зародышеобразования, которое происходит в результате перенасыщения раствора при сливании реагентов. Чем быстрее образуются зародыши, тем больше возникает центров кристаллизации и тем ближе по размеру оказываются коллоидные частицы к некоторому среднему значению. Кроме того, при реализации в работе золь-гель методики двухструйного синтеза процесс созревания Освальда [8], при котором большие частицы продолжают расти за счёт растворения более мелких, неизбежен. Следует заметить, что с увеличением количества вводимых реагентов максимум распределения QDs заметно смещался последовательно в сторону роста среднего размера.

Системы ядро/оболочка также имеют размер нескольких нм и достаточно далеко расположены друг от друга. В качестве примера на рис. 2.4, а представлено ПЭМ-изображение CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> систем ядро/оболочка с четырехслойным покрытием. На рис. 2.4, б представлено распределение по размерам таких ансамблей и отмечено увеличение их среднего размера относительно диаметра открытых QDs CdS больше чем на 1 нм.

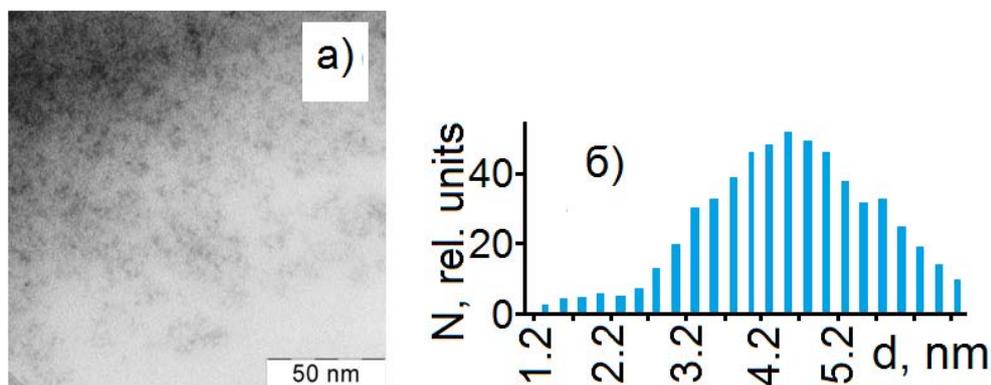


Рисунок 2.4 – Электронные фотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (а) и гистограммы распределения по размеру (б) для систем ядро/оболочка CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> (4 монослоя).

На рис. 2.3, (в) представлены дифрактограммы от QDs CdS различного размера. Наличие максимумов для углов  $2\theta$  в районе  $27^\circ$  (111),  $44^\circ$  (220) и  $52^\circ$  (311) соответствуют кубической модификации сульфида кадмия. Сильно уширенные размерным эффектом рефлексы, особенно для углов вблизи  $27^\circ$ , затрудняют однозначную идентификацию кристаллической структуры. Для гексагональной кристаллической модификации CdS характерны рефлексы  $24.9919^\circ$ ,  $26.5864^\circ$  и  $28.4006^\circ$ , расположенные в этой же области [125]. Однако рефлекс  $26.5864^\circ$  имеет малую интенсивность, по сравнению с  $24.9919^\circ$  и  $28.4006^\circ$ , которые в случае гексагональной структуры должны чётко выделяться. Отсутствие гексагональной модификации также подтверждается отсутствием рефлекса  $47.8337^\circ$ , свободного от наложения с рефлексами кубической кристаллической модификации. Таким образом, анализ данных по рентгеновской дифракции (XRD) подтвердил, что синтезированные QDs представляют собой кристаллы с кубической решёткой.

Значительное уширение рефлексов, как и в случае электронной дифракции обусловлено проявлением размерного эффекта. По рефлексам рентгеновской дифракции были оценены средние размеры QDs, используя формулу Шеррера [126]:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.2),$$

где  $d$  – диаметр наночастиц,  $\lambda$  – длина волны для Cu K $\alpha$ 1 ( $1.5405\text{\AA}$ ),  $\beta$  – (в

радианах) полуширины рефлекса,  $\theta_B$  – Брэгговский угол. Проведенные оценки рефлексов рентгеновской дифракции также подтвердили, что кристаллиты имеют размер порядка нескольких нанометров (табл. 2.2).

Картина обратного электронного рассеяния для QDs CdS (3.2 нм) представлена на рис. 2.5. На рис. 2.5, справа приведены результаты распределения интенсивности дифрагированного электронного пучка от величины межплоскостного расстояния, рассчитанные из углового увеличения электронного микроскопа. В качестве эталона, использовали данные электронной дифракции на тонкой плёнке золота.

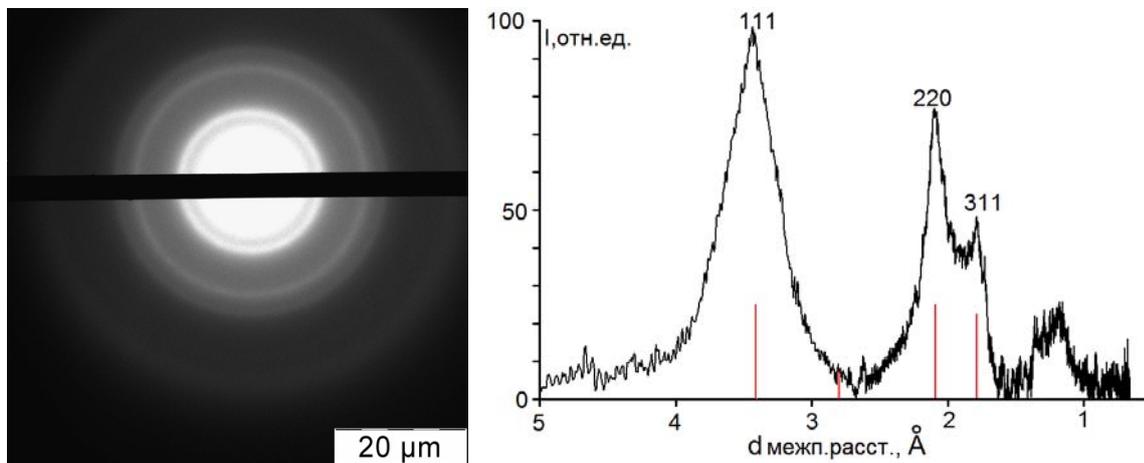


Рисунок 2.5 – Данные по электронной дифракции для QDs CdS (3.2 нм), полученные на просвечивающем электронном микроскопе.

Таблица 2.2 – Результаты оценок средних размеров QDs CdS из анализа ПЭМ изображений и рентгеновской дифракции

Образец	$d$ , нм, по данным ПЭМ	$d$ , нм, по данным рентгеновской дифракции
CodS, ( $\rho=0.1$ м.д.)	$3.2 \pm 0.7$	$3.2 \pm 0.5$
CodS, ( $\rho=5 \cdot 10^{-2}$ м.д.)	$2.5 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.5$
CodS, ( $\rho=2.5 \cdot 10^{-2}$ м.д.)	$1.8 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.7$

Исследованные QDs демонстрируют рефлексы в областях, соответствующих плоскостям кубической решетки CdS ( $F\bar{4}3m$ ), имеющимся в справочной литературе (они обозначены вертикальными линиями). На приведенных рисунках видны значительно уширенные рефлексы. Это указывает

на то, что исследуемые кристаллические зерна имеют размер порядка нескольких нанометров.

### 2.3 Методика гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого, [158,159]

В данной работе также разработаны оригинальные методики сопряжения молекул MB с ансамблями коллоидных QDs CdS в желатине. Использовали MB высокой чистоты фирмы Sigma–Aldrich. Структурная формула красителя представлена на рис. 2.6.

Приготовление смесей QDs CdS с молекулами MB осуществляли двумя способами. В одном случае водный раствор MB в необходимой концентрации вводили в желатиновый золь, нагретый до 40<sup>0</sup> С на завершающей части активной стадии кристаллизации QDs CdS. В другом – смешивание молекул MB производили с QDs CdS, кристаллизация которых окончена.

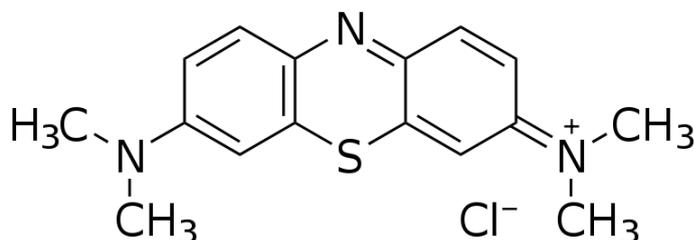


Рисунок 2.6 – Структурная формула MB.

Полученные смеси размешивали и поливали на стеклянные и кварцевые пластины размером 2\*2 см<sup>2</sup>. Первый способ обеспечивал взаимодействие молекулы MB с формирующимся интерфейсом QDs CdS, а второй – с уже сформированным. Реакционная способность интерфейса QDs CdS в этих разных условиях должна была отличаться концентрацией оборванных связей, готовых вступить во взаимодействие и присутствием на поверхности тонкой гидратной оболочки. Сопряжение MB с системами ядро/оболочка производили после формирования оболочки необходимой толщины (от 1 до 4 монослоев). Пленки MB в желатине получали аналогично. На данный объем водного 2.5% раствора желатины брали раствор красителя в такой концентрации, как если бы в объеме желатины было распределено тоже количество QDs CdS.

Концентрацию раствора красителя определяли из расчета  $10^{-3} \div 10^{-1}$  моль МВ на 1 моль QD (далее моль.д.), содержащихся в данном объеме желатинового золя. В табл. 2.3 приведено оценочное соотношение числа молекул МВ ( $[n_{\text{МВ}}]$ ) к числу QDs ( $[n_{\text{QDs CdS}}]$ ) определенного размера и состава, при различных концентрациях МВ.

Таблица 2.3 – Характеристики исследуемых в работе образцов

Состав	Размер, нм (ПЭМ изображение)	Кристаллическая структура	$V_{\text{МВ}}/V_{\text{QDs}}$	$[n_{\text{МВ}}]:[n_{\text{QDs CdS}}]$
CdS ( $\rho=2.5 \cdot 10^{-2}$ м.д.)	1.8±0.3	кубическая	$10^{-1}$	7:1
			$10^{-2}$	7:10
			$10^{-3}$	7:100
CdS ( $\rho=5 \cdot 10^{-2}$ м.д.)	2.5±0.4	кубическая	$10^{-1}$	16:1
			$10^{-2}$	16:10
			$10^{-3}$	16:100
CdS ( $\rho=0.1$ м.д.)	3.2±0.7	кубическая	$10^{-1}$	32:1
			$10^{-2}$	32:10
			$10^{-3}$	32:100
CdS/Cd(OH) <sub>2</sub> (4 слоя) ( $\rho=5 \cdot 10^{-2}$ м.д.)	4.2±0.4 (размер ядра 2.5±0.5)	кубическая*	$10^{-1}$	45:1
			$10^{-2}$	45:10
			$10^{-3}$	45:100

\* В данном случае кристаллическая структура определяется для люминесцирующего ядра.

## 2.4 Абсорбционные методики исследования проявлений гибридной ассоциации полупроводниковых квантовых точек с молекулами метиленового голубого

### 2.4.1 Техника измерения электронных спектров поглощения гибридных ассоциатов и их отдельных компонентов

Одними из наиболее информативных для анализа проявлений межмолекулярных взаимодействий являются методики абсорбционной спектроскопии. Спектры, записанные в видимой и УФ областях, несут информацию об электронных переходах в молекулах, QDs и их смесях в желатиновой матрице.

Анализ экспериментальных спектров поглощения основано на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера, который определяет ослабление

параллельного монохроматического пучка света при его распространении в слое толщиной  $x$  (см), имеет следующий вид:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.3)$$

где  $I_0$  – интенсивность светового потока, падающего на вещество,  $\alpha$  – коэффициент ослабления,  $x$  – толщина ослабляющего слоя. Основной экспериментально измеряемой зависимостью в УФ и видимой областях спектра было спектральное распределение оптической плотности  $D(\lambda)$ :

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} \quad (2.4)$$

В свою очередь, молярная экстинкция  $\varepsilon = D/lC$ , а коэффициент поглощения  $\alpha = D/l$ .

Спектры поглощения QDs содержат информацию о длинах волн максимумов поглощения, либо положений перегибов (инфлексий) кривой поглощения, а также об интенсивности в этих точках.

Так как среда, состоящая из QDs в желатине, неоднородна, помимо поглощения вклад в ослабление может вносить рассеяние света на неоднородностях. В результате рассеяния света экстинкция значительнее, чем в случае одного лишь поглощения. Если размеры неоднородностей соответствуют размерам QDs и малы по сравнению с длиной световой волны (не более  $0,1\lambda$ ), то можно учесть, что с малым фактором заполнения в случае однородных коллоидных растворов QDs, интенсивность рассеяния света  $I$  обратно пропорциональна четвертой степени длины волны:  $I \sim 1/\lambda^4$  (формула Рэля). Сравнение реального спектра ослабления QDs на примере QDs CdS (1.8 нм) с контуром спектра рассеяния, восстановленного согласно закону Рэля путем экстраполяции этого контура рассеяния, в области, где интенсивность ослабления для реальных ансамблей QDs стремится к нулю (2-3 эВ) (рис. 2.7, (1)), показывает, что рассеяние вносит минимальный вклад в спектр ослабления (рис. 2.7). Таким образом, ослабление света прошедшего через ансамбль QDs происходит преимущественно за счет поглощения QDs.

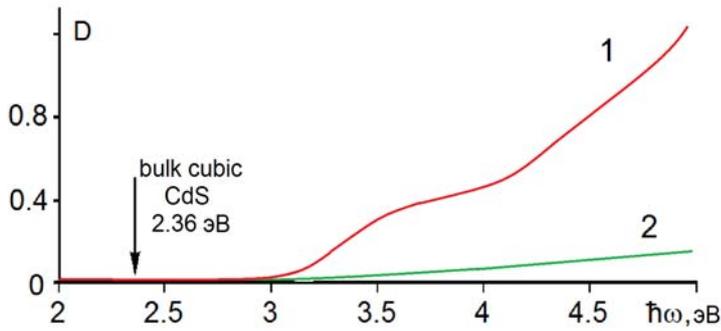


Рисунок 2.7 – Спектральные профили ослабления (1) и рассеяния (2) QDs CdS ( $d=1.8$  нм).

Энергетический спектр QD принципиально отличается от объемного полупроводника вследствие проявления размерных эффектов [5,66,107,109]. Уменьшение размера ведет к ограничению движения носителей заряда во всех направлениях. В результате вместо зон имеется набор стационарных уровней энергии для электронов и дырок, отстоящих друг от друга на расстояние более чем  $kT$  (рис. 2.8). Положение каждого уровня определяется собственными значениями энергии, получаемыми из стационарного уравнения Шрёдингера для QD, решаемого в работах [5,66,107,109].

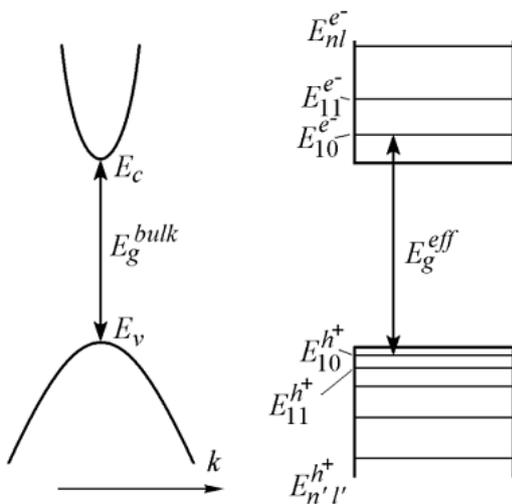


Рисунок 2.8 – Схематичное представление электронных зон в массивном полупроводнике (слева) и энергетических уровней в QD (справа).

Аналитически найти энергетический спектр QD в общем случае невозможно. Поэтому используются приближения, в рамках которых можно получить аналитические выражения. Большинство расчетов выполняется в рамках достаточно грубой модели – электрона (дырки) в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками в приближении эффективной массы [107]. Причем аналитические выражения получены для орбитального квантового числа  $l=0$ , т.е. для s-состояний. В приближении сильного конфаймента, когда радиус полупроводниковой QD много меньше боровских радиусов электрона и дырки,

для s-состояний энергетического спектра электрона (дырки) аналитическая формула может быть дана выражением 1.1.

Правила отбора для оптических переходов между уровнями размерного квантования электрона и дырки также оказались совершенно иными, чем в случае массивного монокристалла [107]. В той же модели для QDs оптические переходы являются разрешенными между уровнями с одинаковыми квантовыми числами:

$$\alpha \sim \int \psi_{c,n,l,m}^* \psi_{v,n',l',m'} d\vec{r} = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,-m'} \quad (2.5)$$

Таким образом, для QDs имеют место оптические переходы между размерными уровнями, разрешенные правилами отбора (2.5).

В работе размерную зависимость энергии электронного перехода в QD вычисляли, используя более точную формулу Y. Kayanuma (1.3) [109].

Таким образом, при межзонном оптическом поглощении в QDs следует ожидать серию дискретных линий. Более того, разрешенными и, соответственно, наиболее интенсивными, являются переходы между уровнями с одинаковыми квантовыми числами. Наиболее интенсивным в спектре поглощения будет пик, соответствующий поглощению в области первого наиболее вероятного оптического перехода. Используя сдвиг этого пика относительно ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), в работе оценивали средние размеры QDs из спектров поглощения по выражению (1.3).

Однако, ввиду того, что в реальном образце существует дисперсия частиц по размеру не менее 10%, край поглощения должен иметь сложную структуру. Коллоидные QDs разных размеров обладают различными энергиями переходов. Поэтому наблюдаемый спектр поглощения будет искажен дисперсией QDs по размеру и представляет, по сути, суперпозицию спектров поглощения QDs разного размера, сдвинутых друг относительно друга по шкале длин волн. Положение характерной особенности  $\hbar\omega$  в спектре поглощения ансамбля QDs определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии  $d^2D/d(\hbar\omega)^2$ .

Экспериментально оптические спектры поглощения получали с помощью многоканального оптического анализатора – спектрометра USB2000+ (OceanOptics, USA), принципиальная схема которого представлена на рис. 2.9,а. Источник излучения USB-DT является комбинированным, в котором используется дейтериевая и вольфрамовая лампы, обеспечивающие непрерывное излучение во всем диапазоне. Излучение от источника с помощью оптоволоконного кабеля через вмонтированный в держатель коллиматор фокусируется на кювету с образцом, на выходе из которой также установлен коллиматор и оптический разъем для подключения оптоволоконного кабеля. Прошедшее через образец излучение с помощью оптоволоконного кабеля вводится в спектрометр USB2000+, оптическая схема которого представлена на рис. 2.9,б.

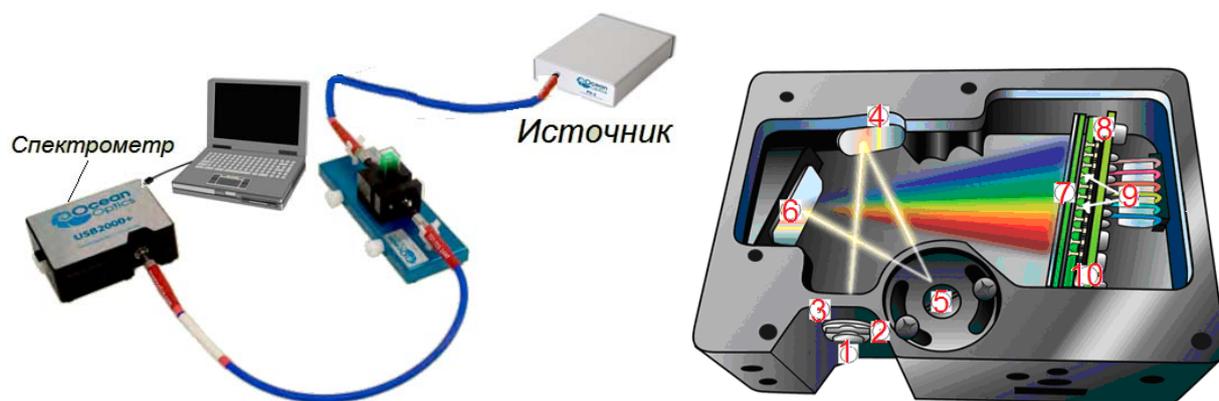


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема установки для измерения спектров поглощения (а) и оптическая схема волоконно-оптического спектрометра USB2000+: 1 – оптический разъем SMA 905; 2 – щель; 3 – фильтр; 4 – коллимирующее зеркало; 5 – дифракционная решётка; 6 – фокусирующее зеркало; 7 – собирающая линза; 8 – детектор; 9 – линейные перестраиваемые фильтры (опция).

Излучение попадает на входную щель шириной 200 мкм, затем проходит через фильтр, ограничивающий оптическое излучение до заранее определённых длин волн, и попадает на коллимирующее зеркало, которое фокусирует его на дифракционную решётку (600 штр./мм). Далее дифрагированное излучение отражается от фокусирующего зеркала, которое фокусирует излучение в первом порядке дифракции на ПЗС-приемник, перед которым установлена собирающая

линза и возможна установка перестраиваемого фильтра. ПЗС-приемник с помощью АЦП (2 МГц) передает цифровой сигнал через скоростной интерфейс USB 2.0 на ПК. Эта комбинация компонентов обеспечивает высокую скорость работы и разрешение до 0.035 нм (FWHM). 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 использовали пакет ПО SpectraSuite, позволяющий управлять и регистрировать сигнал спектрометра USB2000+, а также управлять комбинированным источником излучения USB-DT. Область спектральной чувствительности прибора составляет 200 – 1100 нм, оптическое разрешение 1.5 нм FWHM.

Для получения спектров поглощения водных и этанольных растворов MB использовали кварцевые кюветы различной толщины от 0.5 мм до 1.5 см. Для MB в желатине и ансамблей QDs в желатине, отдельных и сопряженных с молекулами MB, получали пленки на кварцевых и стеклянных пластинах диаметром 2.5-5 см. Для этого расправленный желатиновый золь, содержащий QDs и молекулы красителя, наносили на кварцевые пластины в одинаковом объеме, составляющем от 1 до 2.5 мл.

#### **2.4.2 Исследование взаимодействий, обеспечивающих гибридную ассоциацию метиленового голубого с коллоидными квантовыми точками CdS по ИК спектрам**

Для анализа типов взаимодействия, определяющих гибридную ассоциацию QDs CdS и молекул MB, исследовали ИК спектры последних в средней ИК области 400-4000 см<sup>-1</sup>.

ИК спектры пропускания MB в различных растворах и смесях записаны на ИК-Фурье (FTIR) спектрометре Tensor 37 (или более ранней версии Tensor 27) (Bruker Optik GmbH/Германия). Регистрацию спектров осуществляли в режимах записи спектров пропускания, НПВО, диффузного отражения.

Основой Фурье-спектрометра TENSOR 37 является двухлучевой интерферометр, в котором при перемещении одного из интерферометрических зеркал происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами. В этом приборе применяется автоматически юстируемый интерферометр ROCKSOLID. Управление процессом измерения осуществляется от внутреннего контролера и PC совместимого компьютера с помощью программного комплекса OPUS 7.0. Программный комплекс OPUS обеспечивает обмен (пересылку) измерительной информации в другие программы для подготовки документов с результатами измерений.

Рабочий диапазон прибора  $7500 - 50 \text{ см}^{-1}$ . Максимальное спектральное разрешение, не более  $0,6 \text{ см}^{-1}$ . Воспроизводимость волнового числа, не хуже  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Пределы допускаемой абсолютной (суммарной) погрешности измерений по шкале волновых чисел, не более  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ , по парам воды атмосферы (по плёнке полистирола) не более  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ . Отношение сигнал/шум (от пика до пика), при регистрации спектров поглощения, время накопления 60 с. Максимальная скорость сканирования, 1,4-25,5 мм/с.

Кроме того, отдельно исследовали ИК спектры свободных молекул MB в газовой фазе. **Эти измерения любезно проведены сотрудниками Bruker Optics, Москва.** Использовали ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker Optik GmbH) с приставкой ТГА, совмещенном с оборудованием для синхронного термоанализа STA 449 фирмы NETZSCH. Детектор: LN-MCT (Кадмий-ртуть-теллур, охлаждаемый жидким азотом) (прибор изображен на врезке к рис. 4.2).

Диапазон температур нагрева образца:  $40 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . В эксперименте порошкообразные образцы нагревали в печи термогравиметрического анализатора в области температур  $40 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а исходящие из образца газы улавливались и анализировались обогреваемой газовой кюветой приставки ТГА спектрометра Tensor 27. Управление спектрометром, запись и обработку спектров производили в программном обеспечении OPUS 7.0.

Исследовали водные и этанольные растворы красителя метиленового голубого, пленки красителя на стеклах  $\text{CaF}_2$ , краситель, адсорбированный на

поверхности коллоидных QDs CdS, кристаллогидрат метиленового голубого, молекулы в газовой фазе.

Водные и этанольные растворы получали растворением кристаллогидрата MB в воде или этаноле. Самая высокая из используемых концентраций составляла  $10^{-3}$  моль/л. Низкие концентрации растворов красителя ( $10^{-5}$  и  $10^{-6}$  моль/л) готовили стандартным методом последовательных разбавлений. Возможные погрешности при составлении растворов и определении концентрации минимизировали многократным повторением приготовления растворов и измерением их ИК спектров поглощения. Для водных и этанольных растворов MB использовали кюветы из  $\text{CaF}_2$  (область пропускания 0.13-10 мкм) толщиной поглощающего слоя  $l = 0.210$  мм и KBr (область пропускания 0.23-28 мкм). Приготовление образцов, осажденных на стеклах  $\text{CaF}_2$ , осуществляли нанесением водных растворов заданной концентрации. Объем наносимых на стекла растворов для всех образцов был одинаков. Высушивание образцов осуществляли при комнатной температуре в течение 24 часов.

Поскольку для желатиновой матрицы большого числа характеристических колебаний в областях, перекрывающихся с характеристическими частотами красителя диспергированные в желатину молекулы MB, сопряженные с QDs CdS, освобождали от матрицы. Получение MB, сопряженных с QDs CdS, осуществляли по алгоритму, аналогичному описанному выше. Готовые окрашенные QDs и их гибридные ассоциаты с  $\text{MB}^+$  освобождали от желатиновой матрицы путем введения бактерий панкреазы в нагретый до  $60^\circ\text{C}$  золь. Получаемый раствор с фрагментами молекул желатины промывали в дистиллированной воде, а затем высушивали в сушильном шкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$  до образования порошка в течение 7-8 часов. Перед измерением ИК спектров порошок измельчали в агатовой ступке. Кристаллогидрат MB также перед записью ИК спектров измельчали в агатовой ступке.

## 2.5 Люминесцентные методики исследования

Люминесцентные свойства разработанных гибридных ассоциатов и их отдельных компонентов исследовали преимущественно по спектрам люминесценции, ее возбуждения и кривым ее затухания. Измерительная аппаратура для измерения спектров фотолюминесценции чаще всего не ограничивается стандартными спектрофлуориметрами. Основными их недостатками являются низкая чувствительность фотодетектора, и недостаточно широкий температурный интервал измерений свечения образцов, а также ограниченность чаще всего спектрального диапазона работы длинами волн 900 – 1100 нм. Поскольку для достижения основных целей диссертации необходимы исследования в области люминесценции синглетного кислорода (1200-1300 нм), измерения спектров возбуждения исследуемых образцов, в том числе при температуре 77 К, проводили с помощью специально сконструированные полностью автоматические спектрально-люминесцентные комплексы [159,173-175].

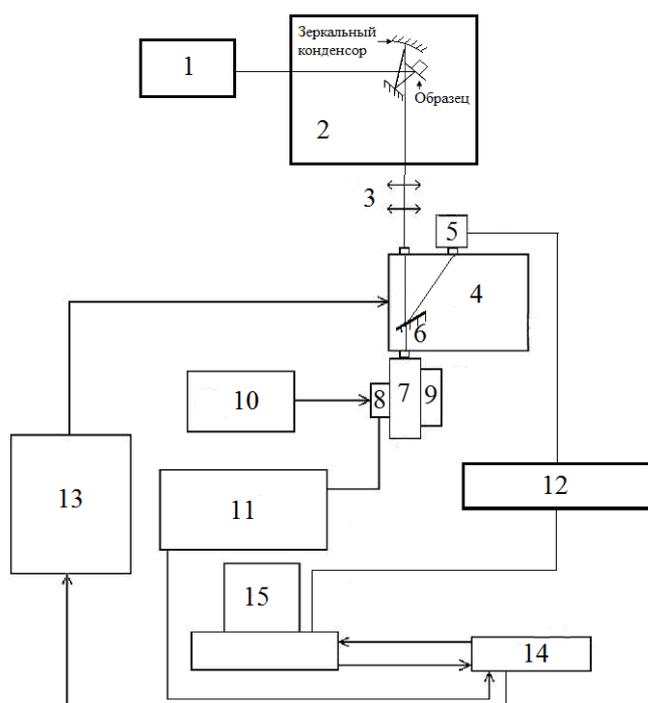
### 2.5.1 Аппаратура для измерения спектров фотолюминесценции

Для измерения спектров люминесценции использовали две основные модификации автоматического спектрально-люминесцентного комплекса для измерения слабых световых потоков люминесценции. Их блок-схема представлена на рис. 2.10.

Измерения люминесценции в области 400 – 850 нм осуществляли в режиме счета отдельных фотонов и в качестве детектора использовали высокочувствительный фотометр на основе ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов. Продвижение в спектральную область 850-1800 нм достигали использованием в качестве фотоприемника высокостабильного малошумящего фотодиода PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем. Возбуждение люминесценции образца осуществляли различными источниками (1) в зависимости от решаемой задачи. Спектры люминесценции QDs и их смесей с молекулами MB<sup>+</sup> получали при возбуждении излучением с

максимумами на длинах волн  $\lambda_{ex1}^{(1)} = 380$  нм и  $\lambda_{ex1}^{(2)} = 405$  нм,  $\lambda_{ex2}^{(1)} = 635$  нм и  $\lambda_{ex2}^{(2)} = 660$  нм. Источники, излучающие на длинах волн  $\lambda_{ex1}$ , обеспечивают возбуждение люминесценции QDs CdS и систем на их основе. Область 380-405 нм соответствует области собственного поглощения QDs и в существенно меньшей степени  $MB^+$ .

Источники, излучающие на длинах волн  $\lambda_{ex2}$ , приходятся на области поглощения света и, соответственно, возбуждения люминесценции  $MB^+$ , а также примесного поглощения QDs. Возбуждение в УФ области осуществляли с помощью диодного модуля HPL-H77GV1BT-V1 (380 нм) плотностью потока  $10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·сек и полупроводникового импульсного лазера PicoQuant PDL 800-(405 нм). Длинноволновое возбуждение люминесценции осуществляли излучением лазерных модулей KLM-G-635-6-5 (635 нм) и лазерного диода LD-66201TU (660 нм) мощностью 200 мВт.



1. Источник излучения.
2. Измерительная ячейка, состоящая из держателя для образца и зеркального конденсора.
3. Светофильтры.
4. Монохроматор МДР-4.
5. Детектор излучения в диапазоне (Фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA)).
6. Поворотное зеркало.
7. Дискриминатор.
8. Детектор излучения в диапазоне (фотоэлектронный умножитель ФЭУ R928P (Hamamatsu)).
9. Водяное охлаждение ФЭУ.
10. Блок питания дискриминатора ФЭУ.
11. Частотомер ЧЗ-35.
12. АЦП.
13. Блок питания шагового двигателя монохроматора.
14. Блок сопряжения.
15. Компьютер.

Рисунок 2.10 – Блок-схема автоматического спектрально-люминесцентного комплекса.

Излучение люминесцирующего образца фокусировали с помощью зеркального конденсора, позволяющего эффективно собирать излучение люминесценции QDs, ассоциатов QDs с молекулами красителя и слабую люминесценцию O<sub>2</sub> (1270 нм), на входную щель дифракционного монохроматора МДР-4, на которую устанавливаются светофильтры (3), отсекающие рассеянное излучение от источника возбуждения. Для источников УФ излучения использовали светофильтры ЖС-4 и ОС-13, для источников ИК излучения - FEL-650 и FEL-700. На выходе монохроматора установлен детектор (5 или 8). В зависимости от области измерения использовали ФЭУ R928P (Hamamatsu) (400 – 850 нм) (8) или высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) (850-1800 нм) (5). Направление излучения на определенный детектор осуществляли при помощи поворотного зеркала (6). ФЭУ R928P работает в режиме счёта отдельных фотонов и охлаждается с помощью водяного охладителя (9). Полученный от ФЭУ сигнал преобразуется, усиливается и подается на вход частотомера ЧЗ-35 (11), а оттуда через блок сопряжения на компьютер (15). В ближней ИК области после регистрации фотодиодом PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) (5) сигнал через АЦП и блок сопряжения также подается на ПК. Управление экспериментальным комплексом осуществляли с помощью компьютера на базе процессора Intel Pentium через параллельный порт LPT-1 и устройство сопряжения. Используемый автоматизированный спектральный комплекс позволяет детектировать слабые потоки люминесценции в спектральной области от 400 до 1700 нм.

Вариант экспериментальной установки, в котором детектором является фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA), использовали для люминесцентного детектирования синглетного кислорода. Для исследования люминесценции синглетного кислорода с длиной волны около 1270 нм была использована стандартная кварцевая кювета 10x10x40 мм (рис. 2.11), закрываемая герметично силиконовой пробкой. В пробку вклеены два патрубка.

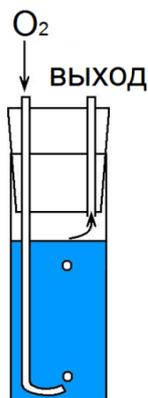


Рисунок 2.11 – Кювета для получения насыщенных кислородом растворов.

Первый – погружён до дна кюветы и предназначен для пропускания через исследуемые растворы молекулярного кислорода. А второй – используется для отвода продуваемого газа.

Увеличение скорости прокачивания кислорода позволяет влиять на концентрацию растворённого молекулярного кислорода. Использование такой конструкции позволяет, изменяя концентрацию растворённого молекулярного кислорода отслеживать изменение интенсивности его люминесценции, и эффективность тушения люминесценции сенсбилизатора.

Таким образом, использованная аппаратура позволяет регистрировать: спектры фотолюминесценции в диапазоне 400–1700 нм, при этом точность измерения интенсивности фотолюминесценции – 4%; время измерения спектра фотолюминесценции в ИК области – 7 мин.

### 2.5.2 Техника измерения времени жизни люминесценции

Для измерения времени жизни люминесценции в работе используется техника коррелированного по времени однофотонного счета (the time-correlated single-photon counting technique)<sup>2</sup>. При измерении кинетики люминесценции использован полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant PDL 800-B с длиной волны 405 нм и величиной импульса 75 пс. Временной диапазон измерений составлял  $10^4$ . Динамический диапазон по интенсивности составлял  $10^5$ . Обработка полученных данных проводилась с помощью специального пакета программ.

<sup>2</sup> Автором выполнена обработка экспериментальных кривых кинетики люминесценции, полученных М.С. Смирновым в лаборатории отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФГБУН Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН.

### 2.5.3 Техника Z-сканирования

Для проведения исследований, направленных на получение информации о фотофизических процессах, протекающих в гибридных ассоциатах при длинноволновом (635-660 нм) возбуждении молекулы красителя, которое для самих QDs не приводит к каким-либо проявлениям электронного возбуждения, использовали метод Z-сканирования [126] в варианте с закрытой апертурой. В этом случае измеряли зависимость нормированного пропускания образца, расположенного после собирающей линзы, от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом. По форме зависимости нормированного пропускания образца и диафрагмы  $T(z)$  от  $z$ , возможно определять тип нелинейности образца (самофокусировка, самодефокусировка, обратное насыщение поглощения). На рис. 2.12 приведены зависимости, характерные для таких типов нелинейностей.

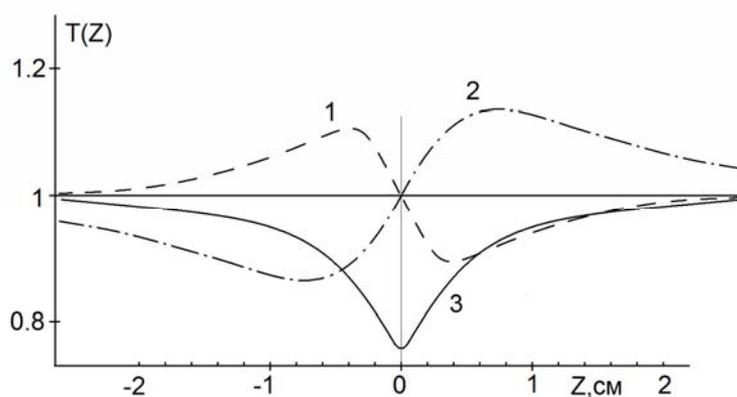


Рисунок 2.12 – Зависимость нормированного пропускания образца с диафрагмой от координаты  $z$ : 1 – самодефокусировка, 2 – самофокусировка, 3 – обратное насыщение поглощения.

Источником излучения (1) служил лазерный модуль KLM-G-635-6-5 (635 нм) плотностью потока  $10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>·сек или лазерный диод LD-66201TU (660 нм) ( $10^7$  квант/см<sup>2</sup>·сек). С помощью обтюратора (2) создавались импульсы длительностью до 1 мс и периодом в 40 мс. Ширина пучка лазера при входе в линзу (4) равнялась  $d = 3.4$  мм. Излучение, проходя через линзу с фокусным расстоянием  $f = 15$  см и кварцевое окно в вакуумном оптическом криостате,

фокусировалось на образец, закрепленный на держателе (3), который может быть охлажден до 77 К.

Схема экспериментальной установки для Z-сканирования в варианте с закрытой апертурой представлена на рис. 2.13. Перетяжка лазерного пучка составляла в фокусе  $w_f=37\text{мкм}$ . Далее излучение, проходя через ограничивающую диафрагму, регистрировали кремниевым фотодиодом ФД-7К (5), работающим в режиме измерения фототока. Следует отметить, что отдельно с помощью нейтральных фильтров проверяли, чтобы фототок, возникающий в фотодиоде, был линейно пропорционален интенсивности падающего на него излучения. Радиус отверстия диафрагмы составлял 3.5 мм. Расстояние от фотодетектора до фокуса линзы равнялось 50 см, так что доля регистрируемого излучения составляла  $S=0.4$ . Регистрацию сигналов осуществляли с помощью цифрового осциллографа DC1102С (7). Для ослабления интенсивности лазерного излучения использовали калиброванные нейтральные светофильтры (11).

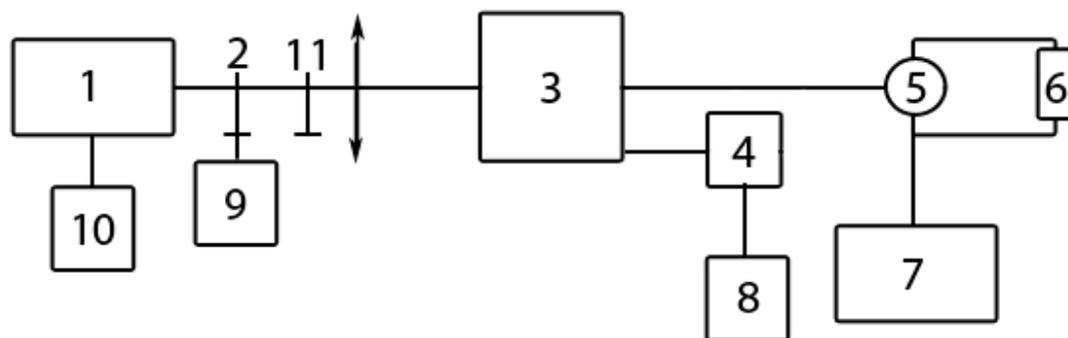


Рисунок 2.13 – Блок-схема установки для исследований по методу Z-сканирования: 1 – лазер; 2 – обтюратор; 3 – держатель для образца; 4 – шаговый двигатель; 5 – кремниевый фотодиод FDS10X10; 6 – резистор; 7 – запоминающий осциллограф DC1102С; 8 – блок питания шагового двигателя; 9 – блок питания обтюратора; 10 – блок питания для изменения силы тока накачки; 11 – оптический фильтр.

### **Выводы ко второй главе.**

1. Разработаны методики получения ансамблей коллоидных QDs CdS и систем ядро/оболочка CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> средним диаметром 2-4 нм в виде желатиновых золей.

2. Разработаны методики сопряжения молекул метиленового голубого с коллоидными QDs CdS средним диаметром 2-4 нм, а также системами ядро/оболочка CdS/Cd(OH)<sub>2</sub>.

3. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что синтезируемые QDs CdS кристаллизуются в кубической модификации, а методом просвечивающей электронной микроскопии установлены средние значения размеров и распределение QDs по размерам в ансамбле. Для дальнейших исследований выбраны QDs CdS средними диаметрами  $3.2 \pm 0.7$  нм,  $2.5 \pm 0.4$  нм и  $1.8 \pm 0.3$  нм.

## **ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ГИБРИДНОЙ АССОЦИАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО**

Анализ литературных данных, представленных в главе 1, свидетельствует об индивидуальности проявлений гибридной ассоциации в каждом конкретном случае. Настоящая глава посвящена установлению проявлений гибридной ассоциации в желатинизированных смесях коллоидных QDs CdS с молекулами метиленового голубого в оптических спектрах поглощения и фотолюминесценции.

### **3.1. Оптические свойства исходных компонентов гибридных ассоциатов, [158-162,164-166]**

Прежде всего, рассмотрим спектральные свойства исходных компонентов, из которых составляли смеси QDs CdS и MB. Образцами служили приготовленные по методу, описанному в главе 2, ансамбли коллоидных QDs CdS различных средних размеров в желатине, а также растворы и желатиновые пленки, содержащие MB в различных концентрациях.

#### **3.1.1 Спектральные проявления размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек CdS, [158-160,164]**

Основные спектральные характеристики синтезированных образцов ансамблей коллоидных QDs CdS представлены на рис. 3.1 и в табл. 3.1. Для трех типов образцов QDs CdS наблюдали широкие интенсивные полосы поглощения с характерной особенностью в области  $3.05 \pm 0.02$  эВ,  $3.24 \pm 0.02$  эВ и  $3.46 \pm 0.02$  эВ (рис. 3.1). Для образцов с такими спектрами оптического поглощения установлены по ПЭМ изображения значения средних размеров в ансамбле, составляющие  $3.2 \pm 0.7$  нм,  $2.5 \pm 0.4$  нм и  $1.8 \pm 0.3$  нм, соответственно.

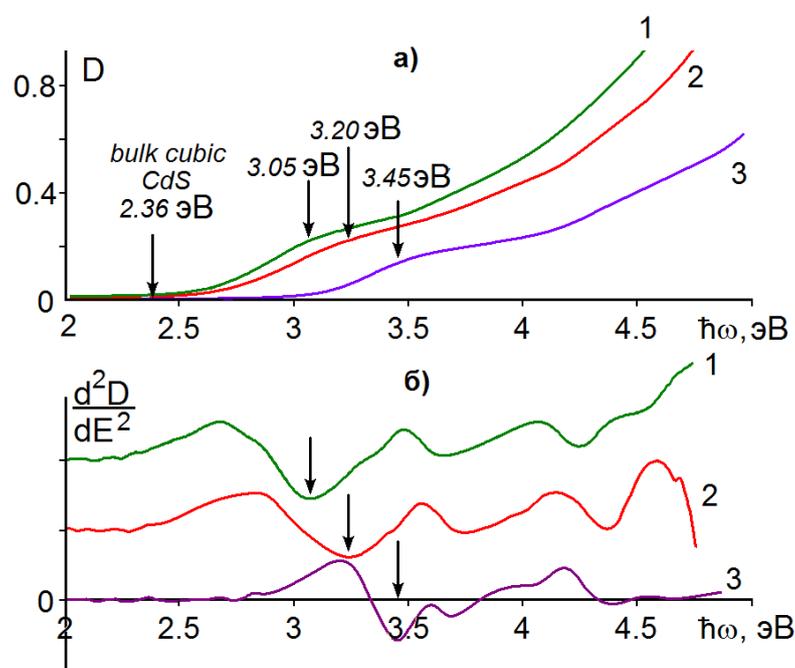


Рисунок 3.1 – Спектры оптического поглощения (а) и их вторая производная (б) для QDs CdS: 1 –  $d=3.2\pm 0.7$  нм; 2 –  $d=2.5\pm 0.4$  нм; 3 –  $d=1.8\pm 0.3$  нм.

Таблица 3.1 – Спектральные характеристики QDs CdS и систем CdS/Cd(OH)<sub>2</sub>

	Диаметр, нм		$E_g^{eff}$ , эВ	$E_{люм}$ , эВ	$\lambda_{люм}$ , нм
	Полученные из спектров поглощения	Полученные из ПЭМ изображений			
CdS QDs	$2.5\pm 0.2$	$1.8\pm 0.3$	$3.46\pm 0.02$	$2.33\pm 0.04$	$500\pm 3$
	$2.8\pm 0.4$	$2.5\pm 0.4$	$3.24\pm 0.02$	$2.21\pm 0.04$	$545\pm 3$
	$3.1\pm 0.5$	$3.2\pm 0.7$	$3.05\pm 0.02$	$2.02\pm 0.04$	$586\pm 3$
CdS/ Cd(OH) <sub>2</sub>	без оболочки ( $2.5\pm 0.5$ )		$3.2\pm 0.02$	$2.15\pm 0.04$	$550\pm 3$
	4 слоя ( $4.2\pm 0.7$ )		$3.1\pm 0.02$	$2.07\pm 0.04$	$570\pm 3$

Для всех образцов положения характерной особенности, соответствующие значениям эффективной ширины запрещенной зоны всех рассматриваемых размеров, значительно превышали ширину запрещенной зоны монокристалла CdS с кубической кристаллической решеткой, составляющую 2.36 эВ [63]. Эти закономерности вызваны проявлением размерного эффекта. Наблюдаемый перегиб в спектре поглощения интерпретировали как результат поглощения в области первого наиболее вероятного оптического перехода в QDs CdS [108,128]. Поскольку у рассматриваемых ансамблей QDs имеется широкое распределение по

размеру (более 15%), результирующий спектр поглощения объяснен наложением спектральных контуров, соответствующих поглощению от монодисперсных QDs, сдвинутых друг относительно друга по шкале длин волн. Таким образом, обнаружено, что спектры оптического поглощения исследуемых образцов QDs CdS испытывают размерный эффект, а кроме того, уширены и не имеют четко выраженной структуры.

Положение характерной особенности в спектре поглощения для каждого случая определяли по минимуму второй производной спектра оптической плотности по энергии  $d^2D/d(\hbar\omega)^2$  (рис. 3.1, б). Для QDs CdS размерный эффект составил  $1.1\pm 0.02$  эВ,  $0.88\pm 0.02$  эВ,  $0.69\pm 0.02$  эВ, соответственно, для QDs средних размеров  $1.8\pm 0.3$  нм,  $2.5\pm 0.4$  нм,  $3.2\pm 0.7$  нм. Используя сдвиги этих положений относительно края фундаментального поглощения в кубическом CdS, оценены средние размеры QDs по формуле Y. Kayanuma (1.3). Данная формула является более точным вариантом выражений, полученных ранее в работе [107]. Для оценок использовали следующие значения параметров кубических кристаллов CdS:  $E_g^{mass}=2.36$  эВ [63,68],  $m_e^*=0.205m_0$ ,  $m_{hh}^*=1.6m_0$  [68],  $\varepsilon=5.5$  [63]. Полученные данные приведены в табл. 3.1.

Сопоставление экспериментальных значений средних диаметров QDs, полученных из анализа ПЭМ изображений (глава 2) и из спектров оптического поглощения (табл. 3.1) показало удовлетворительное согласие в приближении, учитывающем корреляционные эффекты (1.3). В случае маленьких частиц ( $d < 2.5$  нм) наблюдали наибольшее расхождение теоретических и экспериментальных значений размеров. Причины обнаруженных расхождений обусловлены, по-видимому, допускаемыми приближениями. В частности, в оценках не учитывали поляризационные эффекты, вызванные влиянием матрицы и окружения. Аналогичные закономерности установлены, например, в исследованиях [58,128].

Сопоставление полученных экспериментальных результатов с имеющейся эмпирической размерной зависимостью, построенной нами для QDs CdS на основании результатов, приведенных в [69,70,71,111,127-129] (рис. 3.2), также показало их удовлетворительное согласие. Видно, что экспериментальные точки

для рассматриваемых образцов лежат вблизи теоретической кривой, построенной в рамках приближения эффективной массы [104], а также не выходят за рамки большого набора эмпирических данных о связи размера и энергии первого наиболее вероятного экситонного перехода, полученных другими авторами, на основе анализа электронных фотографий и данных рентгеноструктурного анализа.

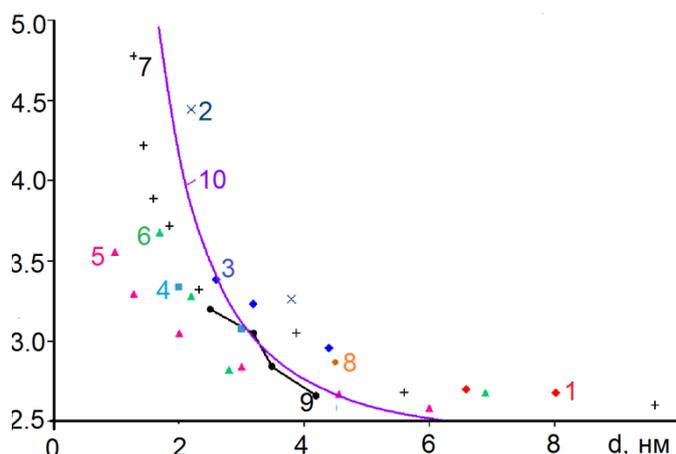


Рисунок 3.2 – Зависимость энергии экситонного перехода от диаметра QDs CdS: **1** – данные из работы [71]; **2** – [128]; **3** – [79]; **4** – [69]; **5** – [127]; **6** – [129]; **7** – [70]; **8** – [111]; **9** – наши данные; **10** – теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (1.3).

Таким образом, установленные по оптическим спектрам поглощения размерные зависимости для исследуемых образцов свидетельствуют о формировании в рамках избранного подхода QDs CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

Наращивание на QDs CdS оболочки из  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  имитирует также возможную в определенных условиях формирования наночастиц ситуацию гидролиза оборванных связей на поверхности QDs CdS при нахождении золя, содержащего QDs на воздухе в течение некоторого времени. При наращивании оболочки на ядре, представляющем собой QDs CdS, спектры поглощения систем ядро/оболочка  $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  претерпевали длинноволновый сдвиг на 12-15 нм относительно QDs CdS без оболочки (рис. 3.3, а).

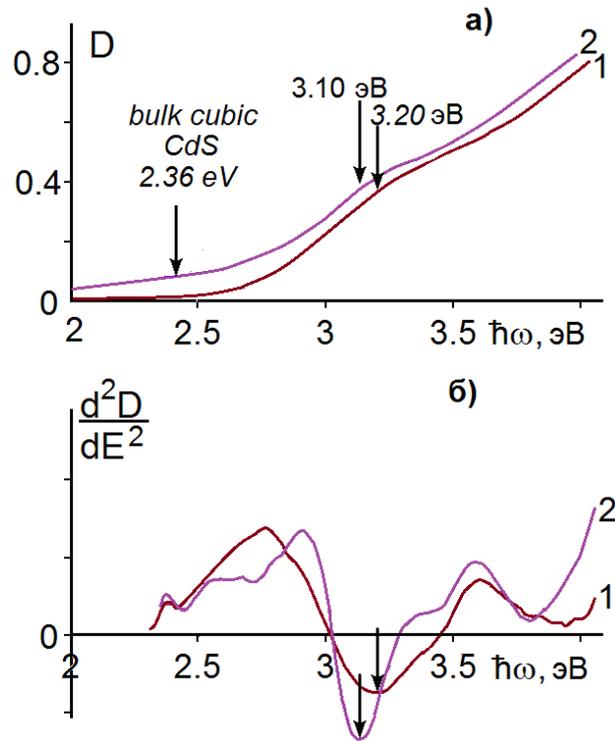


Рисунок 3.3 – Спектры оптического поглощения (а) и их вторая производная (б) для систем “ядро-оболочка CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> (б): 1 – CdS QDs, CdS; 2 - CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> (4 слоя).

Положение особенности также определяли из анализа второй производной соответствующих спектральных контуров (рис. 3.3, б). Сдвиг характерной особенности может быть связан как с изменением распределения QDs по размерам в ансамбле, так и с наращиванием оболочки, в которую вероятно частичное проникновение неравновесных носителей заряда. Подобные эффекты неоднократно отмечались [130]. Отметим, что в спектрах оптического поглощения, приведенных на рис. 3.3, вклад от наночастиц Cd(OH)<sub>2</sub> практически отсутствует. Для QDs CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> размерами порядка 3-5 нм установлены значения  $E_g^{eff} \sim 2.4 - 2.7$  эВ [130]. Таким образом, возрастание среднего значения диаметра QDs CdS при наращивании оболочки, фиксируемое по ПЭМ и расхождение этих значений с результатами оценок по оптическим спектрам, указывает на формирование на люминесцирующем ядре CdS оболочки Cd(OH)<sub>2</sub>.

Спектры фотолюминесцентные ансамблей QDs CdS также испытывали размерные зависимости. На рис. 3.4 представлены спектры фотолюминесценции ансамблей QDs CdS различных размеров, возбуждаемую излучением с длиной

волны 405 нм при  $T=273$  К. Максимумы спектров расположены при 500 нм, 545 нм и 586 нм, соответственно, для QDs CdS средними размерами  $1.8 \pm 0.3$  нм,  $2.5 \pm 0.4$  нм и  $3.2 \pm 0.7$  нм.

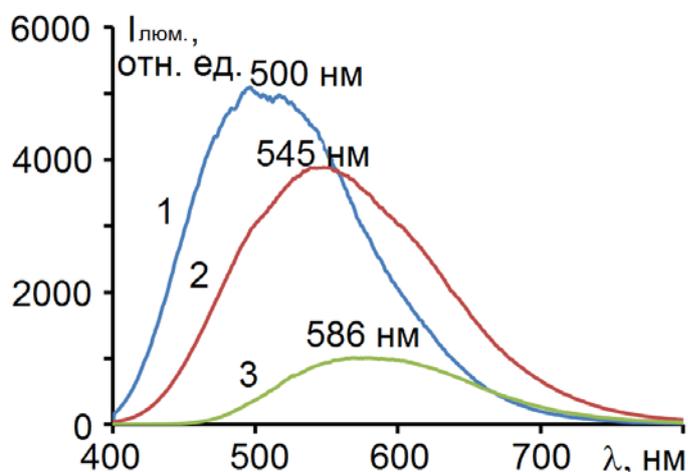


Рисунок 3.4 – Спектры люминесценции QDs CdS: 1 –  $d=1.8 \pm 0.3$  нм; 2 –  $d=2.5 \pm 0.4$  нм; 3 –  $d=3.2 \pm 0.7$  нм.

Величина стоксова сдвига максимумов полос люминесценции относительно полосы поглощения составила 120-150 нм (рис. 3.4 и табл. 3.1). Полуширина спектра люминесценции была в пределах 180-200 нм. Эти экспериментальные факты указывают на рекомбинационный характер наблюдаемого свечения. Следует отметить, что каждая из рассматриваемых полос, по-видимому, не элементарна. С одной стороны, положение ее максимума может определяться суперпозицией полос от QDs CdS тех размеров, которые входят в состав ансамбля QDs. С другой стороны, возможно и изменение энергетической структуры и механизма люминесценции центров, ответственных за наблюдаемое свечение. Эта проблема сложна и требует отдельного рассмотрения. Вместе с тем важно установить особенности проявления размерного эффекта для каждой из полос люминесценции массивного кристалла CdS. Основная сложность интерпретации полученных спектров заключается в том, что с уменьшением размера кристалла, происходит уширение и сдвиг всех полос в область меньших длин волн. При этом в излучательных переходах доминируют переходы между самыми глубокими донорами и акцепторами [71].

На рис. 3.5 приведено сравнение размерной зависимости положения максимума полосы люминесценции, исследуемых QDs ( $I'$ ) и данных работ

[71,74], в которых подробно исследовали люминесцентные свойства нанокристаллов CdS, приготовленных в стеклянных матрицах. Авторам работы [71] удалось установить размерные зависимости основных оптических переходов, определяющих спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS.

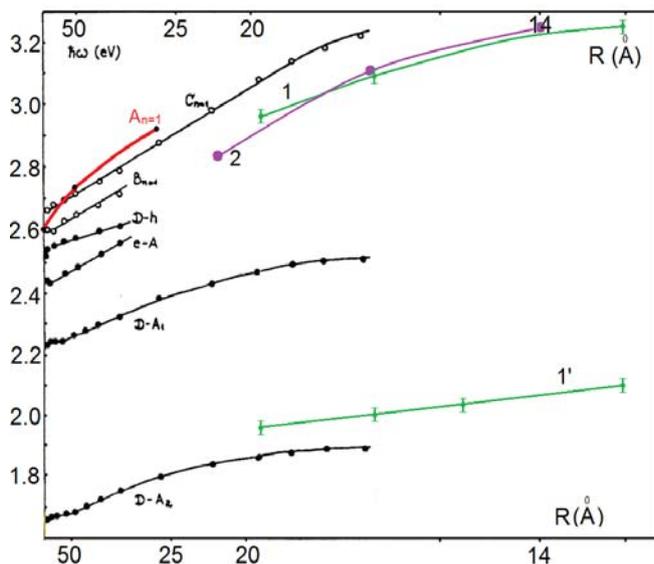


Рисунок 3.5 – Сопоставление установленных экспериментально для исследуемых ансамблей коллоидных QDs CdS размерных зависимостей в поглощении ( $I$ ) и люминесценции ( $I'$ ) с данными работы [71] (люминесценция ( $\bullet$ ) и край поглощения ( $\circ$ ) QDs CdS), [74] – полоса экситонной люминесценции (красная линия) и данными для поглощения, полученных в работах [129] – 2; [128] – 3; [79] – 4.

Как видно из рисунка, все полосы люминесценции, как и полоса поглощения, соответствующая первому экситонному переходу в нанокристаллах CdS, приготовленных в стеклянных матрицах, при снижении их размеров испытывают размерный эффект. Их максимумы сдвигаются в коротковолновую область спектра. Размерные зависимости для полос, ассоциируемых с переходами зона-примесь (донор-дырка (D-h) и электрон-акцептор (e-A)) свидетельствуют о том, что они в исследуемых спектрах, вероятно, отсутствуют [71]. Свечение, обусловленное данными переходами для исследуемых ансамблей QDs должно иметь место в области, близкой к краю поглощения QDs - 400-500 нм (рис. 3.5,  $I$ ). Однако, максимумы свечения исследуемых ансамблей QDs, представленные на рис. 3.4, оказываются в области 1.81 – 2.37 эВ (табл. 3.1). Имеющиеся эмпирические размерные зависимости указывают на то, что обсуждаемые спектры свечения (рис.3.4) заняты полосами, принадлежащими центрам длинноволновой излучательной рекомбинации, происходящей между донорно-акцепторными парами двух типов по механизму Вильямса-Пренера: (D-A<sub>1</sub>) и (D-A<sub>2</sub>). Для протяженных кристаллов эти полосы имеют максимумы при 570 нм и 720 нм [71]. При этом для исследуемых коллоидных QDs CdS размерный эффект

испытывает преимущественно рекомбинационная полоса люминесценции с максимумом при  $\lambda_{\max}=720$  нм. По данным работы [71] рекомбинация в этой полосе реализуется с участием достаточно мелкой электронной  $\sim 0.1$  эВ и более глубокой дырочной ловушки. В нашем случае глубина дырочной ловушки заключена в пределах 0.1 – 0.3 эВ от верхних заполненных электронами состояний проводимости. Механизм рекомбинации этой полосы установлен как механизм Вильямса–Пренера [71]. При этом также можно предположить участие в свечении донорно-акцепторных пар, определяющих свечение в области 570 нм.

Следует отметить, что в спектре отсутствует экситонное свечение, максимум которого должен приходиться на область 3.0-3.2 эВ. Его отсутствие связано с обнаруженным ранее соавторами диссертанта по методу pump-probe быстрым распадом экситона ( $\sim 100$ -300 пс) и захватом возникших неравновесных носителей заряда на дефекты QDs [131]. Такие особенности люминесценции характерны для QDs, синтезированных ниже  $100^{\circ}\text{C}$  в водном растворе в присутствии стабилизирующего полимера [58].

Формирование на люминесцирующем ядре CdS QDs оболочки из  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  также влияет на спектр фотолюминесценции. На рис. 3.6 приведены спектры свечения для люминесцирующего ядра CdS средним размером 2.5 нм как без оболочки (1), так и с оболочкой (2). Влияние оболочки сказывается на положении максимума полосы люминесценции, а также на интенсивности. Нарастивание оболочки  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  приводит к сдвигу полосы люминесценции в длинноволновую область от  $550\pm 2$  нм к  $570\pm 2$  нм, ее уширению и падению ее интенсивности (рис. 3.6, 2, табл. 3.1). Сдвиг и уширение полосы люминесценции может быть вызван как изменением дисперсии размеров частиц CdS в ансамбле ввиду неэлементарности полосы, так и изменением диаметра наночастиц в ансамбле при наращивании оболочки. Снижение интенсивности полосы примесной люминесценции CdS может быть объяснено «залечиванием» дефектов, часть из которых является центрами рекомбинационного свечения для исследуемых образцов. При этом частичное падение интенсивности люминесценции неслучайно и вызвано тем, что одна часть центров примесной люминесценции локализована внутри QDs, а

другая - на интерфейсной части. Эти детали являются следствием, как используемого низкотемпературного золь-гель синтеза [71], так и донорно-акцепторного характера излучательной рекомбинации.

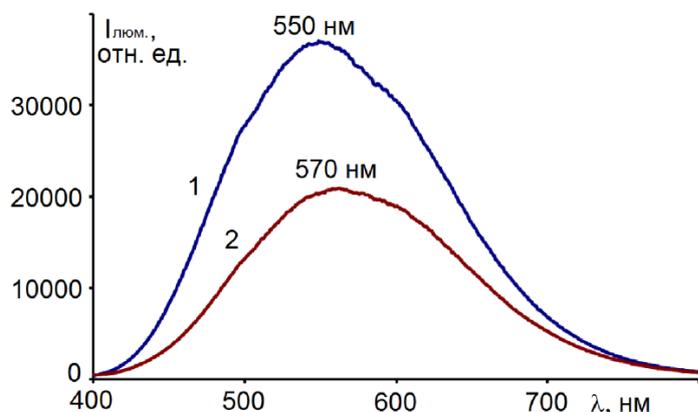


Рисунок 3.6 – Спектры люминесценции для систем “ядро-оболочка”  $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ , возбуждаемой излучением с длиной волны 405 нм при  $T=300\text{ К}$ : 1 – QDs CdS; 2 –  $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  (4 слоя).

Таким образом, предположено, что разработанные методики синтеза обеспечивают формирование коллоидных QDs CdS, как открытых, так и покрытых оболочкой  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

### 3.1.2 Спектральные свойства метиленового голубого в различном окружении, [158-162,165,166]

Ввиду особенностей методики получения смесей полупроводниковых коллоидных QDs, используемых при построении гибридных ассоциатов (см. глава 2), первостепенный интерес представляют спектральные свойства красителя MB в водном растворе и в инертной фотографической желатине при значениях показателя pH-среды 6-7. На рис. 3.7 приведены спектры поглощения водных растворов MB. В видимой области спектра слабо концентрированного водного раствора MB ( $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  моль/л) наблюдали одну полосу с максимумом в  $662 \pm 1$  нм и особенность в области 600–625 нм (рис. 3.7, 1, табл. 3.2).

Аналогичная полоса всегда существует для этанольных растворов MB в широком диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  моль/л (рис. 3.8). Ее положение несколько сдвинуто в коротковолновую область к  $654 \pm 1$  нм, ввиду иной полярности растворителя. Эта полоса имела значение интенсивности в максимуме  $\epsilon_1 \approx 78000$  л/(моль·см) и отнесена к поглощению мономерами катиона  $\text{MB}^+$  (M-полоса) и соответствует разрешенному синглет-синглетному переходу ( $S_0 \rightarrow S_1^*$ )

типа  $\pi \rightarrow \pi^*$  [72]. Наблюдаемая коротковолновая особенность в области 600-620 нм отнесена к проявлению колебательной структуры электронной полосы, связанной с  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами.

С ростом концентрации красителя до  $10^{-3}$  моль/л в водном растворе возникает еще одна коротковолновая полоса в области и  $608 \pm 1$  нм, при этом интенсивность М-полосы уменьшается (рис. 3.7, 2). С последующим увеличением концентрации красителя до  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л она сдвигается в еще более коротковолновую сторону к  $595 \pm 3$  нм, увеличиваясь по полуширине (рис. 3.7, 3, табл.3.2). Наблюдаемые спектральные изменения указывают на объединение молекул  $MV^+$  в димеры и Н-агрегаты, характеризующиеся своими полосами поглощения, смещенными в коротковолновую область спектра по сравнению с полосой мономера [90-95,101]. Наличие общей (изобестической) точки для нескольких спектров различных концентраций МВ указывает на то, что поглощение в этой области спектра определяется двумя видами поглощающих центров – мономеров и агрегатов МВ.

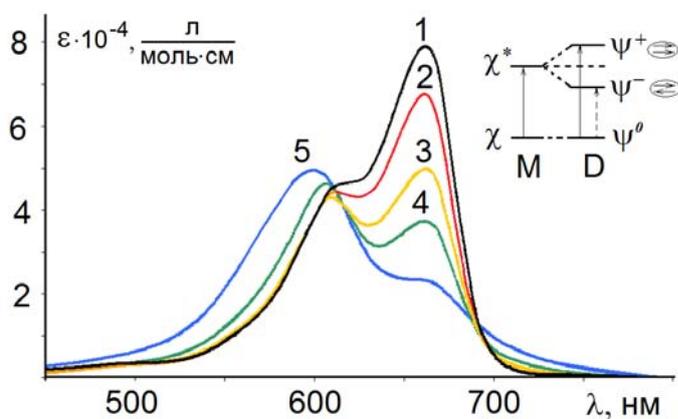


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения  $MV$  в водном растворе: **1** –  $10^{-5}$  моль/л; **2** –  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л; **3** –  $10^{-4}$  моль/л; **4** –  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; **5** –  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. На врезке: схема уровней и оптических переходов в молекулярном мономере и димере.

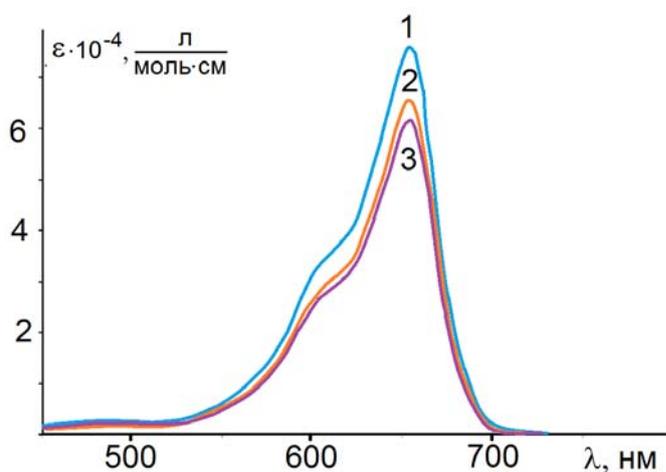


Рисунок 3.8 – Спектры поглощения  $MV$  в этанольном растворе: **1** –  $10^{-5}$  моль/л; **2** –  $10^{-4}$  моль/л; **3** –  $10^{-3}$  моль/л.

На первой стадии агрегации образуются димеры  $[MB^+]_2$ , состоящие из двух тесно связанных друг с другом катионов красителя, соединенных так, что заряженная часть одного иона противостоит незаряженной части другого [132]. При сближении электронных оболочек молекул красителя возбужденное состояние хромофора расщепляется на два состояния с большей и меньшей энергией, вследствие электростатического взаимодействия между дипольными моментами перехода двух молекул в димере. Оптический переход из основного состояния на нижний возбужденный уровень оказывается менее вероятным (рис. 3.7, врезка). В случае одного димерного возбужденного состояния ( $\psi^-$ ) действуют силы притяжения и энергия перехода понижается (диполи антипараллельны). В случае другого ( $\psi^+$ ) – силы отталкивания приводят к повышению частоты фотона, необходимого для осуществления перехода (диполи параллельны). Поэтому полоса поглощения димера (D-полоса) смещена в коротковолновую область спектра по сравнению с полосой мономера [132]. Расширение коротковолновой полосы и её смещение в синюю область при значительной концентрации MB, чаще всего, приписывают появлению H-агрегатов [81,92]. Однако, в отдельных случаях смещение коротковолнового края к 560-570 нм относят к структурам  $MB^0ON'$  [91-97]. Похожие особенности проявляются при изменении pH среды до 11-12 для фиксированных концентраций, которым соответствуют мономерные и димерные формы MB ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  моль/л) [94,102]. Отметим, что по мере роста концентрации MB в этанольном растворе самоассоциация отсутствует (рис. 3.8).

В УФ области найден еще один, по-видимому, разрешенный синглет-синглетный переход для мономерной формы катион-радикала  $MB^+$  (рис. 3.9).

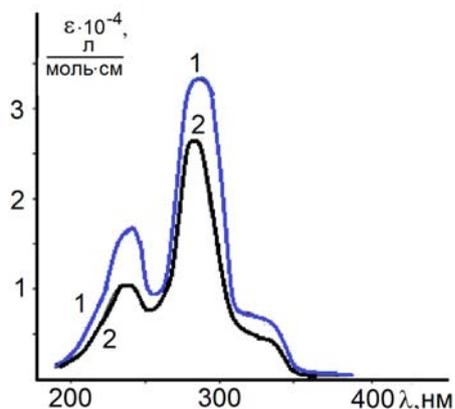


Рисунок 3.9 – УФ спектры поглощения MB в этанольном – 1 и в водном растворах – 2.

Максимум основной (наиболее интенсивной) полосы поглощения расположен при  $\lambda_1=292$  нм и имеет интенсивность  $\varepsilon_1\sim 27000-35000$  л/(моль·см). Кроме того, при  $\lambda_2=246$  нм расположена чуть менее интенсивная полоса  $\varepsilon_2\sim 19000$  л/(моль·см) и особенность при  $\lambda_{\text{shoulder}}=340$  нм;  $\varepsilon_{\text{shoulder}}<10000$  л/(моль·см). Указанные переходы отнесены к  $\sigma\rightarrow\sigma^*$  оптическим переходам, а их интенсивность и положение максимумов соответствующих полос поглощения характерны для катиона метиленового голубого [91,94]. Эти электронные полосы поглощения МВ практически не чувствительны к самоассоциации этого красителя. По-видимому, локализация у-электронов  $\text{MB}^+$  осуществляется на тех группах связей в молекуле, которые не участвуют в формировании агрегатов. Поэтому маловероятны их трансформации и при сопряжении с QDs.

Спектральная картина для молекул МВ в желатине отличается от водных и этанольных растворов. При минимальных из использованных концентраций ( $3\cdot 10^{-3}$  моль.д. и  $10^{-3}$  моль.д. эквивалентных  $3\cdot 10^{-6}$  моль/л и  $10^{-6}$  моль/л) наблюдали только М-полосу катион-радикала  $\text{MB}^+$  (рис. 3.10, 1,2).

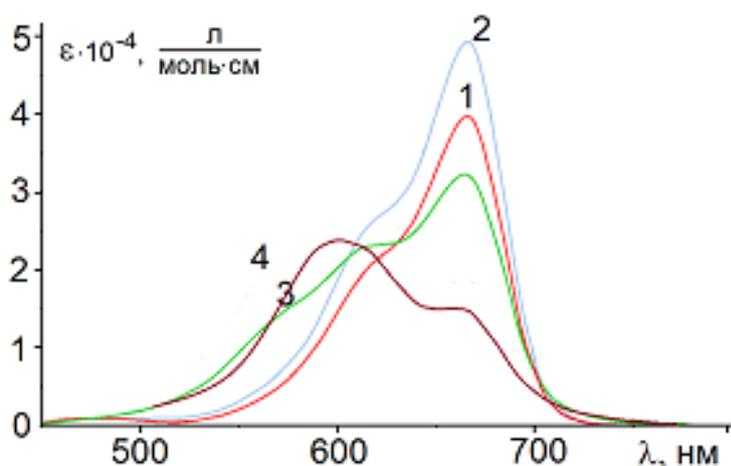


Рисунок 3.10 – Спектры поглощения МВ в желатине (концентрация МВ соответствует по массе концентрациям в случае адсорбции на поверхность QDs): 1 –  $10^{-3}$  моль.д.; 2 –  $3\cdot 10^{-3}$  моль.д.; 3 –  $10^{-2}$  моль.д.; 4 –  $3\cdot 10^{-2}$  моль.д.

Увеличение концентрации вводимого в желатину красителя до  $10^{-2}$  моль.д. привело к двум явно выраженным максимумам в спектре при 664 нм и 614 нм, а также особенности при 590 нм (рис. 3.10, 3). Дальнейшее увеличение концентрации красителя до  $3\cdot 10^{-2}$  моль.д. ведет к трансформации этой особенности в отдельную полосу с максимумом 590 нм (рис. 3.10, 4). Сравнение спектра, представленного кривыми 1 - 4 (рис. 3.10) со спектром водного раствора (рис. 3.7), показало, что полоса при  $\lambda=664$  нм принадлежит мономерам катиона

$MV^+$ , а полоса с максимумом при  $\lambda=614$  нм – димерам  $[MV^+]_2$  [81,91-97,132]. Батохромное смещение M- и D- полос в пределах 5 нм (относительно спектра воды), по-видимому, обусловлено проявлением взаимодействия  $MV$  с наиболее активными группами желатины, выступающими в качестве центров адсорбции. Особенность, расположенная короче 600 нм может быть обусловлена формированием H-агрегатов, в том числе  $[MV^+]_3$  [97].

Теперь отметим некоторые люминесцентные свойства молекул  $MV$  в растворе и желатине (рис. 3.11). Максимум полосы люминесценции катиона  $MV^+$  в водном растворе, возбуждаемой 650 нм, расположен при 685 нм (рис. 3.11, 2). Стоксов сдвиг относительно полосы поглощения  $MV^+$  составляет 20 нм. Для  $MV$  в желатине при возбуждении 380 нм стоксов сдвиг максимума люминесценции меньше, порядка 13 нм (рис. 3.12).

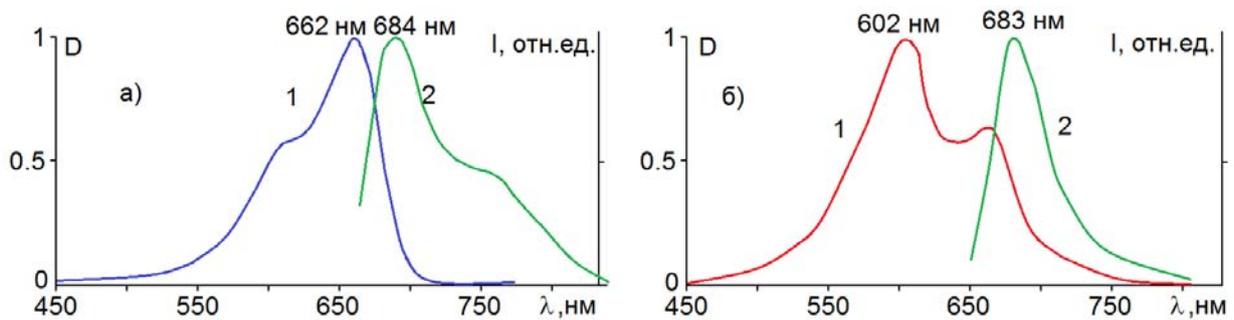


Рисунок 3.11 – Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2)  $MV$  в водном растворе в концентрациях  $10^{-5}$  моль/л (а) и  $10^{-3}$  моль/л (б).

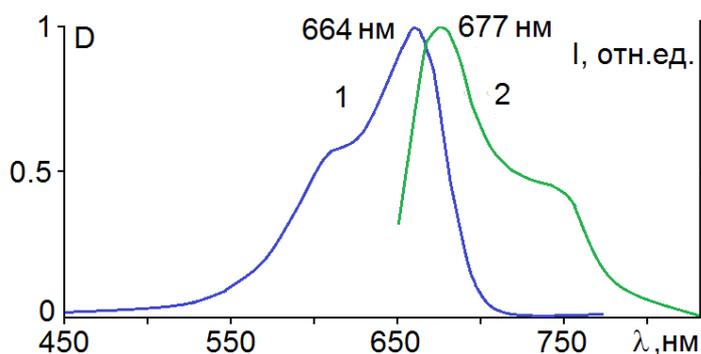


Рисунок 3.12 – Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2)  $MV$  в желатине ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль.д.).

Для спектров поглощения и люминесценции  $MV$  в водных растворах и желатине для минимальных из использованных концентраций установлено выполнение правила зеркальной симметрии Лёвшина. В случае водных растворов  $MV$  данная точка находится в области 672 нм, а для желатины – 668 нм.

Выполнение данного правила указывает на то, проявление колебательной структуры в электронной полосе поглощения в области 600-620 нм, обусловленной  $\pi \rightarrow \pi^*$  оптическими переходами, не  $n \rightarrow \pi^*$  переходами, как считают [101,102].

Спектры поглощения показали, что при увеличении концентрации водного раствора до  $10^{-4}$  моль/л  $MB^+$  молекулы объединяются в димеры  $[MB^+]_2$  [91], а при дальнейшем увеличении концентрации до  $10^{-3}$  моль/л формируются H-агрегаты. В спектрах люминесценции для них характерно отсутствие свечения [133]. Если димер возбуждается в верхнее состояние, он подвергается очень быстрой ( $10^{-12}$  с) внутренней конверсии в нижнее состояние, переход из которого в основное состояние запрещен [133]. В результате для больших концентраций MB в растворе правило зеркальной симметрии не выполняется, ввиду присутствия нелюминесцирующих форм в растворе (рис. 3.11, б). Аналогичные закономерности характерны для спектров поглощения и люминесценции MB в желатине (рис. 3.12). Также эти формы не являются фотохимически активными и не сенсibiliзируют процесс образования синглетного кислорода [91-99].

Таблица 3.2 – Полосы электронных спектров поглощения и люминесценции молекул MB в растворах и желатине

Образцы	Положение максимумов, нм		
	Поглощение	Люминесценция	
		$\lambda_{ex}=380$ нм	$\lambda_{ex}=650$ нм
MB в водном растворе pH=7	662±1 (M) 602±1 (D) 595±3 (H)	-	685±3 (M)
MB в этанольном растворе	654±1 (M)	677±3 (M)	-
MB в желатине	664±3 (M) 614±5 (D) 593±5 (ос.)	677±3 (M)	677±3 (M)

Сопоставление данных о положениях полос оптического поглощения и фотолюминесценции можно сделать, проанализировав данные табл.3.2. Из табл.3.2 видно, что при переходе от водных и этанольных растворов к желатине максимум поглощения испытывает батохромное смещение, а максимум

люминесценции гипсохромное. Повышение концентрации молекул MB в желатине, также как и в случае водного раствора ведет к агрегации молекул.

### 3.2 Спектральные свойства смесей коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в желатине, [158-162,165-172]

#### 3.2.1 Анализ спектров оптического поглощения, [158-160,165,166]

На рис. 3.13, кривыми 1-3 представлены спектры поглощения QD CdS (2.5 нм) и MB в желатине, а также их смеси, полученной при введении красителя на завершающей стадии роста QD.

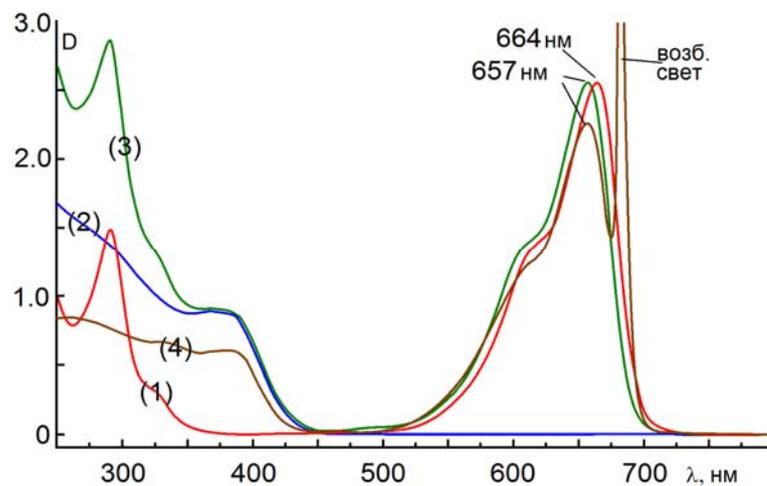


Рисунок 3.13 – Спектры поглощения и возбуждения люминесценции смеси MB ( $10^{-2}$  моль.д.) с коллоидными QDs CdS и ее отдельных компонентов: 1 – спектр поглощения QDs CdS (2.5 нм); 2 – спектр поглощения MB; 3 – спектр поглощения смеси MB с QDs CdS (2.5 нм); 4 – спектр возбуждения смеси MB с QDs CdS (2.5 нм).

Спектр поглощения, представленный кривой 3 имеет три ярко выраженных максимума при  $\lambda_1=290$  нм,  $\lambda_2=380$  нм,  $\lambda_3=657$  нм. Таким образом, результирующий спектр поглощения представлял собой сумму спектров поглощения QDs и  $MB^+$  с некоторыми отличиями по положению полос поглощения MB Гипсохромный сдвиг полосы поглощения к 657 нм  $MB^+$  по сравнению со спектром красителя в желатине указывает на взаимодействие с QDs и участие в нем р-электронов  $MB^+$ . Напротив, полоса поглощения с максимумом около 290 нм и особенность при 340 нм (разрешенные  $y \rightarrow y^*$  переходы [91,133]) сдвига не испытывает. Последняя закономерность обусловлена, по-видимому,

локализацией у электронов  $MB^+$  на тех группах связей в молекуле, которые не участвуют в формировании ассоциатов QD с  $MB^+$ .

Кроме того, при введении раствора MB в коллоидный раствор с QDs на завершающей стадии их роста наблюдали незначительное смещение характерной особенности в спектре поглощения QDs от  $3.15 \pm 0.02$  эВ к  $3.22 \pm 0.02$  эВ (рис. 3.14, 1,3).

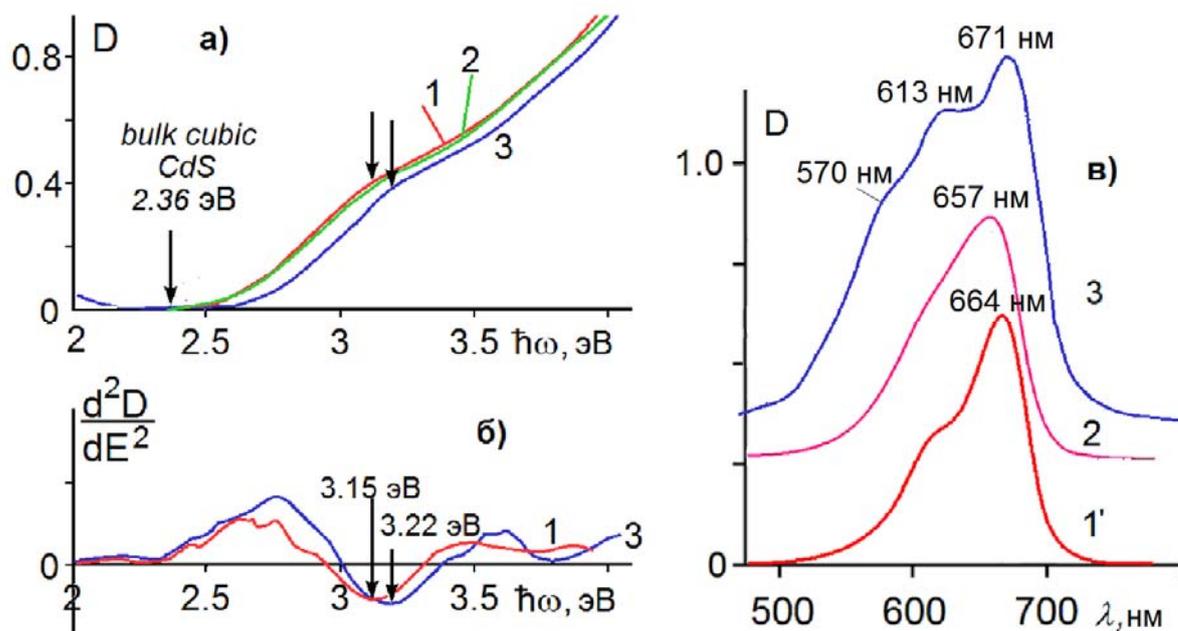


Рисунок 3.14 – Спектры оптического поглощения QDs CdS молекул MB и их смесей: QDs – (а), их вторая производная – (б) и смесь с MB – (в): QDs CdS – 1; MB ( $10^{-2}$  моль.д.) в желатине – 1'; смеси QDs CdS+MB ( $10^{-2}$  моль.д.), в которой краситель введен на стадии формирования QDs – 2, после завершения формирования QDs – 3.

Отличие спектров, представленных кривыми 1 и 3 на рис.3.14, (а) от спектра 2 для образцов смесей QDs CdS и MB, по-видимому, является одним из проявлений взаимодействия наиболее активных функциональных групп MB (диметиламиногруппа, атомы азота и серы гетероцикла) с интерфейсом коллоидных QDs CdS. Взаимодействие MB с формирующимися QDs CdS может лимитировать ее рост и обеспечивать меньший, на 10-15%, средний радиус. Для смесей QDs и MB, приготовленных после завершения кристаллизации QDs CdS, положение характерной особенности в спектре поглощения неизменны (рис.3.14, 1 и 2).

Неоднозначные изменения в случае смешивания с QDs двумя разными способами наблюдали и в спектрах оптического поглощения молекул MB (рис. 3.14, в). Полоса поглощения красителя в смеси, полученной введением водного раствора MB в желатиновый золь на завершающей части активной стадии роста QDs CdS, имеет максимум при  $\lambda_{\max}=657$  нм, смещенный в коротковолновую область на 7 нм относительно аналогичного спектра для MB в желатине. Кроме того, следует отметить усиление коротковолновой особенности в области 620-630 нм (рис. 3.14, в, 2). Полуширина этой полосы достигает 95-100 нм.

Учитывая вероятный вклад в общий контур поглощения от молекул MB, адсорбированных в желатину и не взаимодействующих с QDs (рис. 3.15, 2), удалось оценить спектральный контур, который можно отнести к MB, взаимодействующим с QDs CdS. Он сдвинут в синюю сторону к 645 нм на еще большую величину, составляющую около 20 нм (рис.3.15, 3). Следует особо заметить, что в спектре смеси рассматриваемого типа не обнаружены полосы димеров  $[MB^+]_2$  (рис. 3.7) и H-агрегатов. Таким образом, сделано заключение о том, что в спектре поглощения смесей предположительно имеется полоса поглощения катионов  $MB^+$ , находящихся во взаимодействии с QDs, а также катионов  $MB^+$ , адсорбированных в желатину.

Спектры поглощения молекул MB в смеси с QDs, приготовленной после завершения кристаллизации CdS, имели иной более сложный вид. В спектре наблюдали полосы с  $\lambda_{\max}^1=671$  нм и  $\lambda_{\max}^2=613$  нм и особенность при 570-580 нм (рис. 3.14, 3). Это спектр оказался наиболее близким к спектру молекул MB в желатине (рис. 3.10, 3). Он содержит явно выраженные полосы мономеров  $MB^+$  и димеров  $[MB^+]_2$ . Особенность при 570 нм, по-видимому, не может быть отнесена к формированию H-агрегатов. Для них характерно существенно меньшее смещение положения полосы димера  $[MB^+]_2$  от 606-610 нм к 590 нм, которое часто происходит при явном увеличении полуширины соответствующей полосы [101].

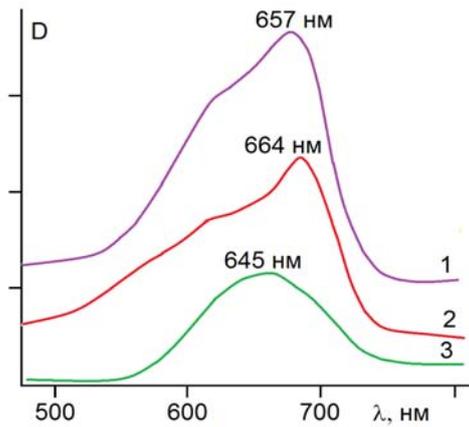


Рисунок 3.15 – Анализ спектров поглощения смесей MB с QDs CdS, приготовленных на завершающей стадии кристаллизации: **1** – смесь QDs CdS+MB ( $10^{-2}$  моль.д.); **2** – MB ( $10^{-2}$  моль.д.) в желатине; **3** – разность кривых (**1**) и (**2**).

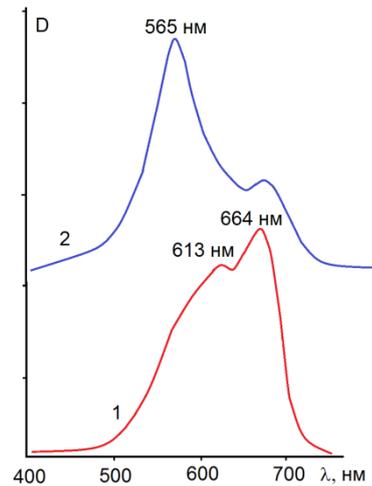


Рисунок 3.16 – Спектры поглощения MB ( $10^{-2}$  моль.д.) при ассоциации с QDs CdS, покрытыми оболочкой Cd(OH)<sub>2</sub>: **1** – 1 монослой; **2** – 3 монослоя.

Обе закономерности, в силу отсутствия полного совпадения спектров MB в смесях с QDs и в желатине являются проявлением взаимодействия между компонентами смеси. По-видимому, найденные различия в спектрах обусловлены разным состоянием интерфейсной части QDs на момент приготовления смеси, которое оказывается здесь определяющим. В условиях, когда кристаллизация QDs еще не завершилась, интерфейсная часть QDs преимущественно представляет собой систему оборванных связей и вероятно их вовлечение в формирование гибридных ассоциатов с MB<sup>+</sup>. Если же кристаллизация QDs завершена, на сформированном интерфейсе коллоидных QDs следует ожидать гидролиза оборванных связей и формирование фрагментов оболочки Cd(OH)<sub>2</sub>.

Существенное значение гидратной оболочки подтверждено в специальных экспериментах, когда целенаправленно формировали квантовые точки типа ядро/оболочка CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> (см. главу 2). Для смесей QDs CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> с MB возникает усиление особенности в области 570 нм. С ростом толщины оболочки из Cd(OH)<sub>2</sub> до 2-3 монослоев наблюдали трансформацию этой особенности в самостоятельную полосу, наряду с уменьшением интенсивности в полосах поглощения мономеров и димеров MB (рис. 3.16, 2). В спектре поглощения смеси

МВ с QDs CdS, покрытыми 3 слоями Cd(OH)<sub>2</sub>, обнаружили ярко выраженный максимум с  $\lambda_{\max}^2=565$  нм и существенно менее интенсивный – при  $\lambda_{\max}^1=675$  нм (рис. 3.16, 2). Оказалось, что положение полосы с  $\lambda_{\max}^2=565$  нм значительно отличается (на 25 нм) от полосы Н-агрегатов МВ. В тоже время по данным работы [91] пик с максимумом при 565 нм чаще всего отнят к переходам в гидроксид-радикале нейтральной формы метиленового голубого МВ<sup>0</sup>ОН<sup>·</sup>. Последнее отнесение наиболее правдоподобно в условиях проводимых экспериментов.

Таким образом, оказалось, что смешивание МВ с QDs, для которых характерен гидролиз оборванных связей, приводит к образованию ассоциатов типа [QD CdS - МВ<sup>0</sup>ОН<sup>·</sup>]. Однако доминирующей формой гибридной ассоциации, особенно в условиях непосредственного взаимодействия МВ с QDs CdS все же остается [QD CdS – МВ<sup>+</sup>]. Отсутствие димеризации в таких смесях также указывает на гибридную ассоциацию типа [QD CdS – МВ<sup>+</sup>] в конструкции, препятствующей выстраиванию димеров [МВ<sup>+</sup>]<sub>2</sub>. В случае введения красителя после завершения стадии кристаллизации QDs прямому взаимодействию QDs CdS с молекулами МВ препятствует гидролизная оболочка из Cd(OH)<sub>2</sub>. Кроме того, существенное влияние на наблюдаемую спектральную картину оказывает адсорбция части молекул МВ<sup>+</sup> в желатину. По этой причине, наряду с вкладом от взаимодействия при гибридной ассоциации в форму и полуширину спектра поглощения, существенный вклад вносит спектр поглощения МВ<sup>+</sup>, адсорбированных в желатину.

Теперь рассмотрим трансформацию спектра поглощения МВ по мере роста концентрации раствора красителя, вводимого в желатиновый золь с QDs CdS, для QDs различных средних размеров в ансамбле в случае введения МВ на формирующуюся поверхность (рис. 3.17). Для всех случаев в области 450-800 нм проявляются преимущественно хромофорные свойства МВ, тогда как вклад от поглощения света QDs CdS мал. Для удобства на каждой из спектральных картин дано оценочное соотношение молекул [n<sub>МВ</sub>] и [n<sub>QDs CdS</sub>]. Все спектральные контуры, представленные кривой (*I*) и соответствующие концентрации МВ 10<sup>-3</sup>

моль.д. (рис. 3.17, а-в), имеют разрешенный максимум, расположенный в пределах 657 – 674 нм. Также в спектре наблюдали особенность с коротковолновой стороны в области 615 – 620 нм. Наиболее близкими по форме к спектрам МВ в желатине (рис. 3.17, г), были спектры смесей МВ и QDs CdS средними диаметрами 1.8 нм и 3.2 нм (рис. 3.17, а, б, I). Однако положения максимумов отличались. В этих случаях для смесей QDs CdS и МВ ( $10^{-3}$  моль.д.) наблюдали один выраженный максимум при 674 нм, который батохромно сдвинут на 10 нм относительно спектра МВ ( $10^{-3}$  моль.д.) в желатине (рис. 3.17, г, I). В области 615 – 620 нм отмечали особенность. Для смесей МВ с QDs CdS средним диаметром 3.2 нм положение этой особенности установили сравнительно точно  $615 \pm 4$  нм (табл. 3.3). Для смесей МВ ( $10^{-3}$  моль.д.) и QDs CdS (2.5 нм) спектральные закономерности были иными. В спектре поглощения обнаруживали гипсохромный сдвиг основного максимума спектра на 8-9 нм (относительно спектров МВ в желатине) (рис. 3.16, б, I) (табл. 3.3). Контур коротковолновой особенности оказался размыт.

Таблица 3.3 – Положение максимумов полос поглощения молекул МВ в различных смесях

C[МВ], моль.д.	Положение максимума полос спектра поглощения, нм			
	МВ в желатине	МВ + QDs CdS (1.8 нм)	МВ + QDs CdS (2.5 нм)	МВ + QDs CdS s (3.2 нм)
$10^{-3}$	664±1 (M) 614±2 (D)	674±1 625±7	657±1 625±7	674±1 615±4
$10^{-2}$	664±1 (M) 614±2 (D) 590±7 ch.)	672±1 620±3	657±1 625±7	674±1 615±2
$10^{-1}$	664±1 (M) 614±2 (D) 593±5 (H)	665±1 593±3	665±1 610±7	674±1 615±1 593±4

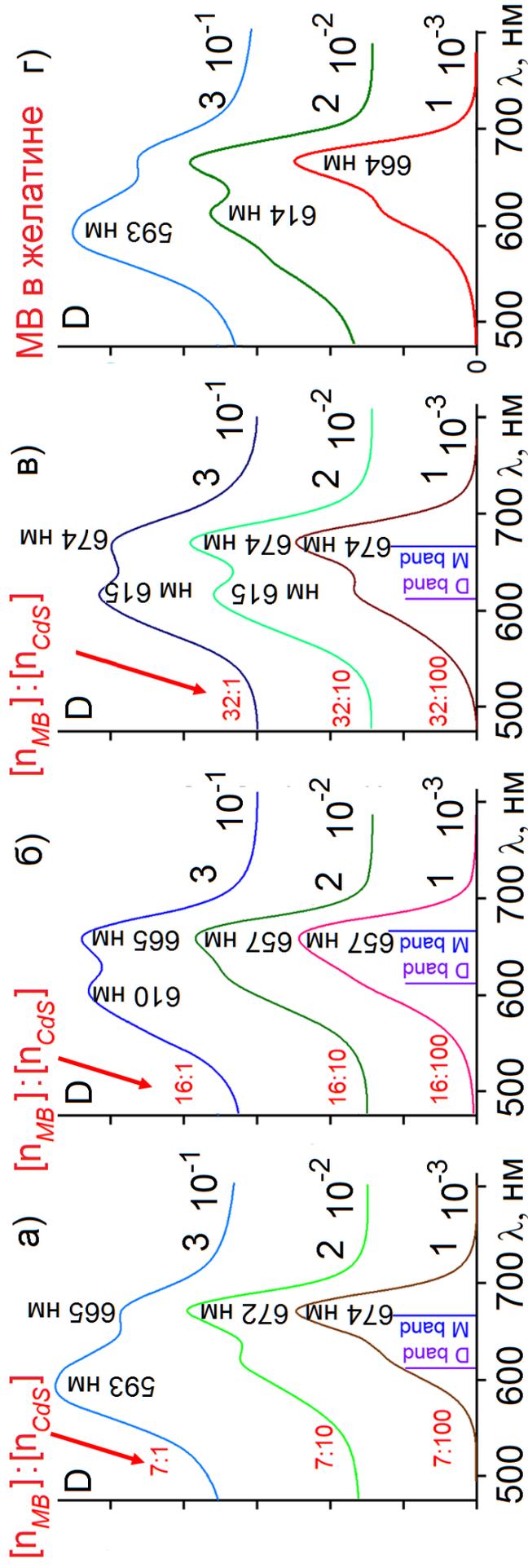


Рисунок 3.17 – Нормированные спектры поглощения молекул MB в различных смесях: для смесей MB + QDs CdS (1.8 нм) – (a); MB + QDs CdS (2.5 нм) – (b); MB + QDs CdS (3.2 нм) (c), MB в желатине (d). Концентрации MB в смеси указаны для каждой спектральной зависимости (*кривые 1-3*).

В итоге, сопоставляя данные о поглощении MB в желатине с полученными спектрами, сделали вывод о проявлении в наблюдаемых спектрах переходов, характерных для катионов  $MB^+$ , находящихся во взаимодействии с атомами интерфейсной части QD. При отношении  $[n_{MB}]:[n_{QDs\ CdS}]$ , не превышающем 7:10, сдвиг максимума полосы поглощения  $MB^+$  относительно его спектра в желатине и водных растворах является проявлением гибридной ассоциации с QDs CdS.

Далее рассмотрим трансформацию спектра поглощения MB с ростом концентрации красителя в 10 и 100 раз (рис. 3.17, а-в, 2,3). С ростом концентрации MB в смеси с QDs CdS (3.2 нм) до  $10^{-2}$  –  $10^{-1}$  моль.д. положение максимума полосы  $MB^+$  (M) неизменно и располагается при 674 нм. Кроме того, в коротковолновой части спектра и выделяется полоса с максимумом при 615 нм (рис. 3.17, в, 2,3). Ее полуширина с коротковолновой части практически не изменялась. При максимальной концентрации MB в смеси интенсивность полосы при 615 нм стала преобладать над интенсивностью полосы при 674 нм.

Для смесей MB с коллоидными QDs CdS (1.8 нм) рост концентрации красителя приводил к незначительному смещению максимума полосы поглощения при 674 нм к 672 нм (рис. 3.17, а, 2). Затем при максимальной концентрации MB в смеси ( $10^{-1}$  моль.д.) в спектре появлялась широкая полоса с максимумом при 593 нм (рис. 3.17, а, 3). При этом положение длинноволновой полосы в этом контуре установили при 665 нм.

Для смесей MB с QDs CdS (2.5 нм) с ростом концентрации MB до  $10^{-2}$  моль.д. положение максимума основной полосы не изменяется (рис. 3.17, в, 2). Одновременно в области 620-630 нм увеличивается интенсивность и особенность становится более выраженной. Кроме того, при максимальной из использованных концентрации MB в смеси, составляющей  $10^{-1}$  моль.д., наблюдали явно выраженную полосу с максимумом при 610 нм, а максимум основного пика оказался смещенным к 665 нм.

Итак, сопоставление полученных спектральных свойств смеси молекул MB с QDs CdS в желатине с учетом известных в литературе данных позволяет сделать следующее заключение. С ростом концентрации MB на порядок до  $10^{-2}$  моль.д.

для смесей QDs CdS средним размером 2.5 нм полосы поглощения димеров отсутствуют. Это обстоятельство указывает на такое взаимодействие MB с QDs CdS, которое препятствует выстраиванию димеров  $[MB^+]_2$ . Аналогичную картину наблюдали авторы работы [33] при сопряжении MB с QDs CdTe.

Для смесей MB с QDs CdS средним размером 1.8 нм и 3.2 нм димеризация проявлялась в большей степени. Уже при соотношении MB к QDs CdS (1.8 нм) 7:10 и QDs CdS (3.2 нм) 32:10 имеется незначительный рост интенсивности в области поглощения димерами  $[MB^+]_2$  (рис. 3.17, а,в). Однако он не сопоставим с деформацией спектрального контура в этой области для MB в желатине в концентрации  $10^{-2}$  моль.д. Этот факт указывает на формирование димеров, взаимодействующих с QDs CdS. В спектре явно выражены максимумы с  $\lambda_{\max 1}=662$  нм и  $\lambda_{\max 2}=614$  нм, а также особенность при 590 нм.

Рост концентрации MB до  $10^{-1}$  моль.д. приводит к H-агрегации, проявляющейся в сдвиге полосы поглощения к  $\lambda_{\max}^{abs}=590$  нм [86,101] только для смесей MB с QDs CdS средним размером 1.8 нм (рис. 3.17,а, 3). Для образцов смесей MB в концентрации  $10^{-1}$  моль.д. с QDs CdS средними размерами 2.5 нм и 3.2 нм такой полосы не возникает вовсе (рис.3.17, б,в, 3). Имеются лишь дополнительные полосы поглощения, обусловленные, по-видимому, димерами  $[MB^+]_2$ .

Эту закономерность следует уже отнести к иному процессу – адсорбции избыточного количества молекул MB в желатину, либо формированию гибридных ассоциатов типа  $[QDs\ CdS-[MB^+]_2]$ . Это вполне вероятно, вследствие значительного превышения числа молекул  $MB^+$  в золе над числом мест на интерфейсе QDs CdS при максимальных из использованных концентраций. При соотношениях числа  $MB^+$  к числу QDs CdS, соответствующих максимальным из использованных концентраций MB, несмотря на более высокую реакционную способность QDs в отношении молекул MB, начинает быть заметным процесс адсорбции MB в желатину. При значительных концентрациях ему свойственно возникновение димеров  $[MB^+]_2$  и H-агрегатов  $[MB^+]_H$ .

### 3.2.2 Люминесцентные свойства смесей коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого, [158-161,165-172]

Спектры фотолюминесценции смесей QDs CdS и молекул MB в желатине исследованы при использовании возбуждающего излучения, первый источник которого приходился на область возбуждения свечения QDs ( $\lambda_{\text{ex1}}=380$  нм или 405 нм), а второй – только на область возбуждения свечения MB ( $\lambda_{\text{ex2}}=635$  нм или 650 нм) [101,103].

Под действием  $\lambda_{\text{ex1}}=380$  нм смеси MB с QDs CdS достаточно ярко люминесцируют (рис. 3.18, а). Максимум спектра, принадлежащий QDs CdS, расположен в области 550-590 нм и изменяется по мере изменения средних размеров (п.3.1.2).

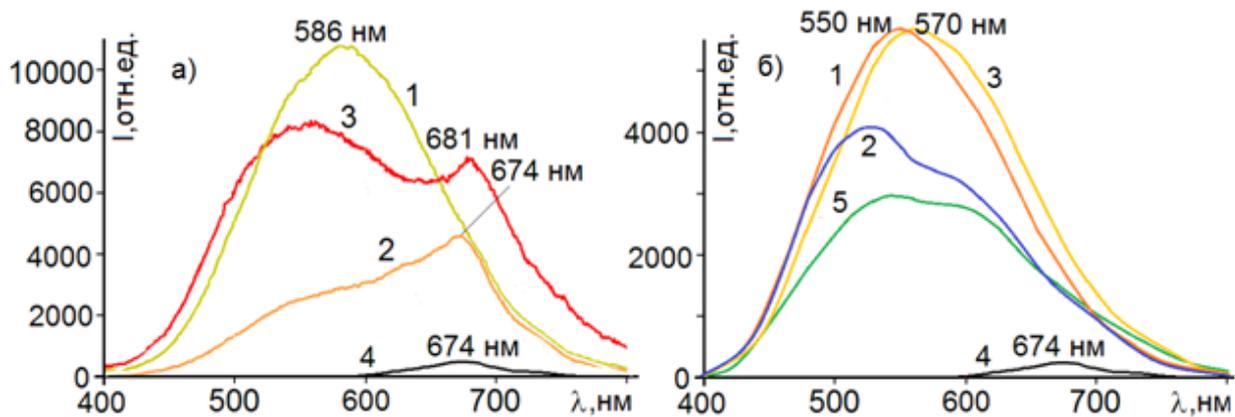


Рисунок 3.18 – Спектры люминесценции смесей CdS QDs (3.2 нм) с MB, возбуждение  $\lambda_{\text{возб}}=405$  нм при  $T=300$  К (а): **1** – CdS QDs; **2** – CdS QDs+MB ( $10^{-2}$  моль.д.) (адсорбция на сформированную поверхность); **3** – CdS QDs+MB ( $10^{-2}$  моль.д.) (адсорбция на формирующуюся поверхность); **4** – MB в желатине ( $10^{-2}$  моль.д.); и смесей CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> (б): **1** – CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> QDs (1 монослой); **2** – CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> QDs (1 монослой) +MB ( $10^{-2}$  моль.д.); **3** – CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> QDs (1 монослой); **4** – MB в желатине ( $10^{-2}$  моль.д.); **5** - CdS/Cd(OH)<sub>2</sub> QDs (4 монослоя) +MB ( $10^{-2}$  моль.д.).

В длинноволновой части спектра регистрировали полосу люминесценции мономеров MB<sup>+</sup> [101,103]. Ее максимум для случая смесей MB с QDs CdS, приготовленных на стадии, завершающей кристаллизацию QDs, располагался вблизи 681 нм (рис. 3.18, а, **3**). Для образцов, полученных способом, обеспечивающим взаимодействие молекулы MB с уже сформированными QDs CdS, максимум длинноволнового свечения был расположен при 674 нм (рис. 3.18,

а, 2). Эту полосу интерпретировали как люминесценцию катиона  $MB^+$ . При этом для всех вариантов смесей имелась одинаковая закономерность. Интенсивность полосы свечения QDs CdS снижалась по всему спектру, а люминесценция красителя MB – увеличивалась и становилась сопоставимой по интенсивности со свечением QDs и даже выше (рис. 3.18, 2,3).

Как показал анализ спектров поглощения, в смесях MB с QDs CdS в условиях сопряжения с уже сформированными нанокристаллами CdS, помимо катионов  $MB^+$  присутствует гидролизованная форма красителя  $MB^0OH^-$ . В спектре люминесценции это проявляется, по-видимому, в образовании провала в области (540-570 нм), соответствующей поглощению данной формы красителя. В свою очередь, наблюдаемое на рис. 3.18 (2) плато является суммарным результатом данного провала и усиления свечения MB в области 674 нм.

Спектр люминесценции смесей QDs CdS/ $Cd(OH)_2$  с молекулами MB ( $10^{-2}$  моль.д.) также испытывает падение интенсивности в области свечения QDs (рис. 3.18б). В спектре люминесценции таких смесей наблюдали «провал» в области 540-590 нм и отсутствие усиления в области свечения  $MB^+$ . Это подтверждает вывод о формировании  $MB^0OH^-$  структур.

При возбуждении люминесценции MB квантами с  $\lambda_{ex2}=635$  нм в спектрах отмечали три явно выраженные области свечения MB (рис. 3.19). Одна из полос люминесценции с максимумом в области 672-677 нм и особенностью в 720-750 нм характерна для молекул MB в водном растворе и в желатине (рис. 3.19, 1). Для смесей MB и QDs CdS, полученных после завершения кристаллизации QDs, в спектре присутствует особенность при 650-660 нм (рис. 3.19, 2). Для смесей MB с формирующимися QDs эту особенность наблюдали как отдельную полосу (рис. 3.19, 3). Особенность в 720-750 нм является проявлением закона зеркальной симметрии для спектров поглощения и люминесценции. Полосу при 650-660 нм отнесли к свечению мономеров  $MB^+$ , взаимодействующих с QDs, для которых в спектрах поглощения оценивали гипсохромное смещение максима почти на 20 нм к 645 нм (рис. 3.15, 3).

Последняя группа данных о люминесцентных свойствах MB, полученных

при его непосредственном возбуждении  $\lambda_{\text{ex2}}=635$  нм (рис. 3.19), подтверждает предположение о возникновении нескольких типов гибридных ассоциатов с QDs CdS. Каждый из них в разной степени проявляется при использовании отличающихся подходов к сопряжению. Вместе с тем именно для MB в смеси с QDs CdS, приготовленной на завершающей кристаллизацию QDs стадии, имеющей по оценкам пик поглощения вблизи 645 нм, полоса люминесценции имела максимум при 656 нм (рис.3.19, 3). Спектр свечения смеси QDs CdS и MB, приготовленной после завершения кристаллизации QDs, наоборот, имел максимум при 672 нм (рис.3.19, 2), расположенный вблизи максимума поглощения  $\text{MB}^+$  в желатине (674 нм) и особенность вблизи 656-660 нм, характерную для ассоциатов  $\text{MB}^+$  с формирующимися QDs (рис.3.19, 1). Таким образом, при возбуждении на длине волны 635 нм получены спектры свечения молекул MB, находящихся в различных формах взаимодействия с QDs. При этом отсутствие сечения структур  $\text{MB}^0\text{OH}^-$  позволяет сделать заключение в образовании гибридных ассоциатов QDs CdS еще двух типов, в состав которых входят люминесцирующие катионы  $\text{MB}^+$ .

Теперь рассмотрим смеси MB с QDs CdS разных средних размеров. На рис. 3.20 представлены нормированные спектры люминесценции смесей QDs CdS и MB, для которых выше исследовали спектры поглощения (рис. 3.17). При возбуждении квантами с длиной волны 405 нм QDs CdS максимумы спектров, измеренные при 300 К, расположены при  $500\pm 3$  нм,  $545\pm 3$  нм и  $586\pm 3$  нм, соответственно, для QDs CdS средними размерами  $1.8\pm 0.3$  нм,  $2.5\pm 0.4$  нм и  $3.2\pm 0.7$  нм (п. 3.1.1). В спектрах люминесценции смесей молекул MB с QDs CdS наблюдали еще одну полосу люминесценции с максимумом в области 674 – 685 нм (рис. 3.20,а). Положение длинноволнового пика эмиссии зависит от размера QDs. Он расположен при 685 нм для смесей MB с QDs CdS размерами 1.8 нм и 3.2 нм, а для смесей MB с QDs CdS (2.5 нм) он оказался смещенным к 674 нм (рис. 3.20).

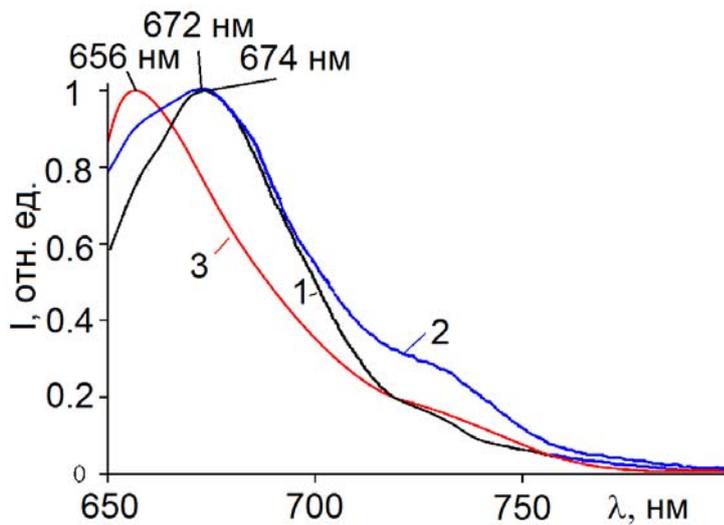


Рисунок 3.19 – Нормированные спектры люминесценции MB при возбуждении  $\lambda_{ex2} = 635$  нм и  $T = 300$  К: MB в желатине ( $10^{-2}$  моль.д.) – 1; смеси QDs CdS+MB, приготовленной после завершения кристаллизации QDs, для концентраций красителя ( $10^{-2}$  моль.д.) – 2; смеси QDs CdS+MB ( $10^{-2}$  моль.д.), приготовленной на завершающей кристаллизацию QDs стадии – 3.

Максимум люминесценции катиона  $MB^+$  в желатине расположен при 677 нм. Отметим, что тенденция смещений положений максимумов спектров люминесценции смесей MB с QDs CdS относительно максимума спектра люминесценции молекул MB в желатине аналогична смещениям пиков спектров поглощения. Данные закономерности подтверждают вывод о формировании преимущественно ассоциатов QDs CdS с катионами  $MB^+$ . Следует также отметить, что в спектрах люминесценции ассоциатов отсутствуют характерные для бесцветной лейко-формы  $MBH^0$  полосы люминесценции в области 460 нм при  $\lambda_{ex} = 405$  нм. Этот факт указывает на низкую вероятность формирования ассоциатов типа [QD CdS -  $MBH^0$ ]. Следует также обратить внимание на значительную деформацию спектра люминесценции QDs при сопряжении с MB. Во всех случаях имеется провал в областях 620-660 нм, соответствующих коротковолновому краю мономерной формы красителя (рис. 3.20,а). Указанная особенность - проявление взаимодействия в компонентах смеси. Увеличение люминесценции в полосе MB все же не является простой реабсорбцией. Дело в том, что длинноволновая флуоресценция желатинового слоя молекул MB в области 660-680 нм при возбуждении квантами с  $\lambda_{ex} = 405$  нм MB не превышает 7-10% от свечения, наблюдаемого при сопряжении с QDs CdS (рис. 3.20, б). При учете квантового выхода длинноволновой флуоресценции MB, составляющего  $\sim 0.01$ , ясно, что аналогичная полоса не будет явно проявляться в спектре. Поэтому наличие ярко выраженных максимумов флуоресценции MB в каждом из случаев

сопряжения молекул MB с QDs CdS, сопоставимых по интенсивности со свечением QDs позволяет исключить предположение о возбуждении флуоресценции MB за счет реабсорбции ими излучения люминесценции QDs CdS.

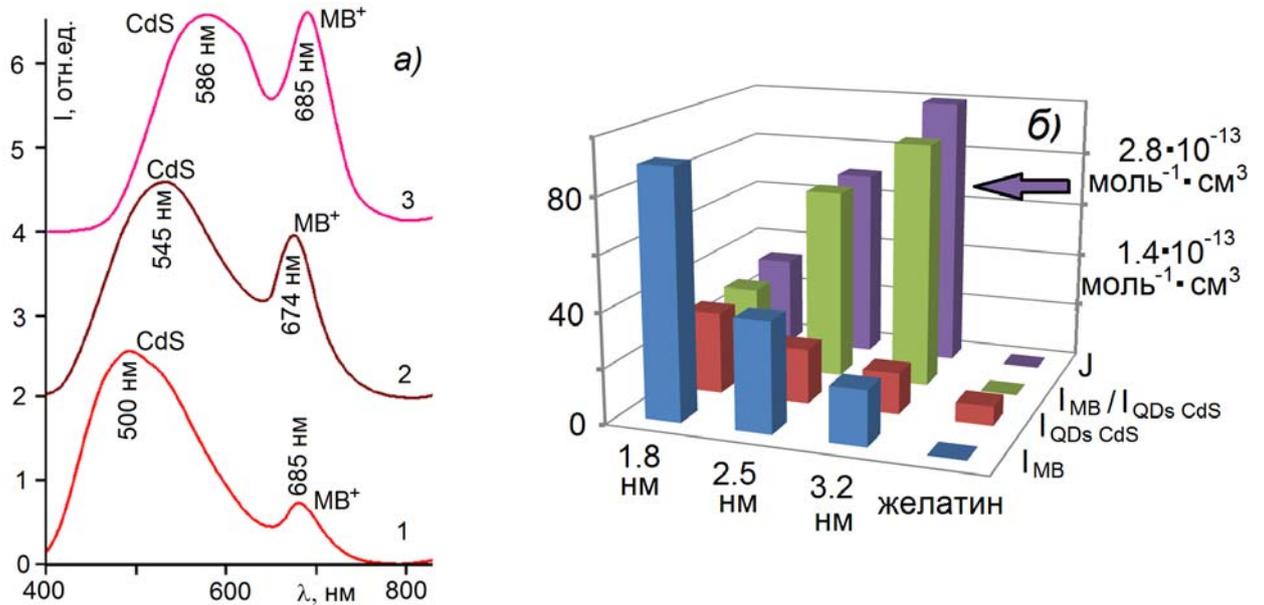


Рисунок 3.20 – Спектры люминесценции смесей QDs CdS –MB<sup>+</sup>, возбуждаемой 405 нм при T=300 K (а): 1 – QDs CdS (1.8±0.3 нм)-MB; 2 – QDs CdS (2.5±0.4 нм)-MB; 3 – QDs CdS (3.2±0.7 нм)-MB и диаграммное представление пиковой интенсивности люминесценции от размера QDs (б) в полосе QDs (красный), MB (синий), их соотношения (зеленый) и интеграла перекрытия (фиолетовый).

Таким образом, длинноволновая полоса люминесценции, возбуждаемая излучением с длинами волн 380 нм или 405 нм, приходящимся на перегиб в спектре поглощения QDs, связана с излучательными переходами в MB<sup>+</sup>, сопряженных с QDs CdS. В присутствии QDs CdS интенсивность свечения заметно выше, по сравнению с люминесценцией желатинового слоя с молекулами MB.

Рассмотрим свойства интенсивности длинноволновой полосы. Существенное значение имеет обнаруженная размерная зависимость соотношения интенсивности полос, принадлежащих, соответственно, QDs CdS и MB (рис. 3.20,б). С ростом размера QDs CdS интенсивность длинноволнового пика эмиссии, принадлежащего молекулам MB, растет. Для самых крупных QDs CdS (3.2 нм) в смеси с MB наблюдали свечение в полосе MB, сопоставимое по

интенсивности с люминесценцией QDs. Эта закономерность соответствует росту степени перекрытия спектров люминесценции QDs CdS со спектрами поглощения катиона  $MB^+$ , которая была оценена как интеграл перекрытия по формуле [134]:

$$J = \frac{\int_0^{\infty} F_d(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^{\infty} F_d(\lambda) d\lambda} \quad (3.1)$$

где  $F_d(\lambda)$  – спектр излучения донора (QD);  $\varepsilon(\lambda)$  – молярный коэффициент экстинкции  $MB$ , рассчитанный по спектру поглощения. Аналитический вид функции  $\varepsilon(\lambda)$  получен путем разложения спектра на 4 Гауссовых функции. Аналитический вид функции излучения получали разложением спектра на сумму элементарных полос. В качестве спектральной функции для элементарной полосы брали функцию Гаусса:

$$f(\lambda) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\lambda - \langle\lambda\rangle)^2}{2\sigma^2}\right]$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\langle\lambda\rangle$  – средняя длина волны полосы или максимум,  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение (полуширина спектра). Были получены следующие значения:  $J=1.1 \cdot 10^{-13}$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>3</sup>,  $J=2.3 \cdot 10^{-13}$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>3</sup>,  $J=3.3 \cdot 10^{-13}$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>3</sup> для QDs CdS 1.8 нм, 2.5 нм, 3.2 нм.

Также стоит отметить, что с ростом концентрации  $MB$  наблюдается тушение люминесценции в полосе QDs CdS (по всему спектру) и увеличение интенсивности свечения  $MB^+$  в полосе 674÷684 нм (рис.3.21,а). Усиливается также спектральный провал в области 650-660 нм. Значительное увеличение интенсивности люминесценции  $MB^+$  при ассоциации с QDs совместно с тушением люминесценции QDs позволяет предположить, что возбуждение молекул  $MB^+$  осуществляется за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения от QDs. Данное заключение также подтверждается спектрами возбуждения люминесценции ассоциатов [QD CdS- $MB^+$ ] (рис. 3.13, 4). Действительно, люминесценция в полосе  $MB^+$  с пиком при 674 нм возбуждается в двух спектральных областях. Первая заключена в пределах 360 - 420 нм и

соответствует поглощению QDs CdS в ассоциате (максимум при 380 нм). Вторая лежит в пределах 550 – 680 нм и имеет максимум при 657 нм, приходящийся на пик поглощения  $MB^+$ , искаженный взаимодействием типа QD- $MB^+$ .

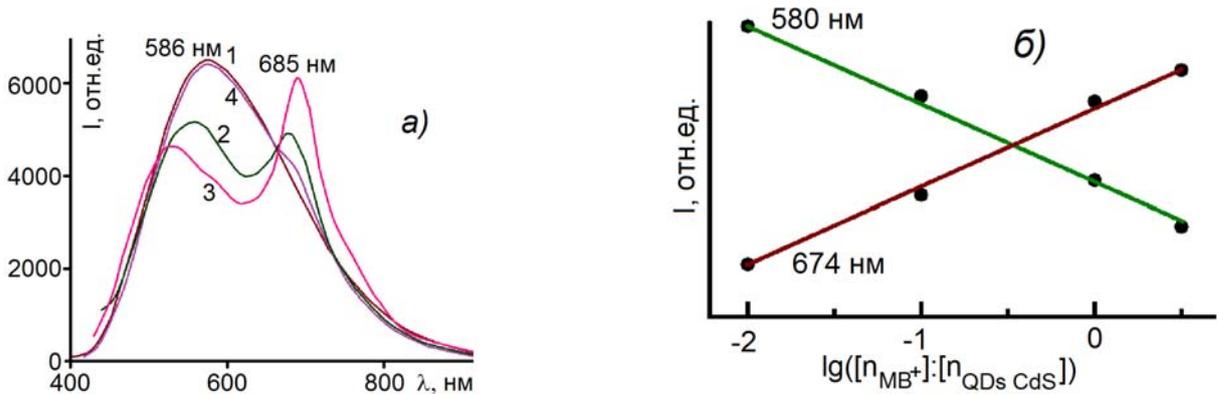


Рисунок 3.21 – Спектры люминесценции ассоциатов QDs CdS (3.2 нм) с молекулами MB при импульсном возбуждении 405 нм при 300 К (а) и зависимость интенсивности люминесценции от соотношения  $[n_{CdS\ QDs}]:[n_{MB^+}]$  (б): 1 – QDs CdS, 2 – QDs CdS + MB  $10^{-2}$  моль.д., 3 – QDs CdS + MB  $3 \cdot 10^{-2}$  моль.д., 4 – QDs CdS + MB  $10^{-3}$  моль.д.

Найдено также, что перераспределение интенсивности в полосах QDs и MB нелинейно зависит от соотношения концентраций числа  $[n_{CdS\ QDs}]:[n_{MB^+}]$  (рис. 3.21,б). Чем больше соотношение  $[n_{MB^+}]:[n_{CdS\ QDs}]$ , тем выше интенсивность свечения красителя. Увеличение интенсивности свечения MB в полосе 674÷684 нм при росте концентрации MB в смеси с QDs CdS до  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  моль.д. имело насыщение. Оно интерпретировано, как насыщение процесса образования гибридных ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$  вследствие адсорбции части молекул MB в желатину и образования димеров и H-агрегатов MB. Таким образом, рост интенсивности свечения ограничен. Как только число катионов  $MB^+$  в смеси с QDs CdS молекул превышает число реакционно-способных центров на интерфейсе QD интенсивность свечения, возбуждаемого посредством взаимодействия между компонентами ассоциата, перестанет увеличиваться. Одновременно с этим в спектре поглощения проявляется полоса димеров, а затем и H-агрегатов. Поэтому сделан вывод об агрегации избыточного числа молекул  $MB^+$  преимущественно в желатине.

Спектрально-люминесцентные свойства ассоциатов МВ с QD CdS коррелируют с их абсорбционными свойствами и подтверждают наличие взаимодействия между компонентами ассоциата. Главная обнаруженная особенность для ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$  – возрастание интенсивности люминесценции МВ и ее снижение для QDs.

### 3.3 Обсуждение полученных результатов

Спектральные данные, представленные в п. 3.2 свидетельствуют о том, что при смешивании коллоидных растворов QDs CdS с водными растворами МВ по методикам, описанным в главе 2, наблюдается их гибридная ассоциация.

Ее основными спектральными признаками оказались:

1. Увеличение полуширины спектра поглощения МВ и гипсохромное (относительно максимума спектра МВ в желатине) смещение его максимума в случае формирования смеси МВ с QDs CdS на завершающей кристаллизацию QDs стадии, а также батохромное смещение в случае формирования смеси МВ с QDs CdS после завершения кристаллизации QDs.

2. В зависимости от размера QDs CdS в смеси наблюдали две противоположных спектральных картины. В одних случаях фиксировали батохромный сдвиг электронной полосы поглощения (к 672-674 нм) и люминесценции (к 685 нм) МВ в смеси с QDs CdS ( $1.8 \pm 0.3$  нм и  $3.2 \pm 0.7$  нм) по сравнению спектрами МВ в желатине (рис.3.17, (а, в)). Одновременно с этим свойством отмечено формирование димеров  $[MB^+]_2$  и Н-агрегатов  $[MB^+]_H$  с ростом концентрации МВ в смеси с QDs. Димеры и Н-агрегаты  $MB^+$  оказались связанными с интерфейсом QDs CdS и их свойства отличаются от МВ в желатине при аналогичных концентрациях. В других случаях было найдено гипсохромное смещение полос поглощения (к 657 нм) и люминесценции  $MB^+$  (к 674 нм) в смеси с QDs CdS ( $2.5 \pm 0.4$  нм) относительно спектров  $MB^+$  в желатине.

3. Отсутствие димеризации  $[MB^+]_2$  в смесях QDs CdS и МВ, приготовленных на завершающей кристаллизацию QDs стадии тогда как концентрации МВ достаточно для его димеризации в желатине.

4. Димеризация  $[MB^+]_2$  наблюдается в смесях QDs CdS и MB, приготовленных после завершения кристаллизации QDs.

5 Появление дополнительной области поглощения при 560-580 нм в случае формирования смеси MB с QDs CdS после завершения кристаллизации QDs и ее выделение в отдельную полосу с максимумом при 565 нм для систем типа ядро/оболочка QDs CdS/Cd(OH)<sub>2</sub>.

6. Для спектров люминесценции смесей QDs CdS и MB характерно возрастание интенсивности люминесценции MB и ее снижение для QDs CdS по всему спектру, усиливающееся с ростом концентрации  $[n_{MB^+}]$  в соотношении  $[n_{CdS\ QDs}]:[n_{MB^+}]$ .

7. Проявление в спектре люминесценции MB, находящихся в смеси с QDs CdS полос люминесценции с различными положениями максимумов.

Подробный анализ всего объема спектральных данных позволил предположить образование нескольких типов конструкций, возникающих при сопряжении MB с QDs CdS. В зависимости от условий формирования ассоциата в спектрах поглощения и люминесценции преобладают свойства одной из них. Тип формирующейся конструкции определяется, по-видимому, как свойствами интерфейсов QDs (заряд, концентрация оборванных связей, гидролиз оборванных связей, взаимодействие с желатиной и др.), так и способами закрепления MB на QDs.

Спектральные закономерности указывают на формирование в смесях QDs CdS и MB преимущественно ассоциатов типа  $[QD\ CdS-MB^+]$ . Особо следует заметить, что формирование ассоциатов типа  $[QD\ CdS-MB^{0\cdot}]$  не подтверждается формой по нескольким причинам. Согласно данным [103] в спектре поглощения  $MB^{0\cdot}$  имеется система полос  $\lambda_1=420$  нм,  $\lambda_2=436$  нм,  $\lambda_3=585$  нм,  $\lambda_4=610$  нм,  $\lambda_5=640$  нм, тогда как в нашем спектре поглощения имеется одна полоса при 645 нм. Кроме того, для этой полосы поглощения характерно правило зеркальной симметрии и наличие свойственной катиону  $MB^+$  особенности в области 720-740 нм. Окончательное заключение о наличии в приготавливаемых смесях ассоциатов типа  $[QD\ CdS-MB^{0\cdot}]$  будет дано по ИК спектрам.

Ассоциаты, возникающие при непосредственном контакте  $MB^+$  и QDs CdS наиболее четко проявляются в условиях сопряжения с формирующимися QDs. При этом наблюдаемые спектральные картины усложнены наложением спектров от молекул MB, сорбированных желатиной. Напомним, что поведение полосы поглощения при 657 нм указывает на ее неэлементарность. Она включает в себя, как спектры молекул MB, ассоциированных с QDs, так и находящихся в желатине. Положение полосы поглощения молекул MB, взаимодействующих с QDs CdS, находится вблизи 645 нм (рис. 3.15). Для ассоциатов QDs CdS с  $MB^+$  в таких условиях обнаруживается наличие полосы люминесценции с  $\lambda_{max}=656$  нм и особенности при 730 нм (рис. 3.19, 2), наблюдаемой при возбуждении  $\lambda_{ex2}=635$  нм. При возбуждении излучением, приходящимся на область поглощения QDs CdS ( $\lambda_{ex1}=405$  нм), наблюдали свечение в области 681 нм (рис. 3.20, 2).

В формировании ассоциатов других типов, по-видимому, участвуют наиболее активные молекулярные фрагменты желатины, затрудняющие непосредственный контакт между MB и QDs CdS, а также молекулы воды, участвующие в гидролизе оборванных связей квантовых точек. Поэтому в спектр поглощения смеси, полученной в условиях сопряжения MB с QDs, поверхность которых уже сформирована, близок к спектру красителя в желатине и в смеси с QDs CdS/ $Cd(OH)_2$  (рис. 3.14в, 3) и (рис. 3.16, 2)). В этом случае преобладающим типом ассоциатов являются [QD CdS -  $MB^0OH^\cdot$ ] ассоциаты. Ассоциаты типа [QD CdS -  $MB^0OH^\cdot$ ] обнаруживают поглощение в области 565-570 нм, и будучи нелюминесцирующими проявляются лишь в реабсорбции части свечения QDs, деформируя форму полосы свечения, возбуждаемой излучением с  $\lambda_{ex1}=405$  нм. Наблюдается падение интенсивности в области, приходящейся на поглощения  $MB^0OH^\cdot$  формы.

Кроме того, на процесс ассоциации и тип формирующихся ассоциатов существенное влияние оказывает средний размер QDs CdS и соотношение числа молекул красителя на одну QD. Конкурирующим процессом, усиливающимся с ростом соотношения  $[n_{MB}]:[n_{QDs}]$ , является образование димеров и H-агрегатов. Вследствие значительного превышения числа молекул MB в золе над числом мест

на интерфейсе QDs CdS при максимальных из использованных концентраций, несмотря на более высокую реакционную способность QDs в отношении молекул MB, начинает быть заметным процесс сорбции MB желатиной. Часть из них димеризуется.

В зависимости от размера QDs CdS в смеси наблюдали две противоположных спектральных картины. В одних случаях наблюдали батохромный сдвиг электронной полосы поглощения (к 672-674 нм) и люминесценции (к 685 нм) MB в смеси с CdS QDs ( $1.8 \pm 0.3$  нм и  $3.2 \pm 0.7$  нм) по сравнению спектрами MB в желатине (рис.3.17, а,в). Одновременно с этим свойством отмечено формирование димеров  $[MB^+]_2$  и H-агрегатов  $[MB^+]_H$  с ростом концентрации MB в смеси с QDs. Димеры и H-агрегаты  $MB^+$  оказались связанными с интерфейсом QDs CdS и их свойства отличаются от MB в желатине при аналогичных концентрациях. В других случаях было найдено гипсохромное смещение полос поглощения (к 657 нм) и люминесценции  $MB^+$  (к 674 нм) в смеси с QDs CdS (2.5 нм) относительно спектров  $MB^+$  в желатине. Возможных причин такого поведения при разных размерах может быть две. Первая – геометрия формирующихся гибридных ассоциатов, а именно – наиболее энергетически выгодное строение. Среди вероятных вариантов: 1) плоскостное расположение гетероцикла MB на интерфейсе QDs CdS, когда во взаимодействии участвует несколько функциональных групп MB, 2) не плоскостное расположение гетероцикла MB на интерфейсе QDs CdS, когда во взаимодействии участвует преимущественно одна связь. Наиболее подробно вопрос о расположении молекулы и ее трансформации вследствие взаимодействия будет рассмотрен в следующей главе при анализе ИК спектров гибридных ассоциатов.

Имеющиеся спектральные закономерности указывают также на то, что смеси MB и QDs CdS не содержат ассоциатов  $[QD\ CdS - MBH^{2+}]$ , поскольку наиболее интенсивная полоса с максимумом при 762 нм, характерная для  $MBH^{2+}$  [83,94], отсутствует. Далее, имеющиеся спектральные свойства свидетельствуют об отсутствии явно выраженного процесса обесцвечивания смеси, которое вероятно ожидать при образовании бесцветной лейко-формы MBH при контакте с

QDs [96]. Поглощение МВН имеет место только в УФ области (256 нм). Однако наблюдать это поглощение в спектре трудно, поскольку именно на эту область приходится интенсивное собственное поглощение QDs. Следует отметить, что в спектрах люминесценции всех исследованных смесей отсутствуют полосы люминесценции в области 460 нм при  $\lambda_{ex}=405$  нм [96]. Этот факт свидетельствует о том, что в избранных условиях синтеза вероятность возникновения ассоциатов QDs CdS с бесцветной лейко-формой низка.

Спектрально-люминесцентные свойства ассоциатов МВ с QDs CdS коррелируют с их абсорбционными свойствами и подтверждают наличие взаимодействия между компонентами ассоциата. Главная обнаруженная особенность для спектров люминесценции смесей QDs CdS заключается в возрастании интенсивности люминесценции МВ и ее снижении для QDs CdS. Этот эффект усиливался с ростом концентрации  $MB^+$  в соотношении  $[n_{CdS} QDs]:[n_{MB^+}]$ . Данный факт указывает на динамический характер наблюдаемого тушения в полосе QDs CdS. При формировании гибридных ассоциатов со статическим характером тушения свечения QDs CdS не должно быть роста интенсивности люминесценции  $MB^+$ . Ярко выраженный спектральный провал в области, соответствующей поглощению ассоциированной формы красителя, усиливающийся с ростом концентрации  $[n_{MB^+}]$  в смесях QD CdS с  $MB^+$ , также вызван динамическим тушением. Увеличение интенсивности свечения МВ в полосе с  $\lambda_{max}^1=674\div 684$  нм при росте концентрации МВ в смеси с QDs CdS имело насыщение. Это вызвано насыщением процесса образования гибридных ассоциатов [QD CdS -  $MB^+$ ] вследствие адсорбции части молекул МВ в желатину и образования димеров и Н-агрегатов МВ. Димеры и Н-агрегаты МВ в желатине не имеют заметной люминесценции, а для мономеров  $MB^+$  в желатине максимум свечения при данном возбуждении приходится на 674 нм.

Существенное значение имеет обнаруженная размерная зависимость соотношения интенсивности полос, принадлежащих, соответственно, QDs CdS и МВ. С ростом размера QDs CdS интенсивность длинноволнового пика эмиссии, принадлежащего молекулам МВ, растет (рис.3.20). Эта закономерность

соответствует росту степени перекрытия спектров люминесценции QDs CdS со спектрами поглощения молекул MB (рис.3.20,б). Отметим, что уширение полосы спектра люминесценции QDs CdS вызвано преимущественно их дисперсией по размеру в исследуемых ансамблях. Тогда максимальный интеграл перекрытия спектров поглощения акцепторов ( $MB^+$ ) и излучения доноров (QDs) приходится на имеющие наибольшие значения размеров QDs в ансамбле (2.8-3.8 нм). Они имеют свечение в области 580 – 700 нм и наиболее эффективно передают электронное возбуждение в  $MB^+$ . Напротив, QDs меньшего размера отвечают за наиболее коротковолновую часть (450-580 нм) общей полосы люминесценции с максимумом при 580 нм и перенос электронного возбуждения от этой части ансамбля менее эффективен. Возрастание люминесценции MB, сопровождаемое падением интенсивности свечения QDs CdS, в сочетании со значительным перекрытием спектров поглощения MB и люминесценции QDs можно расценивать как спектральную настройку условий резонанса для переноса энергии электронного возбуждения от QDs CdS в MB. Т.е. обнаруженные спектральные проявления взаимодействия молекул MB и QDs CdS указывают на существование резонансного переноса энергии от возбужденных центров люминесценции в QDs CdS к молекулам MB. Снижение интенсивности люминесценции QDs CdS, в свою очередь, обусловлено возникновением нового канала оттока электронного возбуждения от центра свечения.

Данное заключение также подтверждается и спектрами возбуждения люминесценции ассоциатов QD- $MB^+$  (рис. 3.13). Действительно, люминесценция в полосе  $MB^+$  с пиком при 674 нм возбуждается в двух спектральных областях. Первая заключена в пределах 360 - 420 нм и соответствует поглощению QDs CdS в ассоциате (максимум при 380 нм). Вторая лежит в пределах 550 – 680 нм и имеет максимум при 657 нм, приходящийся на пик поглощения  $MB^+$  в ассоциате.

Таким образом, анализ спектров поглощения и люминесценции показал, что в зависимости от условий возможно формирование нескольких типов ассоциатов:  $[QD\ CdS - MB^+]$ ,  $[QD\ CdS - MB^0OH^+]$ ,  $[QD\ CdS - [MB^+]_2]$ , и структур MB, адсорбированных в желатину. Главная обнаруженная в спектрах

люминесценции особенность, обусловленная взаимодействием компонентов ассоциата для  $[QD\ CdS - MB^+]$  – возрастание интенсивности люминесценции MB и ее снижении для QD. Анализ возможных причин наблюдаемых спектральных проявлений будет выполнен в главе 5.

### **Выводы к третьей главе.**

1. Разработанные в главе 2 методики получения диспергированных в желатину коллоидных QDs CdS обеспечивают их размерно-зависимые абсорбционные и люминесцентные свойства.
2. Спектрально обосновано формирование в смесях коллоидных QDs CdS и MB нескольких типов гибридных ассоциатов, наиболее вероятными из которых являются ( $[QD\ CdS - MB^+]$ ,  $[QD\ CdS - MB^0OH^+]$ ,  $[QD\ CdS - [MB^+]_2]$ ). Типы формирующихся гибридных ассоциатов определяются преимущественно состоянием интерфейсной части QDs.
3. Основными проявлениями формирования гибридных ассоциатов типа  $[QD\ CdS - MB^+]$  являются трансформация спектров поглощения и люминесценции компонентов ассоциата. При ассоциации MB с формирующимися QDs CdS возникает гипсохромное смещение на 10-27 нм максимумов полос поглощения и люминесценции  $MB^+$ , по сравнению со спектрами  $MB^+$  в желатине и отсутствие проявлений димеризации. В смесях  $MB^+$  с коллоидными QDs CdS, приготовленных после завершения кристаллизации последних, возникает батохромный сдвиг на 10-12 нм максимумов полос поглощения и люминесценции  $MB^+$ , а также димеризация красителя с ростом концентрации.
4. В смесях  $MB^+$  с коллоидными QDs CdS, приготовленных после завершения кристаллизации QDs помимо гибридных ассоциатов с  $[QD\ CdS - MB^+]$  (полоса поглощения 655-675 нм), формируются ассоциаты с  $[QD\ CdS - MB^0OH^+]$  (полоса поглощения 560-570 нм), чему способствует гидролиз оборванных связей QDs.
5. Люминесцентные свойства ассоциатов MB с QDs CdS как и абсорбционные свойства подтверждают наличие взаимодействия между компонентами ассоциата. Главная обнаруженная в спектрах люминесценции особенность, обусловленная взаимодействием компонентов ассоциата для  $[QD\ CdS - MB^+]$  - возрастание интенсивности люминесценции MB и ее снижение для QD. Установленные закономерности являются признаками динамического тушения люминесценции в полосе свечения доноров (QDs CdS) за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинации QDs CdS ассоциированным катионам молекул  $MB^+$ .

## **ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУДАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ПО ИК СПЕКТРАМ**

Выявление типов взаимодействий, обеспечивающих гибридную ассоциацию коллоидных QDs CdS с MB, осуществляли на основе исследований ИК спектров пропускания в области  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ , обработка которых позволяла получить спектры поглощения. Анализировали ИК спектры молекул MB в различных состояниях: в исходном – в виде гидратов; в свободном газофазном состоянии, достигаемом возгонкой гидратов MB; в растворах; в виде смесей QDs CdS с MB.

### **4.1 Анализ экспериментальных ИК спектров метиленового голубого в виде кристаллогидрата, в газовой фазе и в растворах, [160,173,174]**

Прежде всего, анализировали ИК спектры молекул гидратов MB ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (рис.4.1, 2). Затем полученные результаты сопоставляли со спектрами свободных молекул MB (рис.4.1, 1, рис.4.2), записанных при возгонке гидратов MB (методика и техника см. п.2.4.2). Этот подход позволил установить влияние на колебательные – ИК спектры исходного состояния MB межмолекулярных взаимодействий, возникающих при кристаллизации. Полученные данные использовали как исходные для анализа ИК спектров смесей MB с QDs CdS. На их основе установлены группы связей, наиболее активно участвующих во взаимодействии с QDs CdS. При этом варьировали способами сопряжения введением MB на завершающей кристаллизацию QDs стадии, либо после ее окончания; средними диаметрами QDs ( $2.5\pm 0.4\text{ нм}$  и  $3.2\pm 0.7\text{ нм}$ ); концентрацией MB в смесях с QDs ( $10^{-3}$  моль.д. –  $10^{-1}$  моль.д.) (рис.4.3).

#### **4.1.1 ИК спектры гидратов метиленового голубого**

Общий вид ИК спектра MB в исходном кристаллическом состоянии ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), записанного в условиях методики НПВО, представлен на рис.4.1. В области  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  наблюдали две группы полос. Большинство из

них отнесено к характеристическим частотам соответствующих  $MV^+$  групп атомов (левый столбец в табл.4.1).

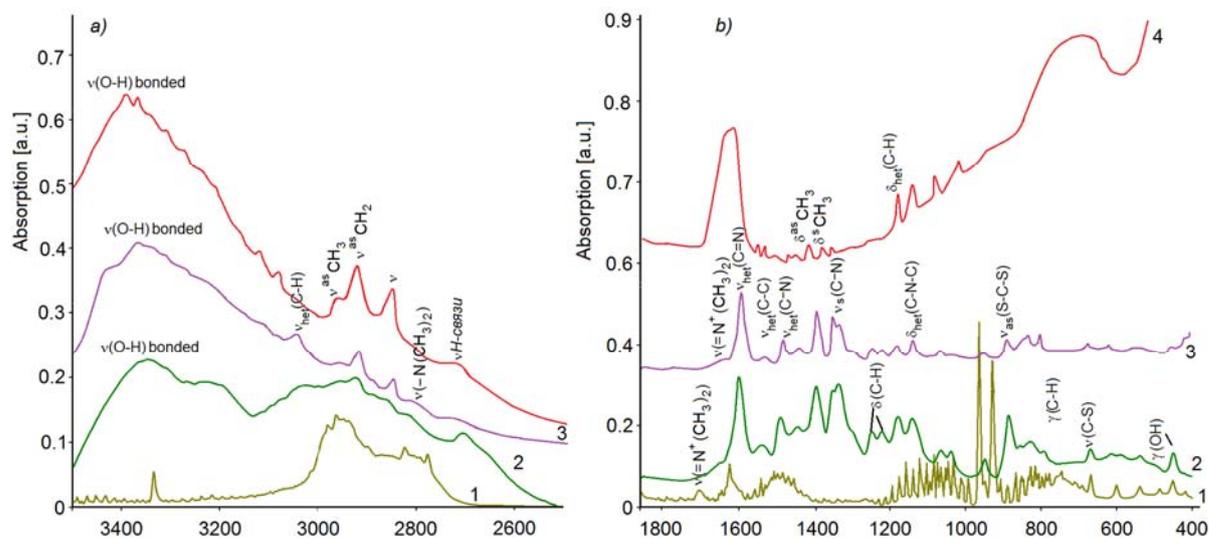


Рисунок 4.1 – ИК спектры поглощения молекул МВ: **1** – МВ в газовой фазе; **2** – кристаллогидрат; **3** – водный раствор МВ ( $10^{-3}$  моль/л); **4** – водный раствор МВ ( $10^{-5}$  моль/л) МВ в областях  $400-1700\text{ см}^{-1}$  (а) и  $2500-3500\text{ см}^{-1}$  (б).

Низкочастотная часть ИК спектра гидрата наиболее сложна. Она имеет большой набор частот (преимущественно деформационных) колебаний большинства функциональных групп МВ. Спектр в этой области практически полностью совпадает со спектром образцов, подвергнутых специальной осушке и проявлявших максимальную стабильность при низкой относительной влажности воздуха и температуре выше  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (так называемый Е – тип гидрата [135]).

В этой области найдены пик с максимумом при  $1600\text{ см}^{-1}$ , принадлежащий колебаниям  $C=C$  и  $C=N$  связей в гетероцикле [136-141], а также связанная с колебаниями  $C-C$  и  $C-N$  связей в гетероцикле полоса с максимумом при  $1540\text{ см}^{-1}$  [136-138,141,142]. Малоинтенсивная особенность в области  $1660-1680\text{ см}^{-1}$  отнесена к колебаниям двойной связи в диметиламиногруппе  $C_{\text{heterocycle}}=N^+(\text{CH}_3)_2$  (так называемая иммониевая полоса [143]). Пики при  $1481\text{ см}^{-1}$  и  $1336\text{ см}^{-1}$  отнесены к валентным колебаниям  $C-N$  радикала [135-138,140,152]. Найдены также полосы деформационных колебаний  $C-H$  различных типов ( $890-770\text{ см}^{-1}$ ,  $1179\text{ см}^{-1}$ ,  $1223\text{ см}^{-1}$ ,  $1249\text{ см}^{-1}$ ). Полосы с максимумами при  $1395\text{ см}^{-1}$  и  $1445\text{ см}^{-1}$  вызваны деформационными симметричными и асимметричными колебаниями  $CH$

в диметиламиногруппах [136-140]. Вблизи  $1249\text{ см}^{-1}$ ,  $1223\text{ см}^{-1}$ ,  $724\text{ см}^{-1}$  расположены полосы деформационных С-Н колебаний крутильного и веерного типов [136-138,144,145]. Сложная полоса в области  $1020 - 1100\text{ см}^{-1}$  с четырьмя максимумами содержит в себе как С-Н колебания гетероцикла ( $1179\text{ см}^{-1}$ ), колебания связей С-N-C и С-S-C гетероцикла  $\text{MB}^+$  ( $1143\text{ см}^{-1}$  и  $1066\text{ см}^{-1}$ ,  $1040\text{ см}^{-1}$ ). В этой же области присутствуют и скелетные колебания гетероцикла  $\delta(\text{C-H})$  [144,145], что существенно усложняет интерпретацию ИК спектра. В свою очередь, внеплоскостные деформационные колебания С-Н определяют систему трех максимумов при  $819\text{ см}^{-1}$ ,  $813\text{ см}^{-1}$ ,  $787\text{ см}^{-1}$  [136]. В еще более низкочастотной области установлены полосы поглощения, связанные с колебаниями связей С-S ( $780 - 820\text{ см}^{-1}$ ,  $670\text{ см}^{-1}$ ). Группа полос с максимумами при  $820\text{ см}^{-1}$ ,  $500\text{ см}^{-1}$ ,  $450\text{ см}^{-1}$  отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям – О-Н групп [136,142,145].

Важно отметить наличие в спектре наиболее свободной от переналожений полосы валентных колебаний группы С-S в гетероцикле при  $670\text{ см}^{-1}$ . По ней в дальнейшем можно судить об активности серы в гетероцикле к межмолекулярным взаимодействиям.

Главной отличительной особенностью спектра кристаллогидрата в высокочастотной области было присутствие широкой полосы поглощения в области  $3150 - 3550\text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями связанных ОН-групп. В этой области обнаружен максимум при  $3328\text{ см}^{-1}$  и особенность при  $3199\text{ см}^{-1}$ . Эти колебания принадлежат, вероятно, ОН – группам, участвующим в связи с азотом азота в гетероцикле  $\text{MB}^+$   $\nu_{\text{ОН связ}}(\text{N}\dots\text{H-O})$ , а также с атомом азота в ненасыщенных связях типа  $\nu_{\text{ОН связ}}(\text{N}^+\dots\text{O-H})$  [154]. Эти связи, по-видимому, могут участвовать в образовании гидратов  $\text{MB}$ . Обнаружены также полосы, важные для анализа взаимодействия  $\text{MB}$  и QDs CdS. Также при  $3048\text{ см}^{-1}$  установлена полоса поглощения, вызванная гетероциклическими колебаниями С-Н связей, также чувствительными к изменениям в  $\pi$ -системе гетероцикла  $\text{MB}$ .

Таблица 4.1 – Интерпретация ИК полос поглощения метиленового голубого в различных состояниях

ГФ T=279 <sup>0</sup> C	КГ	Водные растворы		Отнесение
		МВ <sup>+</sup> (10 <sup>-5</sup> м/л)	МВ <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> м/л)	
3332 узкая	3344 3214	3468 3390	3435 3400	$\nu_{\text{связ}}(\text{O-H})^{135,141,142,146}$
3012	3048	3034	3050	$\nu_{\text{het}}(\text{C-H})^{137,138,140}$
2979- 2842	2960 2920 2862	2955 2919 2851	2961 2919 2850	$\nu^{\text{as}}(\text{CH}_3)^{140,142,146}$ $\nu^{\text{as}}(\text{CH}_2)^{140,142,146}$ $\nu^{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{в N-CH}_3}^{136,140}$
2819	2822	2819 (сл)	2819	$\nu(\text{N}-(\text{CH}_3)_2)^{138,147}$
-	2711	2711	2711	$\nu(\text{H-связи})^{35,140,142}$
1700	1660(сл. ос.)	1652	1660 (сл. ос.)	$\nu(=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2)^{141}$
1626	1600	-	1605	$\nu_{\text{het}}(\text{C}=\text{C})^{136,139}$ $\nu_{\text{het}}(\text{C}=\text{N})^{137-139}$
1585 1508	1540 1481	1540 1490	1540 1490	$\nu_{\text{het}}(\text{C-C})^{137-140,142}$ $\nu_{\text{het}}(\text{C-N})^{135-138}$
1456 1390	1445 1395	1458 1399	1445 1397	$\delta^{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и $\delta^{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{в N-CH}_3}^{136,139,140}$
1338	1336	1336	1336	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})^{137-139,145}$
-	1249 1223 794	1259	1251 1223 796	$\delta(\text{CH})^{136,145}$
1176- 1103	1179	1180	1185	$\delta(\text{CH}_{\text{het}})^{144,145}$
-	1143	1124	1142	$\delta_{\text{het}}(\text{C-N-C})^{145}$
1083- 1012 910	1066 1040 885	1076 1041	1068 1039 887	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})^{136,144,145}$
670	669	-	673 783 (сл.)	$\nu(\text{C-S})^{145}$
-	590,538 450	-	590	$\gamma(\text{OH})^{136,144,145}$

Кроме того, в ИК спектре гидрата МВ обнаружены слабоинтенсивные полосы с максимумами при 2862 см<sup>-1</sup> и 2920 см<sup>-1</sup>, отнесенные к валентным симметричным и асимметричным СН<sub>3</sub> – колебаниям в диметиламиногруппе при 2954 см<sup>-1</sup>, 2919 см<sup>-1</sup>, 2841 см<sup>-1</sup>. Первый из перечисленных отнесен к валентным асимметричным колебаниям группы N-(CH)<sub>3</sub>. Третий – к валентным симметричным колебаниям той же группы [136]. Второй максимум принадлежит иному типу C-H колебаний, а именно, валентным асимметричным колебаниям фрагмента СН<sub>2</sub> в диметиламиногруппе [136,140,142]. Положение их максимумов

несколько отличается от таблиц характеристических частот, что сразу указывает на проявление специфических межмолекулярных взаимодействий, в том числе по типу Н-связей [140].

В высокочастотной области для гидратов наблюдали также слабую полосу с максимумом при  $2816 \text{ см}^{-1}$ , отнесенную к валентным колебаниям насыщенной диметиламиногруппы  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Слабое поглощение в области  $2706\text{-}2709 \text{ см}^{-1}$  отнесено к колебаниям групп  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  с гетероциклом, включенным в водородную связь [135,140].

#### 4.1.2 ИК спектры газовой фазы метиленового голубого

На рис.4.2 приведена 3-D спектральная картина, демонстрирующая трансформацию ИК спектров газофазного состояния МВ, возникающего в камере термоанализа STA 449 (NETZSCH) при постепенном прогреве гидратов этого красителя. Сначала в спектрах газовой фазы в температурном интервале от  $70$  до  $200^\circ \text{C}$  фиксировали преимущественно валентные и деформационные колебания свободных ОН-групп ( $\nu_{\text{ОН свобод.}}=3670\div 3580 \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{ОН свобод.}}=1500\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ ). Присутствие в газовой фазе свободных молекул воды свидетельствует о процессе испарения не только с поверхности гидратов, но и их разрушения.

В согласии с данными авторов работы [135] гидраты метиленового голубого активно возгонялись при температурах выше  $200^\circ \text{C}$ . Начиная с этих температур, в ИК спектрах газовой фазы метиленового голубого возникали полосы, отличающиеся от колебательно – вращательных спектров свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее информативными оказались спектры для температур возгонки, составляющих  $297^\circ \text{C}$ . Их отличительной особенностью от спектра гидрата МВ было отсутствие в высокочастотной области широкой интенсивной полосы колебаний ОН-групп, включенных в водородную связь. При температурах вблизи  $150\text{-}200^\circ \text{C}$  при  $3332 \text{ см}^{-1}$  фиксировали довольно узкую полосу. Вероятно, эта полоса не принадлежит собственным модам равновесной конфигурации  $\text{МВ}^+$ . Предположительно она отнесена к ОН-колебаниям кластеров воды, испаряющихся при разрушении гидратов метиленового голубого.

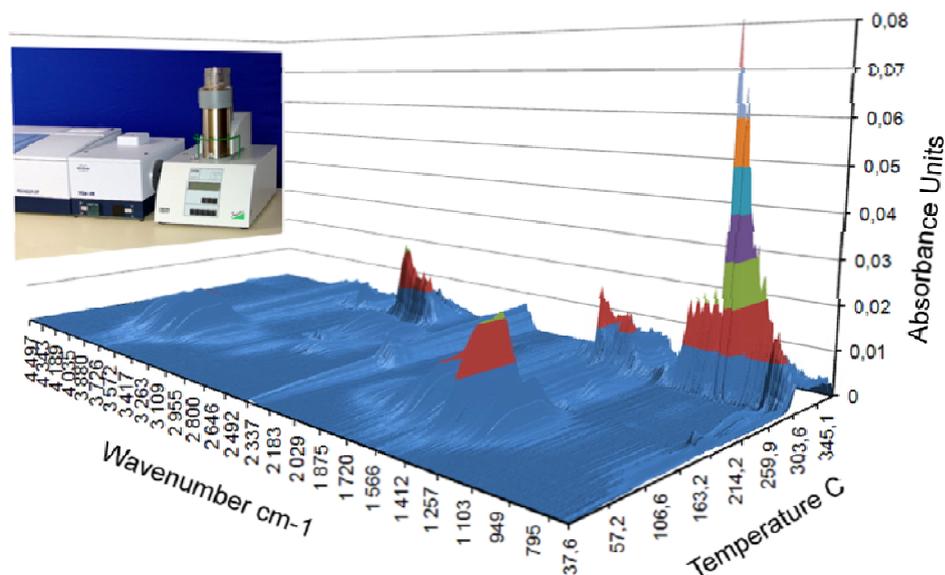


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость ИК спектров возгонки гидратов МВ. На врезке ИК спектрометр Tensor 27 (BrukerOptikGmbH) с приставкой ТГА для синхронного термоанализа STA 449 фирмы NETZSCH.

Еще одной важной отличительной особенностью ИК спектров возгонки МВ оказалось присутствие в спектре вращательной структуры некоторых характеристических частот колебаний. Ее наличие указывает на существование возгоняемых молекул МВ в свободном состоянии [135].

Кроме того, в спектре наблюдали полосы при  $3012\text{ см}^{-1}$ , и большую группу слабо разрешенных полос колебаний  $2979\text{--}2953\text{ см}^{-1}$ ,  $2939\text{--}2929\text{ см}^{-1}$ ,  $2864\text{--}2842\text{ см}^{-1}$ ,  $2819\text{ см}^{-1}$  и  $2788\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ . Большинство из них, за исключением последней из перечисленных групп частот, принадлежит валентным колебаниям СН в гетероцикле и на концевых диметиламиногруппах (табл.4.1). Диметиламиногруппы обеспечивают валентные асимметричные и симметричные С-Н<sub>3</sub> – колебания ( $2975\text{--}2950\text{ см}^{-1}$  и  $2860\text{--}2830\text{ см}^{-1}$ ), а также С-Н<sub>2</sub> – колебания ( $2900\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ ), наблюдаемые в группе N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Для самой диметиламиногруппы имеются слабо характеристичные колебания в области  $2820\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие слабой полосы в области  $2700\text{ см}^{-1}$ , вызванной водородными связями, в которых участвуют атомы азота, в том числе в ненасыщенных диметиламиногруппах для ИК спектров газофазного состояния МВ

свидетельствует о проявлении в них вклада преимущественно от свободных молекул  $MV^+$ , а не их агрегатов.

В области деформационных симметричных ( $1373\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных ( $1419\text{ см}^{-1}$ ,  $1437\text{ см}^{-1}$ ) и валентных симметричных ( $2894\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных ( $2933\text{ см}^{-1}$ ,  $2966\text{ см}^{-1}$ ,  $2973\text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются колебания С-Н<sub>3</sub> диметиламиногрупп разных типов [136,140,142].

Обращает на себя внимание наиболее низкочастотная часть спектра, в которой имеются колебания, обусловленные функциональными группами С-S в гетероцикле молекулы метиленового голубого. Изменения параметров этой полосы несет крайне важную информацию об участии атома серы гетероцикла в межмолекулярных взаимодействиях. Колебания С-S для газовой фазы имеет полосу при  $670\text{ см}^{-1}$ . Сопоставление этого значения с аналогичными максимумами для гидратов  $MV$ , свидетельствует о разнице в положении всего в  $1\text{ см}^{-1}$ , что указывает на низкую активность атома серы в гетероцикле к взаимодействию с ОН-группами.

Колебания  $1020 - 1240\text{ см}^{-1}$ ,  $1456\text{ см}^{-1}$ ,  $3012\text{ см}^{-1}$  отнесены к колебаниям С-Н скелета гетероцикла. Интенсивная полоса с максимумом при  $1625\text{ см}^{-1}$  - к  $C=N$  колебаниям гетероцикла  $MV^+$ . В свою очередь, широкая полоса при  $1585\text{ см}^{-1}$  с ярко выраженной вращательной структурой интерпретирована как С-N и С-С колебания гетероцикла  $MV^+$ . В области  $1695-1700\text{ см}^{-1}$  в спектре возгонки присутствует достаточно слабая иммониевая полоса, обусловленная колебаниями  $N^+(CH_3)_2$ . Набор полос с частотами  $887\text{ см}^{-1}$ ,  $867\text{ см}^{-1}$ ,  $827\text{ см}^{-1}$ ,  $816\text{ см}^{-1}$ ,  $777\text{ см}^{-1}$  отнесен к внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н групп  $MV^+$ .

#### 4.1.3 ИК спектры водных растворов метиленового голубого

В ИК спектрах поглощения слабо концентрированных водных растворов ( $10^{-5}-10^{-6}$  моль/л), содержащих преимущественно мономеры  $MV^+$ , как и в предыдущих случаях в высокочастотной области наблюдали несколько типов полос.

Имеется высокоинтенсивная сложная полоса валентных колебаний связанных ОН – групп, максимум которой для растворов с концентрацией ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  моль/л) испытывает высокочастотное смещение на  $40$ - $50$   $\text{см}^{-1}$  к  $3390$   $\text{см}^{-1}$  относительно аналогичного максимума для гидратов МВ. При этом в области  $3460$ - $3470$   $\text{см}^{-1}$  проявляется еще одна полоса колебаний связанных ОН-групп. По мере роста концентрации раствора до  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  моль/л высокочастотная часть спектра, обусловленная колебаниями связанных О-Н групп приближается по своему виду к аналогичной полосе для гидрата. Максимум этой полосы приближается к  $3370$   $\text{см}^{-1}$  и заметна особенность в области  $3200$ – $3230$   $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, параметры колебаний О-Н групп, участвующих в образовании водородных мостиков с  $\text{МВ}^+$  в растворе заметно меняются с концентрацией, приближаясь к колебаниям, характерным для гидратов.

Полоса валентных колебаний С-Н гетероцикла также испытывает высокочастотное смещение к  $3034$   $\text{см}^{-1}$  в случае доминанты в растворе мономеров  $\text{МВ}^+$  и к  $3050$   $\text{см}^{-1}$  для высококонцентрированных растворов ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  моль/л). По сравнению с аналогичной полосой в спектре газовой фазы МВ это смещение составляет  $22$   $\text{см}^{-1}$  и  $38$   $\text{см}^{-1}$ , соответственно, и в последнем случае совпадает точно с величиной смещения этой полосы для гидрата МВ.

Положения ИК полос валентных асимметричных и симметричных С-Н<sub>3</sub> – колебаний ( $2955$ - $2961$   $\text{см}^{-1}$  и  $2842$ - $2850$   $\text{см}^{-1}$ ), а также и С-Н<sub>2</sub>- колебаний ( $2919$   $\text{см}^{-1}$ ) слабо отличается от спектров гидратов и газовой фазы МВ, что указывает на малую активность С-Н связей в процессах гидратации красителя (рис.4.1, 3 и 4).

Характеристические частоты для диметиламиногруппы в области  $2820$   $\text{см}^{-1}$  малозаметны и практически не изменяются при переходе от растворов к гидратам и газовой фазе МВ. В тоже время слабая полоса в области  $2700$ - $2710$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная водородными связями, в которых участвуют атомы азота, в том числе в ненасыщенных диметиламиногруппах в ИК спектрах растворов присутствуют. Это указывает как на вероятное взаимодействие  $\text{МВ}^+$  с молекулами растворителя, так и самоассоциацию, возникающую практически для всех концентрациях красителя.

В низкочастотной области спектра наиболее сильные изменения можно заметить для полос колебаний функциональных групп C=C и C=N в гетероцикле, а также иммониевой полосы колебаний  $=N^+$ . Полоса гетероциклических колебаний двойных связей C=C и C=N ( $1600-1605\text{ см}^{-1}$ ) оказывается смещенной относительно полосы аналогичных колебаний MB в газовой фазе ( $1585\text{ см}^{-1}$ ). В случае раствора с максимальной концентрацией мономеров эта полоса смещена к  $1630\text{ см}^{-1}$  и имеет большую в 2-3 раза полуширину. При этом иммониевая полоса не разрешена. По-видимому, ее интенсивность в спектре, представленном кривой 4, выше, чем в случае кривых 2 и 3 на рис.4.1. При дальнейшем увеличении концентрации до  $10^{-3}$  моль/л формируются Н – агрегаты. Спектры этих образцов в низкочастотной области наиболее близки к спектрам поглощения для гидратов MB, что указывает на общую природу сил межмолекулярных взаимодействий, а также участвующих в этих взаимодействиях центров.

Колебания  $1020 - 1240\text{ см}^{-1}$ ,  $1456\text{ см}^{-1}$ ,  $1585\text{ см}^{-1}$  следует относить к колебаниям скелета гетероцикла. Полоса при  $665\text{ см}^{-1}$  относится к C-S колебаниям в гетероцикле. Сопоставление этого значения с аналогичным максимумом для MB в газофазном состоянии свидетельствует о разнице в положении всего в  $5\text{ см}^{-1}$ , что указывает на низкую активность атома серы в гетероцикле к взаимодействию с OH – группами.

Таким образом, из анализа ИК спектров катионной молекулы метиленового голубого ( $MB^+$ ) в свободном газофазном состоянии, а также в гидратированном и растворенном состояниях установлены характеристические частоты. Полученный низкочастотный сдвиг ряда ИК полос относительно спектра газовой фазы в сочетании с наблюдаемыми высокочастотными смещениями C-N – гетероциклических колебаний, а также наличием проявлений взаимодействий с OH-группами растворителя указывают на взаимодействие в системе растворитель- $MB^+$ . В таких Н-связях участвуют OH-группы растворителя и, по-видимому, атомы азота гетероцикла и диметиламиногруппы.

Кроме того, для водных растворов и кристаллогидратов установлены проявления димеризации и Н-агрегации  $MB^+$ , а также взаимодействия с

растворителем. Отсутствие активности атома серы в гетероцикле к взаимодействию с ОН – группами при ее наличии с атомом азота гетероцикла в сочетании с заметными смещениями полос колебаний С-Н, С-С, С-N гетероцикла МВ указывает на возникновение СН... $\pi$ -стейкинг-взаимодействия ароматических колец гетероцикла МВ<sup>+</sup> при самоассоциации [136,148]. И наконец, полученные результаты демонстрируют неоднозначность использования сравнительного анализа поведения ИК спектров МВ в смеси с QDs CdS, по сравнению со спектрами растворов и гидратов этого красителя.

#### **4.2 Проявления взаимодействия коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в ИК спектрах, [160,173,174]**

Используя полученные в п.4.1 исходные экспериментальные данные, далее анализировали ИК спектры МВ в смеси с QDs CdS. Этот подход позволил установить функциональные группы МВ, активно участвующих во взаимодействии с QDs CdS и в сочетании с данными спектроскопических исследований представить два типа сопряжения, имеющих место в [QD CdS – МВ<sup>+</sup>] гибридных ассоциатах. При этом варьировали средними размерами QDs CdS (2.5 нм (рис.4.3, 2) и 3.2 нм (рис.4.3, 4), а также концентрацией МВ в смесях с QDs CdS ( $10^{-3}$  моль.д. (рис.4.3, 2 и 3) и  $10^{-1}$  моль.д. (рис.4.3, 4).

В высокочастотной части ИК спектров найдены полосы связанных колебаний ОН-групп (3400-3100  $\text{см}^{-1}$ ). Их максимумы испытывали заметные низкочастотные сдвиги к 3195-3220  $\text{см}^{-1}$  (рис.4.3, 1,2) относительно соответствующих пиков в водных растворах и гидратах для смесей, приготовленных после завершения кристаллизации QDs CdS (табл.4.2). В случае смесей, приготовленных на завершающей кристаллизацию QDs CdS стадии, максимумы этой сложной интенсивной полосы располагались в более высокочастотной области 3270-3300  $\text{см}^{-1}$  (рис.4.3, 3,4). Эти закономерности сразу указывают на участие ОН-групп в формировании гибридных ассоциатов.

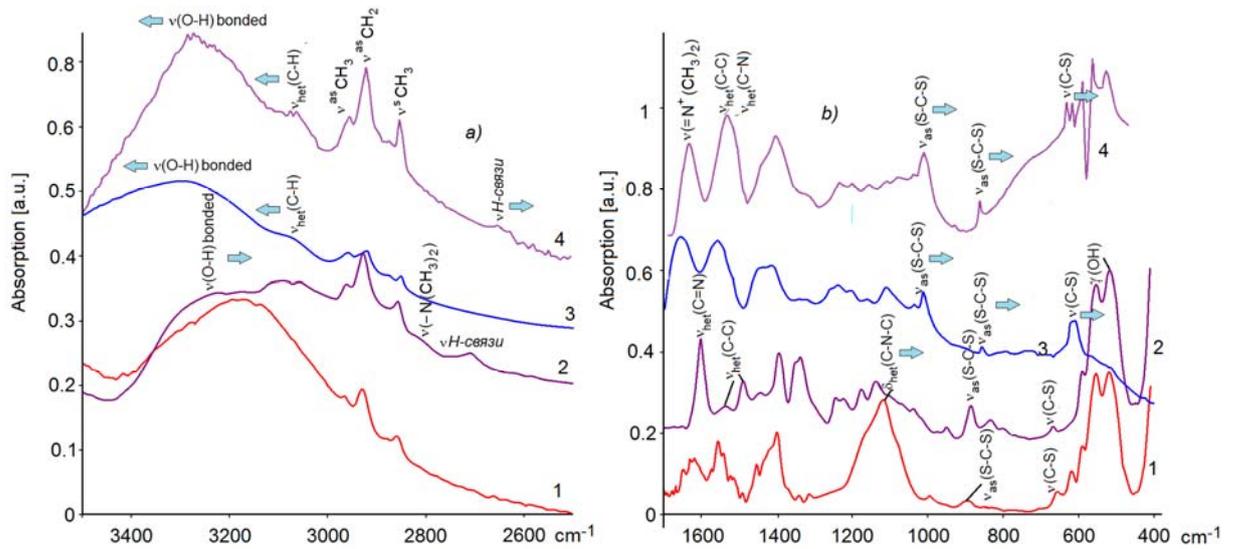


Рисунок 4.3 – ИК спектры поглощения молекул MB в смесях с QDs CdS. Смеси приготовлены после завершения кристаллизации QDs CdS: **1** – MB ( $10^{-3}$  моль.д.)+ QDs CdS (3.2 нм); **2** – MB ( $10^{-1}$  моль.д.)+ QDs CdS (3.2 нм); смеси приготовлены на завершающей кристаллизацию QDs CdS стадии: **3** – MB ( $10^{-3}$  моль.д.)+ QDs CdS (3.2 нм); **4** – MB ( $10^{-2}$  моль.д.)+ QDs CdS (2.5 нм) в областях  $400\text{-}1700\text{ см}^{-1}$  (a) и  $2500\text{-}3500\text{ см}^{-1}$  (b).

Наблюдали также полосы малоактивных к взаимодействиям валентных симметричных ( $2862\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) СН – колебаний в диметиламиногруппе [136,140,142,146]. Малоинтенсивную полосу колебаний N-C в диметиламиногруппе Ar-N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> не включенных (в области  $2820\text{ см}^{-1}$ ) в Н-связи [138,147] наблюдали в виде особенности только для ассоциатов [QD CdS (3.2 нм) - MB<sup>+</sup>], для которых использованы максимальные концентрации MB ( $10^{-1}$  моль.д.) и число MB к числу QDs равно 32:1 (рис. 4.3, 2). Аналогичную полосу отмечали и для гидратов MB, что указывает на ее низкую концентрационную чувствительность. Еще более низкочастотные полосы колебаний диметиламиногрупп Ar-N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> включенных в Н-связи ( $2710\text{ см}^{-1}$ ) [136,140,142] отмечали в области  $2680\text{ см}^{-1}$  для смесей QDs (2.5 нм) и MB, приготовленных на завершающей кристаллизацию QDs CdS стадии в соотношении числа QDs CdS к числу MB, как 100:16 (Рис.4.3, 4), и в области  $2710\text{ см}^{-1}$  (характерной для гидратов MB) для ассоциатов [QD CdS(3.2 нм)-MB<sup>+</sup>], для которых использованы максимальные концентрации MB ( $10^{-1}$  моль.д.) (рис.4.3, 2). Наблюдаемая разница в положении имеющихся полос, по-видимому, вызвана в одном случае участием

этих связей во взаимодействии с интерфейсом QDs CdS, а в другом – с OH-группами, окружающими молекулу MB в коллоидном растворе.

Таблица 4.2 – Анализ ИК спектров молекул MB в смесях с QDs CdS

Положения максимумов ИК полос поглощения для смесей QDs CdS и MB, см <sup>-1</sup>				Интерпретация
Смеси приготовлены на завершающей кристаллизацию QDs CdS стадии		Смеси приготовлены после завершения кристаллизации QDs CdS		
QDs (3.2 нм) n <sub>MB</sub> (10 <sup>-3</sup> моль.д.) Кривая 3	QDs (2.5 нм) n <sub>MB</sub> (10 <sup>-2</sup> моль.д.) Кривая 4	QDs (3.2 нм) n <sub>MB</sub> (10 <sup>-1</sup> моль.д.) Кривая 2	QDs (3.2 нм) n <sub>MB</sub> (10 <sup>-3</sup> моль.д.) Кривая 1	
-	570	519 553	519 553	γ (OH) <sup>136,144,145</sup>
610	622	669	658	ν (C-S) <sup>145</sup>
856 1035 1012	1070 1036 1007 857	887 1070 1039	895 (non-allowed)	ν <sub>as</sub> (C-S-C) <sup>136,144,145</sup>
1109	1105	1138	1119	δ <sub>het</sub> (C-N-C) <sup>145</sup>
1557	1531	1490 1537	1555	ν <sub>het</sub> (C-C) <sup>137-140,142</sup> ν <sub>het</sub> (C-N) <sup>135-138</sup>
-	-	1602	-	ν <sub>het</sub> (C=C) <sup>136,139</sup> ν <sub>het</sub> (C=N) <sup>137-139</sup>
1657	1632	1660 (sh)	1620-1650	ν(=N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>141</sup>
3080	3062	3059	3060 (sh)	ν <sub>het</sub> (C-H) <sup>137,138,140</sup>
3294 3350 (sh)	3272	3095 (sh) 3222	3195	ν <sub>связ</sub> (O-H) <sup>135,141,142,146</sup>

Для смесей QDs CdS (2.5 нм и 3.2 нм) и MB отмечено также заметное высокочастотное смещение полос C-N колебаний гетероцикла MB от 3012 см<sup>-1</sup> (газовая фаза) к 3060-2080 см<sup>-1</sup> (табл. 4.2). Эти изменения заметны даже при оценке смещений этой полосы относительно гидратов MB (3048 см<sup>-1</sup>). Столь значительные изменения частот колебаний C-N групп гетероцикла позволяют предположить участие MB<sup>+</sup> в более заметных, чем диполь-дипольных взаимодействиях, например Н-связях с CdS QDs.

Наиболее вероятные схемы таких взаимодействий предложены на рис. 4.4. Они выполнены с учетом данных, полученных в этом направлении авторами работы [149].

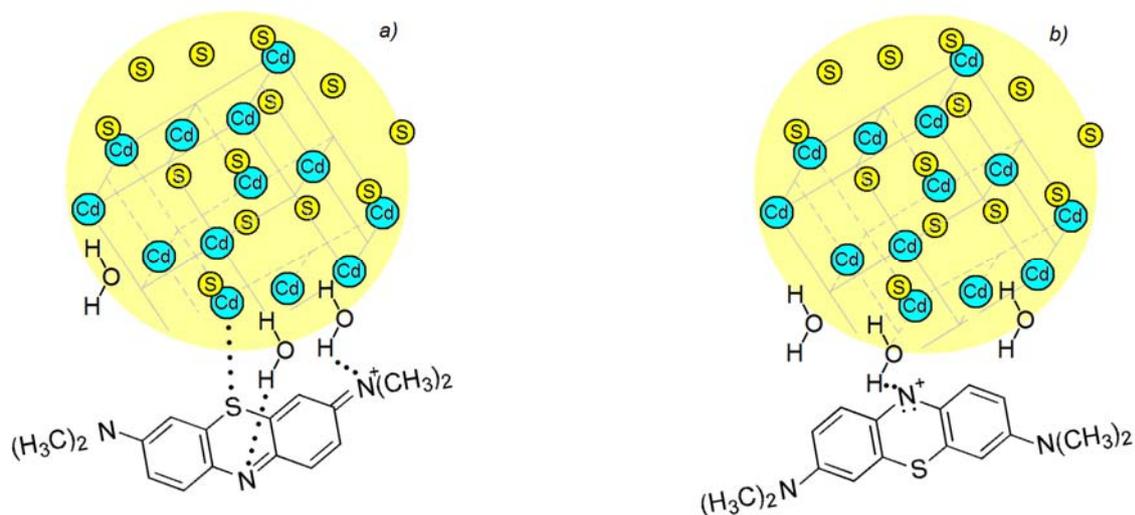


Рисунок 4.4 – Схематическое представление двух типов конструкций гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>].

В одной из таких конструкций (**конструкция типа I**) (рис.4.4, а) предположено одновременное взаимодействие с молекулами воды атомов азота и соседних С-Н связей гетероцикла. Действительно, в ассоциатах [QD CdS-MB<sup>+</sup>] этой конструкции максимум полосы связанных колебаний О-Н групп заметно смещается к характерной особенности в спектре гидрата к  $3195\text{--}3220\text{ см}^{-1}$  (рис.4.3, **1,2**). Согласно данным [135-138], пики, расположенные в области  $3200\text{--}3230\text{ см}^{-1}$ , вероятно, связаны с колебаниями О-Н групп, участвующих в образовании Н-связи между MB<sup>+</sup> и QDs CdS. Наиболее вероятны проявления межмолекулярных водородных связей с атомами азота гетероцикла N(Ar)...H-O-H и диметиламиногруппы H-O-H...=N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [140,147]. Именно такие образцы имеют интенсивные полосы, вызванные колебаниями =N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $1632\text{ см}^{-1}$  и  $1657\text{ см}^{-1}$ ), а также колебаниями С-Н и С-С гетероцикла ( $1531\text{ см}^{-1}$  и  $1570\text{ см}^{-1}$ ) (табл.4.2, 1 и 2 столбцы) [136-138,140,142].

Одновременно с отмеченными изменениями обнаруживается заметное низкочастотное смещение полосы колебаний серы в гетероцикле от  $670\text{ см}^{-1}$  (в КГ и газовой фазе) к  $622\text{ см}^{-1}$  и  $610\text{ см}^{-1}$  (Смеси приготовлены на завершающей кристаллизацию QDs CdS) (табл.4.2, 1 и 2 столбцы). В силу инертности этой группы к взаимодействию с ОН-группами, это изменение следует интерпретировать, как взаимодействие гетероциклической серы с оборванными

связями  $\text{Cd}^{2+}$  в интерфейсной части QDs CdS. Таким образом, во взаимодействие с QDs CdS в этом случае включены одновременно атомы азота и серы гетероцикла  $\text{MB}^+$ , а также  $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ .

В конструкциях другого типа (**конструкция типа II**) (рис.4.4, b) решающую роль играет тот факт, что в этом случае смеси QDs CdS и MB приготовлены после завершения кристаллизации QDs CdS. Кроме того, несколько измененным может быть и характер взаимодействия молекул MB с QDs CdS большего, чем 2.5 нм среднего размера (3.2 нм).

При этом важнейшей особенностью является снижение интенсивности поглощения в области колебаний двойных  $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  связей, а также колебаний N-C и C-C (рис.4.3, 1,2). Одновременно с этим формируется новая интенсивная, сложная полоса с пиком при  $1119 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительно к ней возникает еще более структурированная с двумя максимумами при  $553 \text{ см}^{-1}$  и  $519 \text{ см}^{-1}$  полоса. Первый пик ( $1119 \text{ см}^{-1}$ ) отнесен к деформационным колебаниям группы C-N-C гетероцикла  $\text{MB}^+$  [143]. Причиной сильного ослабления колебаний двойных  $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  связей и резкого усиления деформационных колебаний группы C-N-C является перераспределение электронной плотности  $\text{MB}^+$ . Положительный заряд катиона, по-видимому, наиболее сосредоточен вблизи атома азота гетероцикла  $\text{MB}^+$ . Гетероциклический азот участвует в образовании Н-связи. В спектре ассоциатов этого типа доминирует также диффузная неразрешенная полоса валентных колебаний связанных О-Н групп ( $3270\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$ ) (рис.4.3, 2) [135,140,142,146]. В свою очередь появляется полоса внеплоскостных колебаний при  $553 \text{ см}^{-1}$  и  $519 \text{ см}^{-1}$ . Это также можно отнести к участию ОН-групп в формировании ассоциатов [QD CdS - $\text{MB}^+$ ] [144,145]. Вероятно, роль молекул воды возрастает, вследствие изменения размера QDs, заряда, а также реакционной способности их интерфейсной части. Природа взаимодействия такова, что в ИК спектре ассоциата наблюдается изменение частот колебаний от  $1142 \text{ см}^{-1}$  (гидрат MB) к  $1119 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, ассоциация [QD CdS (3.2 нм)- $\text{MB}^+$ ], вероятно, осуществляется одним центром – атомом азота гетероцикла, через ОН-группы молекул воды, адсорбированной на интерфейсе QDs CdS (3.2 нм). Модель такого

взаимодействия представлена на рисунке 4.4,b. При этом с ростом концентрации MB в смеси с CdS QDs, когда возрастает вероятность димеризации и H-агрегации, ИК спектр молекулы приближается по своей структуре к спектру гидрата MB (рис.4.1, 2). Этот процесс наблюдается преимущественно для конструкций ассоциатов второго типа.

Таким образом, анализ ИК спектров свидетельствует о формировании в каждом из перечисленных случаев гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>]. При этом в спектрах не найдены подтверждения образования в смеси с QD радикалов MB<sup>0</sup> и MBH<sup>0</sup>, а также производных MB, таких как метиленовый фиолетовый, Azure A, Azure B, тионин.

Однако, наиболее важным обстоятельством является согласованность выводов о формирующихся гибридных ассоциатах, сделанных на основании анализа ИК спектров, с данными, полученными по спектрам оптического поглощения в видимой и УФ-области и по спектрам люминесценции. Действительно, для **конструкций типа I** должно быть характерно расположение MB<sup>+</sup> плоскостью гетероцикла к интерфейсу QDs CdS (рис.4.4, а). Основным следствием такой геометрии является пространственная конформация гетероциклического каркаса MB<sup>+</sup>, которая чаще всего выражается в гипсохромном сдвиге электронных полос поглощения и люминесценции красителя, относительно их положения для молекул MB в желатине (без QDs CdS). Именно для гибридных ассоциатов этого типа найден гипсохромный сдвиг электронный полосы поглощения и люминесценции MB<sup>+</sup>, вызванный сокращением длины цепи π-сопряжения MB<sup>+</sup> вследствие ассоциации. В каждом из таких ассоциатов молекулы красителя существуют в катионной форме MB<sup>+</sup> ([QD CdS – MB<sup>+</sup>]). Модель такого взаимодействия не представляет возможности для димеризации и H-агрегации при взаимодействии с CdS QDs. Именно в этом случае электронные спектры также демонстрируют отсутствие проявлений формирования ассоциатов CdS QDs с димерами и H-агрегатами MB<sup>+</sup>. Димеры и H-агрегаты в этом случае формируются в желатине, на что указывает полное совпадение их электронных полос поглощения и люминесценции со спектрами

МВ в желатине.

Для **конструкций типа II** не характерно расположение  $MB^+$  плоскостью гетероцикла к интерфейсу QDs CdS. Соответственно, не следует ожидать пространственной конформации гетероциклического каркаса  $MB^+$ . Как показали исследования ИК спектров, эти взаимодействия имеют характер Н-связей и реализуются с участием молекул  $H_2O$ . Такая геометрия не препятствует димеризации и Н-агрегации. В таком случае понятен и наблюдаемый незначительный батохромный сдвиг электронной полосы поглощения (к 672-674 нм) и люминесценции (к 685 нм) МВ в смеси с QDs CdS (1.8 нм и 3.2 нм) по сравнению спектрами МВ в желатине. Одновременно с этим свойством отмечено формирование димеров  $[MB^+]_2$  и Н-агрегатов  $[MB^+]_n$  с ростом концентрации МВ в смеси с QDs. Димеры и Н-агрегаты  $MB^+$  оказались связанными с интерфейсом QDs CdS. Их спектральные свойства отличаются от свойств этого красителя в желатине при аналогичных концентрациях. Следует также обратить внимание на то, что отмеченная в главе 3 возможность формирования конструкций типа  $[QDs\ CdS-MBON^0]$  в условиях приготовления смеси QDs CdS и МВ после завершения кристаллизации QDs, не противоречит полученным по ИК спектрам (рис.4.4) результатам.

#### **Выводы к четвертой главе.**

1. С помощью методики ИК спектров поглощения продемонстрирована неоднозначность использования сравнительного анализа поведения ИК спектров смеси МВ и QDs CdS со спектрами растворов и гидратов этого красителя. Наилучших результатов удастся достичь, используя ИК спектры свободных молекул в газовой фазе.

2. По ИК спектрам установлены проявления димеризации и Н-агрегации  $MB^+$ , а также взаимодействия с ОН-группами растворителя. Отсутствие активности атома серы в гетероцикле к взаимодействию с ОН – группами при ее наличии с атомом азота гетероцикла в сочетании с заметными смещениями полос колебаний С-Н, С-С, С-Н гетероцикла МВ указывает на возникновение СН...π-стейкинг-взаимодействия ароматических колец гетероцикла  $MB^+$  при самоассоциации.

3. По ИК спектрам установлено два типа конструкций гибридных ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$ , имеющих различные механизмы взаимодействия

коллоидных квантовых точек и катионов  $MB^+$ . В гибридной ассоциации первого типа со стороны  $MB^+$  участвуют гетероатомы азота и серы, а также двойные связи  $=N^+-(CH_3)_2$ , а также молекулы  $H_2O$ . Это приводит к конформации скелета гетероцикла  $MB^+$  и его плоскостному расположению на сферическом интерфейсе квантовых точек. Проявлением такой геометрии является гипсохромный сдвиг электронных полос поглощения и люминесценции за счет сокращения длины цепи  $\pi$ - сопряжения молекулы. В ассоциацию второго типа вовлечены преимущественно гетероатомы азота  $MB^+$  и атомы интерфейса квантовых точек, что не препятствует димеризации и H-агрегации ассоциированных молекул. Электронные полосы поглощения в этом случае претерпевают батохромный сдвиг относительно спектра  $MB$  в желатне.

## **ГЛАВА 5. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО**

Приведенный в главах 3 и 4 анализ результатов спектроскопических исследований смесей QDs CdS с молекулами MB свидетельствует о формировании на их основе гибридных ассоциатов. Полученные результаты указывают на преимущественное формирование двух типов гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>]. В данной главе проведен анализ основных закономерностей фотофизических процессов в гибридных ассоциатах [QD CdS-MB<sup>+</sup>], которые включают в себя формирование и деградацию электронных возбуждений, в том числе и процессы обмена электронными возбуждениями для каждого из них. Кроме того, будут приведены экспериментальные закономерности, демонстрирующие эффект фотосенсибилизации синглетного кислорода в присутствии фотовозбужденных гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>].

### **5.1 Эмпирическое обоснование схемы фотофизических процессов в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого, [162,1172,175-179]**

Приведенные в предыдущих главах результаты исследований показали, что для смесей коллоидных QDs CdS с молекулами MB, наряду с фотофизическими процессами возбуждения и распада электронных возбуждений, характерными для каждого компонента в отдельности, активно протекают фотофизические процессы, обусловленные их взаимодействием.

Закономерности фотовозбуждения и люминесценции для QDs CdS и молекул MB, отдельно диспергированных в желатину, включают в себя следующие основные положения.

Во-первых, при возбуждении из области поглощения коллоидными QDs CdS (380-410 нм), согласно данным, приведенным в работе соавторов соискателя [140], возникающие экситоны распадаются за времена порядка 100-300 пс. Отсутствие в спектре люминесценции экситонной полосы вызвано быстрым

захватом образующихся разделенных неравновесных электронов и дырок на дефекты носителей заряда.

Во-вторых, неравновесные носители, возникающие при безызлучательном распаде экситонов, локализуются на уровнях центров люминесценции и ловушках. Часть из них рекомбинирует с носителями противоположного знака на центрах люминесценции и наблюдается свечение QDs CdS, максимум которого имеет размерную зависимость. Анализ имеющихся размерных зависимостей полосы свечения QDs CdS с максимумами в области 500-590 нм указывает на то, что наиболее вероятным механизмом является донорно-акцепторная люминесценция, происходящая по механизму Вильямса-Пренера. Другая часть носителей локализуется на структурно-примесных дефектах, сформированных в QDs CdS на стадии их синтеза.

В-третьих, под действием длинноволновых квантов с энергиями 0.6 - 2.0 эВ на возбужденные УФ излучением ансамбли коллоидных QDs CdS наблюдается эффект фотостимулированной вспышки люминесценции ФСВЛ, наблюдаемой после затухания люминесценции [150]. Он обусловлен оптическими переходами электронов с уровней структурно-примесных дефектов на уровни размерного квантования в области проводимости (рис. 5.1). При этом оказалось, что запасание светосуммы ФСВЛ под действием УФ излучения происходит за достаточно короткий промежуток времени. При временах возбуждения в 10-15 с высвечиваемая светосумма выходит на стационарный уровень, что свидетельствует о сравнительно малых концентрациях самих локализованных состояний и конкурирующих с ними центров. Затем за время около 1.0-2.5 с в случае QDs CdS высвечивалась вся светосумма  $S$ , характеризующая полную концентрацию электронов на уровнях вспышки. Вспышка быстро затухает. Поэтому темновая пауза составила не более 1 с. Значения светосуммы вспышки в спектрах стимуляции корректировали на изменения относительного квантового выхода фотолюминесценции для каждого из исследованных образцов.

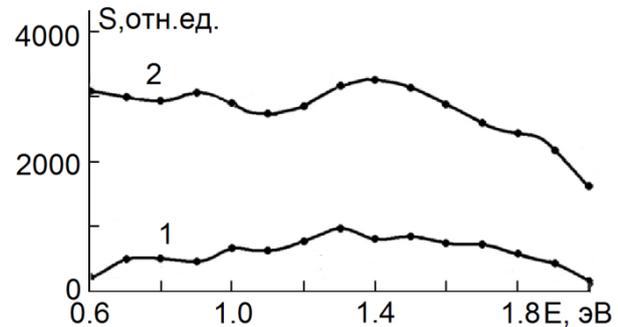
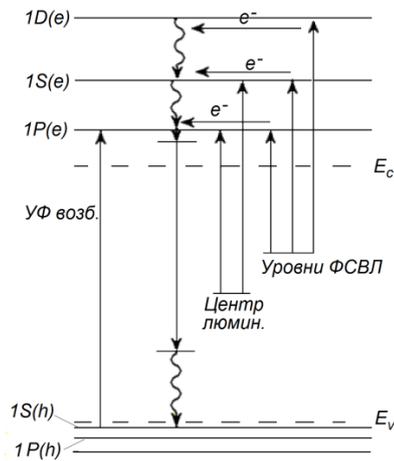


Рисунок 5.1 - Схема оптических переходов, объясняющая эффект ФСВЛ в QDs.  
Рисунок 5.2 - Спектры стимуляции ФСВЛ в QDs CdS: CdS (2,5 нм) – 1, CdS (3,2 нм) – 2.

Эффект фотостимулированной вспышки люминесценции наблюдали по всему диапазону энергий стимуляции (рис.5.2). Общий характер изменения интенсивности в спектре стимуляции ФСВЛ имел обратную зависимость по отношению к поведению интенсивности в спектре фотолюминесценции. Минимальной вспышкой люминесценции обладали QDs средним размером 2.5 нм (рис.5.2, 1). Для образцов QDs большего размера светосумма возрастала в 3-4 раза (рис.5.2, 2). Полученные закономерности указывают на сравнительно низкую концентрацию локализованных состояний в коллоидных QDs CdS, имеющих рекомбинационную люминесценцию в области 480 – 580 нм. Важной особенностью следует считать осциллирующий вид спектра фотостимуляции по всей области сканирования. Показательным был тот факт, что положения максимумов и особенностей в спектре стимуляции не совпадают для QDs CdS разного среднего диаметра (рис.5.2, 1,2). При этом большинство обнаруженных максимумов приходится на область 1.0-1.6 эВ. Состояния с большей энергией фотоионизации в спектре явно не проявляются.

Имеющиеся в работе [151] данные о различии всего в 2-3 раза сил осцилляторов переходов с одного примесного центра на два соседних уровня размерного квантования указывают на возможность проявления в спектре стимуляции ФСВЛ набора максимумов, соответствующих одному центру. Кроме того, оценено, что в пределах ямы, соответствующей QDs рассматриваемых

размеров возможны 3-4 размерно-квантованных состояния. При учете этих обстоятельств, сделано заключение об участии уровней размерного квантования в оптических переходах, вызывающих ФСВЛ. Таким образом, для одного примесного центра в спектре фотостимуляции вспышки могут наблюдаться два-три максимума, отстоящих друг от друга на величину, близкую к  $(E_{2,1}-E_{1,0})$ . Таким образом, одному примесному центру в спектре стимуляции ФСВЛ может соответствовать два-три максимума, связанных с оптическими переходами из основного состояния дефекта на многие уровни размерного квантования в области проводимости (рис.5.1). Значительное размытие наблюдаемой структуры объясняется, по-видимому, разбросом размеров исследуемых QDs. Полученные результаты указывают в таком случае на то, что глубина локализованных состояниях (относительно "дна" состояний проводимости) заключена в пределах  $1.3\pm 0.4$  эВ, тогда как более глубокие ловушки ( $\sim 1.8-2.0$  эВ) в ФСВЛ не проявляются. Это заключение имеет важное значение для понимания процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов.

В-четвертых, для молекул MB в желатине характерно интенсивное поглощение света в полосе с максимумом при 664 нм (M-полоса), а при больших концентрациях (больше  $10^{-4}$  моль/л) снижение интенсивности M-полосы и появление новых полос димеров (614 нм) и H-агрегатов (590 нм). Флуоресценция имеет место только для мономеров  $MB^+$  в зеркально-симметричной полосе с максимумом при 677 нм. При этом в спектре люминесценции отсутствует фосфоресценция, что указывает преимущественно на безызлучательный распад триплетного состояния (расположенного по данным [81-87] 1.45 эВ выше, чем основное синглетное), эффективность перехода в которое из синглетного возбужденного имеет эффективность 0.5-0.6 [88-90].

В случае смесей коллоидных QDs CdS и молекул MB спектрально доказано формирование гибридных ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$ . При этом отмечены характерные для компонентов и перечисленные выше спектральные свойства. Важно заметить, что они точно не воспроизводятся как в поглощении, так и в

люминесценции. Имеющие место спектральные сдвиги и трансформации формы исследуемых полос является проявлением взаимодействия между компонентами формирующихся гибридных ассоциатов.

Однако принципиально важно учитывать, что, начиная с безызлучательного распада экситонов и локализации носителей заряда на уровни центров люминесценции и ловушек в QDs CdS, безызлучательно выделяется энергия, которая может быть отдана решетке QD или иным внешним акцепторам. Таким акцептором в случае гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] при возбуждении излучением с длинами волн 380-410 нм являются молекулы метиленового голубого, точнее катионы MB<sup>+</sup>.

Для выполнения условий резонанса в ассоциатах [QD CdS - MB<sup>+</sup>] следует признать вероятными непосредственными участниками безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения центры локализации носителей заряда (или уровни структурно-примесных дефектов), либо центры люминесценции.

Данные ФСВЛ указывают на отсутствие подходящих для таких процессов ловушек. Однако переходы в центрах рекомбинационной люминесценции могут соответствовать искомым требованиям. Тем более, в результате исследования спектральных проявлений гибридной ассоциации QDs CdS с молекулами MB, представленных в главе 3, найдены экспериментальные признаки резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения от центра донорно-акцепторной люминесценции QDs CdS к молекулам MB<sup>+</sup> при сопряжении. Это тушение полосы люминесценции QD и одновременное увеличение интенсивности полосы свечения катионов MB<sup>+</sup> в ассоциатах (рис. 3.21б), которое усиливается с ростом концентрации MB<sup>+</sup> в соотношении  $[n_{\text{QDsCdS}}]:[n_{\text{MB}^+}]$ . Также наблюдается ярко выраженный спектральный провал в области 640-660 нм, усиливающийся с ростом концентрации  $[n_{\text{MB}^+}]$ . Отмеченные признаки свидетельствуют о динамическом характере тушения, наблюдаемого в полосе QD молекулами MB. При формировании гибридных ассоциатов со статическим характером тушения свечения QDs CdS не должно быть роста интенсивности люминесценции MB<sup>+</sup>

[14]. В пользу сделанного заключения говорит также усиление указанного эффекта с ростом степени перекрытия спектров люминесценции QDs CdS и поглощения MB и наличие двух областей в спектре возбуждения люминесценции молекул MB<sup>+</sup> в ассоциате (рис. 3.13).

Еще одним веским доводом в пользу заключения о динамическом тушении люминесценции QDs CdS за счет резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции QDs CdS является поведение кинетики затухания люминесценции ассоциатов QDs и молекул MB. На рис.5.3 представлена нормированная пикосекундная кинетика затухания люминесценции QDs CdS, и ассоциатов [QD-MB<sup>+</sup>] для двух длин волн. Первая длина волны 580 нм приходится на пик люминесценции QDs. Вторая приходится на пик флуоресценции MB<sup>+</sup> (и край свечения QDs).

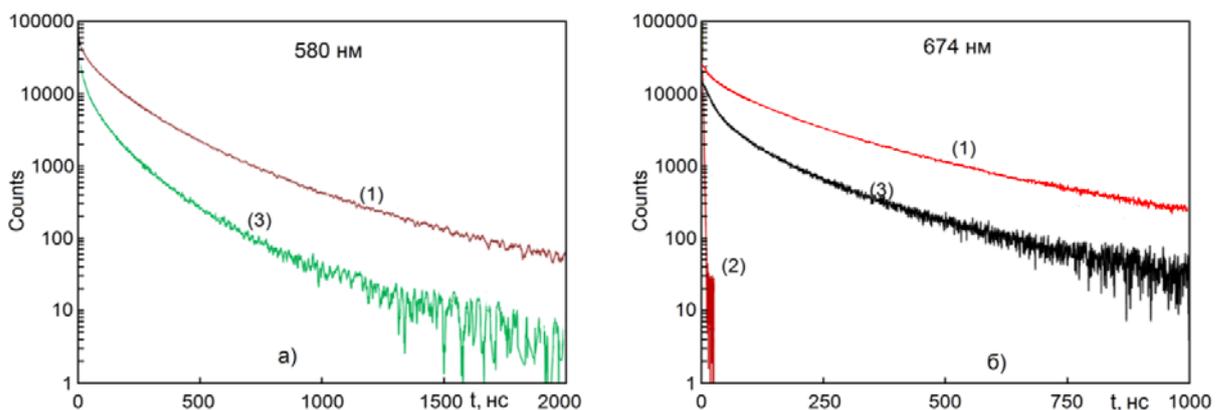


Рисунок 5.3 – Кинетика затухания люминесценции ассоциата [QD CdS-MB] и его отдельных компонентов для длины волны люминесценции 580 нм (а) и для длины волны люминесценции 674 нм (б): 1 – QDs CdS (2.5 нм±0.4); 2 – MB (10<sup>-2</sup> моль.д.); 3 – QD CdS(2.5 нм±0.4)-MB(10<sup>-2</sup> моль.д.).

Отмечено общее ускорение затухания люминесценции QDs CdS (2.5 нм) в смеси с MB (кривая 3). Обнаружено, что эта тенденция сохраняется по всем точкам спектра люминесценции QDs CdS (2.5 нм) вплоть до 600 нм. Начиная с 600 нм и более, свечение представляет собой сумму спектра люминесценции MB и края спектра люминесценции QDs CdS (2.5 нм). Затухание люминесценции ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] на длине волны 674 нм существенно замедляется по сравнению с затуханием люминесценции MB<sup>+</sup> в желатине (рис. 5.3,б, (2 и 3)). В то

же время затухание люминесценции ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] (рис. 5.3,б, 3) на этой длине волны оказывается ускоренным по сравнению с кинетикой затухания свечения QDs CdS (2.5 нм) (рис. 5.3,б, 1).

Ускорение кинетики люминесценции [QD CdS-MB<sup>+</sup>] в области 580 нм по сравнению с кинетикой QDs означает возникновение канала оттока энергии электронного возбуждения. Уменьшение времени жизни люминесценции донора (в нашем случае это QDs) подтверждает динамический характер его тушения и характерно для систем с переносом электронного возбуждения [14,33] в акцептор (MB). Резонансный перенос энергии электронного возбуждения происходит от центров люминесценции QDs CdS (3.2 нм) к ассоциированным с ними молекулам MB<sup>+</sup>.

Ускорение кинетики затухания свечения ассоциатов MB и QDs CdS на длине волны 674 нм в таком случае – также проявление донорных свойств центра люминесценции QDs и акцепторных свойств взаимодействующих с ними молекул MB. Однако отсутствие полноты полного совпадения кривых 1 и 3 рис.5.3 возможно по нескольким причинам. Первая – вклад в наблюдаемую кинетику сигнала от свечения свободных молекул MB<sup>+</sup> в желатине. Вторая – существование канала обратного переноса от MB<sup>+</sup> в QD CdS. Однако акцептором будет уже другой центр в QD CdS. О возможности реализации такого процесса будет сказано несколько позже.

Итак, принципиальное значение имеет заключение о том, что непосредственным донором электронного возбуждения в QD CdS является центр люминесценции, возникающей по донорно-акцепторному механизму Вильямса-Пренера. Тогда условие резонанса сводится к приближению энергии донорно-акцепторной рекомбинации к энергии поглощения света катионом MB<sup>+</sup>. Эта особенность – принципиальное отличие от случаев, рассмотренных ранее для гибридных ассоциатов, в состав которых входит квантовая точка, излучающая люминесценцию по экситонному механизму [15,21].

Вместе с тем общий характер наблюдаемых спектральных и кинетических закономерностей в обоих случаях близок. Оценку эффективности резонансного

безызлучательного RET к молекулам MB<sup>+</sup> выполнили в рамках простейшей модели тушения одним донором излучающего акцептора [152]:

$$\phi_{ET}^{kin} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (5.1)$$

где  $\langle \tau_{DA} \rangle$  – среднее время затухания люминесценции для ассоциата,  $\langle \tau_D \rangle$  – среднее время затухания для “чистых” QDs.

Время жизни донора и акцептора, а также константу скорости переноса для исследованных ассоциатов нашли из анализа кривых затухания (рис. 5.3). В свою очередь, кинетика люминесценции QDs CdS и, соответственно, ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] на длине волны 580 нм неэлементарна. Она не описывается одной экспонентой. Это может быть вызвано как рекомбинационным характером свечения QDs CdS, так и сложным характером фотофизических процессов, сопровождающих люминесценцию, особенно процессов перелокализации неравновесных носителей заряда и переноса энергии электронного возбуждения. Важным обстоятельством являются безызлучательные процессы, происходящие на уровнях структурно-примесных дефектов в QDs CdS. Для анализа сложной кривой затухания люминесценции использовали подход, описанный в работе [152-155] с применением в качестве фитирующей (аппроксимирующей) функции сумму экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \exp[-t/\tau_i] \quad (5.2)$$

Фитирование затухания люминесценции суммой пяти экспонент для QDs, и для ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] даёт высокую достоверность аппроксимации, 98.7% и 98.1%, соответственно, для QDs и для ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] (табл. 5.1).

Оценку среднего времени затухания люминесценции проводили, исходя из общеизвестного выражения для среднего значения:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} t \cdot f(t) \cdot dt \quad (5.3)$$

где  $f(t) \cdot dt$  – вероятность обнаружить квантовую точку в момент времени  $t$  в возбуждённом состоянии. Переход к измеряемой кривой кинетики затухания как для QDs, так и для ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] даёт, что

$$f(t) \cdot dt = -\frac{dI(t)}{I(0)dt} \cdot dt \quad (5.4)$$

С учётом этих рассуждений:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{I(0)} \int_0^{\infty} I(t) \cdot dt \quad (5.5)$$

а для случая фитирования выражением (5.2) получим

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^5 a_i \cdot \tau_i}{\sum_{i=1}^5 a_i} \quad (5.6)$$

На длине волны 580 нм для QDs CdS получили  $\langle \tau \rangle = 23.2 \pm 0.8$  нс, а для ассоциатов QD CdS-MB<sup>+</sup>  $\langle \tau \rangle = 9.9 \pm 0.5$  нс.

Таблица 5.1 – Параметры фитирования затухания люминесценции выражением (5.2)

	$a_i$	$\tau_i$ , нс	$\langle \tau \rangle$ , нс	$k_{sum}$ , нс <sup>-1</sup>
CdS QDs	0.05±0.005	232±16	23.2±0.8	0.058
	0.096±0.005	89±7.9		
	0.08±0.006	24.8±2.1		
	0.264±0.015	2.7±0.3		
	0.51±0.003	0.6±0.3		
[QD CdS-MB <sup>+</sup> ]	0.025±0.001	171.6±12.3	9.9±0.5	
	0.059±0.001	61.3±4.7		
	0.062±0.002	16.2±1.6		
	0.282±0.017	2.37±0.024		
	0.575±0.027	0.55±0.03		

Тогда эффективность переноса энергии электронного возбуждения, оцененная по выражению (5.1) с учетом полученных значений, составляет 57%.

Используя полученные данные для средних времен затухания ассоциата и его компонентов, константа скорости переноса была рассчитана с помощью выражения (5.7)

$$\frac{1}{\langle \tau_{DA} \rangle} = \frac{1}{\langle \tau_D \rangle} + k_{transf} \quad (5.7)$$

Для суммы экспонент (5.2) константа переноса дала значение  $k_{st} = 0.058 ns^{-1}$ .

Особо следует также заметить, что имеющиеся экспериментальные данные говорят о низкой вероятности тушения люминесценции QDs CdS за счет переноса заряда. В тоже время этому могло бы способствовать сравнительно низкое расположение основного заполненного электронами состояния  $MB^+$  (HOMO). Действительно, потенциал фотоионизации  $MB^+$  близок к 5.9 - 6.0 эВ [33]. Энергия электронного сродства для CdS также близка к 5.9 эВ [156]. Квантово-размерный эффект для дырочных состояний в QDs CdS (2.5 нм) составляет 0.1 эВ. Следует также учитывать, что уровень акцептора центра люминесценции лежит на 0.7-0.8 эВ выше, чем состояния валентной зоны QDs CdS. Поэтому возможна инжекция с уровня донора. Но в этом случае восстановление  $MB^+$ , приведет к образованию  $MB^0$ . Полоса поглощения и, соответственно, люминесценции этой формы метиленового голубого находится в другой спектральной области [95]. Наблюдаемый спектральный провал в области 640-660 нм (рис. 3.18) не приходится на область поглощения  $MB^0$ . Процесс электрон-дырочной рекомбинации носителей заряда возможен только в случае их инжекции на электронные состояния  $MB^+$  с уровней размерного квантования QDs. Однако такой процесс должен происходить быстрее, чем за 100 пс, за которое происходит разрушение экситона в используемых QDs CdS за счет захвата на уровни структурно-примесных дефектов, включая и центры люминесценции. Это заключение следует из имеющихся данных по наведенному поглощению [131]. Характерные времена кинетики люминесценции, показывающей факт обмена электронным возбуждением в гибридном ассоциате [QD CdS- $MB^+$ ], составляют 50-250 нс. В случае безызлучательного PET от возбужденных QDs CdS катионам  $MB^+$ , люминесценция QDs будет также потушена.

При длинноволновом возбуждении излучением с длинами волн 630-650 нм, приходящимися на область поглощения света катионами  $MB^+$ , возможно сразу несколько процессов. Прежде всего, это – возбуждение молекулы  $MB^+$  и перевод ее в первое возбужденное синглетное состояние. Ее девозбуждение может происходить за счет флуоресценции; конверсии в триплетное состояние; резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на локализованные состояния в QDs CdS, либо инъекции электрона в зону проводимости или на примесный центр кристалла. Третий канал может приводить к двухквантовому возбуждению люминесценции в QDs CdS, либо при отсутствии резонанса к одноквантовой фотоионизации носителя с глубокого уровня. В случае, если освобождаемые носители заряда вновь локализуются на более мелких ловушках, вероятно возникновение динамической линзы, обусловленной изменением показателя преломления. Этот процесс обеспечит, в свою очередь, перезарядку  $MB^+$ .

Действительно, использование методики Z-сканирования позволило установить возникающие за счет третьего процесса низкопороговые оптические нелинейности для гибридных ассоциатов [QD CdS- $MB^+$ ] на длине волны 650 нм. Для желатиновой пленки, содержащей только QDs CdS, Z-скан представлял прямую линию, соответствующую уровню линейного пропускания. В свою очередь, для желатиновой пленки, содержащей только молекулы  $MB^+$ , в Z-скане наблюдали незначительное просветление, которое происходит за счет фотообесцвечивания красителя (рис.5.4, 1). Зафиксированные для гибридных ассоциатов [QD CdS- $MB^+$ ] Z-сканы имели сложный характер (рис.5.4, 2). Они представляли собой наложение нескольких процессов, каждый из которых отражает многообразие фотофизических процессов, протекающих в гибридных ассоциатах [QD CdS- $MB^+$ ]. Первый соответствует отрицательной динамической линзе или самодефокусировке. А второй - фотообесцвечиванию в ассоциате [QD CdS- $MB^+$ ]. Учет этого обстоятельства необходим для объяснения подъема вверх правого и левого начальных участков Z-скана, измеренного для гибридных ассоциатов.

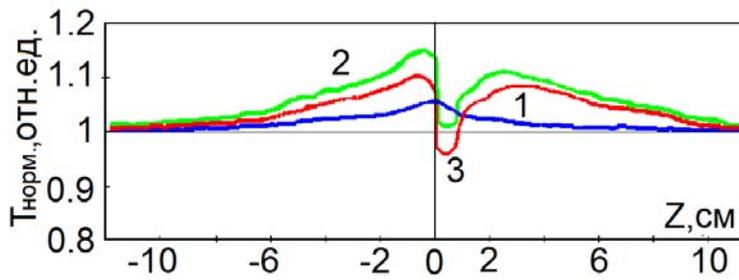


Рисунок 5.4 – Z-скан на длине волны 650 нм в ассоциатах QDs CdS и MB: **1** – желатиновая пленка MB; **2** – QDs CdS +MB; **3** – разность зеленой и синей кривых.

Нарастание дефокусировки с увеличением падающего потока одновременно с фотообесцвечиванием  $MB^+$  вызвано, по-видимому, участием  $MB^+$  в фотохимических реакциях. Вероятны также и процессы однократного переноса от молекул MB на уровни центров локализации электронов в запрещенной зоне QDs CdS. Они дадут продуцирование дикатион-радикалов  $MB^{2+}$ . В свою очередь, самодефокусировка не может быть объяснена тепловыми эффектами за счет нагревания желатины, ввиду наличия низкопорогового ограничения мощности в образцах исследуемых ассоциатов [QD CdS- $MB^+$ ]. По-видимому, низкопороговая дефокусировка и ограничение мощности излучения исследуемым образцом обусловлены эффектом «заполнения зон» (band filling) [157]. В случае рассматриваемой системы этот эффект может быть вызван, как одно-, так и низкопороговыми двухквантовыми процессами, происходящими в кристаллах с участием энергетических состояний MB и уровней поверхностных состояний взаимодействующей с ними QDs CdS и последующей перелокализации на более мелкие состояния. Это приводит к изменению коэффициента поглощения  $\Delta\alpha(\omega, I)$ , и показателя преломления  $\Delta n(\omega, I)$ .

Этот результат свидетельствует о том, что вместо процесса двухквантового возбуждения антистоксовой люминесценции, под действием излучения, приходящегося на область поглощения света красителем, эффективно идут только процессы заполнения локализованных состояний, определяющие формирование динамической линзы. Эта закономерность обусловлена, по-видимому, отсутствием резонансных локализованных состояний, способных обеспечивать двухквантовую сенсбилизацию красителями люминесценции в гибридных ассоциатах [QD CdS-MB].

Таким образом, на основании полученных результатов и приведенных рассуждений эмпирически обоснована схема фотофизических процессов в гибридных ассоциатах [QD CdS-MB<sup>+</sup>] (рис.5.5).

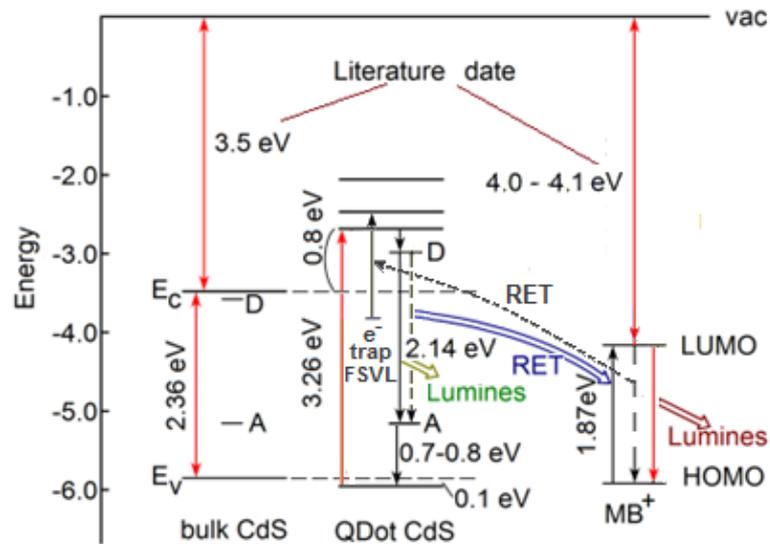


Рисунок 5.5 – Эмпирическая схема фотофизических процессов формирования, переноса и распада электронных возбуждений в гибридных ассоциатах [QD CdS-MB<sup>+</sup>].

Она содержит в себе информацию об энергетике компонентов гибридных ассоциатов, заимствованную из литературы (потенциал фотоионизации MB<sup>+</sup> близок к 5.9 - 6.0 эВ [33], а также энергию электронного сродства для CdS, близкая к 5.9 эВ [156]). Кроме того, она содержит набор оптических и безызлучательных переходов, обсуждаемых выше, проявления которых установлены впервые в данной работе на основе полученных спектральных закономерностей и наблюдаемых оптических явлений.

Эмпирическая схема фотофизических процессов для гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] включает в себя следующую последовательность экспериментально установленных процессов: фотовозбуждение квантовых точек, их донорно-акцепторная излучательная рекомбинация; безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от части возбужденных центров люминесценции QDs к MB<sup>+</sup>; флуоресценцию MB<sup>+</sup> и распад возбуждения по безызлучательным каналам, включая обратный перенос электронного возбуждения от MB<sup>+</sup> на ловушки структурно-примесных дефектов в QDs;

безызлучательную синглет-триплетную конверсию и фотосенсибилизацию процесса продуцирования синглетного кислорода.

## **5.2 Фотосенсибилизация процесса продуцирования синглетного кислорода гибридными ассоциатами метиленового голубого и квантовых точек CdS, [180,181]**

Установленные закономерности фотофизических процессов, происходящих в гибридных ассоциатах молекул MB с коллоидными QDs CdS, свидетельствуют о возможности фотосенсибилизации ими процесса продуцирования синглетного кислорода. Исходя из схемы, представленной на рис. 5.5, в отличие от растворов или желатиновых слоев, содержащих только молекулы MB, для гибридных ассоциатов следует предположить две спектральные области фотосенсибилизации синглетного кислорода. Поэтому фотовозбуждение образцов осуществляли излучением лазерных диодов с длинами волн 405 нм и 660 нм. Первая длина волны приходилась на область поглощения света квантовыми точками, а вторая – на область поглощения молекулами MB. Детектирование осуществляли по люминесценции синглетного кислорода, максимум полосы которой расположен при 1270 нм. Измерительная аппаратура подробно описана в п.2.5.1.

Прежде всего, рассмотрим особенности фотосенсибилизации продуцирования синглетного кислорода водными и этанольными растворами MB. На рис. 5.6 и 5.7 представлены спектры люминесценции этанольного и водного растворов молекул MB<sup>+</sup> в концентрациях  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  моль/л в ближней ИК области спектра, возбуждаемые в полосе поглощения MB (660 нм). В меньшей степени для водного, и существенно в большей – для этанольного растворов на краю спектра люминесценции метиленового голубого наблюдали свечение в области 1200-1300 нм. Явно выраженную для этанольных растворов MB новую полосу с максимумом в области 1270 нм (рис.5.6) интерпретировали как свечение молекул  $^1O^2$  [157]. Принадлежность обнаруженной полосы к синглетному кислороду доказывали специальными экспериментами, в которых осуществляли обогащение растворов MB молекулярным кислородом, получаемым пиролизическим

разложением перманганата калия. Интенсивность данной полосы значительно увеличивалась (рис.5.7, 2, 3 и рис. 5.8, справа). И, наоборот, при продувании раствора с красителем аргоном, для уменьшения концентрации растворённого кислорода, практически полностью исчезает интенсивность данной полосы люминесценции (рис.5.7, 1 и рис. 5.8, слева). Следует также отметить отсутствие этой полосы в случае отсутствия молекул – сенсibilизаторов ( $MB^+$ ) (рис.5.6, 1).

Обнаруженное различие в интенсивностях люминесценции в области 1200-1300 нм для водных и этанольных растворов MB (рис.5.6, 2 и 3) также подтверждает заключение о принадлежности наблюдаемого свечения люминесценции синглетного кислорода, поскольку известна высокая растворимость кислорода в этаноле и низкая – в воде. Кроме того, на рис. 5.8 представлена зависимость интенсивности люминесценции в спектральной области 1270 нм, а, следовательно, и эффективность продуцирования синглетного кислорода в зависимости от концентрации  $MB^+$  в этанольных растворах. Таким образом, оказывается, что молекулы MB, поглощая излучение с длиной волны 660 нм, сенсibilизируют процесс образования синглетного кислорода, что согласуется с данными [88-90].

Образование синглетного кислорода происходит за счет интерспиновой конверсии синглетного возбужденного состояния этого красителя и создания заметной концентрации триплетных молекул  $^3MB^+$ , а также последующего безызлучательного триплет-триплетного переноса электронного возбуждения по обменно-резансному механизму [118].

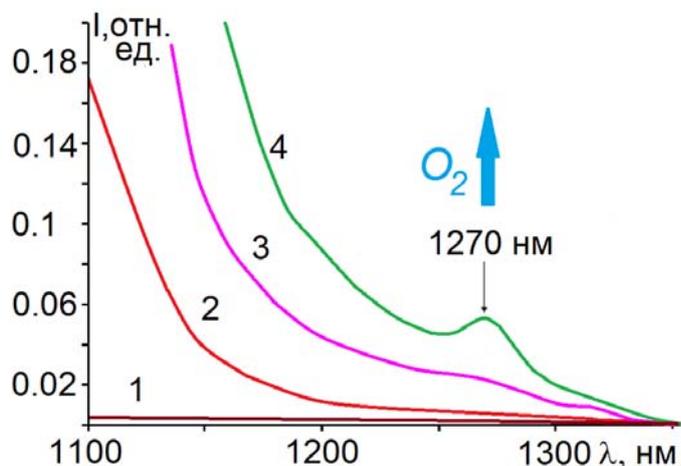


Рисунок 5.6 – Спектры люминесценции, возбуждаемой излучением с  $\lambda^{ex}=660$  нм для: воды (без MB) – 1; водного раствора MB ( $10^{-5}$  моль/л) – 2; водного раствора MB ( $10^{-4}$  моль/л), обогащенного  $O_2$  – 3; этанольного раствора MB ( $10^{-4}$  моль/л) обогащенного  $O_2$ , – 4.

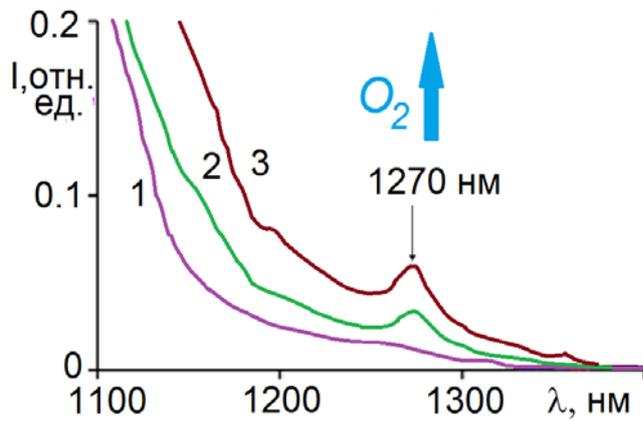


Рисунок 5.7 – Спектры люминесценции, возбуждаемой излучением с  $\lambda^{ex}=660$  нм для этанольного раствора МВ ( $10^{-4}$  моль/л), обогащенного  $Ar_2$  – 1; обогащенного  $O_2$  в течение 1 часа – 2; 2 часов – 3.

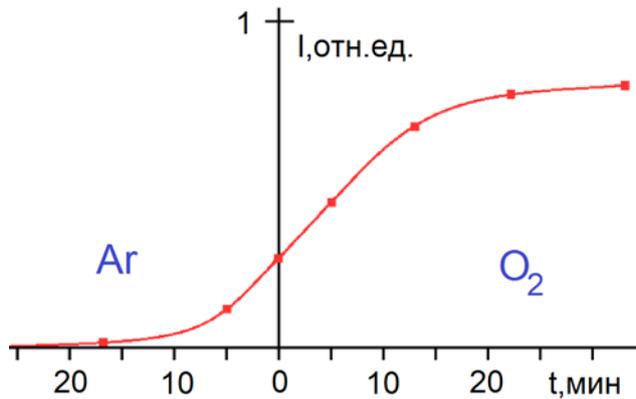


Рисунок 5.8 – Зависимость интенсивности в полосе люминесценции с максимумом при 1270 нм от времени обогащения этанольного раствора  $MB^+$  ( $10^{-4}$  моль/л) кислородом или аргоном.

Перейдём теперь к рассмотрению аналогичных закономерностей процесса продуцирования синглетного кислорода в растворах, содержащих гибридные ассоциаты  $[QD\ CdS-MB^+]$  (рис. 5.9). Образцы получали освобождением гибридных ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$  от желатины. Возможность продуцирования ими синглетного кислорода была исследована для двух длин волн (405 нм и 660 нм) излучения, воздействующего на систему.

При возбуждении непосредственно молекул  $MB^+$  ( $\lambda_{возб.}=660$  нм) в водно-этанольном растворе наблюдали заметную полосу люминесценции в области 1270 нм (рис. 5.6,а, 1). При возбуждении излучением с длиной волны 660 нм обогащенных кислородом водно-этанольных растворов, содержащих гибридные ассоциаты  $[QD\ CdS-MB^+]$ , наблюдали менее интенсивную, но все же заметную полосу люминесценции в области 1270 нм (рис. 5.9,а, 3). Такое соотношение интенсивности не случайно и обусловлено обнаруженным в п.5.1 каналом оттока электронного возбуждения от молекул  $MB^+$  в коллоидные QDs.

Излучение с длиной волны 405 нм практически не способно перевести краситель  $MB^+$  в возбужденное состояние из-за отсутствия подходящей полосы

поглощения. Это приводит к отсутствию сигнала люминесценции синглетного кислорода (рис. 5.9,б, 1).

При воздействии излучения с длиной волны  $\lambda_{\text{возб.}}=405$  нм, приходящимся на край поглощения света QDs CdS только в водно-этанольных растворах, содержащих гибридные ассоциаты [QD CdS-MB<sup>+</sup>], наблюдали заметную полосу люминесценции в области 1270 нм (рис. 5.9,б, 3), интенсивность которой несколько ниже, чем при возбуждении 660 нм. Принадлежность данного максимума к люминесценции <sup>1</sup>O<sub>2</sub> также подтверждали экспериментами по его детектированию при обогащении кюветы с исследуемым раствором молекулярным кислородом. В таких случаях заметно возрастала интенсивность свечения в области 1270 нм. Так же при охлаждении раствора в вакуумном криостате до температуры жидкого азота (77 К), данный перегиб (водный раствор) и максимум, для этанольного раствора, полностью исчезал (рис.5.9,б, .2).

Следует заметить, что известный в литературе эффект одновременной дезактивации двух возбужденных молекул <sup>1</sup>O<sub>2</sub> с излучением в области 634 нм [88-90] в наших экспериментах наблюдать не удавалось. Это вызвано перекрыванием этой полосы свечения с полосой люминесценции самого MB<sup>+</sup>

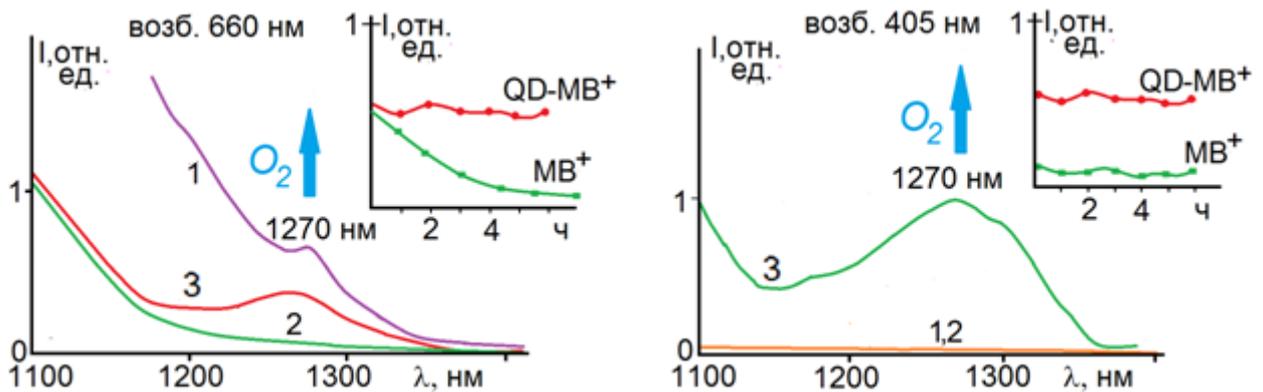


Рисунок 5.9 – Спектры люминесценции, возбуждаемой на длинах волн  $\lambda_{\text{exit}} = 660$  нм (а) и  $\lambda_{\text{exit}} = 405$  нм (б) для обогащенных кислородом водно-этанольных растворов, содержащих только молекулы MB (в эквивалентном ассоциатам количестве) – 1; растворы гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] при T=77 К – 2; растворы ассоциатов при доступе воздуха – 3.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что разработанные гибридные ассоциаты [QD CdS-MB<sup>+</sup>] эффективно фотосенсибилизируют процесс

продуцирования синглетного кислорода при использовании излучения двух длин волн (405 нм и 660 нм). При этом имеется существенная разница в закономерностях образования синглетного кислорода по сравнению со случаем водно-этанольных растворов, содержащих катионы  $MB^+$ . Прежде всего, следует указать на существенную стабильность процесса образования синглетного кислорода во времени в присутствии гибридных ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$  по сравнению с растворами  $MB$  (рис.5.9, врезки). Кроме того, для гибридных ассоциатов имеется возможность расширения спектральной области фотосенсибилизации синглетного кислорода к излучению, которое молекулами  $MB$  практически не поглощаются (405 нм).

Учитывая результаты анализа экспериментальных данных, представленных в работе, схема процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода в присутствии ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$  представлена на рис. 5.10.

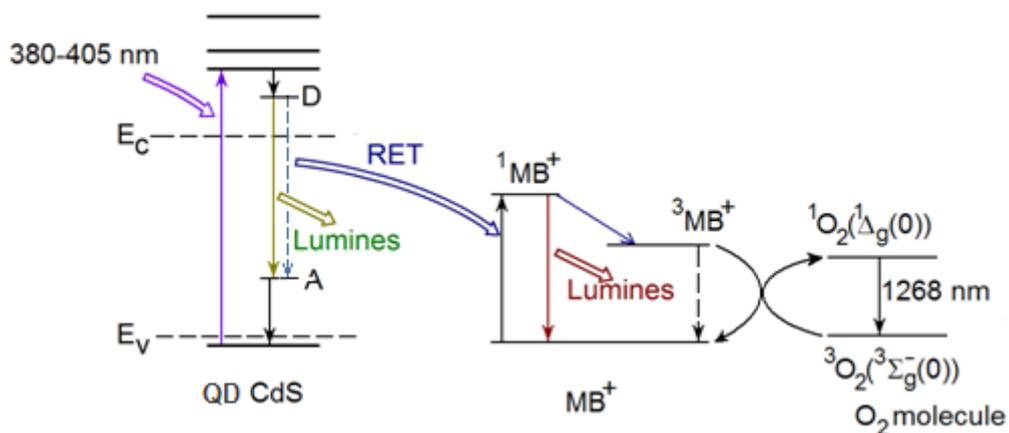


Рисунок 5.10 – Схема фотофизических процессов, происходящих при продуцировании синглетного кислорода в присутствии гибридных ассоциатов  $[QD\ CdS-MB^+]$ .

Она включает в себя стадию фотовозбуждения QDs CdS. Далее, свободная электрон-дырочная пара захватывается на центр донорно-акцепторной рекомбинации. Возбуждённый центр люминесценции является донором в безызлучательном резонансном переносе электронного возбуждения и получения синглетного возбужденного состояния метиленового голубого. Затем за счёт перехода части молекул  $MB^+$  в триплетное состояние вследствие триплет-

триплетного переноса электронного возбуждения вблизи ассоциатов образуются молекулы синглетного кислорода. Одновременно с этим гибридный ассоциат возвращается в свое исходное основное состояние.

И, наконец, в качестве демонстрации фотосенсибилизирующего действия приведем результаты, демонстрирующие генерацию активных форм кислорода (по детектированию перекиси водорода) в изолированных митохондриях печени крыс *Rattus norvegicus* линии *Wistar in vitro* (рис.5.10). Эксперименты проведены сотрудниками кафедры цитологии и биоинженерии ВГУ (проф. В.Н. Попов с сотрудниками). На рис.5.11 также приведены данные демонстрирующие фотостимулированную (650 нм) гибель клеток линии НСТ 116 (рак кишечника) в присутствии гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>]. Эксперименты выполнены сотрудниками Лаборатории биохимии УльяновскогоГУ (д.б.н. Саенко Ю.А. с сотрудниками).

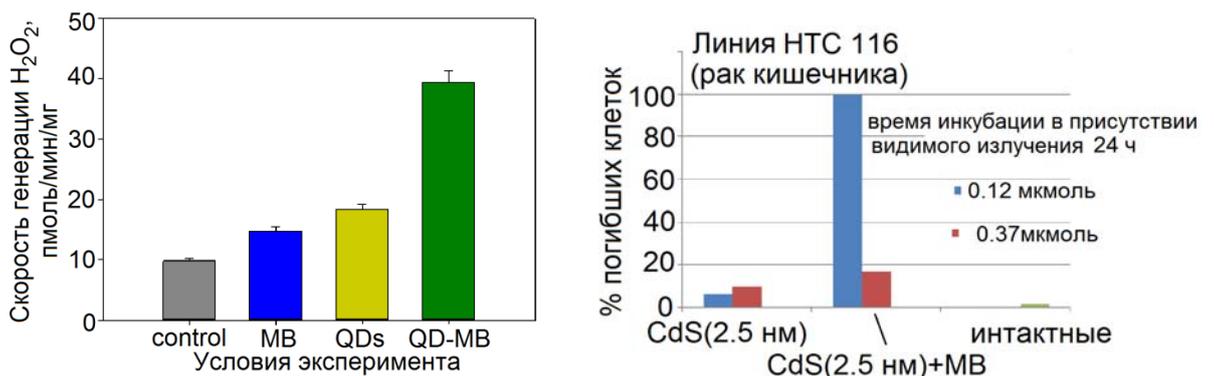


Рисунок 5.11 – Генерация активных форм кислорода в изолированных митохондриях печени крыс *Rattus norvegicus* линии *Wistar in vitro*.

Рисунок 5.12 – Процент погибших клеток Линии НСТ 116 (рак кишечника) в присутствии гибридных ассоциатов [QD CdS-MB<sup>+</sup>] при воздействии излучением (650 нм).

### **Выводы к пятой главе.**

1. Найдены проявления резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, осуществляемого на длине волны 405 нм от центров донорно-акцепторной люминесценции QDs CdS в сопряженные с ними молекулы MB<sup>+</sup> и предложена модель резонансной безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения от молекулы MB в QD CdS. Значение эффективности переноса энергии,

оцененное по ускорению кинетики затухания люминесценции в QDs, составляет 57%, а константа скорости переноса  $k_{st} = 0.058 ns^{-1}$ .

2. Эмпирическая схема фотофизических процессов для гибридных ассоциатов [QD CdS - MB<sup>+</sup>] включает в себя следующую последовательность экспериментально установленных процессов: фотовозбуждение квантовых точек, их донорно-акцепторная излучательная рекомбинация; безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от части возбужденных центров люминесценции QDs к MB<sup>+</sup>; флуоресценцию MB<sup>+</sup> и распад возбуждения по безызлучательным каналам, включая обратный перенос электронного возбуждения от MB<sup>+</sup> на ловушки структурно-примесных дефектов в QDs; безызлучательную синглет-триплетную конверсию и фотосенсибилизацию процесса продуцирования синглетного кислорода.

3. Обнаружен эффект фотосенсибилизации процесса продуцирования синглетного кислорода ассоциатами [QD CdS-MB<sup>+</sup>] в водно-этанольном растворе в присутствии молекулярного кислорода. Этот процесс возникает вследствие поглощения кванта УФ излучения QDs CdS в ассоциате [QD CdS-MB<sup>+</sup>] и последующего безызлучательного переноса энергии от центров люминесценции QDs в ассоциированную молекулу MB<sup>+</sup>, которая переходит в триплетное состояние и является донором энергии электронного возбуждения для процесса продуцирования синглетного кислорода по обменно-резонансному механизму.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выполнено спектральное обоснование гибридной ассоциации коллоидных QDs CdS (2-4 нм) с катионами метиленового голубого MB<sup>+</sup> в желатине, а также установлены основные стадии фотофизических процессов в ассоциатах [QD CdS-MB<sup>+</sup>], включая фотосенсибилизацию в их присутствии процесса продуцирования синглетного кислорода.

### Получены следующие наиболее важные результаты:

1. Формирование в рамках золь-гель техники гибридных ассоциатов коллоидных QDs CdS и молекул MB приводит к изменению параметров исходных спектров поглощения и люминесценции компонентов ассоциата (положение максимума, полуширина, интенсивность). Структура возникающих гибридных ассоциатов определяется преимущественно состоянием интерфейсной части QDs CdS (наличием оборванных связей, присутствием желатины и гидратных оболочек Cd(OH)<sub>2</sub>). Спектрально установлено формирование в рамках разработанных методик ассоциатов типа [QD CdS -MB<sup>+</sup>], [QD CdS-MB<sup>0</sup>OH<sup>·</sup>], [QD CdS-[MB<sup>+</sup>]<sub>2</sub>].
2. По ИК спектрам установлены функциональные группы катионов MB<sup>+</sup>, обеспечивающие взаимодействие с QDs CdS и выявлены два основных типа конструкций гибридных ассоциатов [QD CdS -MB<sup>+</sup>]. Во взаимодействие с QDs CdS в одних случаях включены одновременно атомы азота и серы гетероцикла MB<sup>+</sup>, а также =N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, что приводит к конформации скелета гетероцикла MB<sup>+</sup> и его плоскостному расположению на сферическом интерфейсе QDs CdS. В других случаях гибридная ассоциация осуществляется атомом азота гетероцикла MB<sup>+</sup>, через OH-группы фрагментов гидратных оболочек QDs CdS.
3. Возрастание интенсивности люминесценции и замедление ее кинетики затухания для MB<sup>+</sup> при одновременном снижении интенсивности и ускорении кинетики свечения QDs CdS, усиливающееся с ростом концентрации красителя вызвано резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от центров излучательной рекомбинации QDs CdS к взаимодействующим с ними молекулам MB<sup>+</sup>.
4. Эмпирическая схема фотофизических процессов для гибридных ассоциатов [QD CdS - MB<sup>+</sup>] включает в себя следующую последовательность экспериментально установленных процессов: фотовозбуждение квантовых точек, их донорно-акцепторная излучательная рекомбинация; безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от части возбужденных центров люминесценции QDs к MB<sup>+</sup>; флуоресценцию MB<sup>+</sup> и распад возбуждения по безызлучательным каналам, включая обратный перенос электронного возбуждения от MB<sup>+</sup> на ловушки структурно-примесных дефектов в QDs; безызлучательную синглет-триплетную конверсию и фотосенсибилизацию процесса продуцирования синглетного кислорода, детектируемого по люминесценции в полосе с  $\lambda_{\max} = 1270$  нм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whaley, S.R. Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanocrystal assembly/ S.R. Whaley, [et al.] / *Nature*. – 2000. – V. 405. – P. 665–668.
2. Medintz, I.L. Quantum dots bioconjugates for imaging, labeling and sensing / I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman // *Nature Materials*. – 2005. – V. 4. – P. 435–446.
3. Kairdolf, B.A. Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications / B.A. Kairdolf, [et al.] // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 6. – P. 143-62.
4. Олейников, В.А. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В.А. Олейников, А.В. Суханов, И.Р. Набиев // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т.2. – №1–2. – С. 160-172.
5. Michalet, X. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics / X. Michalet, [et al.] // *Science*. – 2005. – V. 307. – P. 538-544.
6. Sukhanova, A. Biocompatible fluorescent nanocrystals for immunolabeling of membrane proteins and cells / A. Sukhanova, [et al.] // *Analytical Biochemistry*. – 2004. – V. 17. – No. 324. – P. 60-67.
7. Gao, X. Molecular profiling of single cells and tissue specimens with quantum dots / X. Gao, Sh. Nie // *Trends in Biotechnology*. – 2003. – V. 21. – No.9. – P. 371-373.
8. Zhang, Y. Subcellular Localization of Thiol-Capped CdTe Quantum Dots in Living Cells / Y. Zhang, [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2009. – V. 4. – No.7. – P. 606-612.
9. Mirkin, C.A. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials / C.A. Mirkin, [et al.] // *Nature*. – 1996. – V. 382. – P. 607-609.
10. Pons, Th. Investigating Biological Processes at the Single Molecule Level Using Luminescent Quantum Dots / Th. Pons, H. Mattoussi // *Annals of Biomedical Engineering*. – 2009. – V. 37. – No.10. – P. 1934-1959.
11. Medintz, I.L. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors / I.L. Medintz, [et al.] // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 630-638.
12. Willard, D.M. CdSe-ZnS quantum dots as resonance energy transfer donors in a model protein–protein binding assay / D.M Willard, [et al.] // *Nano Letters*. – 2001. – V. 1. – P. 469-474.
13. Clapp, A.R. Quantum dot-based multiplexed fluorescence resonance energy transfer / A.R. Clapp, [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. №.51. – P. 18212-18221.
14. Medintz, I.L. Resonance energy transfer between luminescent quantum dots and diverse fluorescent protein acceptors / I.L. Medintz, [et al.] / *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. P. 18552-18561.
15. Xu, H. Quantum Dots Acting as Energy Acceptors with Organic Dyes as Donors in Solution / H. Xu, [et al.] // *Chemical Physics and Physical Chemistry*. – 2010. – V. 11. – P. 3167-3171.

16. Martynenko, I.V. Energy transfer in complexes of water-soluble quantum dots and chlorin e6 molecules in different environments / I.V. Martynenko, [et al.] // *Journal of Nanotechnology*. – 2013. V. 4. – P. 895–902.
17. Halpert, J.E. Electrostatic Formation of Quantum Dot/J-aggregate FRET Pairs in Solution / J.E. Halpert, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 23. – P. 9986–9992.
18. Lay, Sh. Studies on the interaction between CdS quantum dots and organic dyes: absorption and fluorescence spectroscopy / Sh. Lay, [et al.] // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2009. – V. 54. – No.10. – P. 815-822.
19. Brichkin, S.B. Nonradiative resonance energy transfer in systems containing quantum dots and its application / S.B. Brichkin, [et al.] // *High Energy Chemistry*. – 2013. – V. 47. – No. 6. – P. 277-285.
20. Snee, P.T. Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor / P.T. Snee, [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. – No. 41. – P. 13320-13321.
21. Nyk, M. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zinc-phthalocyanine / M. Nyk, [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2010 – V.130 – P.2487-2490.
22. Dayal, S. Femtosecond time-resolved energy transfer from CdSe nanoparticles to phthalocyanines / S. Dayal, [et al.] // *Applied Physics B*. – 2006. – V. 84. – P. 309-315.
23. Chan, W.C.W. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging / W.C.W Chan, [et al.] // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2002. – V. 13. – №1 – P. 40-46.
24. Idowu, M. Interaction of water-soluble CdTe quantum dots with octacarboxy metallophthalocyanines: A photophysical and photochemical study / M. Idowu, T.Nyokong // *Journal of Luminescence*. – 2009. – V. 129. – № 4. – P. 356–362.
25. Yu, H. Mn-doped ZnS quantum dots/methyl violet nanohybrids for room temperature phosphorescence sensing of DNA / H. Yu, Y. XiuPing // *Science China Chemistry*. – 2011. – V. 54, No. 8. – P. 1254-1259.
26. Lee, A.J. Positively Charged Compact Quantum Dot–DNA Complexes for Detection of Nucleic / A.J. Lee, [et al.] // *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. – 2009. – V. 10. – P. 806–811.
27. Ващенко, А. А. Электролюминесценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде / А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2012. – Т. 96. – Вып. 2. – С. 118–122.
28. Орлова, А.О. Фотофизические проявления взаимодействия квантовых точек с молекулами орто-фенантролина / А.О. Орлова, [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т. 108. – № 6. – С. 983-989.
29. Baride, A. Quenching of coumarin emission by CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Implications for fluorescence reporting // A. Baride, [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 141. – P. 99–105.
30. Орлова, А.О. Спектрально-люминесцентное исследование образования комплексов квантовая точка/молекула сульфопталоцианина в водном растворе /

- А. О. Орлова, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 105. – №5. – С. 794-800.
31. Орлова, А.О. Перенос энергии в ассоциатах полупроводниковых квантовых точек с молекулами тетрапиридинпорфирина / А.О. Орлова, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т.101. – № 4. – С.616-623.
32. Орлова, А.О. Образование комплексов квантовая точка-молекула порфирина в водных растворах / А.О. Орлова, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Вып. 105. – №6. – С. 969-975.
33. Rakovich, A. CdTe Quantum Dot/Dye Hybrid System as Photosensitizer for Photodynamic Therapy / A. Rakovich, [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2010. – V. 5. – P. 753–760.
34. Jagadeeswari, S. Photoinduced interaction between MPA capped CdTe QDs and certain anthraquinone dyes / S. Jagadeeswari, [et al.] // Journal of Luminescence. – V. 131. – №4. – P. 597–602.
35. Зенькевич, Э.И. Фотоиндуцированные релаксационные процессы в комплексах на основе полупроводниковых нанокристаллов CdSe и органических молекул / Э.И. Зенькевич, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 103. – №6. – С.998-1009.
36. Сагун, Е.И. Фотоиндуцированные релаксационные процессы в самособирающихся комплексах из водорастворимых нанокристаллов CdSe/ZnS и катионных порфиринов // Е.И. Сагун, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113. – №2. – С. 187-201.
37. Burfeindt, B. Measurement of temperature-independent femtosecond interfacial electron transfer from an anchored molecular electron donor to a semiconductor as acceptor / B. Burfeindt, [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100. – No.41. – P.16463-16465.
38. Huang, J. Photoinduced ultrafast electron transfer from CdSe quantum dots to re-bipyridyl complexes / J. Huang, [et al.] // Journal of American Chemical Society. – 2008. – V. 130. – P. 5632-5637.
39. Jhonsi, M.A. Photoinduced interaction between xanthene dyes and colloidal CdS nanoparticles / A.M. Jhonsi, A. Kathiravan, R. Renganathan // Journal of Molecular Structure. – 2009. – V. 921. – No 1-3. – P. 279.
40. Shimizu, N. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO<sub>2</sub> pellets in water / N. Shimizu, [et al.] // Ultrasonics Sonochemistry. – 2007. – V. 14. – P. 184–190.
41. Zang, L. Diffusion-Controlled Charge Transfer from Excited Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> into Nanosized TiO<sub>2</sub> Colloids Stabilized with EDTA // L. Zang, M.J. Rodgers // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – P. 468-474.
42. Орлова, А.О. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов, образованных одноименно заряженными CdTe квантовыми точками и молекулами тетрасульфофталоцианина / А.О. Орлова, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108. – №6. – С. 975-982.
43. Chou, K.-L. Dopamine–quantum dot conjugate: a new kind of photosensitizers for photodynamic therapy of cancers / K.-L. Chou, [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – V. 15. – P. 1348.

44. Levi, L.G. Photosensitizers in photodynamic therapy / L.G. Levi // *Seminars in Oncology*. – 1994. – V. 21. – P. 4-10.
45. Tsay, J.M. Singlet oxygen production by peptide-coated quantum dot-photosensitizer conjugates / J.M. Tsay, [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – P. 6865-6871.
46. Chen J. Use of photoluminescent nanoparticles for photodynamic therapy. United States Patent No.20020127224. Date of Patent: 12.09.2002.
47. Liu F.-F., Ito E., Kim I. Sensiting agents for cancer therapy, methods of use and methods for the identification thereof. United States Patent No. 8637481 B2. Date of Patent: 28.01.2014.
48. Kempf Ch., Kasermann F. Photodynamic inactivation of viruses using buckminsterfullerene. United States Patent No. 5866316. Date of Patent: 02.02.1999.
49. Нанокompозитный фотосенсибилизатор для метода фотодинамического воздействия на клетки: пат. 2006137542/15 Рос. Федерация: А61К41/00, А61Р35/0, С01В31/02, С01В33/02 / Гуртов В.А., [и др.]; заявитель и патентообладатель Петрозаводский государственный университет. – №329061; заявл. 23.10.2006; опубл. 20.07.2008.
50. Zhou, M. Peptide-Labeled Quantum Dots for Imaging GPCRs in Whole Cells and as Single Molecules / M. Zhou, [et al.] // *Bioconjugate Chemistry* – 2007. – V. 18. – No. 2. – P. 323-332.
51. Shemetov, A.A. Molecular Interaction of Proteins and Peptides with Nanoparticles / A.A. Shemetov, I. Nabiev, A. Sukhanova // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6. – No.6. – P. 4585–4602.
52. Agranovich, V.M. Hybrid Resonant Organic–Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications / V.M. Agranovich, Yu. N. Gartstein, M. Litinskaya // *Chemical Reviews*. – 2011. – V.111. – P.5179-5185.
53. Kalyanasundaram, K. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices / K. Kalyanasundaram, M. Grätzel // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – V. 177. – P. 347-354.
54. Данилов, В.В. Особенности флуоресценции полупроводниковых квантовых стержней CdSe/ZnS в многокомпонентных растворах, содержащих пентилцианобифенил / В.В. Данилов, и [др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т.108. – № 6. – С. 990-995.
55. Белоус, В.М. Люминесцентные исследования механизма спектральной сенсбилизации 1,Г- днэтил-2,2'- цианином гадогенидосеребряных эмульсий В.М. Белоус, В.И. Толстобров, Б.И. Шапиро // *Оптика и спектроскопия*. – 1980. – Т. 49. – № 3. – С. 532-537.
56. Tutt, L. W. A review of optical limiting mechanism and devies using organics, fullerenes, semiconductors and other materials / L. W. Tutt, T. F. Boggess // *Progress in Quantum Electronics* – 1993. – Vol. 14, no. 4. – Pp. 299-338.
57. Витухновский, А.Г. Механизм передачи электронного возбуждения в органических светоизлучающих устройствах на основе полупроводниковых квантовых точек / А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47. – Вып. 7. – С. 962-969.

58. Rayevska, O.Ye. Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine / O.Ye. Rayevska, [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2010. – V. 114. – No.51. – P. 22478-22486.
59. Murray, C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites / C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi // *Journal of American Chemical Society.* – 1993. – V.115. – P. 8706-8715.
60. Hines, M.A. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals / A.H. Margaret, G.-S. Philippe // *J. Physical Chemistry B.* – 1996. – V. 100. No.2. – P. 468-471.
61. Kortan, A. R. Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media / A. R. Kortan, [et al.] // *Journal of American Chemical Society.* – 1990. – V. 112. – P. 1327-1332.
62. Hopfield, J.J. Fine Structure and Magneto-optic Effects in the Exciton Spectrum of CdS / J.J. Hopfield, D.G. Thomas // *Physical Review.* – 1961. – V. 122. – P. 35-52.
63. Mullins, J.T. Growth and optical properties of CdS:(Cd, Zn)S strained layer superlattices / J.T. Mullins, [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1991. – V.30. – No.11A. – P. L1853-L1856.
64. Бричкин, С. Б. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц / С. Б. Бричкин, М. Г. Спириин, Л.М. Николенко // *Химия высоких энергий.* – 2008. – Т. 42. – № 4. – С. 14-20.
65. Екимов, А.А. Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов / А.А. Екимов, А.А. Онущенко // *Физика и техника полупроводников.* – 1982. – Т. 16. – С. 1215–1219.
66. 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 // *Journal of Chemical Physics.* – 1984. – V. 80. – № 9. – P. 4403-4410.
67. Selvakumar, V.N. Quantum effects in spherical semiconductor microcrystals / V.N.Selvakumar, S. Sucharita, K.C. Rustagi // *Physical Review. B.* – 1987. – V. 35. – N0.8. – P.4098-4101.
68. Yu, Y.M. Band gap energy and exciton peak of cubic CdS/GaAs epilayers / Y.M. Yu, [et al.] // *Journal of Applied Physics* – 2002. – V.92. – P.1162-1164.
69. Herron, N. Synthesis and characterization of surface-capped, size-quantized CdS clusters. Chemical control of cluster size / N. Herron, Y. Wang, H. Eckert / *Journal of American Chemical Society.* – 1990. – V112. – P.1322-1326.
70. Vossmeier, T. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic energy, and reversible absorbance shift / T. Vossmeier, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry.* – 1994. – V.98. – P.7665-7673.
71. Ekimov, A.I. Spectra and decay kinetics of radiative recombination in CdS microcrystals / A.I. Ekimov, [et al.] // *Journal of Luminescence.* – 1990. – V. 46. – P. 83-95.
72. Wuister, S.F. Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane capped CdS quantum dots / S.F. Wuister, A. Meijerink // *Journal of Luminescence.* – 2003. – V. 102-103. – P. 338-343.

73. Kim, J. Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing / J. Kim, [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V. 7. – P. 482.
74. Misawa, K. Size effects on luminescence dynamics of CdS microcrystallites embedded in polymer films / K. Misawa, [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – V. 183. – No.1-2. – P. 113-118.
75. Данилов, В.В. Флуоресценция полупроводниковых наностержней в жидкокристаллических композитах / В. В. Данилов, [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2008. – Т. 105, №2. – С. 332-335.
76. Кревчик, В.Д. Энергетический спектр и оптические свойства комплекса квантовая точка – примесный центр / В.Д. Кревчик // *Физика и техника полупроводников*. – 2002. – Т.36. – Вып. 2. – С. 216-220.
77. Бондарь, Н.В. Вклад внутренних и поверхностных состояний носителей заряда в спектры излучения квантовых точек CdS / Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – Т.40. – Вып. 8. – С.948-954.
78. Максимов, М.В. Влияние центров безызлучательной рекомбинации на эффективность фотолюминесценции структур с квантовыми точками / М.В. Максимов, [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т.38. – Вып.10. – С. 1245-1250.
79. Chepic, D.I. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix / D.I. Chepic, [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 1990. – V.47. – P.113-127.
80. Jun, Y.-W. Size and shape controlled ZnTe nanocrystals with quantum confinement effect / Y.-W. Jun, Ch.-Sh. Choi, J Cheon // *Chemical Communications* – 2001. – V.1. – P.101-102.
81. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
82. Atherton, S.J. Photochemistry of intercalated methylene blue: photoinduced hydrogen atom abstraction from guanine and adenine / S.J. Atherton, A. Harriman // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – No.5. – P. 1816-1822.
83. Havelcova, M. Photophysical properties of thiazine dyes in aqueous solution and in micelles / M.Havelcova, P. Kuba, I.Nemcova // *Dyes and Pigments*. – 2000. – V.44. – P.49-54.
84. Kamat, P.V. Electron Transfer in the Quenching of Protonated Triplet Methylene Blue by Ground-State Molecules of the Dye / P.V. Kamat, N.N. Lichtin // *Journal of Physical Chemistry*. – 1981. – V.85. – P.814-818.
85. Jockusch, S. Photoinduced Energy and Electron Transfer between Ketone Triplets and Organic Dyes / S. Jockusch, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – V. 101. – P. 440-445.
86. Gak, V.Yu. Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions / V.Yu. Gak, V.A. Nadtochenko, J. Kiwi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1998. – V. 116. – No. 1. – P. 57–62.
87. Danziger, R.M. The laser photolysis of methylene blue / R.M. Danziger, K.H. Bar-Eli, K. Weiss // *Journal of Physical Chemistry*. – 1967. – V. 71. – No.8. – P. 2633-2640.

88. Tardivo, J.P. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications / J.P. Tardivo, [et al.] // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* – 2005. – V. 2. – P.175–191.
89. 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.
90. Severino, D. Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of methylene blue / D. Severino, Y.C. Junqueira, D.S. Gabrielli // *Photochemistry and Photobiology* – 2003. – V. 77. – P. 459-468.
91. Lewis, G.N. Dimeric and Other forms of MB: Absorption and Fluorescence of the Pure Monomer / G.N. Lewis, [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 1943. – V. 65. – P. 1150-1154.
92. Braswell, E. Evidence for trimerization in aqueous solutions of methylene blue / E. Braswell // *Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – V.72. – No.7. – P.2477-2483.
93. Bergman, K. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite / K. Bergman, C.T. O’Konski // *Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – V.67. – P.2169-2177.
94. Tafulo, P.A.R. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization / P.A.R. Tafulo, R.B. Queirós, G. González-Aguilar // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2009. – V.73. – No.2. – P.295-300.
95. Granick, S. Methylene blue and other indicators in general acid. The acidity function Semiquinones of oxazines, thiazines and selenazides / S. Granick, L. Michaelis, M. Schubert // *Journal of Physical Chemistry*. – 1940. – V. 62. – P. 1802-1810.
96. Lee, S.-K. Luminescence of leuco-thiazine dyes / S.K. Lee, A. Mills // *Journal of Fluorescence*. – 2003. – V. 13. – No.5. – P.375-377.
97. Lee, S.-K. Novel photochemistry of leuco-methylene blue / S.-K. Lee, A. Mills // *Chemical Communications*. – 2003. – V. 18. – P. 2366-2367.
98. Li, Zh. Intercalation of Methylene Blue in a High-charge Calcium Montmorillonite An Indication of Surface Charge Determination / Zh. Li, Ch.-J. Wang, W.-T. Jiang // *Adsorption Science & Technology*. – 2010. – V. 28. – No.4. – P 297-312.
99. Katafias, A. Alkaline hydrogen peroxide as a degradation agent of methylene blue—kinetic and mechanistic studies / A. Katafias, M. Lipinska, K. Strutynski // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2010. – V. 101. – P. 251–266.
100. Mills, A. Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes / A. Mills, [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2011. – V.88. – P.149-155.
101. Lewis, G.N. Methylene blue and other indicators in general acids. The acidity function / G.N. Lewis, J. Begeleisen // *Journal of American Chemical Society*. – 1943. – V.65. – P.1144-1150.
102. Rabinowitch, E. Polymerization of Dyestuffs in Solution. Thionine and Methylene Blue / E. Rabinowitch, L.P. Epstein // *Journal of American Chemical Society*. – 1941. – V. 63. – P. 69-78.

103. Арван, Х.Л. К вопросу о красной форме метиленового голубого / Х.Л. Арван // Журнал физической химии. – 1966. – Т. XL. – №5. – С. 977-978.
104. Reed, M. A. Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure / M. A. Reed, [et al.] // Physical Review Letters. – 1988. – V. 60. – No.6. – P. 535-537.
105. Schmitt-Rink, S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites / S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller, D.C. Chemla // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35, №1. – P. 8113-8125.
106. Шпак, А.П. Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах / А.П. Шпак, С.И. Покутний, Ю.А. Куницкий. – К.: Академперіодика, 2005. – 326 с.
107. Эфрос, Ал.Л. Межзонное поглощение в полупроводниковом шаре / Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16. – Вып. 7. – С. 1219-1216.
108. 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. 340-342.
109. Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // Physical Review B. – V. 38. – No. 14. – P. 9797-9805.
110. Покутний, С.И. Теория экситонов в квазиульмерных полупроводниковых системах / С.И. Покутний. – Одесса: «Астропринт», 2003. – 168 с.
111. Rossetti, R.J. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites / R.J. Rossetti, [et al.] // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 80. – No.9. – P. 4464-4469.
112. Lippens, P.E. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P.E. Lippens, M. Lannoo // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – No.15. – P. 10935-10942.
113. Efremov, N.A. Carrier local state spectrum in ultradispersed media / N.A. Efremov, S.I. Pokutnii // Solid State Physics. – 1990. – V. 32, № 10. – P. 2921-2930.
114. Tkach, N.V. Evolution of quasi-stationary states of an electron in an open spherical quantum dot / N.V. Tkach, Yu.A. Seti // Physic of Solid State. – 2009. – V. 51, № 5. – P. 1033-1040.
115. Alchalabi, K. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes / K. Alchalabi, [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90, № 2. – P. 026104.
116. Ченг, Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия / Л. Ченг, К. Плог. – М.: Мир, 1989. – 580 с.
117. Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В. М. Агранович, М. Д. Галанин. – М.: Наука, 1978. – 383 с.
118. Ермолаев, В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Л.: Наука, 1977. – 331 с.
119. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / T. Förster // Annals of Physics. – 1948. – V. 8. – P. 55.

120. Davydov, A.S. Energy Transfer between Impurity Molecules of a Crystal in the Presence of Relaxation / A. S. Davydov, A. A. Seriko // *Physica status solidi B*. – 1972. – V. 51. – P. 57-63.
121. Kautsky, H. Quenching of luminescence by oxygen / H. Kautsky // *Transactions of the Faraday Society*. – 1939. – V. 35. – P. 216-219.
122. Шинкаренко, Н. В. Синглетный кислород, методы получения и обнаружения / Н. В. Шинкаренко, В. Б. Алесковский // *Успехи химии*. – 1981. – Т.Л. – Вып.3. – С.406-427.
123. Шапиро, Б.И. Теоретические начала фотографического процесса / Б.И. Шапиро. – М.: Эдиториал, 2000. – 209 с.
124. Reiss, P. Core/shell semiconductor nanocrystals / P. Reiss, M. Protiere, L. Li // *Small*. – 2009. – Vol. 5. – № 2. – P. 154-168.
125. JCPDS DataBase.
126. Cullity, B.D. Element of X-ray diffraction / B.D. Cullity. - New York: Addison-Wesley, 1978. – pp. 224.
127. Wang, Y. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters / Y. Wang, N. Herron // *Physical Review B* – 1990. – V. 42. – No.11. – P.7253-7255.
128. Chestnoy, N. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state / N. Chestnoy, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V.90. – P.3393-3399.
129. Torimoto, T. Characterization of ultrasmall CdS nanoparticles prepared by the size-selective photoetching technique / T. Torimotoets // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001 – V.105. – P.6838-6845.
130. Santamaria, M. Room temperature electrodeposition of photoactive Cd(OH)<sub>2</sub> nanowires / M. Santamaria, P. Bocchetta, F. Di Quarto // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – V. 11. – P. 580–584.
131. Smirnov, M. S. Decay of electronic excitations in CdS and CdS/ZnS colloidal quantum dots: spectral and kinetic investigations / M. S. Smirnov, [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – V. 115. – No.5. – P.651-659.
132. Химия синтетических красителей / под ред. К. Венкатарамана.– Л.: Химия, 1974. – Т. 3. – 464 с.
133. Morgounova, E. Photoacoustic lifetime contrast between methylene blue monomers and self-quenched dimers as a model for dual-labeled activa table probes / E. Morgounova, [et al.] // *Journal of Biomedical Optics*. –2013. – V. 18. – No.5. – P. 0560040-56009.
134. Sanchez, F.G. Intracellular energy transfer in aqueous CTAB solutions / F.G. Sanchez, C.C. Ruiz // *Journal of Luminescence*. – 1996. – V. 69. – P. 179-186.
135. Rager, T. The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates / T. Rager, [et al.] // *Physical. Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – P. 8074-8082.
136. Aoki, P.H.B. Study of the interaction between cardiolipin bilayers and methylene blue in polymer-based Layer-by-Layer and Langmuir films applied as membrane mimetic systems / P.H.B. Aoki, D. Volpati, W. Caetano // *Vibrational Spectroscopy*. – 2010. – V.54. – P. 93-102.

137. Nakanishi, K. Infrared absorption spectroscopy / K. Nakanishi. — practical Holden-Day, Inc., San Francisco, 1962, pp. 233.
138. Cross, A.D. An introduction to practical infra-red spectroscopy / A.D. Cross. - Butterworths, London, 1960, pp. 80.
139. Etaiw, S.H. Degradation of methylene blue by catalytic and photo-catalytic processes catalyzed by the organotin-polymer  $^3[(Me_3Sn)_4Fe(CN)_6]$  / S.H. Etaiw, M.M. El-bendary // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 126. – P. 326-333.
140. Grumelli, D. Methylene Blue Incorporation into Alkanethiol SAMs on Au(111): Effect of Hydrocarbon Chain Ordering / D. Grumelli, [et al.] // Langmuir. – 2010. – V.26. – No.11. – P.8226–8232.
141. Scott, A. Orientation of methylene blue molecules adsorbed on solids / A. Scott // Journal of the Optical Society of America. –1949. – V. 39. – P. 49-56.
142. Ovchinnikov, O.V. Analysis of interaction between the organic dye methylen blue and the surface of AgCl(I) / O.V. Ovchinnikov, [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2007. – V.74. – №6. – P.809-816.
143. Гришина, А. Д. Инфракрасные спектры продуктов фотодиссоциации комплексов с переносом заряда между ароматическими аминами и бромсодержащими акцепторами / А.Д. Гришина, М.Г. Тедорадзе, А.В. Ванников // ЖНиПФиК. – 1992. – Т. 37. – № 1. – С. 54-61.
144. Nicolai, S.H.A. Electrochemical and spectroelectrochemical (SERS) studies of the reduction of methylene blue on a silver electrode / S.H.A. Nicolai, [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2002. – V. 527. – P. 103-111.
145. Mazeikiene, R. Raman spectroelectrochemical study of Toluidine Blue, adsorbed and electropolymerized at a gold electrode / R. Mazeikiene, [et al.] // Vibrational Spectroscopy. – 2008. – V. 47. P. 105-112.
146. Li, Zh. Intercalation of Methylene Blue in a High-charge Calcium Montmorillonite An An Indication of Surface Charge Determination / Zh. Li, Ch.-J. Wang, W.-T. Jiang // Adsorption Science and Technology. – 2010. – V. 28. – No.4. – P. 297-312.
147. Freedman, H.H. Intramolecular H-Bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen Bond between hydroxyl and nitrogen / H.H.Freedman // of American Chemical Society. – 1961. – V. 83. – P. 2900-2905.
148. Nie, Sh. Two inorganic–organic hybrid materials based on polyoxometalate anions and methylene blue: Preparations, crystal structures and properties / Sh. Nie, [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V. 183. – P. 2957–2962.
149. Quintao, A. D Theoretical study of the hydrogen bond interaction between methylene blue and water and possible role on energy transfer for photodynamics / A. D Quintao, K. Coutinho, S. Canuto // International Journal of Quantum Chemistry. – 2002. – V. 90. – P.634–640.
150. Латышев, А.Н. Фотостимулированная вспышка люминесценции: от научной фотографии к фотоникенаноструктурированным материалам / А.Н. Латышев, [и др.]// Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.114 №4 – С. 80 – 90.
151. Vossmeier, T. CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and

- Reversible Absorbance Shift / T. Vossmeier, [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V.98. – P. 7665-7673.
152. Lakowicz, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy / J.R. Lakowicz. 3rd edition Springer, New York, 2006. – pp. 980.
153. Fisher, B.R. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetime / B.R. Fisher, [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V.108. – P.143-148.
154. Jones, M. of exciton dynamics and carrier trapping in the time-resolved photoluminescence of colloidal CdSe nanocrystals /M. Jones, S.S. Lo, G.D. Scholes // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V.113. – P.18632-18642.
155. Tachiya, M. Application of a generating function to reaction kinetics in micelles. Kinetics of quenching of luminescent probes in micelles / M. Tachiya // Chemical Physics Letters. – 1975. – V.33, №2. – P.289-292.
156. Dai, X.-Q. Calculation of electronic structure of zinc-blende CdS / X.-Q. Dai, [et al.] // Communications in Theoretical Physics. – 1996. – V. 26. – P. 257-262.
157. Niedre, M. Direct near-infrared luminescence detection of singlet oxygen generated by photodynamic therapy in cell in vitro and tissues in vivo / M. Niedre // Photochemistry and Photobiology. – 2002. – V. 75. – P. 382-391.
158. Овчинников, О.В. Спектральные свойства диспергированных в желатине квантовых точек CdS и их ассоциатов с молекулами красителей / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.Н. Латышев, Т.С. Шатских, [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. –2012. – Т.48, №1. – С.43-48.
159. Овчинников, О.В. Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, [и др.] //Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.115, №3. – С. 389-397.
160. Ovchinnikov, O.V. Spectroscopic Investigation of Colloidal CdS Quantum Dots-Methylene Blue Hybrid Associates / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Shatskikh, [et al.] // J. of Nanoparticle Research. – 2014. – V. 16. – P. 2286-2304.
161. Shatskikh, T.S. Luminescence of hybride associates of CdS, Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag<sub>2</sub>S quantum dots with the methylene blue / T.S. Shatskikh, [et al.] // Luminescence: The journal of Biological and chemical luminescence. – 2012. – V.27, No 6. – P.31-32.
162. Овчинников, О.В. Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, А.С. Перепелица, Н.В. Королев, Т.С. Шатских, [и др.] // Оптический журнал. – 2013. – Т.80, №7. – С. 13-20.
163. Устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом: пат. 134445 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup>: В82У40, В82В3, В01J13 / Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С., [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ВГУ». – № 2013127444/05; опубл. 17.06.2013.
164. Смирнов, М.С. Энергетическая структура коллоидных квантовых точек CdS желатиновой матрице / М.С. Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // Современные проблемы физики: сб. научн. тр. Междунар. школы-конф. мол. уч. и спец., Минск,

Беларусь, 11-13 июня 2014 г. – Минск, 2014. – С. 118-123.

165. Овчинников, О.В. Абсорбционные и люминесцентные свойства гибридных ассоциатов квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О.В. Овчинников, М. С. Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // Наноструктурированные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь (НАНО-2012): докл. Междунар. научн. конф., Санкт-Петербург, 19-22 ноября 2012г. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 99.

166. Shatskikh, T.S. The Photophysical Properties Investigation of Hybrid Associates of Methylene Blue Molecules with Colloidal CdS Quantum Dots and CdS / Cd(OH)<sub>2</sub> "Core-Shell" Systems / T.S. Shatskikh, [et al.] // The international conference nanomaterials: applications and properties: Proc. Alushta, Ukraine, September 16-21, 2013. – Alushta, 2013. – V. 2. – No 3. – P. 03NCNN15(4pp).

167. Овчинников, О.В. Усиление люминесценции молекул метиленового голубого при ассоциации с квантовыми точками CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.О. Дедикова, Pham Thi Hai Mien, А.Н. Латышев, В.Г. Ключев, Т.С. Шатских // Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем: труды школы мол. уч., Ульяновск, 5–10 сентября 2011г. – Ульяновск, 2011. – С.28-29.

168. Овчинников, О.В. Фотолюминесценция гибридных наноструктур / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, А.Н. Латышев, А.О. Дедикова, Фам Тхи Хаи М, Т.С. Шатских // Фотоника органических и гибридных наноструктур: докл. Всерос. конф., Черногоровка, Московская обл., 5 – 9 сентября 2011 г. – Черногоровка, 2011. – С.115.

169. Shatskikh, T.S. Luminescence of hybride associates of CdS Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag<sub>2</sub>S quantum dots with the methylene blue / T.S. Shatskikh, [et al.] // XV International Symposium on Luminescence Spectrometry (ISLS 2012): abstract book, Barcelona, Spain, June 19-22, 2012. – Barcelona, 2012. – P. 125.

170. Shatskikh, T.S. Luninescence properties of hybrid associate of colloidal CdS and Ag<sub>2</sub>S quantum dots with methylene blue molecules / T.S. Shatskikh, [et al.] // The 4<sup>th</sup> International Scientific Conference State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN/14): abstract book, St. Petersburg, Russia, April 22-25, 2014. – St. Petersburg, 2014. – P. 127.

171. Смирнов, М.С. Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с метиленовым голубым / М.С. Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // Современные проблемы физики: сб. научн. тр. Междунар. школы-конф. мол. уч. и спец., Минск, Беларусь, 11-13 июня 2014 г. – Минск, 2014. – С. 113-117.

172. Шатских, Т.С. Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS и Ag<sub>2</sub>S с метиленовым голубым / Т.С. Шатских, [и др.] // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014): докл. Междунар. научн. конф., Минск, 7-10 октября 2014. – Минск, 2014.- С. 71.

173. Овчинников, О.В. Спектральные исследования процессов взаимодействия коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого / О.В.

Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // *Фундаментальные проблемы оптики – 2012: сб. тр. Междунар. конф., Санкт-Петербург, 15-19 октября 2012г., – Санкт-Петербург, 2012. – С. 130-133.*

174. Овчинников, О.В. Исследование взаимодействия коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в гибридном ассоциате / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013): тезисы IV Междунар. науч. конф., Киев, Украина, 19-22 ноября 2013 г. – Киев, 2013. – С.20.*

175. Смирнов, М.С. Фотостимулированная вспышка люминесценции в квантовых точках CdS / М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.О. Дедикова, Т.С. Шатских, [и др.] // *Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем: труды школы мол. уч., Ульяновск, 5-10 сентября 2011г. – Ульяновск, 2011. – С. 45-46.*

176. Овчинников, О.В. Спектры локализованных состояний в квантовых точках CdS, синтезированных золь-гель методом / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.О. Дедикова, Т.С. Шатских, [и др.] // *Нанofотоника – 2011: тезисы докл. Междунар. симп., Кацивели, Украина, 3 – 8 октября 2011 г. – Крым, 2011. – С-5.*

177. Шатских, Т.С. Низкопороговые оптические нелинейности в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек с молекулами метиленового голубого / Т.С. Шатских, [и др.] // *Опто, нанoeлектроника, нанотехнологии и микросистемы: труды XV междунар. конф., Ульяновск, 4-9 сентября 2012г. – Ульяновск, 2012. – С.219-220.*

178. Перепелица, А.С. Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS / А.С. Перепелица, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских // *Фундаментальные проблемы оптики – 2012: сб. тр. Междунар. конф., Санкт-Петербург, 15-19 октября 2012г. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 126-129.*

179. Smirnov, M.S. The Picosecond Kinetic of Luminescence in Hydrophilic Colloidal CdS Quantum Dots / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh, [et al.] // *The international conference nanomaterials: applications and properties: Proc. Alushta, Ukraine, September 16-21, 2013. – Alushta, 2013. – V. 2. – No 3. – P. 03NCNN16 (3pp).*

180. Евтухова, А.В. Люминесцентное детектирование синглетного кислорода в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек  $A^{II}B^{VI}$  и молекул красителя / А.В. Евтухова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // *Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014): докл. Междунар. научн. конф., Минск, 7-10 октября 2014. – Минск, 2014. – С. 111.*

181. Перепелица, А.С. Люминесцентное детектирование синглетного кислорода в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек  $A^{II}B^{VI}$  и молекул красителя / А.С. Перепелица, М.С.Смирнов, Т.С. Шатских, [и др.] // *Фундаментальные проблемы оптики – 2014: сб. тр. Междунар. конф., Санкт-Петербург, 20-24 октября 2014г. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 126-129.*