

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРАЦЕТАТА КАДМИЯ С ТИОАЦЕТАМИДОМ В МАЛОПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2019 г. А. А. Исаева<sup>1</sup>, В. П. Смагин<sup>1, \*</sup>, В. А. Зяблицкая<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет, Россия, 656049 Барнаул, пр-т Ленина, 61

\*e-mail: smaginv@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

В результате взаимодействия трифторацетата кадмия с  $H_2S$ , образующимся при гидролизе тиацетамида, синтезированы наноразмерные частицы (квантовые точки) сульфида кадмия в среде этилацетата и (поли)метилметакрилата. Устойчивость коллоидных растворов обеспечивают тиацетамидные комплексные соединения на поверхности частиц CdS. Спектрометрическими методами определены соотношения Cd(II):ТАА и константы взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом в системе  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O - ТАА - Р$ , где ТАА – тиацетамид, Р – этилацетат или (поли)метилметакрилат. Оценена скорость образования и рассчитан размер частиц CdS. Приведены данные о влиянии условий синтеза на спектрально-люминесцентные свойства CdS в матрице (поли)метилметакрилата.

**Ключевые слова:** малополярные органические среды, этилацетат, (поли)метилметакрилат, комплексобразование, трифторацетат кадмия, тиацетамид, сульфид кадмия, коллоидные растворы, квантовые точки, люминесценция

DOI: 10.1134/S0044457X19010112

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых материалов является одним из важных направлений развития науки и техники. Широкое применение в оптике, электронике, светотехнике находят композиции, содержащие наноразмерные частицы (квантовые точки (КТ)) металлов и их соединений [1–7]. Они проявляют необычные оптические, электрические, магнитные свойства. Люминесценция КТ связана с квантовыми эффектами, которые возникают из-за малого размера частиц и их дефектности. Рекомбинация зарядов происходит на уровнях структурно-примесных дефектов, которые могут быть целенаправленно сформированы в объеме и на поверхности кристаллов [6, 8, 9]. Стабильные люминесцентные характеристики проявляют полупроводниковые структуры типа “ядро/оболочка” или более сложные композиции. Их получают сочетанием полупроводников [10, 11]. Легирование кристаллов полупроводников ионами металлов положительно отражается на их оптических характеристиках и позволяет получать композиции с прогнозируемыми спектральными свойствами [5, 12–19].

Сочетание уникальных свойств полупроводников и технологичности оптических полимеров привлекает внимание к их композициям [20–24]. Введение КТ в полимеры придает им способность люминесцировать в видимой и ИК-области

электромагнитного спектра. В процессе синтеза КТ необходимо решить задачи, связанные с сохранением их устойчивости и воспроизводимости оптических характеристик. Внедрение КТ в полимерные матрицы является одним из решений, позволяющих зафиксировать пространственное положение КТ и сформировать необходимую морфологию композиций [24–26]. Еще одна проблема связана с гетерогенностью композиций. Их оптическая прозрачность также зависит от размера частиц. Одним из способов получения оптически прозрачных композиций является синтез КТ непосредственно в среде мономера и последующее отверждение образующихся коллоидных растворов его полимеризацией до стеклообразного состояния [27, 28]. В качестве источника сульфид-ионов применяются сероводород и сульфид натрия [27, 29], а также органические серосодержащие соединения, в том числе тиацетамид [28, 30]. Преимущество использования сероводорода заключается в отсутствии побочных продуктов, а также комплексных соединений на поверхности коллоидных частиц и в объеме композиций [27, 29]. Устойчивость коллоидных растворов в этом случае обеспечивается главным образом “зарядовым” фактором. Однако из-за применения токсичного газообразного реагента такой способ синтеза сульфидов металлов является экологически небезопасным. Концентрацию  $H_2S$  сложно

контролировать, а избыток удалять. Более технологичным является применение тиаоацетамида (ТАА), что позволяет использовать метод возникающих реагентов и проводить синтез сульфидов металлов в более мягких условиях [28]. Однако при неполном разложении тиаоацетамида в композициях присутствуют комплексные соединения, а также побочные продукты, образующиеся при его гидролизе. Они оказывают влияние на спектрально-люминесцентные свойства [12, 18].

В водных растворах взаимодействие ТАА с сульфидобразующими катионами достаточно хорошо изучено [31, 32]. С кислотами ТАА образует соли, с солями металлов – комплексные соединения. Состав комплексных соединений (1 : 1 или 1 : 2) определяется координационными возможностями реагентов и свойствами среды. В водных растворах ТАА медленно гидролизуются. В кислых и щелочных растворах гидролиз усиливается. Он может протекать в две стадии [32]. В результате гидролиза образуются ацетат аммония и сероводород.

В отличие от водных растворов, литературные данные о взаимодействии ТАА с солями металлов в малополярных органических растворителях, в том числе в метилметакрилате (ММА) и близком к нему по полярности, но не полимеризующемся при нагревании этилацетате (ЭА), отсутствуют. Также немногочисленны данные о влиянии условий синтеза на состав композиций и их спектрально-люминесцентные свойства.

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия трифторацетата кадмия с тиаоацетамидом в этилацетате и метилметакрилате, приводящего к получению оптически прозрачных полиакрилатных композиций состава ПММА/CdS, а также влияния условий синтеза на люминесценцию КТ сульфида кадмия в среде (поли)метилметакрилата (ПММА).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трифторацетат кадмия синтезировали взаимодействием оксида кадмия (х. ч.) с трифторуксусной кислотой (х. ч.) в водной среде. В кристаллическом виде соль выделена медленным упариванием подкисленного раствора на водяной бане с последующим высушиванием на воздухе. ТАА перед применением перекристаллизовывали. Вещества идентифицировали методом ИК-спектроскопии.

Наноразмерные частицы (КТ) CdS синтезировали в среде ЭА и ММА взаимодействием трифторацетата кадмия с  $H_2S$ , который образовывался в растворе при гидролизе ТАА под влиянием молекул кристаллизационной воды. Синтез проводили при температуре 70–90°C в течение 20 мин. На образование КТ указывало появление

характерной для CdS желто-зеленой окраски и опалесценция растворов.

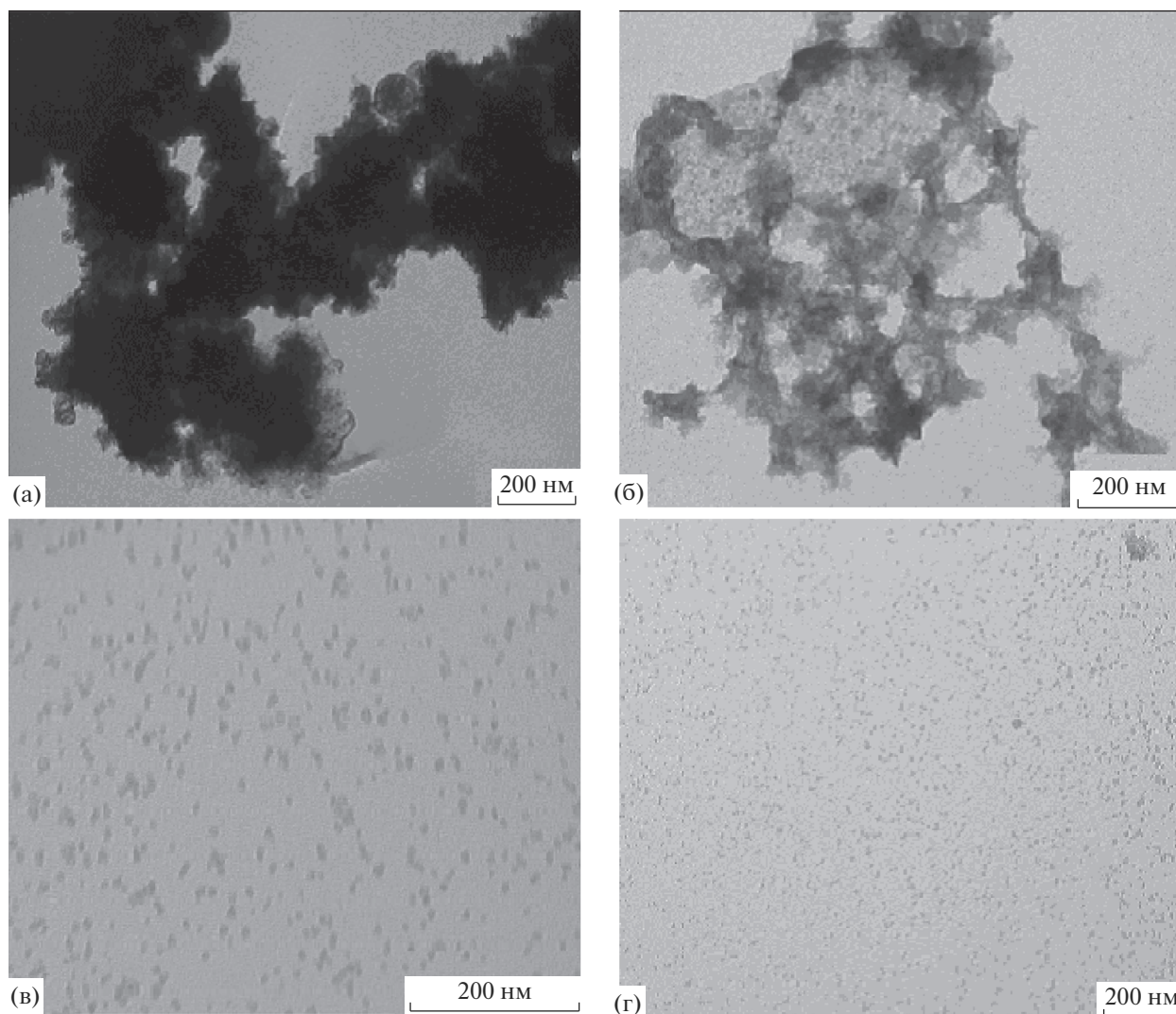
Композиции ПММА/CdS в стеклообразном состоянии получены радикальной полимеризацией метилметакрилата в блоке аналогично [28]. Для инициирования полимеризации в коллоидные растворы вводили перекись бензоила в количестве 0.1% от массы ММА. Растворы нагревали при температуре 60–70°C до вязкого состояния. Вязкими растворами заполняли стеклянные кюветы и продолжали нагревание до перехода композиций в стеклообразное состояние. Время полимеризации составляло до 24 ч. Композиции представляют собой желто-зеленые прозрачные “стекла”. Их окраска идентична окраске растворов.

Для исследования взаимодействия в системах  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O$ –ТАА–Р, где ТАА – тиаоацетамид, Р – этилацетат или (поли)метилметакрилат, были приготовлены растворы трифторацетата кадмия и тиаоацетамида с концентрацией веществ, равной 0.0200 и 0.100 моль/л соответственно. Их разведением готовили серии растворов с постоянной концентрацией трифторацетата кадмия 0.00200 моль/л и переменной концентрацией ТАА с мольным соотношением Cd : ТАА от 1 : 0.2 до 1 : 40. Оптическую плотность растворов регистрировали сразу после их приготовления, а также наблюдали за ее изменением в течение времени.

ИК-спектры реагентов регистрировали на спектрометре Infracum FT 801 в диапазоне 4000–500  $cm^{-1}$ . Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на спектрофотометре Specord UV VIS в диапазоне 200–800 нм относительно растворителя. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46 относительно растворителя. Калибровка фотометрической шкалы проведена по методике [33]. Электронные фотографии (ПЭМ) получены на просвечивающем электронном микроскопе СМ12 (Philips, Нидерланды). Коллоидные растворы наносили на медные сетки с аморфным углеродным покрытием, высушивали и исследовали с различным увеличением. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции записывали на спектрофлуориметре СМ 2203. В качестве источника излучения использовали ксеноновую дуговую лампу высокого давления ДКсШ 150-1М. Возбуждающий свет лампы падал перпендикулярно поверхности образца. Стационарную люминесценцию регистрировали под углом 45°.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б приведены электронные фотографии веществ, выделенных из коллоидных растворов до введения инициатора полимеризации, где наблюдаются агрегированные структурные образования сферической формы. Их размер до-



**Рис. 1.** ПЭМ фотографии продуктов, образовавшихся при взаимодействии трифторацетата кадмия с ТАА в ЭА: а, б – фрагменты агрегатов КТ, сформировавшихся с течением времени при различном мольном соотношении Cd : ТАА, покрытые слоем комплексных соединений; в, г – неагрегированные формы продуктов.

стигает десятков нм. Структуры закрыты слоем реагентов и продуктов реакции. Люминесценция коллоидных растворов практически полностью потушена (рис. 2). Очень низкая интенсивность люминесценции объясняется незавершенностью процесса формирования кристаллов, малой концентрацией CdS после данного этапа синтеза, а также влиянием веществ, находящихся на поверхности частиц.

В УФ-спектрах растворов трифторацетата кадмия наблюдается полоса поглощения с максимумом при 260 нм. Она отнесена к  $n \rightarrow \sigma^*$ -электронному переходу карбонильной группы трифторацетат-ионов. В спектральной области  $>270$  нм растворы трифторацетата кадмия прозрачны. В спектре раствора ТАА фиксируется полоса поглощения с максимумом при 270 нм, связанная с  $n \rightarrow \sigma^*$ -электронным переходом C=S-группы.

В спектрах растворов  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O$ –ТАА–ЭА при длинах волн  $>200$  нм присутствует сложная полоса поглощения, состоящая минимум из двух компонент (рис. 3). Коротковолновая компонента с максимумом при 270 нм связана с ТАА, не входящим в состав комплексных соединений. Длинноволновая компонента относится к поглощению комплексных соединений. С увеличением мольного соотношения Cd : ТАА полоса поглощения смещается в область длинных волн (рис. 3, кривые 1–8).

Оптическая плотность в области длинноволнового максимума полосы поглощения (310 нм) по-разному изменяется с течением времени у растворов, содержащих трифторацетат кадмия и тиоацетамид в малых и больших мольных соотношениях (Cd : ТАА): у первых она уменьшается, а у вторых возрастает. Уменьшение оптической плотности можно объяснить разрушением ком-

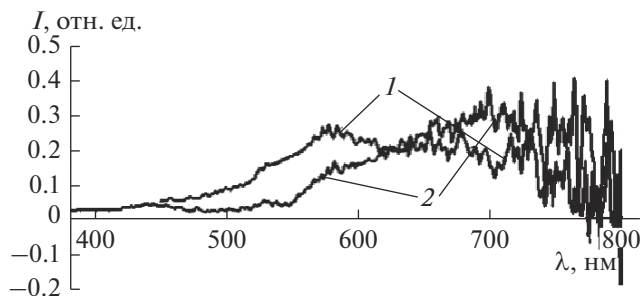


Рис. 2. Спектры люминесценции коллоидного раствора, полученного нагреванием системы  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O - TAA - ЭА$  (1), и выделенных из него продуктов (2).

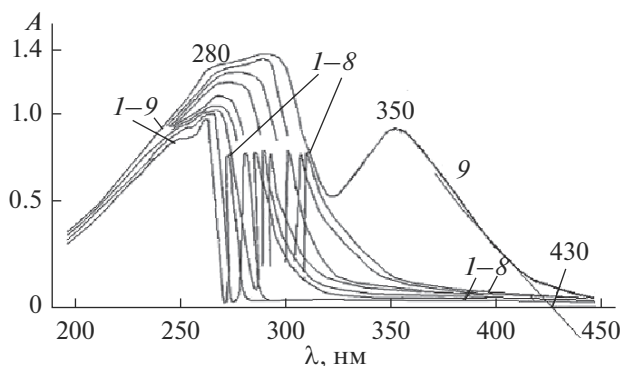


Рис. 3. Спектры поглощения растворов  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O - TAA - ЭА$ ,  $C_{Cd(II)} = 0.00200$  моль/л, мольное соотношение  $Cd(II) : TAA = 1 : 0.2, 1 : 0.4, 1 : 0.6, 1 : 0.8, 1 : 1.0, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 3$  (1–8 соответственно); 1 : 5 (9), относительно ЭА,  $I = 1.00$  см.

плексных соединений в результате гидролиза ТАА. Процесс сопровождается образованием  $H_2S$ . При взаимодействии его с трифторацетатом кадмия начинают формироваться зародыши будущих кристаллов сульфида кадмия. С ростом концентрации ТАА (мольного соотношения  $Cd : TAA$ ) в растворе выход сероводорода увеличивается. Повышается концентрация образующегося  $CdS$ . Это приводит к увеличению оптической плотности растворов. Постепенно формируются кристаллы  $CdS$ . Образование кристаллов подтверждается опалесценцией растворов. Она проявляется с течением времени после приготовления растворов. Например, у раствора с мольным соотношением  $Cd : TAA = 1 : 4$  опалесценция наблюдается примерно с 30-й мин. В спектре наблюдается широкая полоса с максимумом при 350 нм (рис. 3, кривая 9), связанная с поглощением кристаллов  $CdS$ . Интенсивность этой полосы практически линейно увеличивается с ростом мольного соотношения  $Cd : TAA$  до 1 : 40 ( $A_{350} = 0.10 + 0.035N, r = 0.990$ , где  $N$  – мольная доля ТАА при постоянной концентрации трифторацетата кадмия, равной 0.00200 моль/л,  $r$  – коэффициент линейности). Широкий интервал линейной зависимости объясняется малой скоростью образования КТ  $CdS$  и

необходимостью введения большого избытка ТАА для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов.

По положению точки пересечения касательной, проведенной к ниспадающей ветви полосы поглощения с максимумом 350 нм (рис. 3, кривая 9), с абсциссой (430 нм) определена ширина запрещенной зоны частиц  $CdS$  и по методике [34] рассчитан их размер:

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-\frac{1}{2}},$$

где  $h$  – постоянная Планка;

$$\mu = \left[ (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1} \right]^{-1}, m_e^* = 0.21m_e, m_h^* = 0.80m_e -$$

эффективные массы электронов и дырок в  $CdS$ ;  $m_e$  – масса покоя электрона;  $\Delta E_g$  – разность энергий ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) наночастицы и массивного кристалла  $CdS$  (2.4 эВ). Он равен 2.2 нм. С учетом методических отличий (мольные соотношения веществ, температурный режим синтеза, время синтеза) полученный результат не противоречит данным [12, 18, 35] для коллоидных частиц  $CdS$  в ЭА, ММА и ПММА. При нагревании в процессе приготовления коллоидных растворов и далее при нагревании в процессе синтеза полимерных композиций размер частиц  $CdS$  увеличивается. Это связано с продолжающимся разрушением комплексов, дальнейшим образованием  $H_2S$  и ростом кристаллов  $CdS$ . Это подтверждается изменениями на электронных фотографиях (рис. 1в, 1г). Размер частиц достигает 5–7 нм. Полученные результаты согласуются с данными [12, 35, 36].

Для растворов с различным мольным соотношением  $Cd : TAA$  построены зависимости, характеризующие изменение оптической плотности в области максимума полосы поглощения КТ  $CdS$  (350 нм) с течением времени. Пример одной из зависимостей  $A_{350} = f(\tau)$  приведен на рис. 4. Методом графического дифференцирования [37] на участке зависимости, соответствующем накоплению продуктов с постепенным увеличением скорости реакции (рис. 4, участок 2), оценена скорость образования частиц  $CdS$  ( $w$ ,  $мин^{-1}$ ). Для этого были проведены касательные и определены тангенсы угла их наклона (рис. 4). Зависимость  $w = f(\tau)$  приведена на рис. 5. Для растворов, содержащих вещества в мольных соотношениях  $Cd : TAA < 1 : 4$ , время индукционного периода (участок 1) увеличивается. Оно может достигать суток. Для растворов, содержащих вещества в мольных соотношениях  $Cd : TAA > 1 : 5$ , индукционный период исчезает. Скорость реакции увеличивается сразу после приготовления растворов.

При длине волны в области максимума полосы поглощения комплексных соединений (310 нм) измерена оптическая плотность растворов, содержащих реагенты в соотношениях  $Cd : TAA = 1 : 0.2 - 1 : 10$ . Измерения проведены сразу после

приготовления растворов. Результаты измерений обработаны спектрофотометрическими методами Асмуса и Бенеси–Гильдебранда [38].

В соответствии с методом Асмуса построены зависимости  $1/V_{Cd(II)}^n = f(1/m)$ , где  $V_{Cd(II)}$  – объем раствора трифторацетата кадмия,  $n$  – целое число, соответствующее мольному соотношению комплексообразователь : лиганд (Cd : ТАА) для зависимости, характеризующейся наибольшим коэффициентом линейности ( $n = 1, 2, 3, 4$ );  $m = A_{310}/l$ , где  $A_{310}$  – оптическая плотность при длине волны 310 нм,  $l$  – толщина кюветы, см. Уравнения и коэффициенты линейности зависимостей для различных значений  $n$  приведены в табл. 1. Результат указывает на образование в растворах комплексных соединений с мольным соотношением Cd : ТАА = 1 : 1.

В табл. 2 приведены данные для построения зависимостей Бенеси–Гильдебранда  $\frac{C_{Cd(II)}l}{A_{310}}$

$= f\left(\frac{1}{C_{ТАА}^n}\right)$  ( $C_{Cd(II)}$  – молярная концентрация трифторацетата кадмия;  $C_{ТАА}$  – молярная концентрация тиоацетамида;  $n$  – мольное соотношение Cd : ТАА,  $n = 1$  и 2;  $A_{310}$  – оптическая плотность раствора при  $\lambda = 310$  нм;  $l$  – толщина кюветы, см), а также уравнения зависимостей, коэффициенты линейности и константа взаимодействия трифторацетата кадмия с ТАА, рассчитанная из уравнения, характеризующегося большим коэффициентом линейности. Исходя из линейности зависимостей при  $n = 1$  и нелинейности при  $n = 2$  подтверждено образование комплексных соединений с мольным соотношением Cd : ТАА = 1 : 1. Малая величина константы взаимодействия трифторацетата кадмия с ТАА может указывать как на внешнесферное взаимодействие веществ, так и на сложность процесса, сопровождающегося затратами энергии на вытеснение молекул воды из координационной сферы трифторацетата кадмия при их замещении тиоацетамидом.

Как показали проведенные исследования, времени, в течение которого коллоидные растворы при мольных соотношениях Cd : ТАА < 1 : 4 сохраняют устойчивость, достаточно для их термического отверждения полимеризацией метилметакрилата в блоке. Для синтеза образцов полимерных композиций выбраны составы с соотношением Cd : ТАА = 1 : 1 и 1 : 2. При нагревании таких растворов при 70–90°C переход в коллоидное состояние происходит в течение 20 мин. Процесс полимеризации композиции объемом до 10 мл до стеклообразного состояния занимает несколько часов. Оптическая прозрачность стеклообразных композиций в области спектра >500 нм достигает 92% (5 мм). Полимерные композиции люминесцируют в видимой и ближней ИК-области спектра (рис. 6, спектры 1–3). Люминесцен-

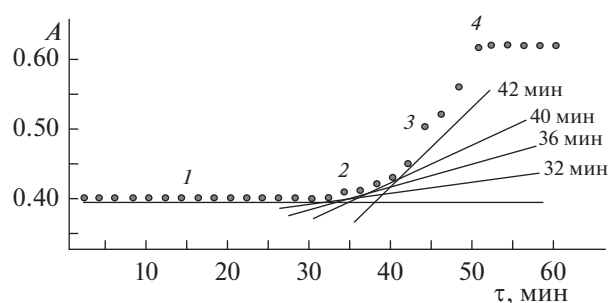


Рис. 4. Зависимость  $A_{350} = f(\tau)$  для раствора  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O-TAA-ЭА$ ,  $C_{Cd(II)} = 0.00200$  моль/л, мольное соотношение Cd : ТАА = 1 : 4, относительно ЭА,  $l = 1.00$  см.

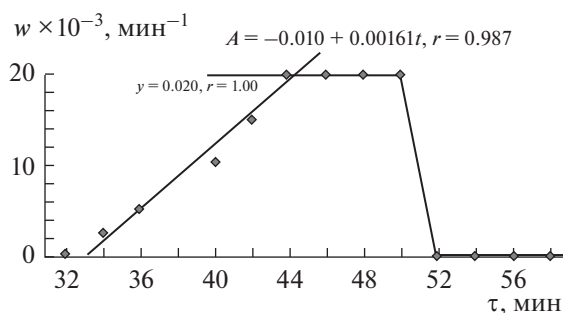


Рис. 5. Зависимости  $w = f(\tau)$  для раствора  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O-TAA-ЭА$ ,  $C_{Cd(II)} = 0.00200$  моль/л, мольное соотношение Cd : ТАА = 1 : 4.

ция композиций связана с дефектностью поверхности кристаллов CdS. На это указывает длинноволновое положение спектральной полосы. Возникновение люминесценции объясняется образованием акцепторных уровней энергии в запрещенной зоне кристаллов CdS. Интенсивность люминесценции полимерных композиций значительно больше интенсивности люминесценции коллоидных растворов. Возбуждение люминесценции происходит излучением ближнего ультрафиолета (рис. 6, спектры 1' и 2'). Значительная ширина полос объясняется неоднородностью центров люминесценции и дисперсностью образующихся частиц. Увеличение количества комплексов на поверхности частиц приводит к батохромному смещению полосы люминесценции. Противоположное смещение полосы наблюдается при увеличении времени полимеризации и

Таблица 1. Уравнения и коэффициенты линейности зависимости  $(1/V_{Cd(II)}^n) = f(1/m)$  при  $n = 1, 2, 3, 4$  (целое число из уравнения Асмуса)

$n$	Уравнение и коэффициент
1	$y = -1.09 + 1.03x, 0.995$
2	$y = -17.9 + 9.52x, 0.934$
3	$y = -185 + 89.7x, 0.882$
4	$y = -1843 + 872x, 0.855$

**Таблица 2.** Данные для построения зависимости  $\frac{C_{Cd(II)l}}{A_{310}} = f\left(\frac{1}{C_{TAA}^n}\right)$  ( $n = 1$  или  $2$ ) для системы  $(CF_3COO)_2Cd \cdot nH_2O$ –ТАА–ЭА,  $C_{Cd(II)} = 2.00 \times 10^{-3}$  моль/л = const, оптическая плотность измерена относительно ЭА,  $\lambda = 310$  нм,  $l = 1.00$  см,  $T = 293$  К;  $S_r = 0.03$ ,  $P = 0.95$ ,  $n = 3$

Мольное соотношение ТАА : Cd(II), $C_{Cd(II)} = 2.00 \times 10^{-3}$ моль/л = const (ТАА/l)	Концентрация тиоацетамида, $C_{TAA}$ , моль/л	$\frac{1}{C_{TAA}} \times 10^{-2}$ , л/моль	$\frac{1}{C_{TAA}^2} \times 10^{-6}$ , (л/моль) <sup>2</sup>	Оптическая плотность, $A_{310}$	$\frac{C_{Cd(II)l}}{A_{310}} \times 10^4$ , (моль см)/л
0.2	$4.00 \times 10^{-4}$	25.0	6.25	0.095	210
0.4	$8.00 \times 10^{-4}$	12.5	1.56	0.160	125
0.6	$12.0 \times 10^{-4}$	8.35	0.69	0.250	80.0
0.8	$16.0 \times 10^{-4}$	6.25	0.39	0.290	69.0
1.0	$20.0 \times 10^{-4}$	5.00	0.25	0.30	66.7
1.5	$30.0 \times 10^{-4}$	3.34	0.11	0.35	57.2
2	$40.0 \times 10^{-4}$	2.25	0.062	0.44	45.4
3	$60.0 \times 10^{-4}$	1.66	0.028	0.54	37.0
4	$80.0 \times 10^{-4}$	1.25	0.016	0.62	32.2
4.5	$90.0 \times 10^{-4}$	1.10	0.012	0.70	28.6
5	$100 \times 10^{-4}$	1.00	0.010	0.72	27.8
6	$120 \times 10^{-4}$	0.84	0.0070	0.80	25.0
8	$160 \times 10^{-4}$	0.62	0.0040	0.95	21.0
10	$200 \times 10^{-4}$	0.50	0.0025	1.2	16.7

Уравнение зависимости  $\frac{C_{Cd(II)l}}{A_{310}} = f\left(\frac{1}{C_{TAA}^n}\right)$ , коэффициент линейности, константа взаимодействия

$n = 1$   $y = 21.9 + 7.69x, 0.994;$   
 $K = 2.85 \times 10^2$   
 $*y = 28.2 + 7.27x, 0.996;$   
 $K = 3.88 \times 10^2$

$n = 2$   $y = 40.4 + 29.3x, 0.934$   
 $*y = 60.0 + 25.0x, 0.974$

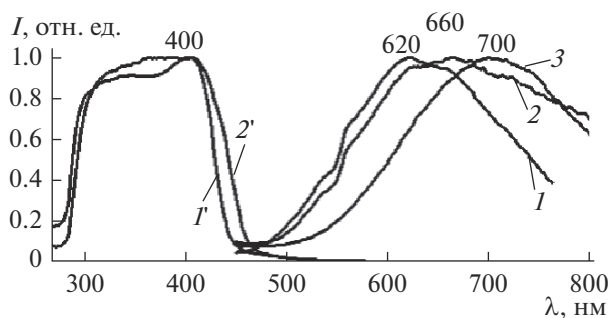
\* Параметры приведены для области значений, выделенных соответствующим шрифтом.

“отжига” полимерных образцов. Это связано с разрушением комплексов и продолжающимся образованием CdS в процессе нагревания при полимеризации и “отжиге” полимерных образцов. Рост концентрации ТАА (Cd : ТАА = 1 : 1 и 1 : 2) приводит к повышению интенсивности люминесценции. Это объясняется увеличением выхода

H<sub>2</sub>S и, соответственно, ростом концентрации кристаллов CdS.

### ВЫВОДЫ

Получены коллоидные растворы КТ сульфида кадмия в среде этилацетата и (поли)метилметакрилата. Спектрофотометрическими методами определены соотношения Cd : ТАА в комплексных соединениях и константы взаимодействия трифторацетата кадмия с ТАА в растворе. Высказаны предположения о ходе процесса формирования частиц CdS и влиянии на него соотношения реагентов и температуры. Синтезированы композиции ПММА/CdS и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что возбуждение люминесценции связано с межзонными переходами электронов в кристаллах CdS, а люминесценция – с дефектами на их поверхности. Положение полосы люминесценции в спектре зависит от комплексобразования на поверхности частиц, времени полимеризации и “отжига” полимерных композиций, а также от концентрации тиоацетамида.



**Рис. 6.** Спектры люминесценции (1–3,  $\lambda_B = 370$  нм) и возбуждения люминесценции (1' и 2',  $\lambda_{Л} = 620$  и 660 нм соответственно) композиции ПММА/CdS.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность к.х.н. Н.С. Ереминой (ТГУ, г. Томск) и к. х. н. А.А. Бирюкову (ТГУ, СФТИ им. акад. В.Д. Кузнецова) за помощь в проведении исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Mackenzie J.D. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 26. № 1–3. P. 23.
3. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474 [Rempel A.A. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 5. P. 435. doi 10.1070/RC2007v076n05ABEN003674].
4. Zgaren I., Sellami K., Jaziri S. // Sensor Letters. 2009. V. 7. № 5. P. 967. doi 10.1166/sl.2009.1182
5. Mukherjee P., Shade C.M., Yingling A.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 16. P. 4031. doi 10.1021/jp109786w
6. Chandra B.P., Chandra V.K., Jha P. // Solid State Phenomena. 2015. V. 222. P. 1. doi 10.4028/www.scientific.net/SSP.222.1
7. Gong X., Yang Z., Walters G. et al. // Nature Photonics. 2016. V. 10. № 4. P. 253. doi 10.1038/nphoton.2016.11
8. Lozada-Morales R., Zelaya-Angel O., Torres-Delgado G. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 175–176. P. 562. doi 10.1016/S0169-4332(01)00115-5
9. Hayne M., Bansal B. // Luminescence. 2012. V. 27. № 3. P. 179. doi 10.1002/bio.2342
10. Zhao H., Liang H., Vidal F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 35. P. 20585. doi 10.1021/jp503617h
11. Мандал А.Р., Иштеев А.Р., Волчегатьев С.А. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 297. [Mandal A.R., Ishteev A.R., Volchegatiev S.A. et al. // Inorg. Mater. V. 52. № 3. P. 256. doi 10.1134/S0020168516030109].
12. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Бирюков А.А. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1734. [Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 60. № 12. P. 1588. doi 10.1134/S0036023615120244].
13. Niu Jing-hua, Hua Rui-nian, Li Wen-lian et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. № 11. P. 2357. doi 10.1088/0022-3727/39/11/007
14. Planelles-Aragó J., Julián-López B., Cordoncillo E. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. № 43. P. 5193. doi 10.1039/b809254k
15. Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // ФТП. 2009. Т. 43. № 6. С. 745 [Bulanuy M.F., Kovalenko A.V., Polezhaev B.A., Prokof'ev T.A. // Semiconductors. 2009. V. 43. № 6. P. 716. doi 10.1134/S1063782609060050].
16. Огурцов К.А., Бахметьев В.В., Абызов А.М. и др. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2010. № 7. С. 13.
17. Mukherjee P., Sloan R.F., Shade C.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 27. P. 144514. doi 10.1021/jp404947x
18. Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С., Бирюков А.А. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 6. С. 924 [Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 6. P. 1020. doi 10.1134/S1070427215060208].
19. Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Джафарли Р.С. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 15. [Jafarov M.A., Nasirov E.F., Jafarli R.S. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 39. doi 10.1134/S0020168517010058].
20. Pedone L., Caponetti E., Leone M. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 495. doi 10.1016/j.jcis.2004.10.019
21. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: Изд-во КГТУ, 2010. 540 с.
22. Sun X., Xie L., Pang F. et al. // Optics Express. 2013. V. 21. № 7. P. 8214. doi 10.1364/OE.21.008214
23. Смагин В.П. // Обзорный журн. по химии. 2013. Т. 3. № 2. С. 180. [Smagin V.P. // Rev. J. Chem. 2013. V. 3. № 2. P. 163. doi 10.1134/S2079978013020039].
24. Звайгзне М.А., Мартынов И.Л., Кривенков В.А. и др. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 1. С. 76. [Zvaigzne M.A., Martynov I.L., Krivenkov V.A. et al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. № 1. P. 69. doi 10.1134/S0030400X17010313].
25. Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Зансис К.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100. № 3. С. 459 [Ushakov N.M., Zapsis K.V., Yurkov G.Yu. et al. // Opt. Spectrosc. 2006. V. 100. № 3. P. 414. doi 10.1134/S0030400X06030180].
26. Звайгзне М.А., Мартынов И.Л., Самохвалов П.С., Набиев И.Р. // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2016. № 11. С. 2568 [Zvaigzne M.A., Martynov I.L., Samokhvalov P.S., Nabiev I.R. // Russ. Chem Bull. 2016. V. 65. № 11. P. 2568. doi 10.1007/s11172-016-1620-8]
27. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А. и др. Патент РФ № 2466094 // Б.И. 2012.
28. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Патент РФ № 2561287 С1. // Б.И. 2015. № 24.
29. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В. // Изв. вузов. Физика. 2006. Т. 49. № 12. С. 81 [Biryukov A.A., Izaak T.I., Babkina O.V., Svetlichnyi V.A. // Russ. Phys. J. 2006. T. 49. № 12. P. 1354. doi 10.1007/s11182-006-0265-8].
30. Пономарева К.Ю., Кособудский И.Д., Третьяченко Е.В., Юрков Г.Ю. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 11. С. 1295 [Ponomareva K.Yu., Kosobudsky I.D., Tretyachenko E.V., Yurkov G.Yu. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 11. P. 1160. doi 10.1134/S0020168507110027].
31. Алексеева Л.В. Фотохимическое получение и свойства коллоидов на основе комплексов переходных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 1994. 18 с.
32. Туленин С.С. Гидрохимическое осаждение пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и халькопиритных структур на их основе: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2015. 197 с.
33. Гордон А., Форд Р. Спутник химии. М.: Мир, 1976. С. 237.
34. Пивен Н.Г., Шербак Л.П., Фейчук П.И. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 315.
35. Готовцева Е.Ю., Бирюков А.А., Светличный В.А. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 3. С. 32 [Gotovtseva E.Y., Biryukov A.A., Svetlichnyi V.A. // Russ. Phys. J. 2013. T. 56. № 3. P. 273. doi 10.1007/s11182-013-0027-3].
36. Смагин В.П., Еремина Н.С., Давыдов Д.А. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 664. [Smagin V.P., Eremina N.S., Davydov D.A. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 6. P. 611. doi 10.1134/S0020168516060157].
37. Стромберг А.Г. Физическая химия / Под ред. Стромберга А.Г., Семченко Д.П. Изд. 3-е, испр. и дополн. М.: Высш. школа, 1999. С. 284.
38. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 376 с.