———— ФОТОНИКА ——

УДК 544.774.4:544.522.121.3

ФЁРСТЕРОВСКИЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В АГРЕГАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe C АДСОРБИРОВАННЫМ МЕЗО-ТЕТРА(3-ПИРИДИЛ)ПОРФИРИНОМ

© 2020 г. Л. М. Николенко^{*a*, *b*, *, А. В. Гадомская^{*a*, *b*}, М. Г. Спирин^{*a*, *b*}, С. А. Товстун^{*a*, *b*}, С. Б. Бричкин^{*a*, *b*}, В. Ф. Разумов^{*a*, *b*, *c*}}

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия ^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, 141701 Россия

^сМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физикохимической инженерии, Москва, 119991 Россия

**E-mail: nav@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 06.05.2020 г. После доработки 06.05.2020 г. Принята к публикации 07.05.2020 г.

Исследовано влияние мезо-тетра(3-пиридил)порфирина (TPyP) на фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в агрегатах коллоидных квантовых точек (KKT) CdSe. При образовании таких агрегатов возникает межчастичный FRET, ведущий к двум эффектам. Во-первых, из-за блинкинга падает наблюдаемый квантовый выход люминесценции. Во-вторых, из-за неоднородного уширения оптических спектров ККТ полоса люминесценции сдвигается в длинноволновую сторону. Введение в систему ТРуР приводит к его адсорбции на ККТ с многомасштабной по времени кинетикой. В результате возникает FRET от ККТ к ТРуР, который эффективно конкурирует с FRET между самими ККТ. В результате красное смещение, возникающее из-за агрегации ККТ, существенно уменьшается. При этом на положение пика люминесценции неагрегированных частиц адсорбция красителя не влияет.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фёрстеровский безызлучательный перенос энергии, селенид кадмия, порфирин

DOI: 10.31857/S0023119320050125

Введение

Коллоидные квантовые точки (**ККТ**) представляют собой сферические (или примерно сферические) полупроводниковые нанокристаллы, покрытые органическими лигандами, обеспечивающими агрегативную устойчивость при диспергировании в подходящем растворителе. ККТ получают химически методом прерванного осаждения в концентрированных жидких растворах поверхностноактивных веществ. Метод всегда приводит к частицам, обладающим некоторой полидисперсностью: среднеквадратичное отклонение диаметра частиц обычно превышает 5%.

Оптические свойства ККТ во многом определяются тем, что электрон и дырка, возникающие при поглощении фотона, двигаются в ограниченном пространстве. Это приводит к размерно-зависимому квантованию их уровней энергии и, как следствие, к модификации оптических спектров (квантово-размерный эффект): на красной границе спектра поглощения возникает так называемый экситонный пик, сдвигающийся в коротковолновую сторону при уменьшении размера частицы. На правом краю экситонного пика (на шкале длин волн) располагается узкая полоса спектра люминесценции, положение которой меняется с размером частицы примерно так же, как и положение экситонного пика в спектре поглощения.

Квантово-размерный эффект в сочетании с полидисперсностью приводят к тому, что оптические спектры ККТ являются неоднородно уширенными: то есть индивидуальные частицы имеют несколько различные спектры поглощения и люминесценции. Из-за неоднородного уширения спектры макроскопических ансамблей ККТ выглядят более широкими или сглаженными, чем выглядели бы в случае монодисперсных частиц.

Помимо неоднородности положения экситонного пика, ККТ обладают еще и неоднородностью излучательной и безызлучательной констант, и, как следствие, неоднородностью времени жизни и квантового выхода люминесценции. Эти неоднородности характеризуются очень широкими распределениями. В частности, распределение квантовых выходов люминесценции обычно настолько широко, что ансамбль ККТ имеет смысл рассматривать, как состоящий из частиц двух сортов: полностью нелюминесцирующих (состояние OFF) и хорошо люминесцирующих (состояние ON). Причем, частицы обычно быстро и нерегулярным образом переходят из одного состояния в другое. Это явление получило названия блинкинг и мерцающая люминесценция [1–3].

ККТ привлекают внимание исследователей прежде всего, как перспективные люминофоры, поскольку могут обладать такими полезными свойствами, как узкая полоса люминесценции, широкая полоса поглощения, высокая стойкость к фотодеградации, высокий квантовый выход в длинноволновой области. Также ККТ интересны как первичные поглотители световой энергии в солнечных батареях, хемосенсорах, фотодетекторах. В таких устройствах экситоны, возникающие в частицах при поглощении света, могут быть либо переданы путем фёрстеровского безызлучательного переноса энергии (FRET) на какие-либо функциональные органические молекулы, либо разделены на составляющие их заряды [4].

Применения ККТ часто подразумевают их использование в виде плотноупакованных слоев, в которых неизбежно в той или иной степени возникает межчастичный FRET. Считается, что это явление может быть использовано для транспорта электронного возбуждения в прикладном устройстве. Однако обычно из-за блинкинга существенная часть частиц в ансамбле имеет очень низкий квантовый выход люминесценции и, соответственно, высокую безызлучательную константу скорости релаксации, поэтому межчастичный перенос энергии приводит к тому, что электронное возбуждение в процессе своего диффузионного блуждания в конечном итоге оказывается на нелюминесцирующих частицах и превращается там в тепло [5].

Безызлучательному переносу энергии между плотноупакованными ККТ посвящено большое количество работ. Обычно его изучение проводится на пленках [6–12], монослоях [13–15] и наноразмерных агрегатах (нанокластерах) в растворе [16–18]. При этом рассматривается два вида распределений частиц по размерам: бимодальное [6–9, 13, 16, 17] и мономодальное [6–16, 18]. В бимодальном распределении частицы меньшего размера рассматриваются при переносе энергии как доноры, а большего – как акцепторы. В мономодальном распределении доноры и акцепторы нельзя выделить однозначно, но в пределах ширины распределения перенос энергии осуществляется с большей скоростью от меньших частиц к большим, чем наоборот. Экспериментально FRET между плотноупакованными ККТ с мономодальным распределением проявляется в виде изменения люминесцентных свойств: красного сдвига стационарного спектра люминесценции [6-16, 18], падения среднего времени жизни на левом краю спектра люминесценции [7–11, 13–16, 18], часто увеличения среднего времени жизни на правом краю спектра люминесценции [8-10, 12-16], непрерывного сдвига пика времяразрешенного спектра люминесценции в длинноволновую сторону с течением времени после импульсного возбуждения [7, 11, 13-16]. Также наблюдается падение интенсивности люминесценции и среднего времени жизни из-за переноса энергии на нелюминесцирующие ККТ, которые всегда есть в ансамбле частиц в силу блинкинга [14-18].

В данной работе предлагается рассмотреть систему, в которой FRET имеется как между самими ККТ, так и между ККТ и адсорбированной молекулой органического люминофора. Межчастичный FRET будет обеспечиваться за счет образования в растворе нанокластеров ККТ методом добавления осаждающего растворителя [1, 19-21]. Непосредственный интерес здесь состоит в том, что конкуренция между этими двумя видами FRET может, в принципе, придавать системе новые интересные свойства. Отдаленный интерес состоит в том, что, когда появится возможность уверенно синтезировать частицы практически без блинкинга, нанокластеры ККТ можно будет использовать в качестве светособирающих наноантенн, передающих электронное возбуждение на адсорбированную функциональную молекулу. Математическое моделирование такой антенной системы было недавно проведено в работе [22]. В модельном расчете при использовании экспериментальных данных для спектров люминесценции и поглощения ККТ и органического люминофора, а также с учетом распределения ККТ по размерам, было показано, что в идеальном случае для кластера, состоящего из 10⁴ квантовых точек строго одного размера интенсивность люминесценции органического люминофора может быть увеличена на пять порядков за счет FRET между компонентами системы. Однако при наличии блинкинга эффект антенны незначителен.

В качестве органического люминофора в данной работе мы выбрали мезо-тетра(3-пиридил)порфирин (ТРуР). Этот выбор обусловлен следующими соображениями. Во-первых, производные порфирина интересны как функциональные молекулы: например, они могут связываться с ионами различных металлов, изменяя при этом свои оптические свойства [23, 24], а под действием возбуждающего света способны генерировать синглетный кислород, что важно в фотодинамической терапии. Во-вторых, выбранный люминофор обладает удобным с экспериментальной точки зрения положе-

нием полосы люминесценции (620-760 нм): достаточно далеко от полосы люминесценции используемых нами ККТ и в то же время все еще в границах диапазона длин волн, доступного для измерений на наших спектрофлуориметрах. Втретьих, для этого люминофора и ряда похожих производных имеется большая серия работ, проведенная Э.И. Зенькевичем с соавторами, по адсорбции на ККТ CdSe или CdSe/ZnS (ядро/оболочка) [25-35]. Основной эффект, уверенно наблюдавшийся в этих работах, состоял в тушении люминесценции ККТ этими люминофорами. В работе [25] были проведены эксперименты с различными вариантами молекулы: варьировались количество пиридиловых заместителей, их взаимное положение и положение азота относительно места присоединения к порфириновому макроциклу. Оказалось, что максимальной эффективностью тушения люминесценции ККТ обладают тетразамещенные порфирины с атомами азота в мета- и пара-положениях. Порфирины с заместителями, имеющими атомы азота в орто-положении, а также пиридин и нефункционализированный порфирин в сравнимых концентрациях люминесценцию не тушат. Путем анализа способности различных вариантов люминофора тушить люминесценцию ККТ, был сделан вывод о том, что его присоединение к поверхности наночастицы осуществляется двумя атомами азота ближайших пиридиловых заместителей, а порфириновый макроцикл при этом должен быть перпендикулярен к адсорбируемой поверхности. Поэтому способность рассматриваемых красителей адсорбироваться на ККТ и, соответственно, тушить их люминесценцию зависит от наличия таких двух атомов азота. В работе [25] также было экспериментально показано, что при адсорбции красителя на ККТ между ними становится возможен FRET. несколько vвеличивающий интенсивность люминесценции красителя. Квантово-механические расчеты показали, что он происходит за время порядка сотен пикосекунд [27] и вполне может быть полностью ответственным за тушение люминесценции ККТ. Но в экспериментальных работах [26, 28, 29] утверждается, что FRET не может полностью объяснить тушение. В работе [30] эффективность FRET оценена как 10-15%. В работе [32] было отмечено, что кинетика адсорбции рассматриваемых красителей на поверхности ККТ не имеет какого-то одного характерного времени: как минимум, есть процессы, протекающие быстрее 1 мин, и процессы, протекающие медленнее 10 мин. Изменения в спектрах наблюдаются и на временах более суток. Предполагается, что дисперсия скорости адсорбции обусловлена неоднородностью поверхности ККТ, приводящей к различию в энергиях связи с лигандами, которые необходимо вытеснить для возможности присоединения красителя. Также причиной дисперсии скорости мо-

жет быть некоторая реорганизация лигандной оболочки. Мы также провели исследование адсорбции ТРуР на ККТ [36], но вместо CdSe использовали ККТ InP/ZnS типа ядро/оболочка. Для этих частиц мы также наблюдали FRET и кинетику адсорбции с широким диапазоном характерных времен: от времен менее одной минуты, до времен более суток. Также в нашей лаборатории проводилось молекулярное моделирование абсорбции ТРуР на ККТ CdSe [37].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В работе были использованы следующие реагенты: CdO (99.99%, "Sigma-Aldrich"), Se (порошок, 99.99%, "Sigma-Aldrich"), *n*-октадецилфосфоновая кислота (ODPA, "Alfa Aesar"), триоктилфосфин (TOP, 90%, "Sigma-Aldrich"), триоктилфосфин оксид (TOPO, 99%, "Sigma-Aldrich"), трибутилфосфин (TBP, 97%, "Aldrich"), толуол (99.99%, "Fisher Scientific"), хлороформ (>99.5%, "Sigma-Aldrich", амилена 100–200 ррт), метанол (марки "х. ч.", "Химмед"), ацетонитрил (99.8% "Sigma-Aldrich"). Все используемые реагенты и органические растворители дополнительной очистке не подвергались.

Спектральные измерения

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Shimadzu UV 3101PC". Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000, в котором спектры автоматически корректируются на спектральную чувствительность детектора и спектр возбуждающей лампы. При измерениях использовались отсекающие фильтры, подавляющие отраженный от дифракционных решеток монохроматоров свет во втором порядке дифракции. Для всех измеряемых спектров излучения в растворах проводилось вычитание спектра чистого растворителя.

Кинетики затухания люминесценции измерялись на времяразрешенном спектрофлуориметре "PicoQuant FluoTime 200", в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 467 нм. Ширина переходной приборной функции IRF на полувысоте составляла при этом 0.17 нс. Кинетики затухания люминесценции ККТ имеют сложную форму и представляют собой суперпозицию большого числа экспоненциальных функций распада [1-3], что является следствием широкого распределения спектрально-люминесцентных и спектрально-кинетических характеристик ККТ. Обработка этих экспериментальных данных и вычисление распределений времен жизни осуществлялись с помощью метода регуляризации Тихонова, подробно описанного в работе [38]. При этом обычно использовалось условие неотрицательности искомого распределения времен жизни, однако при наличии FRET для акцептора возбуждения условие неотрицательности не использовалось, поскольку в этом случае это было бы неправильно с математической точки зрения. Вместо непосредственных экспериментальных кинетик спада люминесценции ниже будут приведены так называемые деконволированные кинетики спада: то есть гипотетические истинные кинетики, рассчитанные из экспериментальных кинетик.

Квантовые выходы люминесценции определяли при оптической плотности образцов на длине волны возбуждения не более чем 0.1. В качестве стандарта для измерения квантового выхода люминесценции использовали этанольный раствор родамина 6Ж (квантовый выход в этанольном растворе равен 0.95% [39]). При вычислении квантового выхода люминесценции ККТ учитывались показатели преломления соответствующих растворителей [40].

Все спектральные и спектрально-кинетические измерения проводились при комнатной температуре в кварцевых флуоресцентных кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Во всех рисунках ниже, где приводится по несколько спектров люминесценции или возбуждения люминесценции, все эти спектры домножены на поправочные множители, учитывающие чисто концентрационное уменьшение интенсивности люминесценции при разбавлении. Кроме того, разные спектры снимались при различных щелях монохроматоров, что тоже было учтено при построении спектров введением соответствующих множителей.

Электронно-микроскопические измерения ККТ проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Образцы готовили помещением капли дисперсии, содержащей ККТ в хлороформе, на медную сетку, покрытую тонким слоем углерода.

Синтез ТРуР

Методика синтеза мезо-тетра(3-пиридил)порфирина (**ТРуР**) изложена в работе [36].

Синтез KKT CdSe

Для приготовления прекурсора кадмия смесь CdO (0.64 ммоль), ODPA (1.2 ммоль) и TOPO (3 ммоль) помещали в реакционный сосуд, нагревали в инертной атмосфере до 320°С и выдерживали при этой температуре до образования прозрачного раствора около 10 мин. В другом сосуде готовили прекурсор селена, для чего смесь Se (0.32 ммоль), TBP (0.38 ммоль), TOP (1.6 ммоль) и толуола (0.14 мл) перемешивали в атмосфере аргона с помощью магнитной мешалки при температуре 60° C до полного растворения Se.

Синтез ККТ проводился путем впрыскивания раствора комплекса TOP-Se, охлажденного до комнатной температуры, в раствор прекурсора кадмия в условиях интенсивного перемешивания. В результате такого смешивания температура в реакторе уменьшалась до 300°С и при этой температуре синтез ККТ протекает в течении двух минут. После этого реакционную смесь резко охлаждают до комнатной температуры. Полученные ККТ затем растворяли в хлороформе, осаждали добавлением метанола и центрифугировали в течение 20-30 мин при скорости 3000 об./мин. Осадок, содержащий ККТ, сушили при нормальных условиях и промывку осаждением-центрифугированием проводили снова. Такая процедура была проведена дважды, после чего ККТ высушивали, диспергировали в толуоле и фильтровали через РТFE-мембраны с диаметром пор 0.45 мкм.

ККТ CdSe, стабилизированные лигандной оболочкой из молекул ODPA, обладают достаточно высоким квантовым выходом люминесценции, но он может дополнительно увеличиваться при их выдерживании в органическом растворителе [41]. В работе [42] при оптимальном сочетании темнового созревания и температурной обработки таких ККТ в *н*-гексане был достигнут квантовый выход около 0.9. Процесс увеличения квантового выхода длится довольно долго, выходя на стационарный уровень при нормальных условиях за 20-30 суток. В данной работе также использовали методику увеличения квантового выхода с помощью темнового созревания: за 26 сут квантовый выход люминесценции увеличился 3.7 раза, составив в конечном итоге ~10%. На рис. 1 представлены спектры поглощения и люминесценции ККТ CdSe в процессе их созревания в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация синтезированных ККТ и ТРуР

Полученные ККТ имели длинноволновый экситонный пик 531 нм. Из этого значения в соответствии с размерной кривой из работы [43] было оценено, что средний диаметр синтезированных частиц составляет 2.84 нм. Для ККТ СdSe была снята матрица возбуждения—люминесценции (рис. 2). Из анализа ее экситонного пика в гауссовом приближении в соответствии с формулами работы [44] были вычислены стоксов сдвиг (12 нм), однородная ширина линии (FWHM = 22 нм, SD = 9.2 нм) и неоднородное уширение (FWHM = = 34 нм, SD = 14.7 нм), где FWHM есть полная ширина на полувысоте, а SD есть стандартное отклонение. С учетом размерной кривой это означает полидисперсность частиц 7.7%.



Рис. 1. Спектр поглощения (сплошная линия) и люминесценции (штриховая линия) ККТ CdSe сразу после приготовления их раствора в толуоле. Спектр поглощения (пунктирная линия) и люминесценции (штрих-пунктирная линия) ККТ CdSe через 26 сут после приготовления раствора. Длина волны возбуждения для спектров люминесценции составляла 465 нм.

Структура ТРуР и его спектры поглощения и люминесценции показаны на рис. 3. Также на этом рисунке показаны спектры синтезированных ККТ и их электронная микрофотография, показывающая, что ККТ имеют сферическую форму, высокую однородность по размерам и средний диаметр около 3 нм. Спектры поглощения приведены в логарифмическом масштабе в виде коэффициентов экстинкции. Коэффициент экстинкции ТРуР был рассчитан на основании данных работы [25]. Коэффициент экстинкции синтезированных ККТ был рассчитан на основе данных работы [45] по формуле $\varepsilon_{350} = 17984d^3$, где ε_{350} есть коэффициент экстинкции на длине волны 350 нм в л · моль⁻¹см⁻¹, а *d* есть средний диаметр частиц в нанометрах.

Общий план экспериментов

Для получения гибридной структуры, состоящей из молекул TPvP и нанокластера KKT CdSe мы использовали два подхода. Первый состоял в том, что сначала к коллоидному раствору ККТ добавляется определенное количество раствора ТРуР, а затем после установления адсорбционного равновесия в раствор добавляется определенное количество осаждающего растворителя и происходит образование относительно стабильных нанокластеров ККТ с адсорбированными молекулами ТРуР. Согласно полученным ранее данным динамического светорассеяния, диаметр получаемых нанокластеров имеет порядок 100 нм. Напомним, что адсорбционное равновесие ТРуР на ККТ всегда является частичным из-за того, что кинетика адсорбции имеет очень широкое распреде-



Рис. 2. Матрица возбуждения—люминесценции ККТ CdSe.

ление характеристических времен. Во втором методе получения гибридной структуры сначала к коллоидному раствору ККТ добавлялся осаждающий растворитель для получения стабильной коллоидной дисперсии нанокластеров ККТ, а уже потом добавлялся раствор ТРуР.



Рис. 3. Спектры поглощения ТРуР (сплошная линия) и ККТ CdSe (штриховая линия) в толуоле. Спектры люминесценции ТРуР (пунктирная линия, возбуждение при 515 нм) и ККТ (штрих-пунктирная линия, возбуждение при 465 нм) в толуоле; номинальные полосы пропускания монохроматоров возбуждения и наблюдения составляли по 3 нм. Левая ось ординат относится к спектрам поглощения; правая – для спектров люминесценции. є есть коэффициент экстинкции. Вверху справа показана структура ТРуР. Внизу слева показана ПЭМ микрофотография образцов ККТ после синтеза.





Рис. 4. Схема манипуляций с образцами S1 и S2.

Для изучения FRET в системе ККТ + ТРуР исходный раствор частиц в толуоле объемом 4 мл и оптической плотностью 0.1872 на длине волны 350 нм, что соответствует концентрации 5×10^{-7} М, был разделен на два образца по 2 мл каждый. Назовем их условно S1 и S2. С образцом S1 были проделаны следующие процедуры: через 120 ч после разделения исходного раствора на два образца в него было добавлено 0.045 мл раствора ТРуР в толуоле с концентрацией 4.46×10^{-5} М, через 144 ч после добавления TPvP в образец было добавлено 0.8 мл ацетонитрила. С образцом S2 были проделаны следующие процедуры: через 263 ч после разделения образцов в него небольшими порциями (0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1 мл) за короткое время (~20 мин) было добавлено в общей сложности 0.8 мл ацетонитрила, еще через 24 ч было добавлено 0.045 мл раствора ТРуР в толуоле с концентрацией 4.46 × 10⁻⁵ М. Весь интервал времени изучения образцов S1 и S2 составил 342 ч. При этом регулярно и систематически измерялись спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции. Кроме того, было проведено несколько измерений времен жизни. Наглядная схема манипуляций с образцами S1 и S2 показана на рис. 4.

На рис. 5 представлен обзор эволюции величины пиков спектров люминесценции квантовых точек и ТРуР для образцов S1 и S2. Из рисунка видно, что после добавления ТРуР и ацетонитрила происходит растянутое во времени уменьшение интенсивности люминесценции квантовых точек. После добавления к образцам ТРуР наблюдается рост люминесценции полосы ТРуР во времени. Также из рисунка видно, что номинально исходно одинаковые образцы S1 и S2 по-разному ведут себя до добавок ТРуР и ацетонитрила: интенсивность люминесценции образца S1 почти



Рис. 5. Эволюция высоты пиков спектров люминесценции ККТ (верхняя панель, при 542 нм) и ТРуР (нижняя панель, при 652 нм) для образцов S1 (сплошные кривые с квадратиками) и S2 (штриховые кривые с треугольниками). Возбуждение — при 465 нм. Окружностями показаны моменты добавления ТРуР. Прямоугольником показаны моменты добавления ТРуР. Прямоугольником показаны моменты добавления ацетонитрила. На нижней панели из наблюдаемой при 652 нм люминесценции отняты длинноволновый "хвост" люминесценции частиц и прямое возбуждение красителя.

не меняется, а интенсивность люминесценции образца S2 возрастает во времени.

После всех добавок образцы S1 и S2 отличаются только порядком добавления TPyP и ацетонитрила, поэтому по прошествии достаточного количества времени они должны обладать сходными спектрами люминесценции. Это, действительно, наблюдается на рис. 5: в конце наблюдения интенсивности люминесценции квантовых точек в разных образцах примерно одинаковы, то же имеет место для интенсивности люминесценции TPyP.

Образование нанокластеров в образце S2

На одиннадцатый день после приготовления в образец S2, представлявший собой 2 мл раствора ККТ в толуоле, начали добавлять маленькими порциями ацетонитрил до образования нанокластеров (рис. 6). В общей сложности было добавлено 0.8 мл ацетонитрила. К моменту, когда было добавлено суммарно 0.7 мл ацетонитрила, началось образование нанокластеров, что было видно по возникновению сильного рассеяния при совпадении длин волн возбуждения и наблюдения. Сверху вниз:

0.2 мл, 0 мин

0 мл, 0 мин

Интенс. люминесц., отн. ед. 0.4 мл. 3 мин 600 0.5 мл. 10 мин 0.6 мл, 12 мин 0.7 мл. 16 мин 400 0.8 мл, 20 мин 0.8 мл, 23 ч 200 0 500 550 575 525 600 Длина волны, нм

Рис. 6. Спектры люминесценции образца S2 (раствор частиц в толуоле с исходным объемом 2 мл) по мере добавления в него ацетонитрила. Возбуждение - при 465 нм. Объемы добавок и время после первой добавки указаны во вставке вверху справа. Разбавления учтены.

Возникновение рассеяния обусловлено тем, что размер образующихся нанокластеров сравним с длиной световой волны. После добавления в общей сложности 0.8 мл ацетонитрила, большая часть квантовых точек образовала нанокластеры, что проявилось в палении интенсивности люминесценции и сдвигу ее полосы в длинноволновую область. Вся процедура добавления ацетонитрила и снятия спектров заняла около 20 мин. Через сутки спектр люминесценции еще немного упал и сдвинулся в длинноволновую область, что говорит о том, что сразу после добавления 0.8 мл ацетонитрила в образец нанокластеры полностью образоваться не успели. Кроме того, через сутки после добавления ацетонитрила около 20% нанокластеров выпало в осадок; осадок был редиспергирован встряхиванием.

Заметим, что падение люминесценции ККТ при постепенном добавлении ацетонитрила происходит еще до агрегации частиц: это падение пропорционально объемной доле добавленного ацетонитрила. Если экстраполировать эту зависимость до точки резкого падения интенсивности люминесценции из-за агрегации (рис. 7), то получится, что чуть левее этой точки интенсивность люминесценции из-за добавления ацетонитрила падает в 1.846 раза. Чисто же за счет агрегации люминесценция падает в 3.34 раза.

Спектральные изменения в образце S2 интересно обработать в рамках модели, предложенной в работе [46]. Суть обработки состоит в решении системы из двух уравнений для определения двух величин: доли f_a люминесцирующих частиц в ансамбле в контексте блинкинга и отношения a_0



Рис. 7. Падение интенсивности люминесценции ККТ CdSe при добавлении ацетонитрила. построенное из данных рис. 6.

константы скорости FRET между частицами одного размера к радиационной константе. В качестве входных известных величин для этой системы уравнений выступают красный сдвиг и падение люминесценции при агрегации частиц, известные из рис. 6, а также значения стоксова сдвига и однородного и неоднородного уширений исходного ансамбля квантовых точек, получаемые из анализа матрицы возбуждения люминесценции (рис. 2).

На рис. 8 решаемая система уравнений показана графически. Штриховые белые линии на этих графиках показывают множества точек, совместимых с экспериментальными данными. Пересечение этих линий дает точку, являющуюся решением системы уравнений. В нашем случае кривые пересекаются примерно в точке ($a_0 = 3.7, f_a = 0$). То есть, произведение радиационного времени жизни на константу скорости безызлучательного переноса между частицами одного размера равно 3.7, а доля люминесцирующих частиц близка к нулю. То, что $f_a \approx 0$ вполне логично, поскольку исходный квантовый выход частиц примерно равен 10%, а при добавлении ацетонитрила в количестве, чуть меньшем, чем необходимо для агрегации, он еще дополнительно падает сам по себе в 1.846 раза. Таким образом, квантовый выход люминесценции частиц непосредственно перед агрегацией был примерно равен 10%/1.846 = 5.4%, что в некотором смысле оправдывает результат $f_a \approx 0$.

Образование нанокластеров в образце S1

В случае образца S1 ацетонитрил для образования нанокластеров добавлялся через 144 ч после добавления TPvP (рис. 4, 5). Также, как и для образца S2 при этом наблюдалось падение интенсив-

800



Рис. 8. Графическое представление системы двух уравнений для определения обезразмеренной константы скорости FRET *a*₀ и доли люминесцирующих частиц в ансамбле. Левая панель – вызванный агрегацией батохромный сдвиг, поделенный на однородную ширину линии. Правая панель – квантовый выход люминесценции агрегированных частиц, поделенный на квантовый выход неагрегированных частиц.

ности люминесценции и возникновение сильного рассеяния. Однако красный сдвиг при агрегации отсутствовал (рис. 9). Этот факт является удивительным. Действительно, возникновение рассеяния однозначно говорит о появлении нанокластеров. Но в нанокластерах должен существовать межчастичный FRET, приводящий к красному сдвигу спектра люминесценции. Единственное простое объяснение этого противоречия видится в том, что ТРуР, адсорбированный на ККТ, тушит их гораздо быстрее, чем происходит FRET между наночастицами. Ниже мы увидим, что это действительно имеет место.



Рис. 9. Спектры люминесценции образца S1 (раствор частиц в толуоле с исходным объемом 2 мл) до добавления (штриховая линия) и после добавления (сплошные линии) в него 0.8 мл ацетонитрила в различные моменты времени. Возбуждение — при 465 нм. Разбавления учтены. Порядок кривых "после добавления" (сверху вниз при 550 нм): 0 мин, 19 мин, 2 сут, 1 сут, 3 сут.

Эволюция люминесценции после добавления ТРуР

После добавления ТРуР к ККТ наблюдается люминесценция TPvP, превышающая люминесценцию раствора такой же концентрации TPvP, но без ККТ. Это превышение обусловлено переносом энергии возбуждения с квантовых точек на краситель. На рис. 10 показан спектр возбуждения люминесценции образца S1 при наблюдении в пике люминесценции ТРуР через 167 ч после его добавления. Из этого спектра возбуждения вычтены спектры возбуждения квантовых точек и ТРуР по отдельности. Из рис. 10 ясно видно, что "избыточная" люминесценция TPyP в присутствии квантовых точек имеет спектр возбуждения, почти совпадающий со спектром поглощения квантовых точек, что указывает на быстрый безызлучательный перенос энергии возбуждения с квантовых точек на краситель. Медленный перенос и излучательный перенос исключены, поскольку в этих случаях из-за неоднородного уширения спектров квантовых точек пик сенсибилизирующего спектра возбуждения не совпал бы с пиком спектра.

На рис. 11 представлена эволюция интенсивности люминесценции ККТ и ТРуР для образцов S1 и S2 после добавления ТРуР. При построении были учтены разбавления, ширины щелей спектрофлуориметра, в полосе люминесценции красителя была вычтена люминесценция квантовых точек и люминесценция красителя за счет его непосредственного возбуждения. Из рисунка видно, что после добавления ТРуР наблюдается сложная многовременная кинетика тушения люминесценции квантовых точек и нарастания люминесценции красителя. Поскольку мы предполагаем, что эти временные изменения обусловлены протекающей во времени адсорбции красителя на квантовых точках, то представляется разумным построить интенсивность люминесценции красителя как функцию интенсивности люминесценции



Рис. 10. Спектр возбуждения при наблюдении на 650 нм (пик полосы люминесценции TPyP) через 167 ч после его добавления в образец S1 (сплошная линия). Из этого спектра возбуждения вычтен расчетный спектр возбуждения раствора того же состава, но без FRET. Штриховой линией показан спектр по-глощения ККТ.

частиц. исключив из рассмотрения время (рис. 12). Полученные функции явно являются прямыми линиями. Эти функции построены для интенсивностей пиков спектров люминесценции. Для конвертации в интегралы по спектрам их нало домножить на коэффициент 1.166. В самом простом случае отсутствия всякого рода неоднородностей, когда донор и акцептор являются хорошо определенными люминофорами, наклон полученных линий (домноженный на коэффициент 1.166) должен быть равен отношению квантовых выходов люминесценции акцептора и донора. В нашем случае квантовый выход акцептора (ТРуР в толуоле) равен 3.9%. Однако квантовые точки имеют большой разброс индивидуальных квантовых выходов. В случае образца S1 (без ацетонитрила) наклон прямой на рисунке 12 с учетом коэффициента 1.166 равен -0.2. Это означает, что средний (в некотором смысле) квантовый выход частиц, с которых происходит перенос энергии на краситель, равен $3.9\%/0.2 \approx 20\%$. В случае образца S2 (с ацетонитрилом), наклон равен -0.79. Больший наклон обусловлен тем, что то возбуждение на частицах, которое должно исчезать за счет переноса энергии на соседние нелюминесцирующие частицы, успевает перенестись на краситель.

В случае образца S2 добавление TPyP происходило после добавления ацетонитрила, то есть в раствор нанокластеров ККТ. По мере адсорбции TPyP на частицах, увеличивалась роль FRET с ККТ на краситель и, как следствие, падала роль межчастичного FRET. Из-за этого обусловленный агрегацией красный сдвиг пика люминес-



Рис. 11. Эволюции интенсивности люминесценции ККТ (542 нм, сплошные кружочки и треугольники, левая ордината) и ТРуР (652 нм, полые кружочки и треугольники, правая ордината) после добавления ТРуР к раствору ККТ в толуоле (образец S1, треугольники) и к раствору ККТ в смеси толуол + ацетонитрил (образец S2, кружочки). Возбуждение – 465 нм. Из интенсивностей люминесценции ТРуР отнят расчетный спектр люминесценции раствора того же состава, но без FRET.

ценции ККТ должен уменьшаться. Это действительно, имеет место (рис. 13).

Времена жизни люминесценции

На рис. 14 показаны наносекундные кинетики спада люминесценции изучаемых образов после импульсного возбуждения при различных комбинациях добавок ТРуР и ацетонитрила. Измерения кинетик спада люминесценции проводились на



Рис. 12. Связь между интенсивностями люминесценции ККТ и ТРуР, построенная путем исключения переменной "время" из данных рис. 11.



Рис. 13. Положение пика люминесцении нанокластеров ККТ в образце S2 после добавления ТРуР.

краях (520 нм и 570 нм) и в центре (540—550 нм в зависимости от состава образца) полосы люминесценции ККТ, а также в пике люминесценции ТРуР (650 нм).

Из кинетик, измеренных для ККТ без добавок ацетонитрила и ТРуР, можно вычислить распределения времен жизни люминесценции. На рис. 15 показаны распределения времен жизни люминесценции исследованных частиц при различных длинах волн наблюдения в пределах полосы люминесценции. Видно, что пик распределений приходится на 21 нс, что соответствует радиационному времени жизни [47]. Также в распределениях времен имеются все меньшие значения времен вплоть до очень малых.

Из кинетик, измеренных в пределах полосы люминесценции ККТ, видно, что при добавлении в раствор частиц в толуоле в любой комбинации ацетонитрила и ТРуР начальный участок кинетики становится более крутым, а при больших временах кинетика не меняется. В случае добавки TPyP это означает просто, что часть частиц связаны с ТРуР, а часть – не связаны. Для связанных наблюдается быстрое тушение люминесценции за счет FRET. а для несвязанных кинетика остается неизменной. В случае добавки ацетонитрила, часть частиц (около 90%) образуют нанокластеры, фёрстеровский перенос в которых быстро тушит люминесценцию; неагрегировавшие же частицы не меняют своей кинетики спада люминесценции.

Из кинетик спада на коротковолновом краю полосы люминесценции частиц (520 нм) и в пике люминесценции ТРуР (650 нм) видно (рис. 14), что для образцов S1 и S2 после добавления в них ацетонитрила и ТРуР кинетики спада люминесценции оказываются примерно одинаковыми. То есть, конечная кинетика спада люминесценции



Рис. 14. Деконволированные кинетики спада люминесценции исследуемых образов после импульсного возбуждения на длине волны 467 нм: ККТ (образец S2, жирная сплошная линия), ККТ + + CH_3CN (образец S2, штриховая линия), ККТ + + TPyP (образец S1, штрих-пунктирная линия), ККТ + TPyP (образец S1, штрих-пунктирная линия), ККТ + TPyP + CH_3CN (образец S1, пунктирная линия), ККТ + CH_3CN + TPyP (образец S2, тонкая сплошная линия). В прямоугольниках справа показаны длины волн наблюдения. Во второй панели сверху их несколько; порядок соответствует порядку перечисления линий в данном описании.

не зависит от порядка добавления ТРуР и ацетонитрила к раствору частиц в толуоле, что вполне логично.

Из рис. 14 видно, что кинетика изменения интенсивности люминесценции ТРуР (наблюдение при 650 нм) после импульсного возбуждения образца имеет быстрое нарастание на начальном участке длительностью ~1 нс и спад после него. Быстрое начальное нарастание, очевидно, обусловлено FRET с ККТ. Заметим, что причиной нарастания не может быть излучательный перенос, поскольку в этом случае длительность нарастания была бы больше времени жизни ТРуР (~12 нс).

Нарастание люминесценции при 650 нм более наглядно показано на рис. 16. Кинетики здесь нарисованы не от нуля, поскольку при слишком ма-



Рис. 15. Рассчитанные из экспериментальных кинетик затухания люминесценции плотности распределения логарифма времен жизни люминесценции исследуемых ККТ на разных длинах волн наблюдения (нормированы по высоте). Эти плотности распределения сильно сглажены по сравнению с гипотетическими реальными.

лых временах на нашем приборе (FluoTime 200, PicoQuant GmbH) нельзя измерить интенсивность люминесценции из-за ряда приборных артефактов. Надежно можно измерять при временах больше ~0.5 нс. На рис. 16 кинетики нарисованы от 0.17 нс. Из этого рисунка видно, что люминесценция на 650 нм достигает пикового значения при времени примерно 2.4 нс для S1 с добавкой TPvP и времени примерно 1.6 нс для образцов S1 и S2, когда добавлены ТРуР и ацетонитрил. Затем люминесценция спадает с характерным временем 12 нс, что должно соответствовать времени жизни красителя, адсорбированного на частицах в толуоле. Из этих данных можно оценить среднюю константу FRET с ККТ на ТРуР, рассмотрев соответствующую задачу Коши для вероятностей донору и акцептору находиться в возбужденном состоянии после импульсного возбуждения. После громоздких, но несложных выкладок получается, что характерное среднее время переноса электронного возбуждения с ККТ на молекулу ТРуР составляет ~1 нс.

Оценить константу скорости безызлучательного переноса с частиц на ТРуР можно также анализируя изменение наносскундной кинетики спада люминесценции частиц из-за адсорбции акцептора возбуждения. Для этого можно заметить, что в пренебрежении неоднородным уширением отношение кинетики спада люминесценции с добавкой ТРуР к кинетике спада люминесценции без добавки ТРуР равно преобразованию Лапласа распределений констант FRET с ККТ на ТРуР. По этой логике после довольно громоздких вычислений получается, что характерное время



Рис. 16. Деконволированные кинетики изменения интенсивности люминесценции при наблюдении в пике полосы люминесценции ТРуР (650 нм) для образца S1 с добавкой ТРуР (сплошная линия) и для образцов S1 (штриховая линия) и S2 (пунктирная линия) после добавления ТРуР и ацетонитрила.

переноса электронного возбуждения с ККТ на молекулу ТРуР составляет примерно ~0.5 нс.

Выше, при рассмотрении рис. 8, мы видели, что характерное время межчастичного FRET в 3.7 раза меньше радиационного времени. Среднее радиационное время, согласно данным рис. 15, равно 21 нс. Таким образом, получается, что характерное время межчастичного FRET равно 21 нс/3.7 == 5.7 нс. Это время много больше характерного времени FRET с ККТ на ТРуР (~0.5-1 нс, согласно оценке выше). Поэтому адсорбция ТРуР на агрегированные ККТ приводит к тому, что роль межчастичного FRET уменьшается, поскольку появляется более быстрый процесс: перенос энергии на ТРуР. В стационарных спектрах люминесценции ККТ это проявляется как уменьшение красного сдвига при агрегации. Здесь надо отметить, что использованные в работе ККТ обладают существенным неоднородным уширением. Из-за этого интеграл перекрытия спектра люминесценции ТРуР со спектром поглощения ККТ имеет существенно различное значение в пределах ансамбля частиц. Кроме того, на разных ККТ может быть адсорбировано различное количество молекул ТРуР и геометрия адсорбции может быть различной. Поэтому имеется существенное распределение констант FRET с ККТ на ТРуР. Но поскольку в целом константа FRET с ККТ на ТРуР много больше средней межчастичной константы FRET, то на стационарные спектры люминесценции неоднородность констант FRET не оказывает существенного влияния. Из-за чего оказывается, что при адсорбции ТРуР на ККТ люминесценция ККТ падает, но положение пика люминесценции

ККТ не меняется. Когда молекула ТРуР адсорбируется на ККТ, она почти полностью потушит эту ККТ. Времяразрешенная кинетика этого тушения будет различна для индивидуальных частиц, но в стационарных спектрах люминесценции это сильно не проявится.

выводы

В работе были рассмотрены процессы, происходящие при формировании гибридных структур из нанокластеров ККТ CdSe и порфиринового красителя. По мере добавления ацетонитрила к раствору ККТ CdSe в толуоле в какой-то момент они начинают агрегировать, в результате чего можно получить раствор нанокластеров ККТ с приемлемой коллоидной стабильностью. До момента агрегации квантовый выход люминесценции ККТ линейно падает по мере добавления ацетонитрила. После агрегании межлу ККТ возникает FRET, ведущий к падению квантового выхода люминесценции раствора и красному сдвигу полосы люминесценции. Падение квантового выхода обусловлено блинкингом, а сдвиг полосы люминесценции – неоднородным уширением ККТ. Скорость межчастичного FRET между частицами разных размеров различна из-за различных интегралов перекрытия спектров, но характерное время этого процесса между частицами одного размера составляет ~6 нс.

После добавления TPyP к раствору KKT CdSe начинается адсорбция добавленного красителя на частицах. Этот процесс имеет очень широкий диапазон характерных времен: по меньшей мере от секунд до суток. Соответствующие кинетические зависимости более-менее спрямляются, если время откладывать в логарифмическом масштабе. Ранее то же самое наблюдалось для ККТ InP/ZnS [36]. От KKT CdSe на адсорбированную молекулу ТРуР имеет место FRET с характерным временем ~0.5-1 нс. Конкретное значение характерного времени указать нельзя, поскольку неоднородное уширение ККТ приводит к существенно различным интегралам перекрытия спектров. Наличие FRET от ККТ к ТРуР подтверждается спектром возбуждения (рис. 10), нарастанием интенсивности люминесценции ТРуР в первую наносекунду после импульсного возбуждения (рис. 16) и ростом стационарной интенсивности люминесценции ТРуР со временем (рис. 11).

В нанокластерах ККТ CdSe с адсорбированным TPyP перенос энергии с частиц на краситель является гораздо более быстрым процессом, чем межчастичный перенос энергии. Поэтому красный сдвиг, обычно возникающий при агрегации ККТ, при наличии адсорбированного TPyP существенно подавлен. Это является интересным, поскольку на положение пика люминесценции неагрегированных ККТ адсорбция TPyP никак не влияет. Явление влияния адсорбции красителя на положение пика люминесценции агрегированных ККТ, в принципе, может быть использовано для создания люминесцентных хемосенсоров.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А19-119070790003-7 и поддержана правительством России (Соглашение № 074-02-2018-286) и Российским фондом фундаментальных исследований (Проект № 18-29-20062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Разумов В.Ф.* Фотоника коллоидных квантовых точек : монограф. / Под ред. М.В. Клюева. Иваново: Ивановский государственный университет, 2017. 272 с. ISBN 978-5-7807-1230-5.
- 2. *Разумов В.Ф.* // Успехи физических наук. 2016. Т. 186. С. 1368.
- Brichkin S.B., Razumov V.F. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 1297.
- Hildebrandt N., Spillmann C.M., Algar W.R., Pons T., Stewart M.H., Oh E., Susumu K., Díaz S.A., Delehanty J.B., Medintz I.L. // Chem. Rev., 2017, V. 117. P. 536.
- 5. Shirasaki Y., Supran G.J., Bawendi M.G., Bulović V. // Nature Photonics. 2013. V. 7. P. 13.
- Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 8633.
- Crooker S.A., Hollingsworth J.A., Tretiak S., Klimov V.I. // Phys. Rev. Lett. V. 89. P. 186802.
- Wuister S.F., Koole R., de Mello Donegá C., Meijerink A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5504.
- Clark S.W., Harbold J.M., Wise F.W. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 7302.
- Bose R., McMillan J.F., Gao J., Rickey K.M., Chen C.J., Talapin D.V., Murray C.B., Wong C.W. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 2006.
- 11. Thuy U.T.D., Thuy P.T., Liem N.Q., Li L., Reiss P. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 073102.
- 12. Poulikakos L.V., Prins F., Tisdale W.A. // J. Phys. Chem. C. 2014, V. 118, P. 7894.
- Achermann M., Petruska M.A., Crooker S.A., Klimov V.I. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 13782.
- Miyazaki J., Kinoshita S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 035303.
- Miyazaki J., Kinoshita S. // J. Phys. Soc. Japan. 2012. V. 81. P. 074708.
- Miyazaki J., Kinoshita S., Jin T. // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 539.
- Бричкин С.Б., Товстун С.А., Спирин М.Г., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 497.
- Товстун С.А., Бричкин С.Б., Спирин М.Г., Гак В.Ю., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 490.
- Невидимов А.В., Кременец В.А., Спирин М.Г., Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 116.

- Товстун С.А., Бричкин С.Б., Спирин М.Г., Гак В.Ю., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 490.
- Бричкин С.Б., Товстун С.А., Спирин М.Г., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 497.
- 22. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф. //* Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 34.
- 23. Biesaga M., Pyrzyńska K., Trojanowicz M. // Talanta. 2000. V. 51. P. 209.
- 24. Frasko M.F., Vamvakaki V., Chaniotakis N. // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 1449.
- Zenkevich E., Cichos F., Shulga A., Petrov E.P., Blaudeck T., von Borczyskowski C. // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 8679.
- 26. Zenkevich E.I., Blaudeck T., Shulga A.M., Cichos F., von Borczyskowski C. // J. Lumin. 2007. V. 122–123. P. 784.
- Kilin D.S., Tsemekhman K., Prezhdo O.V., Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 190. P. 342.
- Zen'kevich E.I., Sagun E.I., Yarovoi A.A., Shulga A.M., Knyukshto V.N., Stupak A.P., von Borczyskowski C. // Opt. Spectrosc. 2007. V. 103. P. 958.
- 29. Blaudeck T., Zenkevich E.I., Cichos F., von Borczyskowski C. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 20251.
- Zenkevich E.I., Sagun E.I., Knyukshto V.N., Stasheuski A.S., Galievsky V.A., Stupak A.P., Blaudeck T., von Borczyskowski C. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 21535.
- Zenkevich E.I., Stupak A.P., Kowerko D., von Borczyskowski C. // Chem. Phys. 2012. V. 406. P. 21.
- Blaudeck T., Zenkevich E.I., Abdel-Mottaleb M., Szwaykowska K., Kowerko D., Cichos F., von Borczyskowski C. // ChemPhysChem. 2012. V. 13. P. 959.

- Zenkevich E.I., Blaudeck T., Kowerko D., Stupak A.P., Cichos F., von Borczyskowski C. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. P. 98.
- 34. Zenkevich E.I., von Borczyskowski C. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2014. V. 18, P. 1.
- 35. Zenkevich E., Stupak A., Göhler C., Krasselt C., von Borczyskowski C. // ACS Nano, 2015, V. 9. P. 2886.
- Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F. // J. Lumin. 2018. V. 200. P. 151.
- Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. С. 556.
- Товстун С.А. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. С. 345.
- 39. *Magde D., Wong R., Seybold P.G.* // Photochem. Photobiol. 2002. V. 75. P. 327.
- 40. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. (Parker C.A. Photoluminescence of solutions: with applications to photochemistry and analytical chemistry. Amsterdam–London–New York: Elsevier Pub. Co., 1968.)
- 41. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 221.
- 42. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 469.
- 43. Jasieniak J., Smith L., van Embden J., Mulvaney P. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 19468.
- 44. *Товстун С.А., Разумов В.Ф. //* Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. С. 294.
- 45. Leatherdale C.A., Woo W.-K., Mikulec F.V., Bawendi M.G. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7619.
- 46. *Товстун С.А., Разумов В.Ф. //* Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 394.
- Gong K., Zeng Y., Kelley D.F. // J. Phys. Chem. C. 2013.
 V. 117. P. 20268.