

Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой*

© О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, И.Г. Гревцева, С.В. Асланов

Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2018 г.

Выполнены люминесцентные исследования особенностей фотосенсибилизации синглетного кислорода молекулами красителя метиленового голубого в различных растворителях, а также гибридными ассоциатами этого красителя с коллоидными квантовыми точками Ag_2S со средними размерами 2.0, 2.4 и 2.7 nm. Установлены условия одновременной фотосенсибилизации синглетного кислорода и детекции ИК люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой.

DOI: 10.21883/OS.2018.07.46275.49-18

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется решению проблемы создания низкотоксичных эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, в том числе сопряженных с люминесцирующими маркерами, подходящими для биоприменений [1–7]. В частности, гибридная ассоциация полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) с органическими молекулами из числа спектральных сенсibilizаторов синглетного кислорода может обеспечить стабильность красителей в условиях возбуждения за счет взаимодействия с КТ, а также возможность люминесцентной визуализации биообъектов в пределах окна прозрачности (650–1300 nm) [5–7].

Одним из привлекательных компонентов таких ассоциатов являются коллоидные КТ Ag_2S , обладающие интенсивной люминесценцией в ближней ИК области [1–5]. Люминесцентные метки позволяют визуализировать пораженные заболеваниями ткани и органы для их диагностики и последующего лечения. Создание гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S с молекулами красителей тиазинового ряда открывает новые возможности для управления квантовым выходом люминесценции КТ [8,9] и фотосенсибилизации синглетного кислорода в условиях фотодинамической терапии [10–13]. В ряде исследований [10–13] показано, что гибридная ассоциация метиленового голубого (МВ) с КТ CdSe и CdS способствует сохранению красителя в мономерной форме и блокирует формирование димеров, не имеющих фотосенсибилизирующего действия. При этом не следует также исключать восстановление красителя до MB^0 вследствие взаимодействия с КТ и переноса заряда [11].

* The 1st International School-conference for young researchers „Smart nanosystems for translation medicine“, November 28–29, 2017, St. Petersburg, Russia.

Исследования в данной области сопряжены с рядом проблем, возникающих при рассмотрении механизмов и вероятностей фотофизических процессов в подобных системах. Среди них — низкий квантовый выход фосфоресценции синглетного кислорода [14], наложение спектральных полос ИК фотолуминесценции коллоидных КТ и фосфоресценции молекул синглетного кислорода и пр. Систематические исследования в данном направлении практически отсутствуют. Вместе с тем спектральное отделение полосы фосфоресценции молекул $^1\text{O}_2$ возможно за счет размерного эффекта в КТ.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), и молекул метиленового голубого (MB^+).

Методы исследования и образцы

Методики и аппаратура исследований

Морфология коллоидных КТ Ag_2S исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 120 kV и дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), использующего излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Спектры оптического поглощения приготовленных образцов исследовали с помощью спектрофотометра USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, США).

Измерение спектров фотолуминесценции в видимой и ИК областях и люминесцентное детектирование синглетного кислорода осуществляли с помощью автоматического спектрального комплекса на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия). В качестве приемника люминесценции в видимой области использовали ФЭУ R928P (Hamamatsu, Япония),

работающий в режиме счета фотонов. В ближней ИК области применяли высокостабильный малощумящий фотодиод PDF10C/M (Thorlabs Inc., США) с встроенным усилителем. Используемая конфигурация оборудования обеспечивала регистрацию люминесценции в спектральном диапазоне 400–1400 nm. Источниками возбуждения служили лазерные диоды LSPLTB 450 (Osram, Германия) с излучением на длине волны 445 nm и LPC-836 (Mitsubishi Electric, Япония) с излучением 660 nm, а также лазерный модуль PM-G80 (CST, Китай) с излучением 532 nm.

Детектирование синглетного кислорода осуществляли по его фосфоресценции в полосе с максимумом около 1270 nm в присутствии молекул фотосенсибилизатора. Для этого раствор фотосенсибилизатора помещали в кварцевую кювету толщиной 1 см и возбуждали лазерным диодом.

Образцы для исследований

Водный синтез коллоидных КТ Ag_2S осуществляли в условиях, обеспечивающих различное расположение полос поглощения и фотолюминесценции. В качестве стабилизатора использовали молекулы TGA. В первом случае растворенные 0.262 g AgNO_3 и 0.276 g TGA в 50 ml воды выливали в термостатируемый реактор при 25°C, содержащий 200 ml воды. Далее показатель pH в реакторе при внесении по капле 1 M раствора NaOH доводили до 10. После этого при помощи перистальтического насоса в реактор за 240 s вливали 50 ml раствора, содержащего 0.18 g Na_2S . Раствор в реакторе изменял цвет от бледно-желтого до темно-коричневого. Уменьшения размера КТ достигали понижением концентрации прекурсора серы Na_2S . Для удаления побочных продуктов реакции в водный коллоидный раствор КТ добавляли ацетон до 50% и центрифугировали. При этом КТ оседали на дно пробирки, а раствор с нежелательными компонентами удалялся. Полученные КТ повторно растворяли в дистиллированной воде. Процедуру очистки повторяли несколько раз. Во втором случае образцы коллоидных КТ Ag_2S получали аналогичным образом, но без использования Na_2S . В этом синтезе источником серы служила TGA.

Для исследования фосфоресценции синглетного кислорода полученный осадок КТ растворяли в воде и в водно-этанольном растворе (50%).

Приготовленные коллоидные КТ Ag_2S , стабилизированные TGA, охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), согласно данным которой используемая методика синтеза позволяет получать ансамбли коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных TGA, средним размером 2.0, 2.4 и 2.7 nm. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при помощи дифрактометра ARL X'TRA (Teramo Fisher Scientific, Швейцария), установлено наличие рефлексов, характерных для моноклинной кристаллической решетки Ag_2S .

Для сборки гибридных ассоциатов в коллоидный раствор коллоидных КТ вносили водно-этанольный раствор MB^+ . При этом добивались соотношения концентраций MB^+ и Ag_2S $C_{\text{MB}^+}/C_{\text{Ag}_2\text{S}} = 10^{-2}$ молярных долей (далее m.d.). Поскольку одна КТ Ag_2S содержит около 300 атомов, то соотношение числа молекул MB^+ к числу КТ составляло 2:1. Образцами сравнения служили водно-этанольные растворы TGA, содержащие отдельно КТ Ag_2S и MB^+ в количествах, эквивалентных вводимым в коллоидный раствор КТ Ag_2S .

Результаты и их обсуждение

Прежде всего анализировали фотосенсибилизирующие свойства MB^+ . На рис. 1 показаны спектры фосфоресценции синглетного кислорода (переход $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_{g-}$), сенсibilизированного молекулами MB^+ , в различных растворителях. Наблюдаемые значения пиковой интенсивности существенно отличались друг от друга. При использовании в качестве растворителей хлороформа и дистиллированной воды наблюдали разницу в два порядка (рис. 1, кривые 1 и 5). Растворы в дейтерированной воде и этаноле также показывали заметные сигналы фосфоресценции синглетного кислорода в присутствии MB^+ (рис. 1, кривые 2 и 3). Фосфоресценция синглетного кислорода при использовании диметилформамида (DMFA) и H_2O в качестве растворителей практически отсутствовала (рис. 1, кривые 4 и 5). Обнаруженная закономерность может быть объяснена значительным различием времен жизни молекул $^1\text{O}_2$ и относительной интенсивности их фосфоресценции в различных растворителях. Это заключение согласуется с данными работ [15–18]. В таблице приведены время жизни [15–18] и значения пиковой интенсивности люминесценции синглетного кислорода в различных растворителях, в качестве сенсibilизатора использовались молекулы MB^+ .

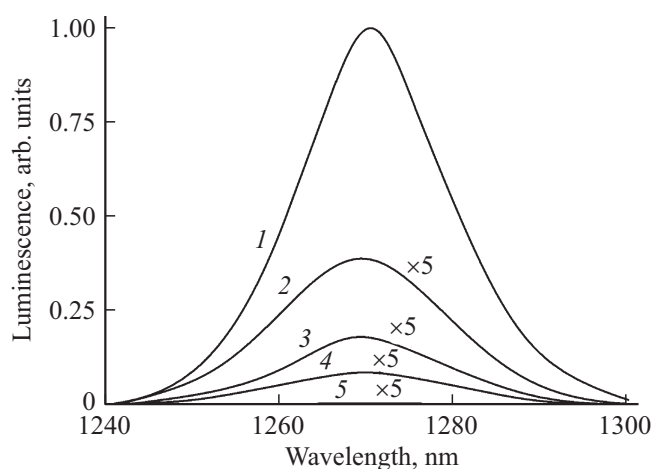


Рис. 1. Спектры фосфоресценции синглетного кислорода, сенсibilизированного молекулами MB^+ , в растворителях CHCl_3 (1), D_2O (2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3), DMFA (4), H_2O (5).

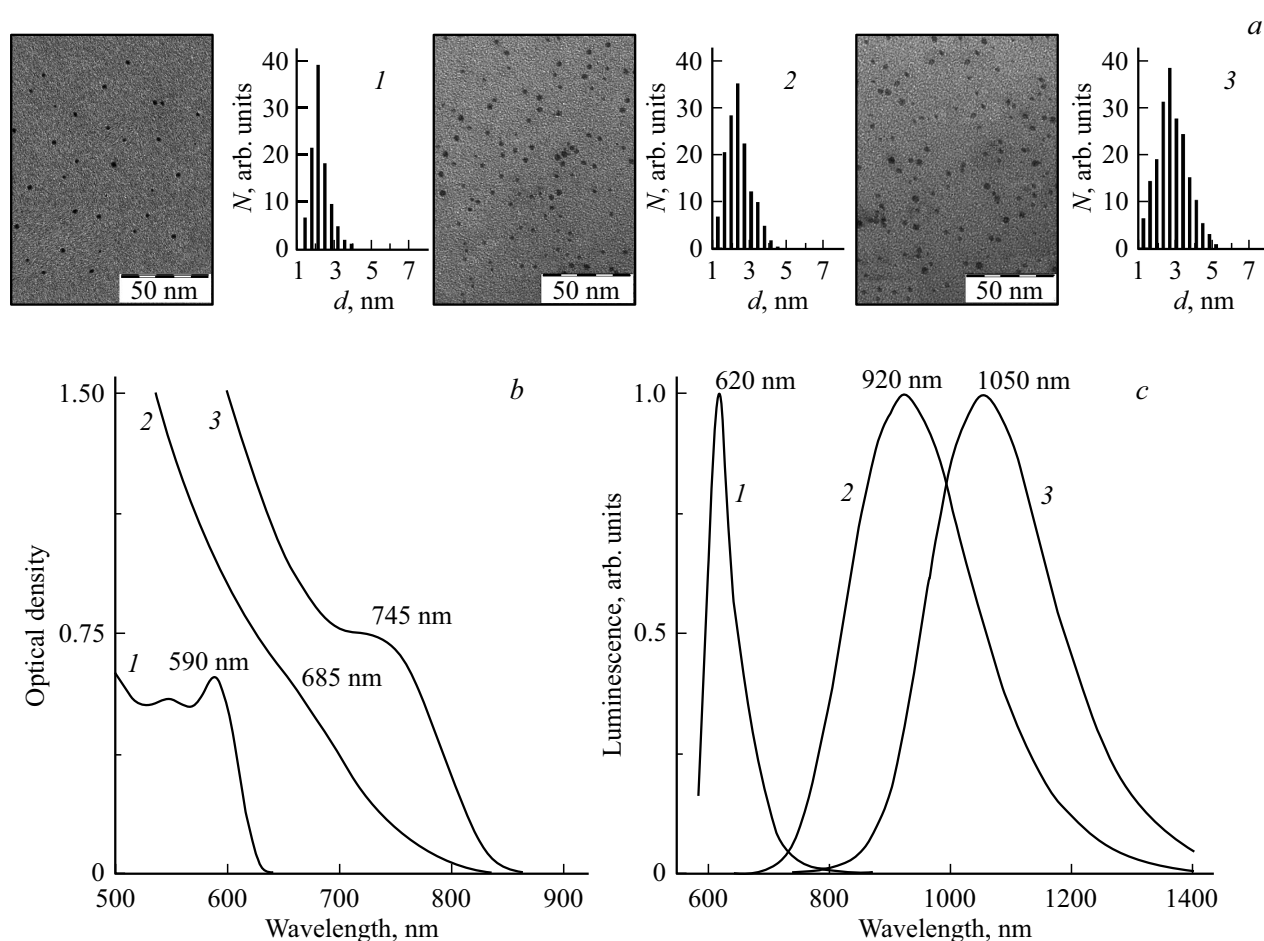


Рис. 2. ПЭМ фотографии и гистограммы распределения по размерам (а), спектры поглощения (b) и спектры люминесценции (с) коллоидных КТ Ag₂S, пассивированных TGA, средним размером 2.0 (1), 2.4 (2), 2.7 nm (3).

Относительная интенсивность фосфоресценции и время жизни молекул ¹O₂ в различных растворителях [15–18]

Растворитель	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	D ₂ O	DMFA	CHCl ₃
$\tau, \mu\text{s}$	15.5 ± 3.5 [15]	0.2–3.1 [15,16]	66±2 [16,17]	15–25 [18]	235±30 [15,17]
Пиковая интенсивность фосфоресценции молекул ¹ O ₂ , arb. units	0.3117	0.0381	0.52	0.1997	2.943

Полученные данные использованы при подборе растворителя для ассоциатов КТ Ag₂S с метиленовым голубым. Сделано заключение о том, что наиболее подходящим является этанол, так как в хлороформе MB⁺ плохо растворим, а в D₂O крайне быстро обесцвечивается. Поскольку коллоидные КТ Ag₂S, пассивированные TGA, нерастворимы в этаноле, использовали образцы на основе водно-этанольной (50%) смеси.

В спектрах оптического поглощения КТ Ag₂S, синтезированных в присутствии Na₂S, имеются характерные особенности в районе 685–745 nm (рис. 2, b), положение которых определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии $d^2OD/d(\hbar\omega)^2$. Наличие данной особенности вызвано преобладанием в собствен-

ном оптическом поглощении основного экситонного перехода, характерного для испытываемых конфинмент носителей заряда в нанокристаллах [19]. Значения энергии наиболее вероятных оптических переходов в оптическом поглощении для двух исследуемых образцов 1.81 и 1.66 eV превышали ширину запрещенной зоны монокристалла Ag₂S с моноклинной кристаллической решеткой 1.0 eV [20,21]. Наблюдаемая разница вызвана проявлением размерного эффекта. Оценки размера КТ, выполненные с помощью формулы Кауанума Y., предложенной в работе [22], показали, что за возникновение указанных особенностей отвечают частицы средним размером 2.4 и 2.7 nm, что согласуется с результатами анализа ПЭМ изображений.

В спектрах люминесценции исследуемых образцов КТ Ag_2S наблюдали широкую полосу с максимумом при 1050 nm, возбуждаемую излучением с длиной волны 660 nm (рис. 2, *c*). Значительный Stokes shift относительно положения экситонного перехода в спектрах оптического поглощения и полуширина спектров люминесценции свидетельствуют о рекомбинационной природе наблюдаемого свечения. Эта полоса перекрывается со спектром фосфоресценции синглетного кислорода. Для спектрального разделения полос фосфоресценции синглетного кислорода и КТ оказалось достаточным снижение среднего размера КТ Ag_2S от 2.7 до 2.4 nm (рис. 2, *c*). Уменьшение концентрации прекурсора серы приводит к уменьшению размера КТ Ag_2S и коротковолновому смещению максимума полосы люминесценции к 920 nm.

Для образца, синтезированного без добавления Na_2S , в спектре поглощения наблюдали отчетливый максимум при 590 nm, а в спектре люминесценции узкий пик при 620 nm. Оценка среднего размера КТ в данном случае дала значение 2.0 nm. Наблюдаемое свечение отнесено к экситонной люминесценции КТ Ag_2S . Таким образом, синтезирован набор образцов, которые могут выступать как донорами электронного возбуждения для молекул MB^+ , так и акцепторами.

Следует сразу обратить внимание на то, что все синтезированные образцы КТ Ag_2S не оказывают фотосенсибилизирующего действия на молекулы кислорода.

Рассмотрим теперь спектральные свойства второго компонента формируемых в работе гибридных ассоциатов — красителя MB^+ в этаноле, водно-этанольном растворе и водно-этанольном растворе TGA (рис. 3, кривые 1–3). В спектрах оптического поглощения MB^+ в этаноле присутствует полоса поглощения его мономерной формы с максимумом при 654 ± 1 nm, возникающей в результате синглет-синглетного перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$, имеющая коротковолновую особенность в области 600–620 nm, вызванную проявлением колебательной структуры электронной полосы (рис. 3, *a*, кривая 2) [23–26]. Для MB^+ в водно-этанольном растворе, а также в водно-этанольном растворе TGA наблюдали незначительный сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область к 662 и 658 nm соответственно (рис. 3, *a*, кривые 2 и 3).

В спектрах люминесценции MB^+ в этанольном и водно-этанольном растворах обнаружены две полосы люминесценции с максимумами около 677–685 nm и на длине волны 1270 nm (рис. 3, *b*, кривые 1 и 3). Коротковолновая полоса обусловлена флуоресценцией MB^+ . Люминесценция длинноволновой полосы нехарактерна для молекулы MB^+ и ее агрегатов и отнесена к свечению молекул синглетного кислорода, сенсибилизируемого молекулами MB^+ (рис. 3, *b*, кривые 1 и 2). В пользу этого также говорит то, что в спектре метиленового голубого в этаноле этот пик имеет большую интенсивность, что связано с большей растворимостью кислорода в этаноле, чем в воде, а также с большим квантовым выходом фосфоресценции

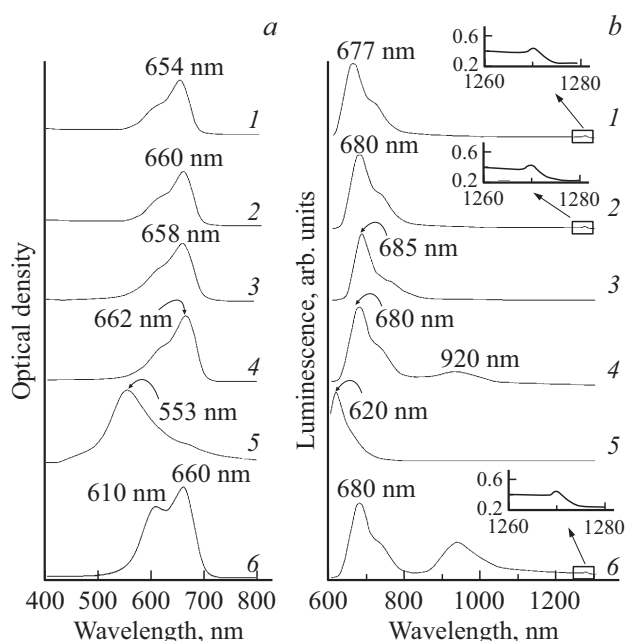


Рис. 3. Разностные спектры поглощения (*a*) и спектры люминесценции (*b*) MB^+ в смесях и исходных компонентах: MB^+ в этаноле (1); MB^+ в водно-этанольном растворе (2); MB^+ в водно-этанольном растворе в присутствии TGA (3); смесей КТ Ag_2S средним размером 2.4 nm с MB^+ в водно-этанольном растворе (4); смесей КТ Ag_2S средним размером 2.0 nm с MB^+ в водно-этанольном растворе (5); смесей КТ Ag_2S средним размером 2.4 nm с MB^+ в водно-этанольном растворе в присутствии желатин (6).

синглетного кислорода (таблица, рис. 1). Для водно-этанольных растворов MB^+ с TGA фосфоресценция синглетного кислорода не наблюдалась, и сохранялась лишь флуоресценция красителя (рис. 3, *b*, кривые 1 и 2).

Для смесей коллоидных КТ Ag_2S средним размером 2.4 nm, пассивированных TGA, с молекулами MB^+ максимум спектра поглощения красителя незначительно гипсохромно смещен на 3–5 nm (рис. 3, *a*, кривые 2, 4, 5) благодаря взаимодействию между компонентами ассоциатов. Незначительный коротковолновый сдвиг максимума в спектрах оптического поглощения молекул MB^+ указывает на взаимодействие с интерфейсами КТ, приводящее к конформации гетероцикла MB^+ [27,28].

В спектрах поглощения смесей КТ Ag_2S с экситонной люминесценцией и MB^+ полоса поглощения катиона красителя отсутствует (рис. 3, *a*, кривая 5). При этом появляется новая полоса с максимумом при 553 nm, связанная, по-видимому, с восстановленной формой MB^0 [29,30]. Наблюдаемая закономерность свидетельствует о том, что в формируемых гибридных ассоциатах происходит перенос заряда, приводящий к восстановлению красителя до MB^0 аналогично результатам, полученным в работе [11]. Отсутствие подобного эффекта при использовании в смеси КТ Ag_2S размером 2.4 nm, синтезированных в присутствии Na_2S , свидетельствует о существенном влиянии избытка серы на интерфейс и

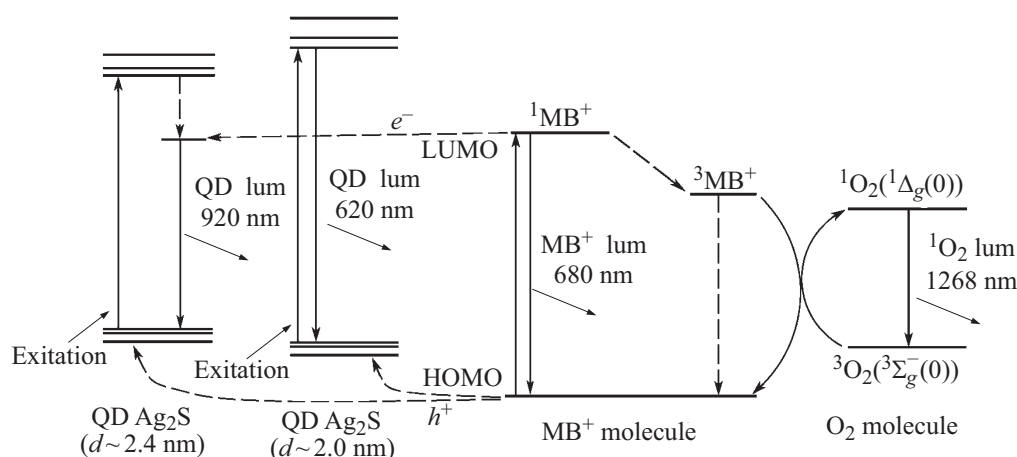


Рис. 4. Схема фотопроцессов в смесях ансамблей коллоидных КТ Ag₂S с молекулами MB⁺ и процесса фотосенсибилизации ими синглетного кислорода.

условия для переноса носителей заряда между компонентами ассоциата.

В спектрах фотолюминесценции смесей молекул MB⁺ с КТ Ag₂S наблюдали полосу флуоресценции молекул MB⁺ с максимумом при 680 nm, интенсивность которой снижается при гибридной ассоциации (рис. 3, *b*, кривая 4). Одновременно происходило снижение интенсивности люминесценции КТ Ag₂S в полосе рекомбинационной люминесценции с максимумом 920 nm. Полученные данные интерпретировали как фотоиндуцированный перенос заряда в гибридных ассоциатах, что согласуется с работами [11,31], в которых схожие эффекты наблюдали для ассоциатов этого красителя с КТ PbS и CdTe. Причиной данного процесса, по видимому, является подходящее взаимное расположение уровней размерного квантования электрона и дырки КТ и основного заполненного состояния (НОМО) и нижнего свободного (LUMO) молекулы MB⁺ (рис. 4).

В спектрах люминесценции смесей КТ Ag₂S, обладающих экситонной люминесценцией, и MB⁺ наблюдали только свечение нанокристаллов с максимумом при 620 nm, что также вызвано образованием MB⁰, еще на стадии формирования гибридных ассоциатов (рис. 3, *b*, кривая 5). При этом отсутствовала характерная для фосфоресценции синглетного кислорода полоса с максимумом при 1270 nm (рис. 3, *b*, кривые 4 и 5). Если предполагать, что это отсутствие вызвано конкурирующим процессом восстановления красителя до MB⁰, то существенное влияние должно оказывать расстояние между молекулами красителя и КТ. Использование КТ Ag₂S, пассивированных TGA и дополнительно стабилизированных желатиной, подтвердило данное предположение. В случае большего пространственного разделения КТ Ag₂S и MB⁺ краситель остается в своем катионном состоянии как на стадии ассоциации, так и на этапе фотовозбуждения, при этом ИК люминесценция КТ с максимумом при 920 nm слабо меняется по интенсивности (рис. 3, *b*, кривая 6). Последнее обстоятельство

демонстрирует также отсутствие явно выраженного безызлучательного переноса энергии от MB⁺ к центрам ИК люминесценции КТ Ag₂S. Именно на этих образцах можно наблюдать фосфоресценцию синглетного кислорода (рис. 3, *b*, кривая 6). При этом эксперименты с MB⁺ в водно-этанольных растворах TGA, а также в их смесях с желатиной не дают заметных сигналов фосфоресценции синглетного кислорода.

Заключение

В ходе выполненной работы осуществлен поиск условий фотосенсибилизации синглетного кислорода молекулами MB⁺ в различных растворах и гибридных ассоциатах с коллоидными КТ Ag₂S. Полоса люминесценции с максимумом на длине волны 1270 nm принадлежит молекулам синглетного кислорода, сенсибилизируемого гибридными ассоциатами коллоидных КТ Ag₂S с молекулами MB⁺. При этом принципиальное значение имеет пространственное разделение компонентов ассоциата на расстояния, препятствующие трансформации MB⁺ в форму MB⁰. Реализация такой ситуации путем введения в коллоидный раствор КТ Ag₂S дополнительной порции желатины и последующего приготовления смеси с MB⁺ подтвердило возможность фотосенсибилизации синглетного кислорода при сохранении ИК люминесцентных свойств нанокристаллов. В то же время отсутствие сенсибилизации синглетного кислорода для MB⁺ в водно-этанольном растворе TGA, в том числе в присутствии желатины, указывает на существенное влияние интерфейсов наночастиц на фотосенсибилизирующие свойства красителя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-32-00503 мол_а). Результаты структурных исследований КТ Ag₂S получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Список литературы

- [1] Tang R., Xue J., Xu B., Shen D., Sudlow G.P., Achilefu S. // ACS Nano. 2015. V. 9. N 1. P. 220. doi 10.1021/nn5071183
- [2] Zhang Y., Hong Y., Zhang Y. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. N 5. P. 3695. doi 10.1021/nn301218z
- [3] Jiang P., Zhu C.-N., Zhang Z.-L., Tian Z.-Q., Pang D.-W. // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 5130. doi 10.1016/j.biomaterials.2012.03.059
- [4] Gui R., Wan A., Liu X., Yuan W., Jin H. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 5467. doi 10.1039/c4nr00282b
- [5] Zhang Y., Jiang D., Yang W., Wang D., Zhenga H., Dua Y., Lia X., Li Q. // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 102. P. 512. doi 10.1016/j.spmi.2016.11.060
- [6] Tardivo J.P., Giglio A.D., de Oliveira C.S., Gabrielli D.S., Junqueira H.C., Tada D.B., Severino D., de Turchiello R.F., Baptista M.S. // Photodiagn. Photodyn. Ther. 2005. V. 2. P. 175. doi 10.1016/S1572-1000(05)00097-9
- [7] Fernandez-Fernandez A., Manchanda R., McGoron A.J. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2011. V. 165. P. 1628. doi 10.1007/s12010-011-9383-z
- [8] Кондратенко Т.С., Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Смирнов М.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 7. С. 59; Kondratenko T.S., Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S. // Techn. Phys. Lett. 2016. V. 42. N 4. P. 365. doi 10.1134/S1063785016040088
- [9] Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Кондратенко Т.С., Смирнов М.С., Естухова А.В. // ЖПС. 2016. Т. 83. № 3. С. 450; Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Evtukhova A.V. // J. Appl. Spectr. 2016. T. 83. N 3. P. 442. doi 10.1007/s10812-016-0308-z
- [10] Rakovich A., Savateeva D., Rakovich T., Donegan J.F., Rakovich Y.P., Kelly V., Lesnyak V., Eychmüller A. // Nanoscale. Res. Lett. 2010. V. 5. Art. Numb. 753. doi 10.1007/s11671-010-9553-x
- [11] Yang Y., Rodríguez-Córdoba W., Lian T. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9246. doi 10.1021/ja2033348
- [12] Rakovich A., Rakovich T., Kelly V., Lesnyak V., Eychmüller A., Rakovich Y.P., Donegan J.F. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. P. 2656. doi 10.1166/jnn.2010.1376
- [13] Shen J.-S., Yu T., Xie J.-W., Jiang Y.-B. // Phys. Chem. Chem Phys. 2009. V. 11. P. 5062. doi 10.1039/B900053D
- [14] Schweitzer C., Schmidt R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 1685. doi 10.1021/cr010371d
- [15] Салохиддинов К.И., Бутева И.М., Гуринович Г.П. // ЖПС. 1981. Т. 34. № 5. С. 561; Salokhiddinov K.I., Byteva I.M., Gurinovich G.P. // J. of Appl. Spectrosc. 1981. V. 34. N 5. P. 561. doi 10.1007/BF00613067
- [16] Losev A.P., Nichiporovich I.N., Byteva I.M., Drozdov N.N., Al Jghami I.F. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. № 1. P. 45. doi 10.1016/0009-2614(91)90219-Y
- [17] Hurst J.R., Schuster G.B., McDonald J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2065. doi 10.1021/ja00371a065
- [18] Oelckers S., Hanke T., Röder B. // J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. 2000. V. 132. P. 29. doi 10.1016/S1010-6030(99)00247-6
- [19] Rossetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 9. P. 4464. doi 10.1063/1.447228
- [20] Duman F.D., Hocaoglu I., Ozturk D.G., Gozuacik D., Kiraza A., Acar H.Y. // Nanoscale. 2015. V. 7. N 26. P. 11352. doi 10.1039/c5nr00189g
- [21] Lin S., Feng Y., Wen X., Zhang P., Woo S., Shrestha S., Conibeer G., Huang S. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 867. doi 10.1021/jp511054g
- [22] Kayanuma Y. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 9797. doi 10.1103/PhysRevB.38.9797
- [23] Bergmann K., O'Konski C.T. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2169. doi 10.1021/j100804a048
- [24] Rodriguez-Serrano A., Daza M.C., Doerr M., Marian C.M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2012. V. 11. P. 397. doi 10.1039/C1PP05267E
- [25] Wang Z., Li M., Zhang Yu., Yuan Ju., Shen Ya., Niu L., Ivaska A. // Carbon. 2007. V. 45. N 10. P. 2111. doi 10.1016/j.carbon.2007.05.018
- [26] Раздобреев Д.А., Лантух Ю.Д., Стряпков А.В., Паишевич С.Н., Алиджанов Э.К. // Вестн. ОГУ. 2004. № 2. С. 144.
- [27] Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С., Латышев А.Н., Миев Р.Т.Н., Хохлов В.Ю. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 3. С. 389; Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Shatskikh T.S., Latyshev A.N., Mien P.T.H., Khokhlov V.Y. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 115. N 3. P. 340. doi 10.7868/S0030403413090195
- [28] Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shatskikh T.S., Khokhlov V.Yu., Shapiro B.I., Vitukhnovsky A.G., Ambrozevich S.A. // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. P. 2286. doi 10.1007/s11051-014-2286-5
- [29] Арван Х.Л. // ЖФХ. 1966. Т. 40. № 5. С. 977.
- [30] Braswell E. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. N 7. P. 2477. doi 10.1021/j100853a035
- [31] Rakovich A., Rakovich Y.P., Donegan J.F. // e-J Surf. Sci. Nanotech. 2009. V. 7. P. 349. doi 10.1380/ejsnt.2009.349