

## СТРУКТУРА, ИНТЕРФЕЙСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag-In-S/ZnS И МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ

Э. И. Зенькевич<sup>1\*</sup>, В. Б. Шейнин<sup>2</sup>, О. М. Куликова<sup>2</sup>, О. И. Койфман<sup>2</sup>

УДК 535.373+539.2+541.14

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь; e-mail: zenkev@tut.by

<sup>2</sup> Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

(Поступила 6 февраля 2023)

На основании спектрально-люминесцентных данных и результатов квантово-химических расчетов (метод ММ+) проанализированы интерфейсные явления и изменения спектральных свойств взаимодействующих компонентов в самособирающихся наноансамблях, сформированных за счет электростатических взаимодействий положительно заряженных тетра-метилпиридилпорфиринов (свободных оснований) и отрицательно заряженных стабилизированных глутатионом полупроводниковых AgInS/ZnS/GSH квантовых точек (КТ) в воде (pH 7.5) при 298 К. В рамках разработанной согласованной по размерам квантово-химической 3D-модели КТ предложена детальная физико-химическая последовательность процессов, происходящих на поверхности КТ при взаимодействии с присоединенной молекулой порфирина, сопровождающаяся быстрым формированием Zn-комплекса порфирина и его хемосорбцией на SH-поверхность КТ. Полученные результаты являются основой для количественного анализа путей и механизмов релаксации экситонного возбуждения в наноансамблях данного типа.

**Ключевые слова:** тетра-мезо-пиридилпорфирины (свободные основания), полупроводниковые квантовые точки AgInS/ZnS/GSH, наноансамбли КТ–порфирин, порфирины, электростатические взаимодействия, металлизация свободного основания порфирина, стационарная и время-разрешенная спектроскопия, квантово-химическое моделирование (ММ+).

Based on spectral-luminescent data and results of quantum-chemical calculations (method MM+) interface phenomena and spectral properties changes of interacting components are analyzed for self-assembling nanoassemblies formed via electrostatic interactions of positively charged tetra-methyl-pyridyl porphyrins (free bases) and negatively charged glutathione stabilized core/shell semiconductor quantum dots AgInS/ZnS/GSH (QD) in water (pH 7.5) at 298 K ambient temperature. In frames of elaborated size-consistent quantum chemical atomistic 3D model of QD we propose the detailed physicochemical subsequence of the processes taking place on QD surface upon interaction with the attached porphyrin molecule, accompanied by a fast formation of Zn-porphyrin complex which is directly fixed on the QD SH surface. The obtained results are the basis of the quantitative analysis of pathways and mechanisms of the excitonic excitation relaxation in nanoassemblies of this type.

**Keywords:** tetra-meso-pyridyl substituted porphyrins (free bases), semiconductor quantum dots AgInS/ZnS/GSH, nanoassemblies QD–porphyrin, porphyrins, electrostatic interactions, porphyrin free base metalation, steady-state and time-resolved spectroscopy, quantum chemical modeling (MM+).

---

## STRUCTURE, INTERFACE PHENOMENA AND OPTICAL PROPERTIES FOR NANOASSEMBLIES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS Ag-In-S/ZnS AND PORPHYRIN MOLECULES

E. I. Zenkevich<sup>1\*</sup>, V. B. Sheinin<sup>2</sup>, O. M. Kulikova<sup>2</sup>, O. I. Koifman<sup>2</sup> (<sup>1</sup> Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: zenkev@tut.by; <sup>2</sup> G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia)

**Введение.** К настоящему времени установлено, что в природных фотосинтетических комплексах [1, 2], как и в искусственных самособирающихся наноструктурах различной морфологии [3, 4], строгая внутренняя организация взаимодействующих субъединиц является одним из важных факторов, определяющих высокую эффективность и направленность светосбора за счет процессов переноса энергии и сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона. С учетом этого принципиального момента разработаны методы формирования наноразмерных мультипиррольных наноансамблей контролируемой геометрии с различным количеством тетрапиррольных макроциклов, которые, с одной стороны, хорошо моделируют первичные фотопроцессы, протекающие *in vivo* [5—9], а с другой — являются прототипами устройств, используемых в современных нанотехнологиях и нанобиомедицине (светособирающие элементы, фотовольтаические ячейки, наносенсоры, наноплатформы для доставки лекарств и т. д.) [10—12].

Не останавливаясь на детальном анализе исследований, выполненных в этом направлении белорусскими учеными и представителями научных центров ближнего и дальнего зарубежья, а также предваряя изложение основных идей данной работы, считаем необходимым отметить важную роль школы академика Г. П. Гуриновича в исследовании фотофизики и фотохимии не только хлорофилла и аналогов, но и мультимолекулярных комплексов на их основе, которые по сути были первым шагом на пути формирования и изучения многокомпонентных гетероструктур различной морфологии. Развитие фотобиологических и биофизических исследований в Беларуси тесно связано с именем профессора Иваново-Вознесенского политехнического института академика АН БССР Т. Н. Годнева, который в 1927 г. вместе с членом-корреспондентом АН СССР А. А. Шлыком создали школу по изучению фотосинтетических и биофизических процессов с участием хлорофилла в растительных объектах [13—15]. Впоследствии в Беларуси при поддержке академиков АН БССР Т. Н. Годнева и А. Н. Севченко под руководством академика НАН Беларуси Г. П. Гуриновича была сформирована школа ученых, занимающихся изучением строения, спектроструктурных корреляций, фотофизики и фотохимии хлорофилла, его ближайших аналогов и *тетра*-пиррольных соединений различных классов. Значительные достижения этой школы связаны с детальным исследованием возбужденных состояний и разработкой осцилляторной модели хлорофилла и его производных, структурных превращений, фотохимических реакций и механизмов релаксации энергии электронного возбуждения с участием фотосинтетических пигментов, гемоглобина и *тетра*-пиррольных соединений, а также с выяснением путей и механизмов взаимодействия хлорофилла и его аналогов с молекулярным кислородом [16—23]. В [24] представлены основные и в ряде случаев пионерские результаты мирового уровня, полученные научной группой под руководством академика НАН Беларуси Г. П. Гуриновича, по исследованию спектрально-кинетических свойств и энергетике межмолекулярных взаимодействий хлорофилла *a* и его ближайших аналогов *in vitro*, начиная от растворов и заканчивая сложными структурно-организованными гетерогенными комплексами.

Использование подхода “снизу-вверх” позволяет направленнно создавать и исследовать гетерогенные наноструктуры, в состав которых могут одновременно входить как органические субъединицы (мономерные хромофоры и мультимолекулярные комплексы), так и неорганические наноструктуры различных типов и строения [25—29]. Интерес к гетерогенным наноансамблям такого рода растет экспоненциально, поскольку мультифункциональные нанокомпозиты находят широкое практическое применение в различных междисциплинарных областях научно-технической деятельности. За последние 20 лет существенный прогресс в этом направлении связан с использованием в качестве неорганической компоненты (как наноплатформы для связывания с функциональными органическими хромофорами) коллоидных стабилизированных экстралигандами полупроводниковых квантовых точек (КТ) различного состава и размеров [30—35]. На основе взаимодействия функциональных органических субъединиц и КТ с выраженными эффектами квантового ограничения и размерно-управляемыми спектральными и окислительно-восстановительными свойствами оказывается возможным формировать наноансамбли, в которых можно направленнно изменять механизмы и эффективности процессов экситонной релаксации. Именно такой подход позволяет исследовать и создавать на основе наноансамблей КТ–органический хромофор перспективные материалы и наноустройства для практических применений. Основная проблема в разработке наноансамблей КТ–органический хромофор (краситель) связана с отсутствием детальной информации о свойствах поверхности КТ. Поверхность неорганического ядра КТ играет важную роль в формировании оптоэлектронных свойств наноматериалов, тогда как органические лиганды и функциональные хромофоры определяют стабилизацию КТ в различных средах, а также влияют на пути и механизмы дезактивации экситонно-

го возбуждения в наноансамблях [36, 37]. На данный момент ни один из экспериментальных методов не обеспечивает достаточно разрешенную пространственную визуализацию как морфологии поверхности КТ, так и особенностей формирования наноансамблей КТ–органический хромофор. Наличие такой информации носит принципиальный характер, поскольку только в этом случае оказывается возможным не только установить структурные и энергетические корреляции в исследуемых наноансамблях, но и обосновать закономерности и механизмы релаксации экситонного возбуждения.

Ранее в рамках белорусско-немецкой кооперации были исследованы управляемая самосборка и свойства наноансамблей на основе КТ CdSe/ZnS и молекул *тетра*-пиридилпорфирина при 77—298 К (растворы и одиночные нанообъекты), а также динамика релаксационных процессов в них [6, 30, 33, 38]. Обоснована принципиальная роль безызлучательных путей релаксации экситонного возбуждения КТ за счет формирования поверхностных состояний различной природы и показано, что перенос энергии КТ→порфирин не превышает 10—15 %. В рамках квантово-механической модели проведен анализ тушения фотолюминесценции (ФЛ) КТ CdSe/ZnS различных диаметров при формировании наноансамблей с молекулами порфиринов. Впервые количественно обосновано, что вероятность тушения ФЛ КТ убывает с возрастанием диаметра КТ, а сам процесс тушения в условиях квантового ограничения обусловлен туннелированием электрона возбужденной электронно-дырочной пары на поверхность КТ с последующей локализацией на поверхностных ловушках.

В настоящей работе проанализированы результаты экспериментальных спектрально-люминесцентных исследований в сочетании с квантово-химическим моделированием структуры и свойств наноансамблей, сформированных в воде при комнатной температуре за счет направленной электростатической самосборки положительно заряженных молекул свободного основания *тетра*-иодид-порфирина,  $H_2P^{4+}$  и полупроводниковых КТ AIS/ZnS, стабилизированных молекулами глутатиона (GSH), создающими отрицательно заряженную оболочку. Выбор водорастворимых КТ AIS/ZnS на основе стехиометрической смеси тройных полупроводниковых комплексов с участием халькогенидов легких металлов I–III–VI групп таблицы Д. И. Менделеева, а именно Ag–In–S, с поверхностным слоем ZnS обусловлен несколькими причинами [39—47]: КТ AIS и AIS/ZnS обладают интенсивной ФЛ с квантовыми выходами  $\phi = 40$ —70 %; кинетика ФЛ не является моноэкспоненциальной, ее среднее время жизни  $\langle \tau \rangle \approx 400$  нс существенно больше по сравнению с  $\langle \tau \rangle \approx 20$  нс для КТ CdSe или CdTe [38, 48—50]; полуширина полосы ФЛ FWHM  $\sim 200$ —400 мэВ, что существенно больше по сравнению с известной для КТ CdSe или CdTe; стоксов сдвиг  $\sim 1$  эВ; в отличие от КТ CdSe, CdTe и PbX (X = S, Se, Te) исследуемые КТ AIS/ZnS не содержат сильно токсичных ионов металлов. Таким образом, совокупность перечисленных характеристик и свойств КТ AIS/ZnS с учетом их растворимости в водной фазе (за счет поверхностного стабилизатора глутатиона GSH с выраженными свойствами биосовместимости [41]) является основой для потенциального использования КТ AIS/ZnS и гетерогенных наноансамблей с их участием как в промышленных нанотехнологиях, так и в нанобиомедицине (флуоресцентные метки в биоимиджинге, биомедицинская тераностика, фотодинамическая терапия злокачественных новообразований и т. д.) [51—55].

**Эксперимент.** Положительно заряженные тетраиодид 5,10,15,20-(*тетра*-N-метил-4-пиридил)порфина ( $H_2P^{4+}$ ) и его Zn-комплекс ( $ZnP^{4+}$ ) синтезированы и очищены по методикам (см. [33, 56] и ссылки там), где также описаны методики приготовления растворов и представлены молярные десятичные коэффициенты экстинкции (для свободного основания  $H_2P^{4+}$   $\varepsilon_{422} = 2.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{512} = 1.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $\varepsilon_{584} = 5.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Структуры порфиринов приведены на рис. 1.

КТ с ядром AIS, покрытым оболочкой ZnS, стабилизированные поверхностным лигандом GSH, синтезированы в водных растворах при взаимодействии GSH комплексов Ag(I) и In(III) с сульфидом натрия по методике [43—46], где также приведены рентгеноструктурные данные, размерные характеристики КТ (диаметр без GSH  $d_{\text{AIS/ZnS}} = 2.5$ —3 нм) и молярные десятичные коэффициенты экстинкции:  $\varepsilon_{320} = 6.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{350} = 4.8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $\varepsilon_{400} = 2.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Схематическое представление структуры КТ AIS/ZnS/GSH приведено на рис. 2. На основании рентгеноструктурных данных [43, 44] структура ядра AIS представляет собой тетрагональный сфалерит. В ходе экспериментов концентрации КТ составляли  $C = (1$ —5)  $\cdot 10^{-6}$  М.

Контролируемое формирование наноансамблей КТ AIS/ZnS/GSH-порфиринов в воде при 298 К основано на электростатических взаимодействиях отрицательно заряженных карбоксильных групп поверхностного лиганда GSH и положительно заряженных N-метилпиридилных групп молекул  $H_2P^{4+}$  или  $(H_2O)ZnP^{4+}$  (рис. 2). В ходе титрования в раствор КТ объемом 4 мл последовательно с шагом 10 мкл добавлялось возрастающее количество порфирина с контролируемым молярным отношением

$x = [H_2P]/[KT]$ . Подробная процедура таких экспериментов описана в [30, 33, 38, 56], где также представлена информация по используемым методам и аппаратуре для спектрально-кинетических измерений (поглощение, спектрально-кинетические исследования, комбинационное рассеяние, динамическое светорассеяние и др.).

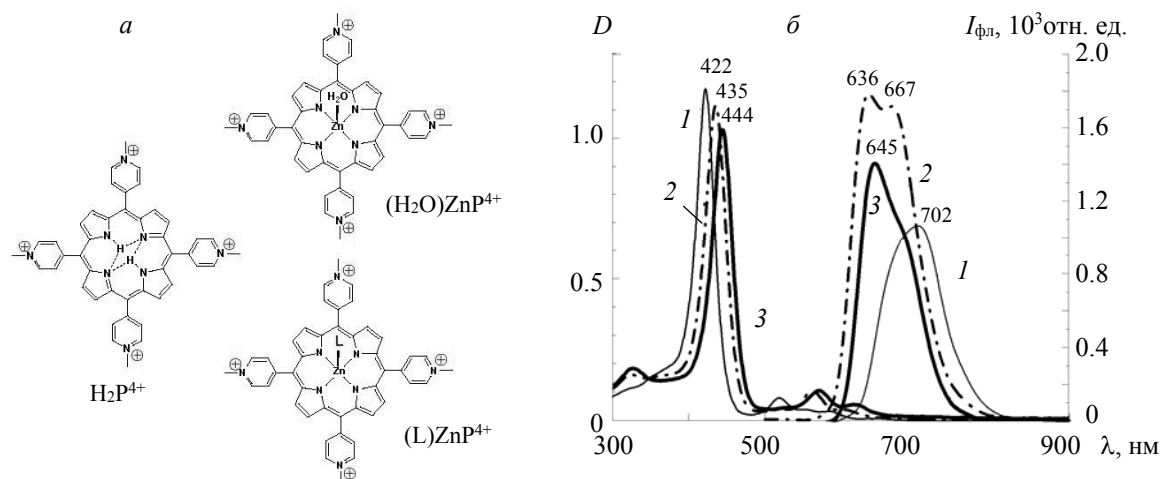


Рис. 1. Структурные формулы (а) и спектры поглощения/флуоресценции (б) порфиринов, использованных для формирования наноансамблей в воде при pH 7.5 и  $T = 298$  К: 1 — положительно заряженный тетра-иодид 5,10,15,20-(тетра-N-метил-4-пиридил)порфина,  $H_2P^{4+}$ ; 2 — аксиальный аква-Zn-комплекс тетра-иодид-порфина,  $(H_2O)ZnP^{4+}$ ; 3 — Zn-комплекс тетраиодид-порфина, экстраординированный с сильными лигандами,  $(L)ZnP^{4+}$ , где в качестве L могут выступать пиридин (Py), имидазол (Im), анион ( $OH^-$ ) или атомы S



Рис. 2. Структурные параметры взаимодействующих субъединиц, входящих в наноансамбли на основе КТ AIS/ZnS/GSH и молекул порфиринов: а — стабилизированная глутатионом КТ AIS/ZnS/GSH и элементы кристаллической структуры ядра и оболочки; б — схематическое представление формирования наноансамблей за счет электростатических взаимодействий отрицательно заряженных карбоксильных групп глутатиона и положительно заряженных N-метилпиридилльных групп порфиринового макроцикла

**Результаты и их обсуждение.** Спектрально-энергетические свойства наноансамблей КТ AIS/ZnS/GSH–порфирин. Выполненные ранее спектральные исследования [39, 43–45] показывают, что для КТ AIS/ZnS/GSH экспериментально экситонные состояния не проявляются в отличие от КТ

CdSe или CdSe/ZnS с отчетливыми максимумами полос поглощения, характеризующих первый экситонный переход. В поглощении индивидуальных КТ AIS/ZnS/GSH (рис. 3, *a*) наблюдается длинноволновый бесструктурный край, который описывается в рамках модели Урбаха [43], определяющей логарифмическую зависимость коэффициента поглощения от энергии кванта:

$$\alpha = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения;  $E_u$  — энергия Урбаха, характеризующая распределение состояний по энергии. ФЛ таких КТ с высокими квантовыми выходами является широкополосной, т. е. полосы ФЛ нетипично широкие и характеризуются большим стоксовым сдвигом. Спектр ФЛ КТ на основе тройных комплексов халькогенидов металлов состоит из фоновой линии и спектральных крыльев, обусловленных электрон-фононным взаимодействием за счет частичного преобразования энергии возбуждения в колебания решетки. В соответствии с результатами [39, 43—45] положение и форма полосы ФЛ КТ AIS определяются как дефектностью кристаллической структуры КТ, так и вариативностью химического состава КТ в ансамбле в целом, что можно связать с ловушечным характером центров излучательной рекомбинации. Кроме того, на эти параметры могут также влиять электрон-фононные взаимодействия и колебательная релаксация в КТ.

В ходе титрования формирование наноансамблей КТ–порфирина реализуется за счет электростатических взаимодействий отрицательно заряженных карбоксильных групп глутатиона и положительно заряженных N-метилпиридильных групп порфиринового макроцикла (рис. 2, *b*). При этом результирующий отрицательный заряд поверхности КТ AIS/ZnS/GSH в наноансамблях экспериментально подтверждается измерениями Z-потенциала и электрофоретической подвижности КТ [56]. Отметим, что формирование наноансамблей сопровождается сильным тушением ФЛ КТ без изменения полуширины и положения максимума полосы ФЛ в шкале энергий (рис. 3, *в, г*), однако при этом не наблюдается заметных изменений в кинетике неэкспоненциального затухания ФЛ: во всем диапазоне молярных отношений  $x = [\text{H}_2\text{P}^{4+}]/[\text{КТ}]$  среднее время жизни ФЛ КТ остается неизменным  $\langle\tau\rangle \approx 350 \pm 20$  нс [56]. С физико-химической точки зрения наблюдаемые закономерности тушения КТ AIS/ZnS/GSH следует анализировать с использованием так называемых “статического” и “динамического” механизмов тушения КТ [57, 58]. При этом неизменность полуширины и положения максимума полосы ФЛ КТ при формировании наноансамблей позволяет сделать вывод, что возникающий канал тушения является более эффективным по сравнению с другими путями дезактивации экситонного возбуждения, имеющимися для индивидуальных КТ.

В отличие от наноансамблей на основе порфиринов и КТ CdSe/ZnS, исследованных в [6, 30, 33, 38], в данном случае присоединение молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  на поверхности КТ AIS/ZnS/GSH приводит к сдвигу максимума полосы Core до 444 нм (по сравнению с исходной полосой 421 нм для свободного основания  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (рис. 3, *б*). Спектральные изменения также наблюдаются и в области длинноволновых Q-полос: при связывании с КТ спектр поглощения трансформируется из четырехполосного в двухполосный и сопровождается синим сдвигом этих полос (рис. 3, *б*, вставка). Видно, что спектры флуоресценции индивидуальных молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (кривые 1) существенно отличаются от измеренных для молекул порфирина в составе наноансамбля КТ–порфирина (кривые 2) в условиях полного тушения ФЛ КТ AIS/ZnS/GSH при  $x \geq 1.0$ .

На основании данных [59—61] и анализа полученных экспериментальных результатов (рис. 3, *б, в*) можно заключить, что при электростатическом присоединении молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  к оболочке GSH квантовых точек AIS/ZnS/GSH происходит формирование Zn-комплексов порфирина. Этот вывод подтверждается результатами сравнительного исследования спектров комбинационного рассеяния индивидуальных молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  и молекул порфиринов в составе нанокомпозитов КТ AIS/ZnS/GSH–порфирина [56]. Из рис. 3, *г* видно, что при одинаковых условиях титрования кривая тушения ФЛ КТ AIS/ZnS/GSH при взаимодействии со свободными основаниями  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (рис. 1, кривая 1) практически совпадает с полученной при взаимодействии с аксиальным аква-Zn-комплексом  $(\text{H}_2\text{O})\text{ZnP}^{4+}$  (рис. 1, кривая 2). В аналогичных экспериментах по титрованию растворов AIS/ZnS/GSH отрицательно заряженным свободным основанием порфирина  $\text{H}_2\text{P}^{4-}$  показано [56], что наноансамбли в этом случае не формируются, тушение ФЛ КТ отсутствует и образования Zn-комплекса порфирина не наблюдается. Это означает, что свободные ионы  $\text{Zn}^{2+}$  не присутствуют в растворах КТ или их концентрация чрезвычайно мала для того, чтобы вызвать быстрое формирование Zn-комплексов, наблюдаемое при титровании растворов КТ AIS/ZnS/GSH молекулами  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$ .

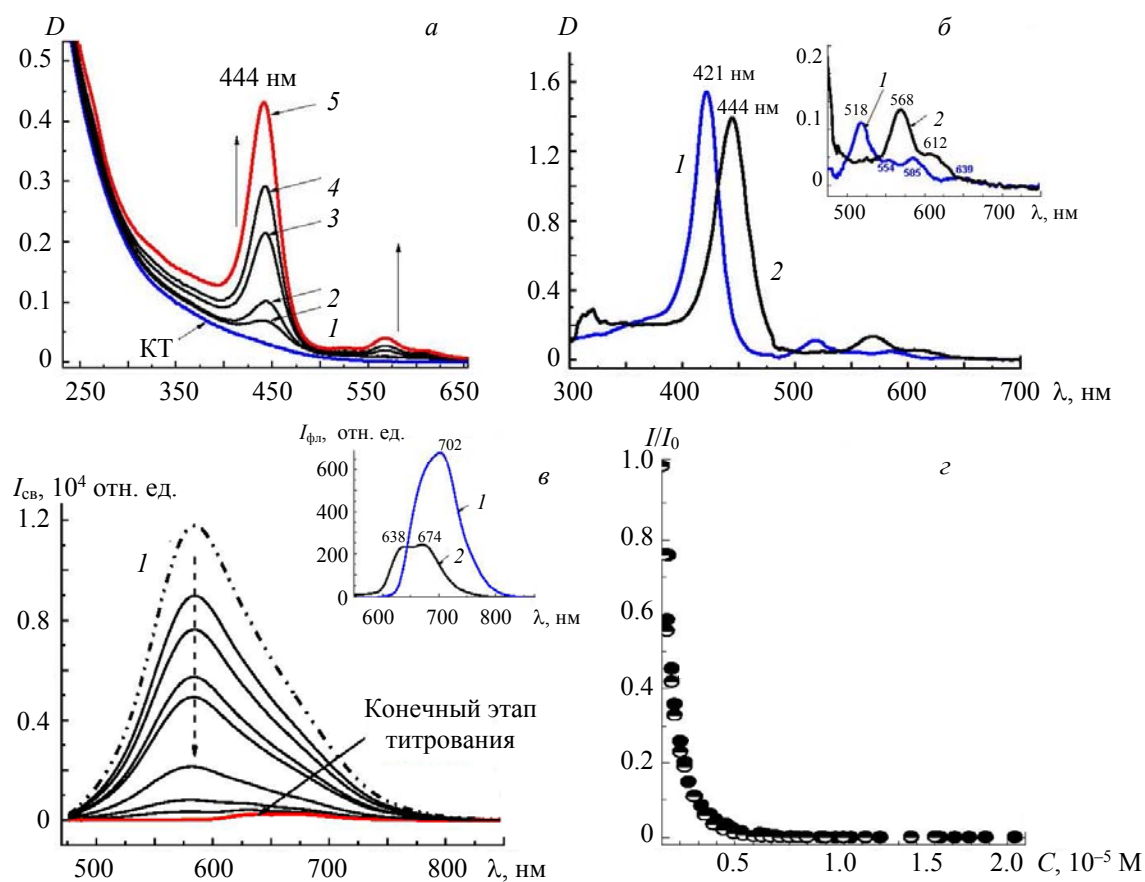


Рис. 3. Спектральные проявления электростатических взаимодействий КТ AIS/ZnS/GSH ( $d_{\text{AIS}} \approx 2.5-3$  нм) с молекулами порфирина  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  в процессе титрования при возрастании молярного отношения  $x = [\text{H}_2\text{P}^{4+}]/[\text{KT}]$  в воде при 298 К и pH 7.5: а — спектры поглощения растворов индивидуальных КТ и смеси КТ–порфирина при молярных отношениях  $x = 0.1$  (1), 0.2 (2), 0.47 (3), 0.65 (4), 1.03 (5); вертикальными стрелками указано возрастание интенсивности Соре- и Q-полос поглощения добавляемых в раствор молекул порфиринов; б — спектры поглощения индивидуальных молекул свободного основания  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (1) и молекул порфирина, присоединенных к AIS/ZnS/GSH КТ (2), измеренных на конечном этапе титрования при молярном отношении  $x = 1$  (концентрации при измерении спектров 1 и 2 одинаковы); в — спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм) индивидуальных КТ (кривая 1) и при последовательном добавлении молекул свободного основания порфирина  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$ ; вертикальной стрелкой указано на уменьшение интенсивности ФЛ КТ; вставка: спектры флуоресценции индивидуальных молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (1) и молекул порфирина в составе наноансамбля КТ–порфирина (2) в условиях полного тушения ФЛ КТ при  $x \geq 1.0$ ; г — зависимость относительной интенсивности ФЛ КТ AIS/ZnS/GSH ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) от концентрации положительно заряженного свободного основания порфирина (●) и аксиального аква-Zn-комплекса тетра-йодид-порфирина  $(\text{H}_2\text{O})\text{ZnP}^{4+}$  (▲)

Данные [59—61] и результаты рис. 1, б свидетельствуют о том, что положение максимума полосы Соре в спектре поглощения молекулы  $\text{ZnP}^{4+}$ , а также положение и форма полосы флуоресценции весьма чувствительны к природе молекулы экстралиганда, взаимодействующего с центральным ионом  $\text{Zn}^{2+}$  тетра-пиррольного макроцикла. С учетом этих факторов можно заключить, что при электростатическом взаимодействии КТ AIS/ZnS/GSH с молекулами свободного основания  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  или аква-Zn-комплекса  $(\text{H}_2\text{O})\text{ZnP}^{4+}$  полоса Соре присоединенного Zn-порфирина характеризуется максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 444$  нм (рис. 3, а, б), а также характерными полосами флуоресценции (рис. 1, б и 3, б). Это однозначно указывает на то, что в составе наноансамбля центральный ион  $\text{Zn}^{2+}$  тетра-пиррольного макроцикла взаимодействует с сильным экстралигандом L (рис. 1, б). Возможные причины обнаруженных спектральных закономерностей, обусловленные морфологией поверхности КТ AIS/ZnS/GSH и особенностями формирования совместных конъюгатов с порфиринами, рассматриваются далее в рамках разработанной согласованной по размерам квантово-химической 3D-модели КТ.



*Моделирование структуры КТ AIS/ZnS/GSH.* При разработке атомистической согласованной по размерам модели КТ AIS/ZnS/GSH и описании ее взаимодействия с молекулами порфирина использован метод квантовой химии MM+ [62]. Он относится к методам силового поля, обеспечивает универсальное и эффективное описание химических систем при условии, что большинство используемых физико-химических параметров оптимально подобраны и сбалансированы между собой [63]. Следует отметить, что при анализе результатов, полученных для КТ любого состава с поверхностными стабилизаторами различной природы, в большинстве случаев предполагается, что КТ со слоем стабилизатора представляет собой однородный “одуванчик”, т. е. поверхность КТ равномерно покрыта молекулами стабилизатора (рис. 2). Однако в [33, 56, 62, 64—67] показано, что при анализе поверхности КТ с точностью на молекулярном уровне необходимо учитывать по крайней мере два фактора: неоднородность поверхности отдельной КТ (зависящую от ее размеров) и динамическое равновесие между поверхностью КТ и молекулами присоединяющихся органических лигандов (стабилизатора и функциональных органических хромофоров). Именно учет этих факторов особенно важен для КТ малых диаметров ( $d \leq 3$  нм), как в рассматриваемом случае КТ AIS/ZnS/GSH. На данном этапе такой учет возможен именно с привлечением современных методов теоретического моделирования. В экспериментальном плане такую информацию можно получить на основании анализа спектрально-кинетических измерений [68—70], данных по спектроскопии одиночных КТ [71], ЯМР-спектроскопии в жидкой фазе [72, 73], а также при использовании методов термогравиметрического анализа [74, 75] и калориметрии [74, 76].

*Структура и морфология поверхности КТ AIS/ZnS/GSH.* Теоретический анализ взаимодействия поверхности КТ AIS/ZnS с молекулами глутатиона (стабилизатора) и электростатического взаимодействия с молекулами порфирина  $H_2P^{4+}$  проведен в [56]. В расчетах использованы экспериментальные физико-химические и рентгеноструктурные характеристики для КТ AIS/ZnS/GSH [43—46]: диаметр КТ без оболочки GSH  $d_{AIS/ZnS} = 2.5—3$  нм, структура ядра AIS представляет собой тетрагональный сфалерит. Методом MM+ оптимизирована модель ZnS оболочки (как внешней поверхности КТ AIS/ZnS) в виде октаэдрического сфалеритного нанокристалла  $Zn_{161}S_{161}$  диаметром  $d = 3$  нм с гидролизованной поверхностью  $(SH)_{78}(ZnOH)_{78}$ , сольбилизированной 24 молекулами глутатиона GSH [56], что обеспечивает растворимость такой отрицательно заряженной КТ в воде. Результаты моделирования морфологии поверхности КТ AIS/ZnS/GSH приведены на рис. 4. Видно, что поверх-

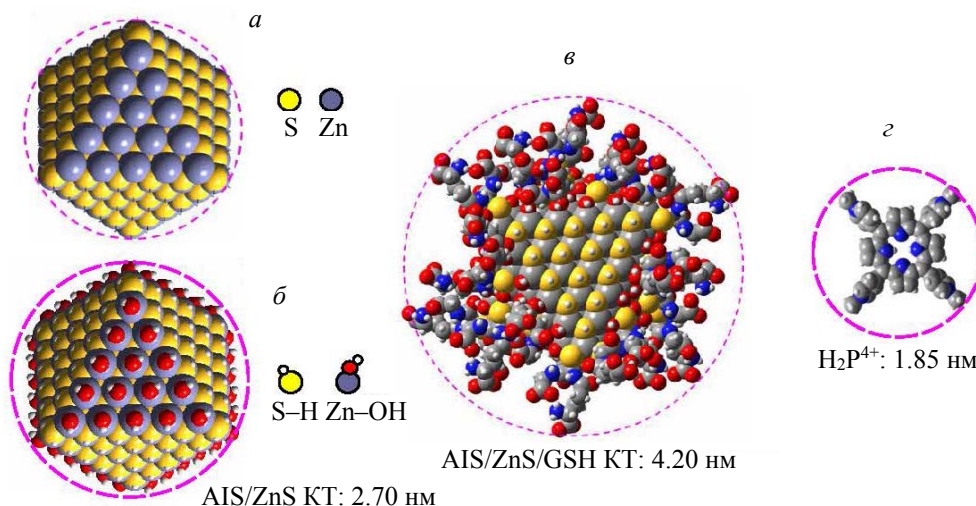


Рис. 4. Согласованная по размерам модель КТ AIS/ZnS/GSH (расчеты методом MM+) и геометрические параметры КТ и молекулы порфирина: а — октаэдрический нанокристалл (КТ)  $Zn_{161}S_{161}$  с гранями  $Zn_{21}, Zn_{21}, Zn_{21}, Zn_{15}$  и  $S_{21}, S_{21}, S_{21}, S_{15}$  (диаметр ограничивающей сферы 2.71 нм); б — гидратированная КТ  $Zn_{161}S_{161}/OH_{78}H_{78}$  с гранями  $(ZnOH)_{21}, (ZnOH)_{21}, (ZnOH)_{21}, (ZnOH)_{15}$  и  $(SH)_{21}, (SH)_{21}, (SH)_{15}$ ; в — водорастворимая КТ  $Zn_{161}S_{161}/OH_{54}H_{78}GS^{-24}$ , поверхностно пассивированная молекулами глутатиона GSH (диаметр ограничивающей сферы 4.2 нм); г — тетра-пиррольный макроцикл  $H_2P^{4+}$  (расчеты методом DFTB3LYP/6-31++G(dp))

ность полупроводниковых КТ диаметрами 2—4 нм не является однородной, а имеет различные грани с собственными физико-химическими свойствами, определяющими их взаимодействие с присоединяющимися молекулами органических лигандов различной природы.

В рамках предложенной модели КТ органические молекулы-лиганды могут занимать поверхностные дефекты, перекрывая по крайней мере частично пустые грани. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [77], ~15—25 % граничных атомов серы в КТ AIS из числа всех атомов S в КТ принадлежат одновременно грани и лиганду. Это возможно лишь в случае, когда молекулы GSH покрывают большую часть поверхности КТ AIS/ZnS. Таким образом, разработанная 3D-модель показывает, что молекулы воды H<sub>2</sub>O могут взаимодействовать с ионами Zn и S на поверхности КТ AIS/ZnS, приводя к гидратации поверхностной оболочки КТ за счет образования комплексов S-H и Zn-OH. Согласно квантово-химическим расчетам [33, 56], при pH 7.5 для исследуемых КТ AIS/ZnS результирующая поверхностная плотность молекул лиганда GSH с учетом стерических взаимодействий составляет 2.3 молек./нм<sup>2</sup>, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными для других КТ аналогичных размеров [78]. Стабильность коллоидных водных растворов КТ AIS/ZnS/GSH реализуется при pH 7.0—7.5, при этом Z-потенциал составляет  $\theta = -23.8 \pm 0.2$  мВ, что обусловлено депротонированными карбоксильными группами GSH [56].

*Формирование наноансамблей КТ-порфиринов и структурная перестройка порфиринового макроцикла.* При титровании растворов КТ AIS/ZnS/GSH отрицательно заряженным свободным основанием H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> тушения ФЛ КТ не происходит, формирование наноансамблей не реализуется и металлокомплекс ZnP<sup>4+</sup> не образуется, т. е. свободные ионы Zn<sup>2+</sup> практически не присутствуют в растворах КТ. В то же время в соответствии с методикой синтеза таких КТ известно [43—46], что ZnS-оболочка наносится на ядро AIS в ходе разложения комплекса Zn(II)-GSH при  $T = 369—371$  К, который присутствует в избытке в растворе. Соответственно, в водных растворах отрицательно заряженная оболочка GSH содержит подвижные катионы Zn<sup>2+</sup>, присутствующие в процессе синтеза КТ, а также как результат частичного растворения оболочки ZnS ( $K_{sp} = 1.6 \cdot 10^{-24}$ ,  $T = 298$  К [79]). Таким образом, при электростатическом присоединении молекулы свободного основания H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> к отрицательно заряженной оболочке GSH металлокомплекс ZnP<sup>4+</sup> формируется с участием катионов Zn<sup>2+</sup>, присутствующих именно в оболочке глутатиона, а не в результате отрыва поверхностного иона Zn при взаимодействии молекулы H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> с частично пустой поверхностной гранью SH КТ. Расчеты показывают, что поверхность КТ AIS/ZnS/GSH чувствительна к тетра-катионам H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup>, при этом формирование и структурная перестройка электростатического наноансамбля КТ-порфиринов в водных растворах при pH 7.5 происходят в три этапа (рис. 5).

На первом этапе происходит диффузионно контролируемое образование электростатического комплекса КТ-H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> (1:1), в котором положительно заряженный тетра-катион H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> (см. рис. 1, структура и спектры 1) присоединен к отрицательно заряженной оболочке GSH за счет кулоновских взаимодействий (рис. 5, а). На втором этапе (рис. 5, б) электростатически связанная с оболочкой глутатиона молекула H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> извлекает ион Zn<sup>2+</sup> из поверхностного слоя GSH, т. е. образуется металлопорфирин ZnP<sup>4+</sup> с последующей его трансформацией в аксиальный аквакомплекс (H<sub>2</sub>O)ZnP<sup>4+</sup> (см. рис. 1, структура и спектры 2). На конечном, третьем этапе (рис. 5, в) аксиальный аквакомплекс (H<sub>2</sub>O)ZnP<sup>4+</sup> быстро находит свободную SH-грань на КТ AIS/ZnS и присоединяется за счет хемосорбции на ее поверхность, формируя устойчивый наноансамбль КТ-(L)ZnP<sup>4+</sup> (1:1), в котором центральный ион Zn<sup>2+</sup> порфиринового макроцикла связан с сильным экстралигандом L, в качестве которого может выступать атом S грани SH квантовой точки (рис. 1, структура и спектры 3). Только такой механизм формирования на поверхности КТ молекулы (L)ZnP<sup>4+</sup> с сильным экстралигандом S возможен, поскольку в прямых экспериментах по титрованию аквакомплекса (H<sub>2</sub>O)ZnP<sup>4+</sup> молекулами GSH трансформации полосы Core от  $\lambda_{max} = 421$  нм к  $\lambda_{max} = 444$  нм (характерного для сильного экстралигандирования, см. рис. 1, б и рис. 3, б) не наблюдается.

Последние два этапа происходят необратимо и очень быстро непосредственно при добавлении титранта в раствор КТ. В результате формируется стабильный наноансамбль со стехиометрическим соотношением 1:1, в котором плоская молекула ZnP<sup>4+</sup> располагается практически параллельно свободной SH-плоскости КТ. Полученные результаты по ММ+-моделированию поверхности КТ с размерами, соответствующими реально исследуемым КТ, показывают, что GSH не покрывает равномерно всю поверхность КТ, а имеются отдельные грани ZnS, размер которых обеспечивает докинг молекулы порфирина ZnP<sup>4+</sup> на эту грань без существенных стерических препятствий со стороны молекул GSH, связанных с КТ в других интерфейсных областях. Формирование комплекса именно та-



кого строения обусловлено принципиальной ролью сильной координационной связи между центральным ионом Zn в порфириновом макроцикле и поверхностным атомом S грани, а также предполагаемым Н-π-взаимодействием атомов SH-групп. Как отмечено, формирование наноансамблей КТ-(L)ZnP<sup>4+</sup> сопровождается сильным тушением ФЛ КТ и характерными изменениями спектрально-флуоресцентных свойств присоединяемых молекул порфирина, которые подтверждают результаты проведенного моделирования.

Разработанная модель КТ может служить основой для количественного анализа причин и механизмов тушения ФЛ КТ, обусловленного взаимодействиями КТ–порфирина в составе наноансамблей, с учетом необходимой информации как по морфологии связывания молекулы порфирина на поверхности КТ, так и по количеству молекул порфирина, присоединенных к одной КТ.

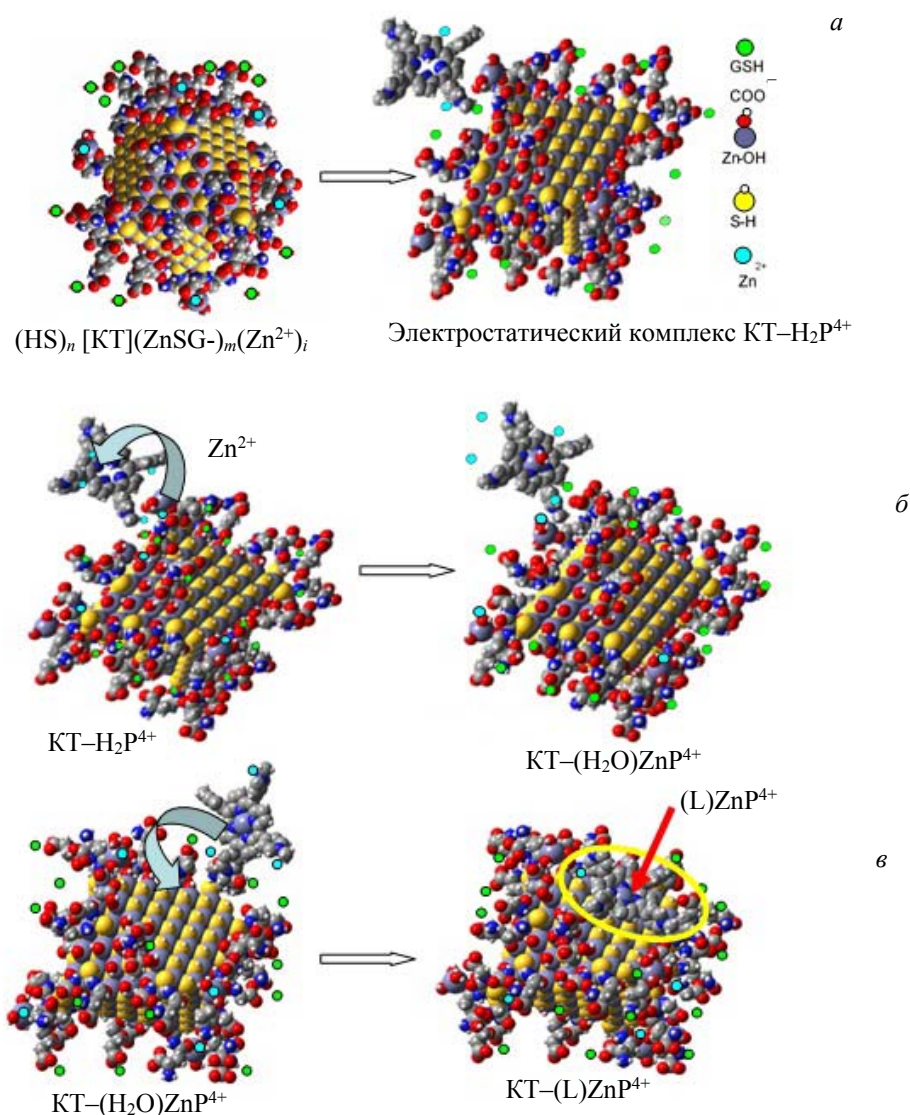


Рис. 5. Моделирование электростатического взаимодействия КТ AIS/ZnS/GSH и свободного основания порфирина H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup> и интерфейсные явления в наноансамбле КТ–порфирин (водный раствор, pH 7.5, T = 298 K): а — формирование электростатического наноансамбля КТ–H<sub>2</sub>P<sup>4+</sup>; б — формирование наноансамбля КТ–ZnP<sup>4+</sup> за счет перемещения иона Zn<sup>2+</sup> из поверхностного слоя GSH и внедрения в центр свободного основания порфиринового макроцикла; в — перестройка наноансамбля КТ–(H<sub>2</sub>O)ZnP<sup>4+</sup> вследствие химической сорбции тетра-катиона ZnP<sup>4+</sup> на грань SH КТ AIS/ZnS и последующим формированием наноансамбля “face-to-face” с сильным экстралигандом S, взаимодействующим с ZnP<sup>4+</sup>

В общем случае в зависимости от степени насыщения поверхности КТ распределение молекул функционального лиганда на ее поверхности описывается в рамках распределения Пуассона [38, 71, 80—82]:

$$P(n) = \frac{x^n \exp(-x)}{n!}, \quad (2)$$

где  $x$  — среднее количество молекул присоединяющегося лиганда в расчете на одну КТ,  $x = [\text{порфирин}]/[\text{КТ}]$ ;  $n$  — число присоединенных молекул лиганда на данной КТ. Пуассоновское распределение описывает статистически независимое присоединение молекул лиганда на поверхность КТ при выполнении следующих условий: среднее число присоединяемых молекул лигандов существенно меньше общего числа мест связывания, необходимых для насыщения поверхности КТ; число мест связывания с поверхностью КТ должно быть достаточно большим. Во многих случаях пуассоновское распределение изначально предполагается при исследовании свойств наноансамблей КТ–молекула красителя без учета перечисленных факторов. Вместе с тем при количественном исследовании формирования наноансамблей на основе КТ CdSe/ZnS (стабилизированных триоктилфосфин оксидом, ТОФО) и *тетра*-пиридилпорфиринов в толуоле обосновано [38, 71, 83], что этот процесс не подчиняется статистике Пуассона, поскольку зависит от ряда факторов нестатистического характера (конкуренции молекул ТОФО и порфирина при координационном связывании с поверхностью КТ, природы растворителя, временной динамики связывания и др.).

В отношении рассматриваемых наноансамблей на основе КТ AIS/ZnS/GSH и положительно заряженных молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (или  $\text{ZnP}^{4+}$ ) следует учесть ряд принципиальных моментов. Как видно из рис. 4 и 5, с учетом геометрических параметров согласованной по размерам модели КТ и присоединяемого порфиринового макроцикла только ограниченное число молекул  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  (или  $\text{ZnP}^{4+}$ ) может быть непосредственно фиксировано на гранях ( $\text{SH}_{21}$ ,  $\text{SH}_{21}$ ,  $\text{SH}_{21}$ ,  $\text{SH}_{15}$ ) при образовании стабильного комплекса с КТ AIS/ZnS/GSH (максимально возможное число  $n \leq 4$  на одну КТ). Вместе с тем совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет заключить, что  $n = 1$  и стехиометрия стабильного наноансамбля КТ–порфирин составляет 1:1 в рассматриваемых условиях [33, 56]. Этот вывод следует из анализа экспериментальных результатов по динамическому светорассеянию и оценки  $Z$ -потенциала индивидуальных КТ AIS/ZnS/GSH и их наноансамблей с положительно заряженными молекулами  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$ , а также из экспериментов по обратному титрованию [56]. Кроме того, как следует из рис. 1 и 3, при молярном отношении 1:1 (в случае полного тушения ФЛ КТ в составе наноансамбля) спектральные свойства присоединенной молекулы *тетра*-пиррольного макроцикла соответствуют исключительно металлокомплексу  $\text{ZnP}^{4+}$  с сильным экстралигандом (полоса поглощения  $\text{Core } \lambda_{\text{макс}} = 444$  нм, максимум полосы флуоресценции  $\lambda_{\text{макс}} = 643\text{—}645$  нм).

В рамках разработанной 3D-модели КТ можно предположить, что при дальнейшем титровании ( $x > 1$ ) вторая молекула  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  электростатически связывается с отрицательно заряженной оболочкой глутатиона КТ AIS/ZnS/GSH с последующим формированием аксиального аква-Zn-комплекса  $(\text{H}_2\text{O})\text{ZnP}^{4+}$  ( $\lambda_{\text{Core}} = 436$  нм). Однако в ходе дополнительного титрования обнаружена нестабильность коллоидных растворов и при  $x = 2$  наблюдается коллапс трехкомпонентного наноансамбля  $(\text{L})\text{ZnP}^{4+}[\text{AIS/ZnS/GSH КТ}](\text{H}_2\text{O})\text{ZnP}^{4+}$ : нерастворимая часть  $[\text{AIS/ZnS/GSH КТ}](\text{L})\text{ZnP}^{4+}$  выпадает в осадок, аква-Zn-комплекс  $(\text{H}_2\text{O})\text{ZnP}^{4+}$  остается в растворе. Как известно, стабильность рассматриваемых коллоидных наноансамблей зависит от общего поверхностного заряда, который определяется разностью отрицательных зарядов  $\text{GS}^-$ -глутатионного слоя вокруг КТ и связанных с ним катионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Соответственно, при  $x = [\text{H}_2\text{P}^{4+}]/[\text{КТ}] = 2:1$  происходит частичная компенсация отрицательного заряда оболочки GSH (за счет второй присоединенной молекулы положительного заряженного порфирина), что приводит к формированию нестабильной коллоидной фазы, сопровождающемуся процессом осаждения. Таким образом, взаимодействие КТ AIS/ZnS/GSH с положительно заряженными молекулами  $\text{H}_2\text{P}^{4+}$  в воде при pH 7.5 и комнатной температуре не описывается статистикой Пуассона и формирование стабильных наноансамблей, содержащих одну КТ AIS/ZnS/GSH и две (или более) молекулы порфиринов, маловероятно. Наконец, формирование мультикомпонентных цепочек типа -КТ-порфирин-КТ-порфирин-КТ- также следует признать маловероятным, поскольку электростатическое отталкивание соседних КТ с отрицательно заряженными оболочками GSH существенно сильнее электростатического притяжения положительно заряженного порфиринового макроцикла  $\text{ZnP}^{4+}$ , имеющего малый положительный заряд и присоединенного к одной КТ AIS/ZnS/GSH, со второй отрицательно заряженной КТ.

**Заключение.** Совокупность полученных результатов и сделанных на их основе выводов показывает, что комбинация экспериментальных возможностей и разработка теоретических моделей структуры и морфологии наноансамблей квантовые точки–органический хромофор позволяют существенно улучшить имеющиеся представления о спектроскопических корреляциях сложных наносистем. Органические молекулы с функциональными группами могут рассматриваться как специфические зонды для исследования путей и механизмов релаксационных процессов и природы физико-химических интерфейсных явлений в квантовых точках и наноансамблях на их основе.

Авторы выражают благодарность д-ру А. Л. Строюку и д-ру А. Е. Раевской (Институт Гельмгольца по восстанавливаемым источникам энергии, Эрланген-Нюрнберг, Германия) за предоставление и характеризацию исследуемых квантовых точек, а также квалифицированную помощь в ходе выполнения работы и обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций 2021—2025 гг.” (Беларусь), гранта Президента Республики Беларусь в науке на 2020 г. и Visiting Scholar Program (Технический университет Хемнитца, Германия, 2020—2021 гг.).

- [1] **H. Barhom, C. Carmeli, I. Carmeli.** *J. Phys. Chem. B*, **125** (2021) 722—728
- [2] **K. D. Wolfe, D. Dervishogullari, C. D. Stachurski, J. M. Passantino, G. K. Jennings, D. E. Cliffl.** *Chem. Electro. Chem.*, **7** (2020) 596—603
- [3] **Z. Jin, N. Dridi, G. Palui, V. Palomo, J. V. Jokerst, P. E. Dawson, Q.-X. Amy Sang, H. Mattoussi.** *Anal. Chem.*, **95**, N 5 (2023) 2713—2722
- [4] **S. Navalón, A. Dhakshinamoorthy, M. Álvaro, B. Ferrer, H. García.** *Chem. Rev.*, **123**, N 1 (2023) 445—490
- [5] *Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications*, Singapore, Ed. D. Kim, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2012)
- [6] **E. I. Zenkevich, C. von Borczyskowski.** In: *Biophysical and Physicochemical Studies of Tetrapyrroles*, Eds. K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2012) 68—159
- [7] **K. Biswas, M. Urbani, A. Sánchez-Grande, D. Soler-Polo, K. Lauwaet, A. Matěj, P. Mutombo, L. Veis, J. Brabec, K. Pernal, J. M. Gallego, R. Miranda, D. Ěcija, P. Jelinek, T. Torres, J. I. Urgel.** *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, N 28 (2022) 12725—12731
- [8] **H. Jing, J. Rong, M. Taniguchi, J. S. Lindsey.** *Coord. Chem. Rev.*, **456** (2022) 214278, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214278>
- [9] **P. P. Roy, S. Kundu, J. Valdiviezo, G. Bullard, J. T. Fletcher, R. Liu, S. J. Yang, P. Zhang, D. N. Beratan, M. J. Therien, N. Makri, G. R. Fleming.** *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, N 14 (2022) 6298—6310
- [10] **J. Zhang, X. Lu, Y. Sun, J. Liu, Y. Dong, H. Li, C. Li, Y. Yi, L. Jiang.** *ACS Mater. Lett.*, **4** (2022) 548—553
- [11] **D. J. Li, Q. H. Li, Z. G. Gu, J. Zhang.** *Nano Lett.*, **21** (2021) 10012—10018
- [12] **Y. Y. Enakieva, E. A. Zhigileva, A. N. Fitch, V. V. Chernyshev, I. A. Stenina, A. B. Yaroslavl'tsev, A. A. Sinel'shchikova, K. A. Kovalenko, Y. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze.** *Dalton Transact.*, **50**, N 19 (2021) 6549—6560
- [13] **Т. Н. Годнев.** *Хлорофилл. Его строение и образование в растении*, Минск, Наука и техника (1963)
- [14] *Хлорофилл*, под ред. А. А. Шлыка, Минск, Наука и техника (1974) 416
- [15] **И. Д. Вологовский.** *Фотобиология и мембранная биофизика*, Минск, Технопринт (1999)
- [16] **Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев.** *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*, Минск, Наука и техника (1968)
- [17] **Г. П. Гуринович А. М. Шульга.** *Биофизика*, **13**, № 1 (1968) 42—48
- [18] **Г. П. Гуринович, В. П. Субоч, А. П. Лосев, А. Н. Севченко.** *Докл. АН СССР*, **194**, № 3 (1970) 723—726
- [19] **Б. М. Джагаров, Е. И. Сагун, Г. П. Гуринович.** *Журн. прикл. спектр.*, **15**, № 3 (1971) 476—480  
[**B. M. Dzhangarov, E. I. Sagun, G. P. Gurinovich.** *J. Appl. Spectr.*, **15** (1971) 1195—1198]
- [20] **А. П. Лосев, Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун.** *Журн. прикл. спектр.*, **27**, № 2 (1977) 244—247  
[**A. P. Losev, E. I. Zenkevich, E. I. Sagun.** *J. Appl. Spectr.*, **27** (1977) 996—998]

- [21] Г. П. Гуринович, И. Ф. Гуринович, Н. М. Ксенофонтова, С. Н. Терехов. Журн. прикл. спектр., **43**, № 1 (1985) 75—82 [G. P. Gurinovich, I. F. Gurinovich, N. M. Ksenofontova, S. N. Terekhov. J. Appl. Spectr., **43** (1985) 758—763]
- [22] Г. П. Гуринович, Б. М. Джагаров, Ю. В. Тиминский, В. С. Чирвоный. Докл. АН СССР, **247**, № 3 (1979) 728—731
- [23] I. M. Byteva, G. P. Gurinovich. J. Lumin., **21** (1979) 17—20
- [24] Э. И. Зенькевич. Рос. хим. журн., **LXI**, № 3 (2017) 110—142
- [25] S. Francesca, J. W. H. Wennink, P. I. Mäkinen, L. P. Holappa, P. N. Trohopoulus, S. Ylä-Herttuala, C. van Nostrum, A. Escosura, T. Torres. J. Mater. Chem. B, **8** (2020) 282—289
- [26] K. Pal. Hybrid Nanocomposites: Fundamentals, Synthesis, and Applications, USA, Jenny Stanford Publishing (2019)
- [27] V. Lesnyak. J. Phys. Chem. Lett., **12** (2021) 12310—12322
- [28] M. La Rosa, E. H. Payne, A. Credi. Chem. Open, **9** (2020) 200—213
- [29] E. Jang, H. Jang. Chem. Rev. (2023), <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00695>
- [30] E. I. Zenkevich, E. I. Sagun, V. N. Knyukshto A. S. Stasheuski, V. A. Galievsky, A. P. Stupak, T. Blaudeck, C. von Borczyskowski. J. Phys. Chem. C., **115** (2011) 21535—21545
- [31] F. A. Sewid, K. I. Annas, A. Dubavik, A. V. Veniaminov, V. G. Maslov, A. O. Orlova. RSC Adv., **12** (2022) 899—906
- [32] A. Y. Rybkin, A. Y. Belik, N. S. Goryachev, P. A. Mikhaylov, O. A. Kraevaya, N. V. Filatova, I. I. Parkhomenko, A. S. Peregudov, A. A. Terent'ev, E. A. Larkina, A. F. Mironov, P. A. Troshin, A. I. Kotelnikov. Dyes and Pigments, **180** (2020) 108411
- [33] E. Zenkevich, T. Blaudeck, V. Sheinin, O. Kulikova, O. Selyshchev, V. Dzhagan, O. Koifman, C. von Borczyskowski, D. R. T. Zahn. J. Mol. Struct., **1244** (2021) 131239
- [34] X. T. Yu, S. Y. Sui, Y. X. He, C. H. Yu, Q. Peng. Biomater. Adv., **135** (2022) 212725
- [35] T. P. Martyanov, S. A. Tovstun, S. G. Vasil'ev, E. G. Martyanova, M. G. Spirin, A. V. Kozlov, L. S. Klimenko, S. B. Brichkin, V. F. Razumov. J. Nanopart. Res., **24**, N 7 (2022), doi: 10.1007/s11051-022-05513-4
- [36] N. Wu, N. Kirkwood, N. S. Neto, R. Pervin, P. Mulvaney, W. H. Wong. J. Phys. Chem. C, **127**, N 4 (2023) 2116—2126
- [37] J. J. Calvin, A. S. Brewer, A. P. Alivisatos. Nature Synthesis, **1** (2022) 127—137
- [38] E. Zenkevich, C. von Borczyskowski. Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics, Singapore, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2016)
- [39] Y. Hamanaka, T. Ogawa, M. Tsuzuki, K. Ozawa, T. Kuzuya. J. Lumin., **133** (2013) 121—124
- [40] C. Ruan, Y. Zhang, M. Lu, C. Ji, C. Sun, X. Chen, H. Chen, V. L. Colvin, W. W. Yu. Nanomaterials, **6**, N 1 (2016) 13, <https://doi.org/10.3390/nano6010013>
- [41] S. R. Thomas, C. W. Chen, M. Date, Y. C. Wang, H. W. Tsai, Z. M. Wang, Y. L. Chueh. RSC Adv., **6** (2016) 60643—60656
- [42] I. V. Martynenko, A. S. Baimuratov, F. Weigert, J. X. Soares, L. Dharmo, P. Nickl, I. Doerfel, J. Pauli, I. D. Rukhlenko, A. V. Baranov, U. Resch-Genger. Nano Res., **12** (2019) 1595—1603
- [43] A. Raevskaya, V. Lesnyak, D. Haubold, V. Dzhagan, O. Stroyuk, N. Gaponik, D. R. T. Zahn, A. Eychmüller. J. Phys. Chem. C, **121** (2017) 9032—9042
- [44] O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, O. Selyshchev, V. Dzhagan, S. Schulze, D. R. T. Zahn, A. Eychmüller. J. Phys. Chem. C, **122** (2018) 13648—13658
- [45] O. Stroyuk, F. Weigert, A. Raevskaya, F. Spranger, C. Würth, U. Resch-Genger, N. Gaponik, D. R. T. Zahn. J. Phys. Chem. C, **123** (2019) 2632—2641
- [46] V. Dzhagan, O. Selyshchev, O. Raievska, O. Stroyuk, L. Hertling, N. Mazur, M. Valakh, D. R. T. Zahn. J. Phys. Chem. C, **124** (2020) 1551—1552
- [47] O. Stroyuk, O. Raievska, C. Kupfer, D. Solonenko, A. Osvet, M. Batentschuk, C. J. Brabec, D. R. T. Zahn. J. Phys. Chem. C, **125** (2021) 12185—12197
- [48] R. Wang, Y. Shang, P. Kanjanaboos, W. Zhou, Z. Ning, E. H. Sargent. Energy Environ. Sci., **9** (2016) 1130—1143
- [49] R. C. Pleus, V. Murashov. Physico-Chemical Properties of Nanomaterials, USA, Pan Stanford (2018)
- [50] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin. Nat. Mater., **2** (2016) 141—153
- [51] S. Chen, M. Ahmadiantehrani, N. G. Publicover, K. W. Hunter, Jr., X. Zhu. RSC Adv., **5**, N 74 (2015) 60612—60620

- [52] M. D. Regulacio, K. Y. Win, S. L. Lo, S.-Y. Zhang, X. Zhang, S. Wang, M.-Y. Han, Y. Zheng. *Nanoscale*, **5**, N 6 (2013) 2322—2327
- [53] I. A. Mir, V. S. Radhakrishanan, K. Rawat, T. Prasad, H. B. Bohidar. *Sci. Rep.*, **8**, N 1 (2018) 1—12
- [54] М. С. Истомина, Н. А. Печникова, Д. В. Королёв, Е. И. Почкаева, Д. С. Мазинг, М. М. Галагудза, В. А. Мошников, Е. В. Шляхто. *Вестн. Рос. гос. мед. ун-та*, № 6 (2018) 103—110
- [55] И. Г. Мотевич, Э. И. Зенькевич, А. Л. Строюк, А. Е. Раевская, О. М. Куликова, В. Б. Шейнин, О. И. Койфман, Д. Р. Т. Цан, Н. Д. Стрекаль. *Журн. прикл. спект.*, **87**, № 6 (2020) 926—935
- [I. G. Motevich, E. I. Zenkevich, A. L. Stroyuk, A. E. Raevskaya, O. M. Kulikova, V. B. Sheinin, O. I. Koifman, D. R. T. Zahn, N. D. Strekal. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 1057—1066]
- [56] E. I. Zenkevich, V. B. Sheinin, O. M. Kulikova, O. I. Koifman. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **27** (2023) 19, <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424623500323>
- [57] J. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York, Springer (2006)
- [58] I. Trenkmann, T. Blaudeck, C. von Borczyskowski. In: *Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics*, Eds. E. I. Zenkevich, C. von Borczyskowski, USA, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Ch. 4 (2016) 215—243
- [59] J. E. Falk. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Ed. K. M. Smith, Elsevier Scientific Publ. Co. (1975)
- [60] Y. Pan, L. Li, F. Qiu, Y. Wei, W. Hua, G. Tian. *J. Chem. Phys.*, **150**, N 16 (2019) 164308, doi: 10.1063/1.5090964
- [61] J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H. J. Kim, C. C. Mak, S. Webb. In: *The Porphyrin Handbook*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, New York, Acad. Press, **3**, Ch. 15 (2000)
- [62] J. Zito, I. Infante. *Acc. Chem. Res.*, **54** (2021) 1555—1564
- [63] G. D. Barmparis, Z. Lodziana, N. Lopez, I. N. Remediakis. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6** (2015) 361—368
- [64] S. V. Kilina, P. K. Tamukong, D. S. Kilin. *Acc. Chem. Res.*, **49** (2016) 2127—2135
- [65] C. Giansante. *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 18110—18116
- [66] C. L. Hartley, M. L. Kessler, J. L. Dempsey. *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 1251—1266
- [67] I. Du Fossé, S. Lal, A. N. Hossaini, I. Infante, A. J. Houtepen. *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 23968—23975
- [68] J. J. Calvin, E. A. O'Brien, A. B. Sedlak, A. D. Balan, A. P. Alivisatos. *ACS Nano*, **15** (2021) 1407—1420
- [69] J. J. Calvin, A. S. Brewer, A. P. Alivisatos. *Nature Synthesis*, **1** (2022) 127—137
- [70] A. L. Efros, L. E. Brus. *ACS Nano*, **15** (2021) 6192—6210
- [71] E. Zenkevich, A. Stupak, C. Göhler, C. Krasselt, C von Borczyskowski. *ACS Nano*, **9** (2015) 2886—2903
- [72] Z. Hens, J. C. Martins. *Chem. Mater.*, **25** (2013) 1211—1221
- [73] I. Moreels, B. Fritzinger, J. C. Martins, Z. Hens. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 15081—15086
- [74] D. H. Webber, R. L. Brutchey. *Dalt. Trans.*, **41** (2012) 7835—7838
- [75] J. J. Buckley, M. J. Greaney, R. L. Brutchey. *Chem. Mater.*, **26** (2014) 6311—6317
- [76] Y. Shen, R. Tan, M. Y. Gee, A. B. Greytak. *ACS Nano*, **9** (2015) 3345—3359
- [77] V. Dzhagan, O. Selyshchev, E. Havryliuk, N. Mazur, O. Raievska, O. Stroyuk, S. Kondratenko, A. P. Litvinchuk, M. Y. Valakh, D. R. T. Zahn. *Materials (Basel)*, **14** (2021) 3593, doi: 10.3390/ma14133593
- [78] F. Knittel, E. Gravel, E. Cassette, T. Pons, F. Pillon, B. Dubertret, E. Doris. *Nano Lett.*, **13** (2013) 5075—5078
- [79] J. W. Ball, D. K. Nordstrom. *Open-File Rep.* (1991) 90—129
- [80] M. Tachiya. *Chem. Phys. Lett.*, **33** (1975) 289—292
- [81] A. J. Morris-Cohen, V. Vasilenko, V. A. Amin, M. G. Reuter, E. A. Weiss. *ACS Nano*, **6** (2012) 557—565
- [82] G. Beane, K. Boldt, N. Kirkwood, P. Mulvaney. *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 18079—18086
- [83] A. Stupak, T. Blaudeck, E. Zenkevich, S. Krause, C. von Borczyskowski. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 18579—18600