

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 535.34+621.375.8
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-3-281-289>

Поступило в редакцию 07.04.2021
Received 07.04.2021

Член-корреспондент С. А. Тихомиров

*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИНАМИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS И КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Аннотация. Методами фемтосекундной абсорбционной спектроскопии исследована спектрально-временная динамика нестационарного поглощения гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой (CdS/TGA), и молекул катионного красителя метиленового голубого (MB^+), а также составляющих их компонентов. Установлено, что одним из основных каналов релаксации энергии экситонного возбуждения в гибридных ассоциатах на основе квантовых точек CdS/TGA и метиленового голубого является быстрый перенос энергии к восстановленным формам $MBOH^+$ (MB^+) в составе ассоциатов, формируемым еще на стадии синтеза образцов, составляющий конкуренцию резонансному переносу энергии от центров излучательной рекомбинации в квантовых точках к MB^+ .

Ключевые слова: гибридные ассоциаты, нестационарные спектры поглощения, фемтосекундная спектроскопия, перенос энергии

Для цитирования. Тихомиров, С. А. Спектральная динамика нестационарного поглощения гибридных ассоциатов квантовых точек CdS и красителя метиленового голубого / С. А. Тихомиров // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 3. – С. 281–289. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-3-281-289>

Corresponding Member Sergei A. Tikhomirov

B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

TRANSIENT ABSORPTION SPECTRAL DYNAMICS OF HYBRID ASSOCIATES OF CdS QUANTUM DOTS AND METHYLENE BLUE DYE

Abstract. The transient absorption spectra dynamics for hybrid associates of colloidal CdS quantum dots, passivated by thioglycolic acid (CdS/TGA QDs), and methylene blue cationic dye molecules (MB^+) were studied by femtosecond spectroscopy. It was established that one of the main channels of relaxation of the CdS/TGA QDs excitation energy in hybrid associates based on CdS/TGA QDs and MB^+ is a fast energy transfer to the reduced forms of MB^+ ($MBOH^+$, MB^+) that are formed still at the synthesis stage of samples. This channel strongly competes with the resonant energy transfer from the centers of radiative recombination in quantum dots to MB^+ . Therefore, for hybrid associates based on QDs/TGA and methylene blue, there is no any noticeable signal of the transient absorption corresponding to the triplet state of MB^+ dye, which is then known to be actively involved in charge transfer.

Keywords: hybrid associates, nonstationary absorption spectra, femtosecond spectroscopy, energy transfer

For citation. Tikhomirov S. A. Transient absorption spectral dynamics of hybrid associates of CdS quantum dots and methylene blue dye. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 3, pp. 281–289 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-3-281-289>

Введение. Изучение оптических свойств коллоидных квантовых точек (КТ), их гибридных ассоциатов с органическими молекулами, а также процессов, протекающих в них после возбуждения квантом света, является одним из актуальных направлений современной нанофотоники и привлекает внимание многих исследователей [1–5]. Информация о спектрально-временной динамике нестационарного поглощения в таких системах имеет принципиальное значение для понимания механизмов и основных каналов релаксации электронного возбуждения. Методы сверхскоростной кинетической спектроскопии, обеспечивающие фемто- и пикосекундное временное разрешение, являются наиболее информативным инструментом в такого рода исследованиях.

Для ассоциатов, построенных из молекул катионного красителя метиленового голубого (MB^+) и коллоидных КТ разного типа, методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии получен ряд интересных закономерностей [6–9]. В частности, обнаружено разделение зарядов при возбуждении КТ в составе ассоциатов. Перенос 1S электронов КТ PbS к MB^+ с образованием MB^* и обратная рекомбинация с возвращением к форме MB^+ имеют разные скорости, соответственно $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$ и $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ [8]. Для ассоциатов с КТ CdSe обнаружена диссоциация экситона за счет сверхбыстрого (~ 2 пс) переноса электрона к катиону MB^+ [6]. В указанных работах не рассматривалась ситуация, характерная для водных растворов, в которых при возбуждении КТ и последующем переносе энергии (заряда) наряду с фотовосстановлением MB^+ до MB^* возможны также конкурирующие процессы с участием димеров и Н-агрегатов метиленового голубого, а также иных протолитических и гидролизных форм этого красителя. В то же время процесс фотовосстановления метиленового голубого в возбужденном состоянии в результате переноса заряда имеет практический интерес для фотовольтаики [10; 11], что придает дополнительный стимул исследованиям в данном направлении.

В настоящей работе приведены результаты исследования сверхбыстрой динамики электронных возбуждений по спектрально-кинетическим характеристикам нестационарного поглощения в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой (КТ CdS/TGA), и катионного красителя метиленового голубого (MB^+) в водных растворах. Спектр экситонного перехода КТ CdS/TGA лежит в области короче 430 нм, при этом вклад от уровней структурных и примесных дефектов в спектры наведенного поглощения в области 430–900 нм является незначительным [12], что облегчает интерпретацию наведенных эффектов в этой спектральной области, связанных с органической подсистемой гибридных ассоциатов.

Экспериментальная часть. Работа выполнялась в рамках совместного проекта с сотрудниками Воронежского государственного университета О. В. Овчинниковым и М. С. Смирновым, предоставившими образцы для исследований на фемтосекундном спектрометре. Методика синтеза КТ CdS была реализована в [12]. Бромид кадмия растворялся в воде, затем добавлялась тиогликолевая кислота. Раствор становился молочно-белым. Далее постепенно добавлялся NaOH и pH смеси доводилась до 10. В приготовленный раствор Cd^{2+} /TGA быстро добавлялся раствор $Na_2S \cdot 9H_2O$, смесь нагревалась до 90 °C и выдерживалась при такой температуре в течение 60 мин. Раствор становился светло-желтого цвета, что говорило о формировании КТ сульфида кадмия, пассивированного TGA. Синтезированные КТ охлаждались до 25 °C и добавлялся этанол до 50 %-ного раствора. Далее КТ центрифугировали и повторно растворяли в дважды дистиллированной воде. Процедуру очистки повторяли несколько раз. Гибридные ассоциаты приготавливали смешиванием водных растворов MB^+ с КТ CdS/TGA.

Стационарные спектры исследуемых образцов записывались на спектрофотометре Cary 500. Нестационарные спектры поглощения регистрировались с использованием фемтосекундного спектрометра [13], в основе которого лежит оригинальный генератор фемтосекундных импульсов на $Ti : Sp$, синхронно накачиваемый импульсным пикосекундным лазером на $Nd : YAG$ с пассивной синхронизацией мод и отрицательной обратной связью, позволяющий после соответствующего усиления получать с необходимой частотой повторения, перестраиваемые в спектральном диапазоне от 770 до 810 нм импульсы длительностью $\tau \sim 140$ фс и энергией до 1 мДж. Использовалась известная методика возбуждения-зондирования с регулируемым временным интервалом между импульсами возбуждающего и зондирующего излучения. Возбуждение образцов производилось излучением второй гармоники титан-сапфирового лазера (400 нм), зондирование – широкополосным фемтосекундным суперконтинуумом, генерация которого осуществлялась путем фокусировки части излучения основной частоты в кювете с водой. В спектрометре реализована двухлучевая схема измерений. Коллимированный пучок излучения суперконтинуума с помощью полупрозрачного металлического зеркала делится на два пучка с примерно равной энергией. Один из них проходит через исследуемый образец до прихода возбуждающего импульса и используется в качестве опорного сигнала. Второй пучок после прохождения регулируемой линии задержки пропускается через возбуждаемую область образца и служит зондирующим сигналом. Затем оба пучка поступают на входную щель полихроматора,

а их спектры регистрируются охлаждаемой ПЗС-матрицей. Оцифрованные сигналы с матрицы подаются на вход персонального компьютера и обрабатываются для определения изменений оптической плотности ΔD согласно формуле $\Delta D(\lambda, t) = \lg(T_0 / T)$, где $T = I_{\text{зонд}} / I_{\text{оп}}$, $T_0 = I_{\text{зонд}}^0 / I_{\text{оп}}^0$ – отношения энергий зондирующего и опорного импульсов, прошедших через исследуемый образец при возбуждении и без него, соответственно. Задержка пробного импульса осуществлялась в диапазоне до 200 пс.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены нормализованные по наиболее интенсивным полосам органической подсистемы спектры поглощения водных растворов синтезированных гибридных ассоциатов и их составных компонентов. При ассоциации MB^+ с КТ CdS/TGA концентрация КТ составляла $6 \cdot 10^{-5}$ М, красителя 10^{-4} М, т. е. на одну КТ в среднем приходилось порядка 1,6 молекул красителя. Спектры поглощения водного раствора MB^+ представлены для двух концентраций. При концентрации $3 \cdot 10^{-6}$ М (кривая 2) в спектре поглощения присутствует преимущественно полоса поглощения, обусловленная мономерной формой красителя с максимумом, расположенным около 665 нм. При концентрации 10^{-4} М (кривая 3) в спектре регистрируется интенсивная полоса поглощения с максимумом около 608 нм, обусловленная поглощением димерной формы красителя [14].

В спектрах поглощения гибридных ассоциатов (рис. 1, кривая 4) можно выделить полосы поглощения, обусловленные возбуждением экситонов в КТ CdS/TGA (~400 нм) и переходами в органической подсистеме. Из рисунка видно, что в результате ассоциации спектры поглощения последней претерпевают существенные изменения. Также как и для водного раствора MB^+ аналогичной концентрации в спектре поглощения ассоциатов присутствует дополнительная полоса в коротковолновой относительно мономерной формы красителя области спектра. Однако в этом случае данная полоса имеет большую полуширину, а ее форма существенно более сложная в сравнении с димерной полосой для раствора MB^+ , что позволяет предположить, что в процессе ассоциации с КТ CdS/TGA формируются дополнительные формы красителя. В длинноволновом крыле данной полосы имеется вклад поглощения димеров $[\text{MB}^+]_2$ со слабо выраженным максимумом при 614 нм. Следует отметить, что полоса димеров $[\text{MB}^+]_2$ при ассоциации появляется при меньших концентрациях MB^+ в сравнении с водным раствором. Можно предположить, что самосборке димеров $[\text{MB}^+]_2$ в водном растворе препятствует заряд катион-радикала MB^+ . Этот заряд в процессе ассоциации компенсируется отрицательным зарядом карбоксильной группы COO^- тиогликолевой кислоты, пассивирующей КТ CdS. Аналогичное поведение молекул краси-

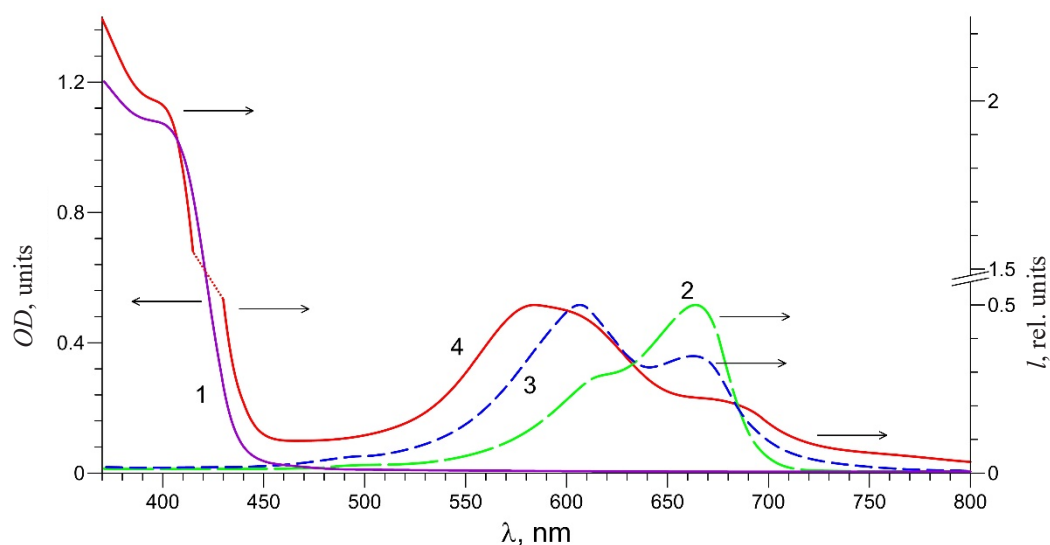


Рис. 1. Нормализованные по наиболее интенсивным полосам органической подсистемы спектры поглощения ассоциатов КТ CdS/TGA + MB^+ и составляющих их компонентов

Fig. 1. The absorption spectra of CdS/TGA QDs + MB^+ associates and their components normalized over the most intense bands of the organic subsystem

телей обнаружено ранее при сборке агрегатов из заряженных молекул карбоцианиновых красителей в присутствии многозарядных ионов металлов [15].

Сравнение спектров поглощения гибридных ассоциатов MB^+ и спектров поглощения водного раствора MB^+ аналогичной концентрации (рис. 1, кривые 3, 4) показывает, что длинноволновую полосу с максимумом около 676 нм следует отнести к мономерной форме катион-радикала. Длинноволновый сдвиг максимумов полос поглощения мономеров и димеров от 662 к 676 нм и от 606 к 614 нм, соответственно, в ассоциатах в сравнении с водными растворами MB^+ , скорее всего, является следствием гибридной ассоциации.

Как видно из спектра поглощения ассоциатов (рис. 1, кривая 4), в широком контуре длинноволнового поглощения органической подсистемы можно выделить интенсивную полосу с максимумом в области 560–570 нм. Она отсутствует в спектре водных растворов MB^+ аналогичной концентрации. Поглощение в этой спектральной области наиболее часто связывают с формированием гидролизной формы $MBOH^+$ [16]. В нашем случае данная форма возникает, по-видимому, благодаря присутствию молекул TGA и NaOH, используемых при синтезе КТ CdS/TGA. Заметное поглощение в области 520–540 нм можно отнести к восстановленной форме метиленового голубого (MB^{\cdot}). Не исключено также, что свой вклад в формирование суммарной полосы поглощения органической подсистемы ассоциатов вносят другие формы красителя, о которых упоминалось выше. Для прояснения наблюдаемых особенностей стационарных спектров синтезированных ассоциатов и механизмов релаксации энергии возбуждения квантовых точек была исследована спектрально-временная динамика нестационарных спектров наведенного поглощения гибридных ассоциатов и составляющих их компонентов.

На рис. 2, *a* приведены разрешенные во времени спектры наведенного поглощения водного раствора КТ CdS/TGA для энергии возбуждающих импульсов импульса 2 мкДж. В спектрах четко выделяется полоса просветления с максимумом около 410 нм. Она возникает практически без задержки в соответствии с аппаратной функцией спектрометра и по положению соответствует полосе экситонного поглощения в стационарном спектре (рис. 1, кривая 1). Имеет место также малоинтенсивная широкая бесструктурная полоса просветления во всей спектральной области регистрации. Эта область соответствует слабому стационарному поглощению зондирующего излучения наиболее крупными КТ в образце, а также прикраевыми ловушками. На врезке к рисунку представлены кинетика наведенной оптической плотности в характерных спектральных интервалах. Как видим, происходит уменьшение интенсивности полосы просветления, соответствующей экситонному поглощению, и симбатный рост интенсивности просветления в области поглощения ловушечных состояний, что свидетельствует о возбуждении данных состояний в результате безызлучательного переноса энергии при распаде экситонов.

На рис. 2, *b* приведена кинетика восстановления поглощения в максимуме полосы КТ CdS/TGA в зависимости от энергии возбуждения. С ростом интенсивности возбуждения в кинетике релаксации появляется быстрая компонента, вклад которой существенно возрастает с ростом интенсивности возбуждающих импульсов. Быстрая компонента релаксации просветления в экситонной полосе может быть обусловлена оже-рекомбинацией биэкситонов. При энергии возбуждения на уровне 1 мкДж быстрая компонента практически не наблюдалась, однако регистрируемый сигнал становился существенно слабее. Поэтому в дальнейших экспериментах с ассоциатами использовалось возбуждение с энергией в импульсе 2 мкДж, позволяющее, с одной стороны, обеспечить достаточный уровень регистрируемого сигнала, а с другой – свести к минимуму возможный вклад оже-рекомбинации в суммарную картину при анализе кинетики наведенной оптической плотности гибридных ассоциатов.

Спектры нестационарного наведенного поглощения водного раствора MB^+ при концентрации 10^{-4} М представлены на рис. 3, *a* для энергии возбуждения в импульсе 30 мкДж. Повышенный уровень возбуждения в данном случае был выбран вследствие малой величины регистрируемого сигнала даже при относительно большой энергии возбуждения, что обусловлено слабым поглощением молекулами MB^+ возбуждающего излучения с длиной волны 400 нм. В нестационарных спектрах регистрируются две полосы просветления и широкополосное наведенное поглощение практически во всей спектральной области регистрации. Спектральная область вблизи 800 нм

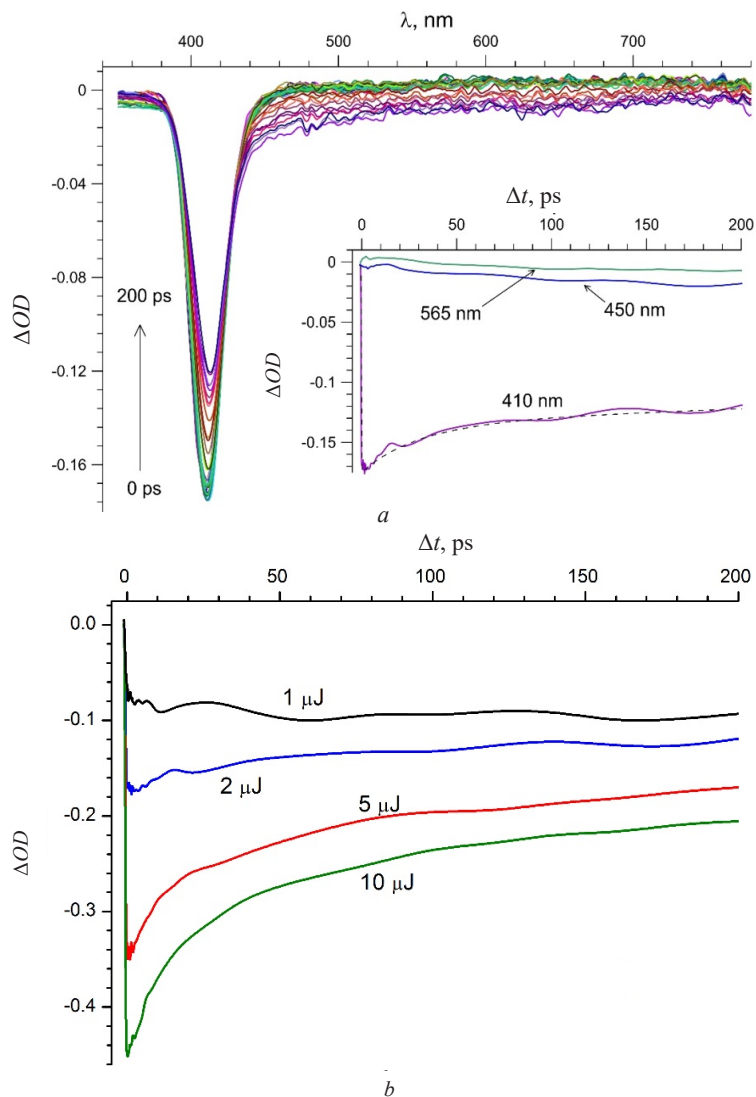


Рис. 2. Спектры нестационарного поглощения КТ CdS/TGA для энергии возбуждающего импульса 2 мкДж (а) (на вставке приведена кинетика просветления для некоторых длин волн регистрации). Кинетика восстановления поглощения в максимуме полосы КТ CdS/TGA в зависимости от энергии возбуждающего импульса накачки (b)

Fig. 2. Transient absorption spectra of CdS/TGA QD for the exciting pulse energy of 2 μJ (a) (inset shows the bleaching kinetics for some registration wavelengths). Absorption recovery kinetics within the maximum of the CdS/TGA QD band as a function of the exciting pulse energy (b)

исключена из рассмотрения вследствие искажающего действия первой гармоники, остающейся в канале зондирующего излучения после преобразования в континуум. Полосы просветления с максимумами около 610 и 665 нм появляются практически без задержки за время, соответствующее аппаратной функции спектрометра, и по положению максимумов соответствуют поглощению димеров и мономеров соответственно. Интенсивность широкой, бесструктурной полосы наведенного поглощения постепенно возрастает во временном диапазоне до 200 пс. За данную полосу отвечает триплет-триплетное поглощение молекул MV^+ . На рис. 3, b приведены зависимости изменения наведенной оптической плотности для водного раствора MV^+ в характерных спектральных интервалах (с учетом перекрытия полос просветления и наведенного поглощения для кинетики в области мономерной полосы). Видно, что полоса просветления димеров MV^+ (зондирование в области 610 нм, кривая 1) быстро релаксирует за время порядка 10 пс. Наблюдаемое дальнейшее дополнительное уменьшение интенсивности просветления в этой спектральной области и переход к положительным значениям ΔD следует связать с ростом широкополос-

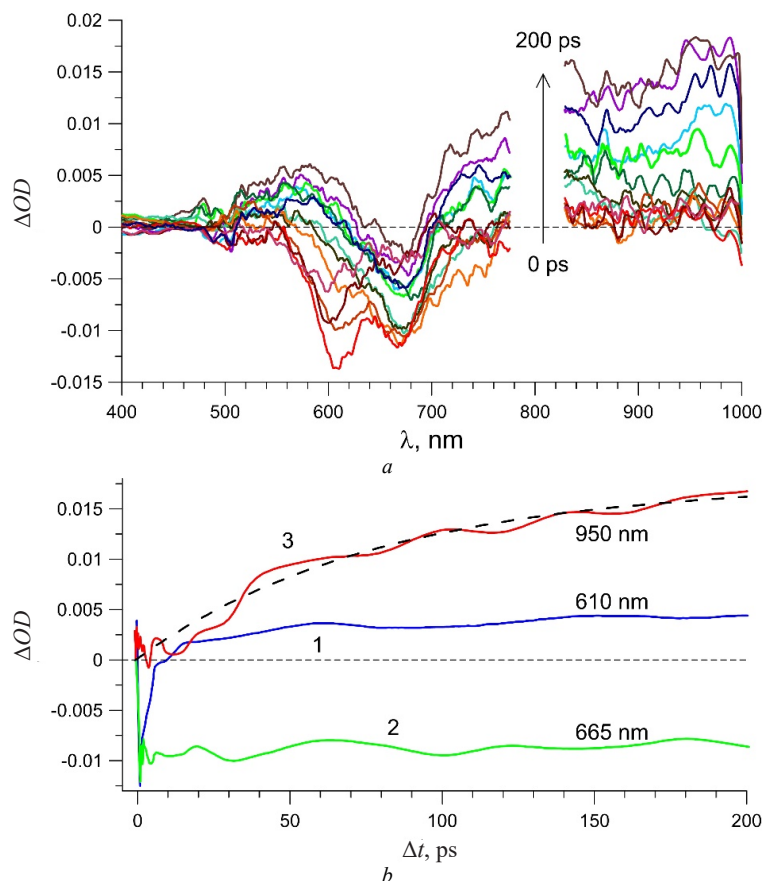


Рис. 3. Спектры нестационарного поглощения водного раствора MB^+ (а) и кинетика наведенной оптической плотности в характерных спектральных областях с учетом перекрытия наведенного поглощения и просветления (для кинетики с $\lambda \sim 665$ нм) (б)

Fig. 3. Transient absorption spectra of MB^+ aqueous solution (a) and the kinetics of the induced optical density in characteristic spectral regions, taking into account the overlap of the induced absorption and bleaching (for the kinetics at $\lambda \sim 665$ nm) (b)

ного наведенного триплет-триплетного поглощения за счет заселения триплетного состояния мономеров в результате интеркомбинационного перехода.

Возбужденные димеры быстро релаксируют в основное состояние, что сопровождается исчезновением соответствующей полосы просветления. Фактическая интенсивность полосы просветления мономеров MB^+ , определяемая от уровня наведенного триплет-триплетного поглощения, практически не меняется, что говорит о том, что основным каналом релаксации возбужденных синглетных состояний мономеров является переход в триплетное состояние, время жизни которого находится в микросекундном диапазоне. По мере заселения триплетного состояния формируется широкая бесструктурная полоса наведенного триплет-триплетного поглощения. Аппроксимация кинетики нарастания триплет-триплетного поглощения удовлетворительно осуществляется одной экспонентой с характеристическим временем ~ 80 пс.

На рис. 4 приведены нестационарные спектры поглощения и кинетика наведенной оптической плотности в характерных спектральных интервалах для гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA + MB^+ . Как видим, спектрально-временная динамика регистрируемых нестационарных спектров существенно отличается от таковой для составляющих данные ассоциаты компонентов. В спектральной области около 410 нм, также как и для случая чистых КТ CdS/TGA, практически без задержки в соответствии с аппаратной функцией спектрометра возникает полоса просветления, которая затем быстро затухает. Спектры просветления в области 430–780 нм существенно отличаются от спектров, составляющих ассоциаты компонентов. Их интерпретация проводилась с учетом спектров стационарного поглощения. Выраженная длинноволновая полоса

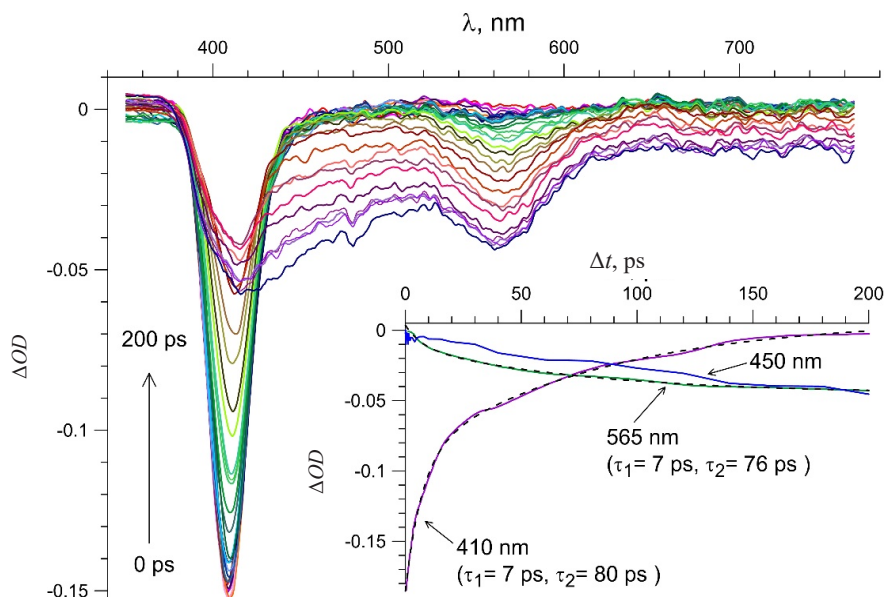


Рис. 4. Спектры нестационарного поглощения ассоциатов КТ CdS/TGA + MB⁺ при энергии возбуждающего импульса 2 мкДж. На врезке показаны кинетика просветления для некоторых длин волн регистрации и результаты фитирования в характерных спектральных интервалах

Fig. 4. Transient absorption spectra of CdS/TGA QDs + MB⁺ associates at exciting pulse energy of 2 μJ. The inset shows the bleaching kinetics for some registration wavelengths and the fitting results in specific spectral intervals

имеет максимум около 565 нм. Этой полосе в спектре стационарного поглощения соответствует полоса поглощения радикальной формы МВОН[•]. Необходимо особо отметить, что в спектральной области просветления практически не проявляются максимумы, соответствующие поглощению мономерной и димерной форм красителя MB⁺.

Поскольку для спектрального диапазона 380–430 нм сигнал просветления обусловлен как полосой экситона, так и коротковолновыми крыльями полос восстановленных форм MB[•] и МВОН[•], построение кривых восстановления поглощения в экситонной полосе осуществлялось с учетом этого обстоятельства. Результат представлен на врезке к рис. 4. Наглядно видно, что восстановление поглощения в экситонной полосе КТ для ассоциатов происходит значительно быстрее в сравнении с чистыми КТ. Аппроксимация экспериментальной зависимости двухэкспоненциальной кривой дает характеристические времена релаксации 7 и 80 пс. При этом в кинетике нарастания просветления в области около 565 нм, соответствующей поглощению восстановленной формы красителя МВОН[•], имеется быстрая симбатная компонента с таким же характеристическим временем. В целом за 100 пс сигнал в области просветления экситонной полосы для ассоциатов падает примерно в 11 раз, в то время как для чистых КТ эта величина составляет всего 1,35 раза. Полученные экспериментальные данные показывают, что для гибридных ассоциатов имеет место существенное ускорение релаксации сигнала просветления в полосе, соответствующей экситонному поглощению. При этом происходит формирование дополнительной полосы просветления в области, характерной для поглощения восстановленными формами красителя МВОН[•] и MB[•], в кинетике которой регистрируется быстрая нарастающая компонента с характеристическим временем, соответствующим быстрой затухающей компоненте в кинетике релаксации просветления экситонной полосы. Отсутствие в спектрах выраженных максимумов сигнала просветления в полосах, соответствующих поглощению мономерной и димерной форм красителя MB⁺, указывает на то, что преимущественным каналом быстрого распада электронных возбуждений в КТ ассоциатов является перенос энергии к восстановленным формам красителя МВОН[•] (MB[•]), сформированным еще на стадии синтеза образцов.

Заключение. В стационарных спектрах поглощения гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA + MB⁺ регистрируются, наряду с формированием ассоциатов КТ CdS с MB⁺ ($\lambda_{\max} = 660$ нм), структуры,

содержащие димеры $(MB^+)_2$ ($\lambda_{max} = 614$ нм), а также восстановленные формы MB^{\cdot} и $MBON^{\cdot}$ ($\lambda_{max} = 565$ нм). По спектрам нестационарного наведенного поглощения установлено, что для рассматриваемых гибридных ассоциатов наблюдается существенное ускорение затухания сигнала в полосе просветления экситона КТ CdS/TGA в области около 410 нм в сравнении с чистыми КТ CdS/TGA. Одновременно с этим возникает новая полоса просветления в области, соответствующей стационарному поглощению органической подсистемы ассоциатов, с максимумом при 565 нм, связанная с радикальной формой $MBON^{\cdot}$, формирующейся еще на стадии синтеза образцов. Быстрая компонента в кинетике нарастания сигнала в данной полосе соответствует быстрой компоненте в релаксации просветления экситонной полосы, что является прямым свидетельством быстрого переноса энергии возбуждения в гибридных ассоциатах от КТ CdS/TGA к радикальной форме $MBON^{\cdot}$, который сопровождается просветлением полосы поглощения последней. Примечательно, что в спектральной области просветления, соответствующей органической подсистеме ассоциатов, практически не проявляются максимумы полос поглощения, соответствующих мономерной и димерной формам красителя MB^+ . Таким образом, преимущественным каналом быстрого распада электронных возбуждений в КТ исследованных гибридных ассоциатов является перенос энергии к восстановленным формам красителя $MBON^{\cdot}$ (MB^{\cdot}), формируемым еще на стадии синтеза образцов. Это обуславливает, в частности, отсутствие сколько-нибудь заметного триплет-триплетного поглощения триплетных молекул красителя MB^+ , регистрируемого для раствора MB^+ , которые, как известно, могут затем активно участвовать в переносе заряда.

Список использованных источников

1. Chou, K. Forster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors / K. Chou, A. Dennis // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15, N 6. – P. 13288–13325. <https://doi.org/10.3390/s150613288>
2. Electronic processes within quantum dot-molecule complexes / R. D. Harris [et al.] // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116, N 21. – P. 12865–12919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00102>
3. Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye / M. S. Smirnov [et al.] // *J. Lumin.* – 2016. – Vol. 176. – P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.015>
4. CdTe quantum dot/dye hybrid system as photosensitizer for photodynamic therapy / A. Rakovich [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – Vol. 5, N 4. – P. 753–760. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9553-x>
5. Photoexcitation dynamics in hybrid associates of Ag_2S quantum dots with methylene blue / M. S. Smirnov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2021. – Vol. 232. – Art. 117794. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117794>
6. Multiple Exciton Dissociation in CdSe Quantum Dots by Ultrafast Electron Transfer to Adsorbed Methylene Blue / J. Huang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, N 13. – P. 4858–4864. <https://doi.org/10.1021/ja100106z>
7. A thin CdSe shell boosts the electron transfer from CdTe quantum dots to methylene blue / L. Dworak [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10, N 4. – P. 2162–2169. <https://doi.org/10.1039/c7nr08287h>
8. Yang, Y. Ultrafast Charge Separation and Recombination Dynamics in Lead Sulfide Quantum Dot-Methylene Blue Complexes Probed by Electron and Hole Intraband Transitions / Y. Yang, W. Rodríguez-Cordoba, T. Lian // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133, N 24. – P. 9246–9249. <https://doi.org/10.1021/ja2033348>
9. Yang, Ye. Multiple exciton dissociation and hot electron extraction by ultrafast interfacial electron transfer from PbS QDs / Ye Yang, Tianquan Lian // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Vol. 263–264. – P. 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.11.013>
10. Influence of Negatively Charged Interfaces on the Ground and Excited State Properties of Methylene Blue / D. Severino [et al.] // *Photochemistry and Photobiology*. – 2007. – Vol. 77, N 5. – P. 459–468. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2003\)0770459ioncio2.0.co2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2003)0770459ioncio2.0.co2)
11. Gak, V. Yu. Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H_2O_2 in aqueous solutions / V. Yu. Gak, V. A. Nadtochenko, J. Kiwi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1998. – Vol. 116. – P. 57–62. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(98\)00230-5](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(98)00230-5)
12. Decay of electronic excitations in colloidal thioglycolic acid (TGA)-capped CdS/ZnS quantum dots / M. S. Smirnov [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2017. – Vol. 19, N 11. – Art. 376. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4067-4>
13. Charge transfer process determines ultrafast excited state deactivation of thioflavin T in low-viscosity solvents / V. I. Stsiapura [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2010. – Vol. 114, N 32. – P. 8345–8350. <https://doi.org/10.1021/jp105186z>
14. Dimeric and other forms of methylene blue: Absorption and fluorescence of the pure monomer / G. N. Lewis [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1943. – Vol. 65, N 6. – P. 1150–1154. <http://doi.org/10.1021/ja01246a037>
15. Nekrasov, A. D. Effect of multiply charged paramagnetic metal cations on J-aggregation of thiocyanine dyes / A. D. Nekrasov, B. I. Shapiro // *High Energy Chemistry*. – 2011. – Vol. 45, N 2. – P. 133–139. <https://doi.org/10.1134/s001814391102010x>
16. Solvent effect on the electronic spectra of azine dyes under alkaline condition / S. Basu [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – Vol. 111, N 4. – P. 578–583. <http://doi.org/10.1021/jp065740u>

References

1. Chou K., Dennis A. Forster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors. *Sensors*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 13288–13325. <https://doi.org/10.3390/s150613288>
2. Harris R. D., Homan S. B., Kodaimati M., He C., Nepomnyashchii A. B., Swenson N. K., Lian S., Calzada R., Weiss E. A. Electronic processes within quantum dot-molecule complexes. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 21, pp. 12865–12919. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00102>
3. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Dedikova A. O., Shapiro B. I., Vitukhnovsky A. G., Shatskikh T. S. Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 176, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.015>
4. Rakovich A., Savateeva D., Rakovich T., Donegan J. F., Rakovich Y. P., Kelly V., Lesnyak V., Eychmüller A. CdTe quantum dot/dye hybrid system as photosensitizer for photodynamic therapy. *Nanoscale Research Letters*, 2010, vol. 5, no. 4, pp. 753–760. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9553-x>
5. Smirnov M. S., Buganov O. V., Tikhomirov S. A., Ovchinnikov O. V. Photoexcitation dynamics in hybrid associates of Ag₂S quantum dots with methylene blue. *Journal of Luminescence*, 2021, vol. 232, art. 117794. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117794>
6. Huang J., Huang Z., Yang Y., Zhu H., Lian T. Multiple Exciton Dissociation in CdSe Quantum Dots by Ultrafast Electron Transfer to Adsorbed Methylene Blue. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no. 13, pp. 4858–4864. <https://doi.org/10.1021/ja100106z>
7. Dworak L., Roth S., Scheffer M. P., Frangakis A. S., Wachtveitl J. A thin CdSe shell boosts the electron transfer from CdTe quantum dots to methylene blue. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 2162–2169. <https://doi.org/10.1039/c7nr08287h>
8. Yang Y., Rodríguez-Cordoba W., Lian T. Ultrafast Charge Separation and Recombination Dynamics in Lead Sulfide Quantum Dot-Methylene Blue Complexes Probed by Electron and Hole Intraband Transitions. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, no. 24, pp. 9246–9249. <https://doi.org/10.1021/ja2033348>
9. Yang Y., Lian T. Multiple exciton dissociation and hot electron extraction by ultrafast interfacial electron transfer from PbS QDs. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, vol. 263–264, pp. 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.11.013>
10. Severino D., Junqueira H. C., Gugliotti M., Gabrielli D. S., Baptista M. S. Influence of Negatively Charged Interfaces on the Ground and Excited State Properties of Methylene Blue. *Photochemistry and Photobiology*, 2007, vol. 77, no. 5, pp. 459–468. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2003\)0770459ioncio2.0.co2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2003)0770459ioncio2.0.co2)
11. Gak V., Nadochenko V., Kiwi J. Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H₂O₂ in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, vol. 116, no. 1, pp. 57–62. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(98\)00230-5](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(98)00230-5)
12. Smirnov M. S., Buganov O. V., Tikhomirov S. A., Ovchinnikov O. V., Shabunya-Klyachkovskaya E. V., Grevtseva I. G., Kondratenko T. S. Decay of electronic excitations in colloidal thioglycolic acid (TGA)-capped CdS/ZnS quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, vol. 19, no. 11, art. 376. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4067-4>
13. Stsiapura V. I., Maskevich A. A., Tikhomirov S. A., Buganov O. V. Charge transfer process determines ultrafast excited state deactivation of thioflavin T in low-viscosity solvents. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, no. 32, pp. 8345–8350. <https://doi.org/10.1021/jp105186z>
14. Lewis G. N., Goldschmid O., Magel T. T., Bigeleisen J. Dimeric and other forms of methylene blue: Absorption and fluorescence of the pure monomer. *Journal of American Chemical Society*, 1943, vol. 65, no. 6, pp. 1150–1154. <http://doi.org/10.1021/ja01246a037>
15. Nekrasov A. D., Shapiro B. I. Effect of multiply charged paramagnetic metal cations on J-aggregation of thiocyanine dyes. *High Energy Chemistry*, 2011, vol. 45, no. 2, pp. 133–139. <https://doi.org/10.1134/s001814391102010x>
16. Basu S., Panigrahi S., Praharaj S., Ghosh S. K., Pande S., Jana S., Pal A., Pal T. Solvent effect on the electronic spectra of azine dyes under alkaline condition. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, no. 4, pp. 578–583. <http://doi.org/10.1021/jp065740u>

Информация об авторе

Тихомиров Сергей Александрович – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.tik@dragon.bas-net.by.

Information about the author

Tikhomirov Sergey A. – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Chief researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.tik@dragon.bas-net.by.