

ХИМИЯ

УДК 620.3; 535.37

А.А. Бирюков, Е.Ю. Готовцева, Т.И. Изаак, В.А. Светличный

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРУЕМОЙ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, Соглашения № 14.В37.21.0314 от 27.07.2012 г. и № 14.132.21.1475 от 01.10.2012 г.

Исследована кинетика фотополимеризации (ФП) метилметакрилата, иницируемая полупроводниковыми наночастицами CdS при облучении излучением с длиной волны 365 нм. Прослежена динамика изменения размеров, концентрации и оптических свойств наночастиц сульфида кадмия в процессе фотополимеризации. Рассмотрены факторы, приводящие к изменению концентрации частиц, их размеру и скорости ФП. Установлена корреляция между изменением площади поверхности наночастиц сульфида кадмия и кинетикой ФП дисперсии CdS/MMA.

Ключевые слова: фотополимеризация; кинетика; квантовые точки; сульфид кадмия; полиметилметакрилат.

Среды, содержащие квантовые точки (КТ) полупроводников групп $A^{II}B^{VI}$, относящихся к халькогенидам переходных металлов, представляют собой уникальные материалы, оптические свойства которых зависят от размера и формы наночастиц [1–3].

В настоящее время кинетики фотополимеризации (КТ) таких материалов находят применение в качестве флуоресцентных меток в биологических средах [4, 5], био- и химических сенсорах [5, 6], заменяя другие материалы, в частности флуоресцентные органические красители, поскольку превосходят их по фотостабильности, эффективности излучения [5] и чувствительности.

Флуоресцирующие КТ полупроводников групп $A^{II}B^{VI}$ используются в люминесцентных солнечных концентраторах [7], слоях активных элементов солнечных ячеек [8], усиливающих [9] и нелинейно поглощающих материалах [10], полимеризующихся композициях для многофотонной микростереолитографии, увеличивая нелинейную восприимчивость при синтезе и придавая флуоресцентные свойства получаемым 3D микроструктурам [11]. Практический интерес представляют твердые блочные гибридные материалы (композиты) на основе полимеров акрилового ряда, например полиметилметакрилат (ПММА) с иммобилизованными в его объеме флуоресцирующими КТ.

Такие композиты обычно получают двумя способами: сорбцией прекурсоров в предварительно полученную пористую полимерную матрицу с дальнейшим осаждением наночастиц непосредственно в порах этих материалов, пропитывая их раствором осадителя или диспергированием изначально полученных наночастиц полупроводников (например, микроэмульсионным способом или высокотемпературным синтезом с использованием металлоорганических предшественников [12]) в мономере, например метилметакрилате (ММА) с последующей фотополимеризацией [13]. Композиты, синтезированные такими методами, как правило, неоднородны по структуре, что приводит к ухудшению их оптических свойств.

Синтез наночастиц полупроводников группы $A^{II}B^{VI}$ в акриловых мономерах, в частности ММА, *in situ* затруднен в связи с тем, что растворимость как органических, так и неорганических солей-прекурсоров в этих мономерах ограничена, а в некоторых случаях и вовсе невозможна. Повысить растворимость удалось при использовании в качестве прекурсоров трифторацетатов (ТФА) металлов. Использование ТФА Cd позволило реализовать одностадийный размерно-контролируемый синтез наночастиц CdS непосредственно в мономере ММА, а дальнейшая радикально-блочная полимеризация полученного коллоидного раствора – получить однородный блочный композит CdS/ПММА. Так была реализована методика синтеза композитов CdS/ПММА с использованием стабилизирующего наночастицы компонента – олигомера ММА ($M_w \geq 600$) [14]. Частицы CdS имели диаметр около 10 нм и узкое распределение по размерам, в композите они образовывали дендритные структуры, что связано с их адсорбцией на стабилизирующих макромолекулах.

В [15] были получены частицы CdS в ММА без внесения в реакционную среду дополнительных стабилизирующих добавок. Стабильность коллоидного раствора обеспечивалась освещением реакционной среды интенсивным УФ-излучением ($\lambda_{ит} = 365$ нм) в момент осаждения CdS в ММА и была обусловлена адсорбционно-сольватным (образование прослойки полимера на растущих частицах) и зарядовым (формирование положительного заряда на поверхности частиц при облучении) факторами устойчивости в начальный момент образования частиц CdS. Таким образом, КТ CdS являлись фотоинициатором полимеризации ММА. Полученные таким методом композиты CdS/ПММА со средним размером частиц 3–5 нм имели высокую оптическую однородность, не рассеивали излучение в видимом диапазоне спектра. Варьируя концентрацию прекурсоров и условия синтеза, можно было изменять размер частиц и их дефектность.

При фотополимеризации системы CdS/MMA не только происходит изменение размеров и свойств КТ, но и наночастицы влияют на процесс полимеризации.

Поэтому для создания композитных материалов КТ CdS/ПММА с заданными свойствами актуально знать механизмы процессов, протекающих при синтезе, и уметь ими управлять.

В настоящей работе изучено влияние размера, концентрации частиц и параметров облучения на кинетику фотополимеризации среды, а также исследована динамика изменения размера и свойств частиц CdS при различных концентрациях и соотношений компонентов прекурсоров в процессе фотополимеризации коллоидного раствора CdS/MMA.

Для синтеза использовались реактивы, мономеры и прекурсоры фирмы Aldrich, степень чистоты: CF_3COOH ($\geq 99,0\%$), CdO ($\geq 99,0\%$), MMA ($\geq 99,5\%$). MMA перед использованием очищали от стабилизатора и примесей по стандартной методике [16]. Остальные реактивы использовали без дополнительной подготовки.

Синтез трифторацетата кадмия ($(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$). К (2 г, 0,016 моль) CdO добавляли (4 мл, 0,02 моль) CF_3COOH . Смесь нагревали до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ и прекращали нагрев в момент образования вязко-текучего состояния раствора. Далее густую жидкость помещали в вакуумный эксикатор и проводили вакуумирование до полного испарения следов не прореагировавшей CF_3COOH и перехода $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ в кристаллическое состояние. Выход продукта составлял 70–90%. Полученная соль соответствует реактиву квалификации ЧДА.

Синтез коллоидных растворов CdS/MMA. MMA предварительно барботировали Ar в течение 10 мин со скоростью подачи газа 1 л/мин. Далее в 100 мл MMA растворяли (0,169 г, 5×10^{-3} М) $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$, при интенсивном механическом перемешивании в полученный раствор приливали MMA, насыщенный H_2S ($\sim 0,85$ моль/л), одновременно облучая реакционную смесь, помещенную в кварцевый сосуд, ксеноновой лампой мощностью 1 кВт через интерференционный светофильтр с максимумом пропускания на длине волны, равной 365 нм в течение 1 мин. В результате образовывался устойчивый коллоидный раствор желтого цвета CdS/MMA.

Концентрацию H_2S в растворе MMA определяли методом фотометрирования с использованием раствора сернокислого N,N-диметил-п-фенилендиамина. Экспресс-анализ концентрации сероводорода осуществляли посредством спектроскопии комбинационного рассеяния по измерению интенсивности полосы валентных колебаний S–H связи в области 2580 см^{-1} с использованием КР-Фурье спектрометра Nicolet NXR 9650 (Thermo Electron Corp., США).

Определение степени полимеризации. Полученный коллоидный раствор делили на десять равных частей, переливали в стеклянные флаконы объемом 15 мл, плотно закрывали полиэтиленовыми крышками и помещали в бокс с лампой для фотополимеризации (PHILIPS, Actinic BL TL – K 40 W/10 – R, максимум длины волны излучения 365 нм). Время облучения дисперсии составляло от 5 до 240 мин. По истечении фиксированного промежутка времени облучения (фотополимеризации) флаконы извлекали из бокса и исследовали спектрально-люминесцентные свойства полимеризуемой смеси. Далее в каждую исследуемую дисперсию добавляли трехкратный избыток гексана и центрифугировали (15 000 об./мин). Осевший полимер

сушили под вакуумом и определяли его массу. Степень полимеризации определялась по уравнению

$$\alpha = m/9,36 \times 100\%, \quad (1)$$

где m – масса полимера; 9,36 – масса 10 мл MMA.

Определение размера частиц. Средний размер частиц CdS оценивали из спектров поглощения по краю полосы поглощения (край Урбаха) по изменению ширины запрещенной зоны (E_g) относительно объемного кристалла с использованием приближения эффективных масс согласно методике, приведенной в [17], по формуле

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка; $\mu = ((m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1})^{-1}$, где $m_e^* = 0,21m_e$, $m_h^* = 0,8m_e$ – соответственно эффективные массы электрона и дырки в сульфиде кадмия, m_e – масса свободного электрона; ΔE_g – разность между шириной запрещенной зоны в наночастице и объемном кристалле CdS (2,4 эВ).

Спектры поглощения в видимой и ближней УФ-области регистрировали на спектрофотометре Evolution 600 (Thermo Electron Corp., США), спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре RF-5301PC (Shimadzu, Япония).

Определение концентрации наночастиц. Молярная концентрация CdS в полимеризуемых дисперсиях была рассчитана по формуле (3):

$$C_M = A_{\max \text{ abs}} / \varepsilon \times l, \quad (3)$$

где $A_{\max \text{ abs}}$ – оптическая плотность в максимуме экситонного пика поглощения дисперсии CdS; ε – коэффициент экстинкции ($\text{М}^{-1} \times \text{см}^{-1}$); l – толщина слоя (см). Коэффициент экстинкции рассчитывали по эмпирическим выражениям, предложенным для полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в [3, 18], связывающим поглощательную способность наночастиц с их диаметром и природой полупроводника. Далее было определено число частиц CdS в $1\text{ см}^3\text{Ж}$:

$$n = N_A \times 10^{-3}. \quad (4)$$

Для исследования динамики изменения характеристик наночастиц в дисперсии CdS/MMA при фотополимеризации и самого процесса фотополимеризации были синтезированы образцы с различным средним размером частиц. Для этого при неизменной концентрации прекурсора $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ варьировали концентрацию осадителя H_2S . Были приготовлены 3 образца с молярным соотношением $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S} = 1:0,4; 1:0,8; 1:1,2$. Кроме размера частиц, в коллоидных растворах изменялась и их концентрация.

Изменение размеров и характеристик наночастиц CdS при облучении. При облучении край полосы поглощения дисперсий CdS/MMA сдвигается в УФ-область спектра (рис. 1), что говорит об уменьшении среднего размера частиц CdS. Наиболее быстро изменения в спектрах поглощения происходят в течение первых 10 мин. Из спектров поглощения, приведенных на рис. 1, по формуле (2) был рассчитан средний диаметр частиц в образцах.

На рис. 2 приведена зависимость изменения среднего размера наночастиц CdS в процессе фотополимеризации от времени облучения. Начальный средний диаметр

синтезированных частиц в дисперсиях составлял 5,1; 4,5 и 4,2 нм, для мольных соотношений прекурсоров $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S}$ 1:1,2 (кривая 1); 1:0,8 (кривая 2) и 1:0,4 (кривая 3) соответственно.

Из рис. 2 видно, что средний размер частиц CdS быстро уменьшается в начале облучения в течение

10–20 мин. Также отмечено, что уменьшение размера частиц происходит более эффективно, когда при осаждении частиц использовали H_2S в недостатке по отношению к $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$, мольное соотношение 1:0,4 и 1:0,8. При соотношении 1:1,2 уменьшение размера менее эффективно.

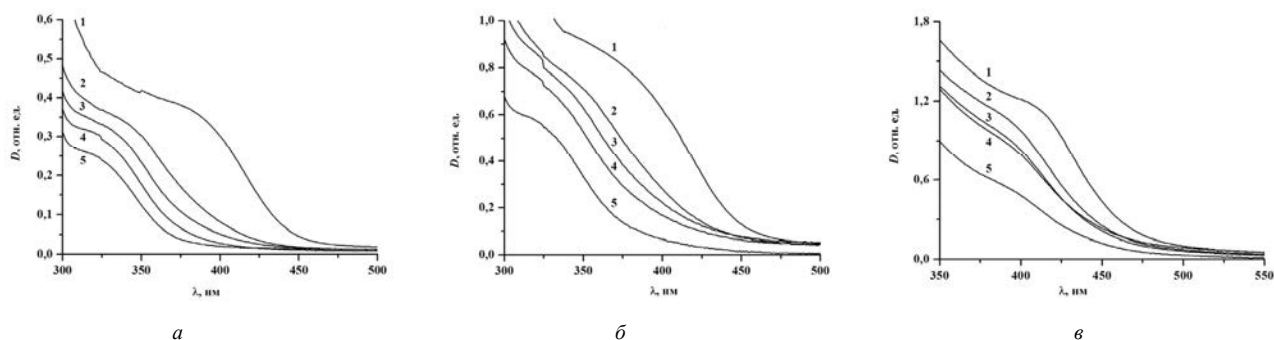


Рис. 1. Изменение спектров поглощения CdS/MMA при облучении ($\lambda = 365$ нм) через 1 мин (1), 10 мин (2), 20 мин (3), 50 мин (4), 240 мин (5). Соотношение $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S}$ (моль/моль): 1:0,4 (а); 1:0,8 (б); 1:1,2 (в)

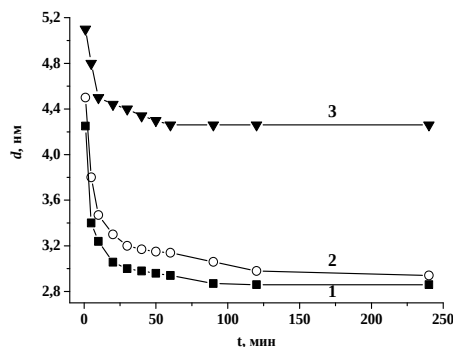


Рис. 2. Изменение среднего размера наночастиц CdS в процессе облучения смесей

Один из механизмов изменения размера частиц – фотокоррозия (схема 1), которая протекает вследствие остаточных следов O_2 в MMA после его дегазации Ag. Однако такое быстрое уменьшение диаметра частиц на начальном этапе не может быть объяснено только

процессом фотокоррозии. Поэтому было предположено, что помимо фототравления происходит частичная деструкция (распад) крупных частиц на мелкие. Аналогичный процесс наблюдался для наночастиц Ag в [19].

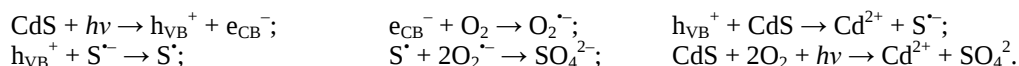


Схема 1. Процессы, приводящие к фотокоррозии наночастиц CdS

После 20 мин при дальнейшем облучении процесс уменьшения размеров частиц замедляется, а после 100 мин облучения изменения в размере частиц практически не наблюдаются. Это связано, как будет показано ниже, с образованием полимера на поверхности частиц, препятствующего их фотокоррозии и распаду.

По форме первого экситонного пика в спектрах поглощения можно также характеризовать дисперсность наночастиц в системе. При мольном соотношении $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S} = 1:0,4$ (рис. 1, а) в спектрах поглощения отчетливо выражено «плечо» первого экситонного перехода на всем протяжении облучения (до 240 мин), что говорит об узком распределении частиц по размерам (монодисперсности) [14]. При соотношении 1:1,2 (см. рис. 1, в) в течение первых 10 мин облучения первый экситонный пик ярко выражен, т.е. си-

стема исходно монодисперсна. При дальнейшем облучении он размывается, что говорит о формировании значительной полидисперсности частиц CdS в MMA. При соотношении $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S} = 1:0,8$ при продолжительном облучении первый экситонный пик становится более выраженным (рис. 1, б) – дисперсность частиц в системе снижается.

Кинетика фотополимеризации MMA в присутствии частиц CdS. Исходный мономер не поглощает излучение с длиной волны 365 нм, поэтому облучение чистого MMA не приводит к полимеризации. Фотополимеризация MMA протекает при введении в среду наночастиц CdS, эффективно поглощающих излучение в указанном диапазоне. Механизм реакции полимеризации MMA при облучении с участием наночастиц CdS приведен на схеме 2. Для иницииро-

вания фотополимеризации MMA в присутствии наночастиц CdS редокс-потенциал MMA и потенциал дна зоны проводимости частиц (E_{CV}) должны быть близки. Для MMA редокс-потенциал составляет $-1,1$ мВ, потенциал дна зоны проводимости наночастиц CdS диаметром 3–5 нм ($2,8 \div 3,0$ эВ) составляет $1,15 \div 1,3$ мВ [20], поэтому реакция инициирования полимеризации имеет место во всем диапазоне размеров наночастиц, которые реализуются в процессе экспериментов.

На рис. 3 приведены зависимости степени превращения MMA в ПММА от времени облучения дисперсий CdS/MMA. Анализ кинетики образования полимера при облучении коллоидных растворов MMA/CdS показал, что для сред с близким соотношением $(CF_3COO)_2Cd:H_2S$ (рис. 3, кривые 2, 3) конверсия MMA в ПММА соизмерима и степень превращения MMA по истечению 240 мин составляет $\sim 9\%$, в то время как при недостатке $H_2S - 1:0,4$ (рис. 3, кривая 1) степень конверсии для того же временного интервала составляла всего $\sim 2\%$.

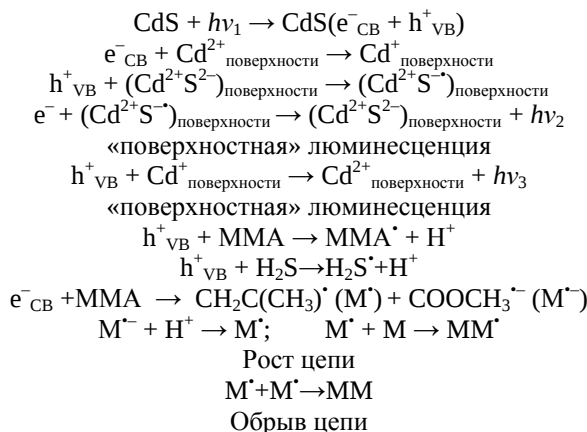


Схема 2. Механизм реакции полимеризации с участием наночастиц CdS (VB – валентная зона, CB – зона проводимости)

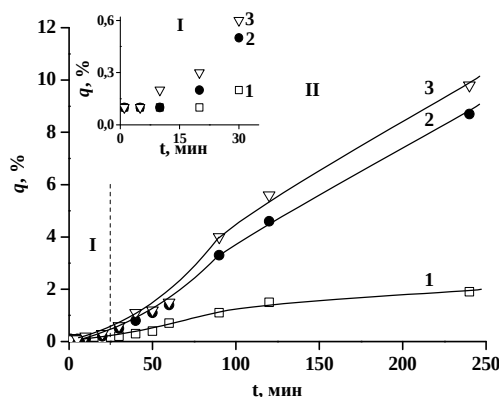


Рис. 3. Кинетика фотополимеризации дисперсий CdS/MMA. Соотношение концентраций $(CF_3COO)_2Cd:H_2S$ (моль/моль) в смеси: 1:0,4 (1); 1:0,8 (2); 1:1,2 (3)

Скорость протекания реакции зависит от реакционной способности наночастиц CdS и концентрации радикальных реакционных центров. В случае молекул и малых частиц (кластеров) эта величина пропорциональна их числу (концентрации). Было установлено, что с изменением размера частиц CdS при облучении изменяется и их концентрация (рис. 4). На начальном этапе индукции (10–15 мин), когда скорость полимеризации мала, концентрация частиц в дисперсии увеличивается. В этот промежуток времени частицы CdS эффективно поглощают значительное количество квантов света, что приводит к генерации электронов (e^-) и дырок (h^+) на их поверхности. В то же время сток заряда с частиц на MMA и процесс рекомбинации электронов и дырок незначительны, что приводит к термодинамической неустойчивости и вызывает фотодеструкцию отдельных частиц и уменьшение степени агрегации.

Далее на всем протяжении фотополимеризации для сред с соотношением $(CF_3COO)_2Cd:H_2S - 1:0,4$ и $1:0,8$ концентрация наночастиц в среде остается практически неизменной. Для среды с избытком серы $(CF_3COO)_2Cd:H_2S - 1:1,2$ после этапа начального незначительного роста (20 мин) концентрация наночастиц при фотополимеризации начинает уменьшаться и стабилизируется после 120 мин. Эта же система с избытком серы характеризуется наибольшим средним размером частиц и малым изменением среднего размера при фототравлении в процессе фотополимеризации (см. рис. 2). В среде протекает несколько процессов, препятствующих уменьшению среднего размера частиц. Во-первых, происходит обратный процесс агрегации мелких частиц, чем можно объяснить некоторое уменьшение концентрации наночастиц в среде. Во-вторых, растворенные в MMA продукты фототравле-

ния повторно участвуют в синтезе наночастиц. Эти процессы также приводят к увеличению полидисперсности системы, что видно по размыванию первого экситонного пика (рис. 1, в).

Анализ рис. 3 и 4 показал, что скорость полимеризации не коррелирует концентрации частиц. В то же время известно, что при диаметре наночастиц в несколько нанометров каждая из них может одновременно инициировать радикальную полимеризацию нескольких полимерных цепочек. Было предположено, что скорость полимеризации пропорциональна не концентрации, а площади поверхности частиц CdS в единице объема коллоидного раствора. Изменение площади поверхности наночастиц CdS в зависимости от времени облучения при фотополимеризации иллюстрирует рис. 5. Данные зависимости

позволяют качественно объяснить различие в скорости фотополимеризации исследованных систем. Для системы с наименьшей площадью поверхности наночастиц CdS $(CF_3COO)_2Cd:H_2S - 1:0,4$ (рис. 5, кривая 1) концентрация реакционных центров наименьшая, следовательно, полимеризация происходит медленнее. Для двух остальных систем площади поверхности и скорости полимеризации соизмеримы. Различия, с одной стороны, объясняются погрешностью определения диаметров наночастиц и усредненной величиной экстинкции в полидисперсной системе. С другой стороны, в образце с избытком серы наблюдаемые отличия в кинетике фотополимеризации могут быть связаны с изменением числа и природы дефектов и, следовательно, реакционной способности частиц [21].

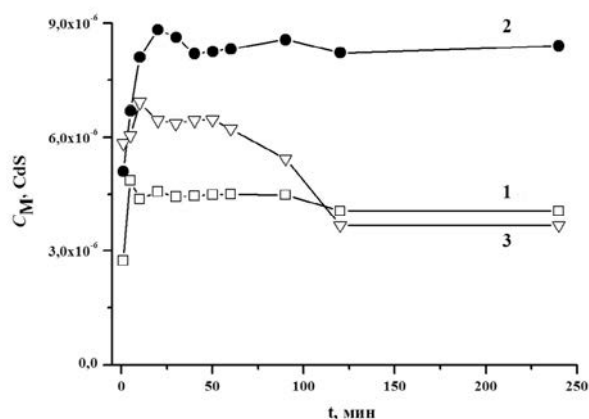


Рис. 4. Изменение мольной концентрации наночастиц CdS при облучении в процессе фотополимеризации дисперсий. Соотношение концентраций $(CF_3COO)_2Cd:H_2S$ (моль/моль) в смеси: 1:0,4 (1); 1:0,8 (2); 1:1,2 (3)

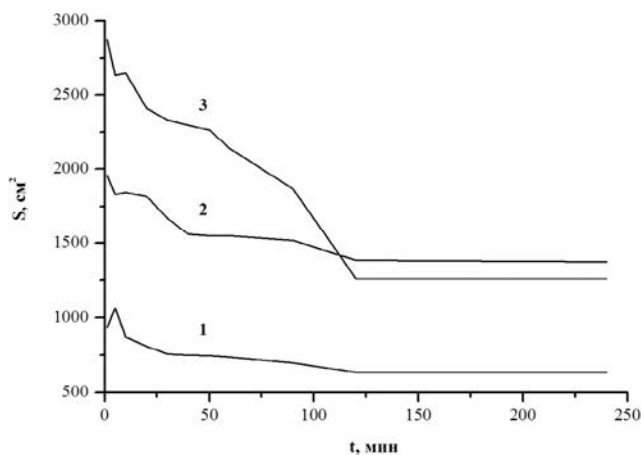


Рис. 5. Зависимость площади поверхности наночастиц в 1 см³ реакционной смеси от времени облучения; соотношение концентраций $(CF_3COO)_2Cd:H_2S$ (моль/моль) в смеси: 1:0,4 (1); 1:0,8 (2); 1:1,2 (3)

При исследовании процесса фотополимеризации коллоидного раствора КТ CdS/MMA было установлено:

- на начальном этапе облучения в среде происходят процессы фотокоррозии и фотодеструкции, что приводит к уменьшению среднего размера и росту числа частиц в единице объема;

- скорость фотополимеризации коррелирует с площадью поверхности наночастиц сульфида кадмия в мономере;

- на особенности протекания фотополимеризации и изменение размерных характеристик наночастиц при облучении коллоидного раствора также влияют количество и природа дефектов частиц, которые регулируются соотношением прекурсоров сера / кадмий при их синтезе.

Полученные результаты будут использованы при синтезе полимерных композитных материалов для многослойных люминесцентных солнечных концентраторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications* / ed. A.L. Rogach. New York ; Springer-Verlag : Wien, 2008. 372 p.
2. Leatherdale C.A., Woo W.K., Mikulec F.V., Bawendi M.G. On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, No. 31. P. 7619–7622.
3. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105, No. 4. P. 1025–1102.
4. Bruchez Jr.M., Moronne M., Gin P. et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels // *Science*. 1998. Vol. 281. P. 2013–2016.
5. Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // *Российские нанотехнологии*. 2007. № 1–2. С. 160–173.
6. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // *Российский химический журнал*. 2008. Т. LII, № 2. С. 92–101.
7. Николенко Л.М., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах // *Успехи химии*. 2013. Т. 82, № 5. С. 429–448.
8. Singh V.P., Singh R.S., Thompson G.W. et al. Characteristics of nanocrystalline CdS films fabricated by sonochemical, microwave and solution growth methods for solar cell applications // *Solar Energy Materials Solar Cells*. 2004. Vol. 81, No. 3. P. 293–303.
9. Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J. et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals // *Nature*. 2007. Vol. 447, No. 7143. P. 441–446.
10. Li H.P., Kam C.H., Lam Y.L., Ji W. Optical nonlinearities and photo-excited carrier lifetime in CdS at 532 nm // *Optics. Communication*. 2001. Vol. 190, No. 1–6. P. 351–356.
11. Sun Z.B., Dong X.Z., Chen W.Q. et al. Multicolor Polymer Nanocomposites: In Situ Synthesis and Fabrication of 3D Microstructures // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 914–919.
12. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 8706–8715.
13. Pedone E., Caponetti, Leone M. et al. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles embedded in a polymethylmethacrylate matrix // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 284. P. 495–500.
14. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В. Методика синтеза и оптические свойства нанокомпозитов CdS-полиметилметакрилат // *Известия вузов. Физика*. 2006. № 12. С. 81–85.
15. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Готовцева Е.Ю. и др. Оптические свойства дисперсий CdS/MMA и нанокомпозитов CdS/ПММА, полученных при одностадийном размероконтролируемом синтезе // *Известия вузов. Физика*. 2010. № 8. С. 74–80.
16. *Энциклопедия полимеров*. М. : Сов. энцикл., 1972. Т. 1. 1224 с.
17. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии*. 1998. Вып. 2. С. 125–139.
18. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 2854–2860.
19. Prashant V., Kamat, Flumiani M., Gregory V. Hartland Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102, No. 17. P. 3123–3128.
20. Stroyuk A.L., Granchak V.M., Korzhak A.V., Kuchmii S.Ya. Photoinitiation of butylmethacrylate polymerization by colloidal semiconductor nanoparticles // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004. Vol. 162, No. 2–3. P. 339–351.
21. Singh V., Chauhan P. Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. Vol. 70, No. 7. P. 1074–1079.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 2 сентября 2013 г.