

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Куртина Дарья Андреевна

**Хиральные атомарно-тонкие структуры халькогенидов кадмия и меди:
синтез, морфология и оптические свойства**

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на Кафедре неорганической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный
руководитель:** ***Васильев Роман Борисович***
доктор химических наук

**Официальные
оппоненты:** ***Толстой Валерий Павлович***
*доктор химических наук, старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет», Институт химии, Кафедра химии
твёрдого тела, профессор*

Тиходеев Сергей Григорьевич
*доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова», Физический
факультет, Кафедра общей физики и физики
конденсированного состояния, профессор*

Приходченко Петр Валерьевич
*доктор химических наук
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН», Лаборатория пероксидных
соединений и материалов на их основе, заведующий
лабораторией*

Защита диссертации состоится «2» декабря 2025 г. В 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com, (Н.Р. Хасанова, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3590>.

Автореферат разослан « » ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Хиральность – фундаментальное свойство природы, при котором объект не совместим со своим зеркальным отражением, стоит у истоков жизни и проявляется на самых разных масштабах: от субатомных частиц до космических галактик. Хиральные материалы играют ключевую роль во многих научных и технических областях, включая химию, биохимию, медицину, оптику и оптоэлектронику, где они применяются для энантиоселективного разделения, асимметрического синтеза, создания устройств с круговой поляризацией света и других задач [1-4]. В настоящее время устройства и технологии с круговой поляризацией фотонов требуют комплексных и дорогих систем, включающих линейные поляризаторы и четвертьволновые пластины, что ограничивает их эффективность и интегрируемость. Дальнейший прогресс в подобных устройствах связан с хиральными полупроводниковыми наноматериалами, которые, благодаря своей зеркальной асимметрии, открывают новые возможности для создания эффективных оптоэлектронных систем и биомедицинских технологий [5-6]. Особый интерес может быть отнесен к материалам с сильным диссимметричным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами, что критически важно для фотоники, квантовой оптики и квантовой криптографии, однако число таких материалов очень ограничено. Разработка и создание новых хиральных полупроводниковых наноматериалов представляет, таким образом, актуальную задачу химии твердого тела.

Для создания таких хиральных полупроводниковых наноматериалов могут быть перспективны атомарно тонкие 2D наноструктуры соединений АІВVI, синтезируемые методом коллоидного роста. Они представляют новый уникальный класс двумерных материалов, дополняющий 2D наноструктуры на основе традиционных слоистых материалов, таких как графен и MoS₂. Эти атомарно-тонкие наноструктуры (наноластины) с толщиной менее нанометра демонстрируют выраженные экситонные эффекты в оптических свойствах при комнатной температуре. Оптические свойства двумерных экситонов в этих наноструктурах существенно зависят как от толщины, так и от присутствия органических лигандов на поверхности. Атомарно-тонкая природа данных наноструктур, контролируемая в условиях роста в коллоидных системах с точностью в одну атомную плоскость, и возможность ковалентного связывания с якорными группами лигандов, координированных на базальных поверхностях, создают уникальные условия для появления хиральных эффектов в результате координации с энантиомерно чистыми молекулами, что является ключевым для дальнейшего развития оптоэлектронных и биомедицинских приложений. Помимо этого, коллоидный

рост обеспечивает подходящие условия для гибкого и модифицируемого синтеза и поверхностной модификации наноструктур, что существенно расширяет возможности их практического использования. Ранее такие наноструктуры не были исследованы для создания хиральных материалов, что определяет новизну работы.

Цель работы: создание в коллоидных системах хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия и меди с сильным диссимметричным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами.

Объекты исследования:

- атомарно-тонкие структуры на основе CdSe толщиной 2 и 3 монослоя (МС) или 0.6 и 0.9 нм, где за монослой принимается пара атомных плоскостей Cd и Se, а также атомарно-тонкие структуры на основе CdTe толщиной 3МС с органическими лигандами L различной природы, координированными на поверхности, включая энантимерно чистые хиральные лиганды (олеиновая кислота/OA, L-цистеин/Cys, N-ацетил-L-цистеин/AcCys, L-олеилцистеин/OlCys, L-аланин/Ala, L-фенилаланин/Phe, насыщенные карбоновые кислоты/C1-C17), общую формулу наноструктур можно записать как $[Cd_{n+1}X_nL_2]_{\infty}$, где X – халькоген, n – число атомных плоскостей.

- атомарно-тонкие структуры на основе Cu_2Se , полученные в результате катионного обмена катионов кадмия на катионы меди (I) в наноструктурах $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$, общую формулу которых можно представить в виде $[Cu_{2(n+1)-\delta}Se_nL_2]$, где L – хиральный лиганд N-ацетил-L-цистеин.

Задачи работы:

1. Разработка и оптимизация методик синтеза атомарно-тонких структур на основе CdSe (с толщиной 2 и 3 монослоя) и CdTe (толщиной 3 монослоя) с протяжёнными латеральными размерами в коллоидной системе октаэден – ацетат кадмия – олеиновая кислота.

2. Разработка воспроизводимых методик обмена органических лигандов с карбоксилатной и тиолатной якорными группами на поверхности атомарно-тонких структур на основе халькогенидов кадмия, включая энантимерно чистые хиральные лиганды.

3. Разработка методики катионного обмена катионов кадмия на катионы меди (I) в атомарно-тонких структурах на основе селенида кадмия с сохранением двумерной морфологии и анионной подрешетки и изучение функциональных свойств полученных атомарно-тонких структур на основе селенида меди.

4. Определение влияния условий синтеза на морфологию, химический состав, кристаллическую структуру полученных наноструктур с использованием комплекса взаимодополняющих методов.

5. Определение взаимосвязи оптических и хироптических свойств (спектральное положение экситонных полос, их уширение, спектральное положение полос кругового дихроизма, фактор диссимметрии кругового дихроизма) с размерами, составом, морфологией и кристаллической структурой полученных наноструктур.

Научная новизна состоит в том, что в работе решается важная задача химии твердого тела по разработке подходов к получению нового класса полупроводниковых 2D наноматериалов – хиральных атомарно-тонких структур на основе халькогенидов кадмия и меди.

В ходе работы:

- впервые получены хиральные атомарно-тонкие структуры на основе CdSe (толщиной 2 и 3 монослоя) и CdTe (толщиной 3 монослоя), покрытые лигандами L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина с сильным взаимодействием с право- и лево-поляризованными фотонами. Установлены различные знаки кругового дихроизма для лигандов L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина, подтвержденные различной координацией этих лигандов на базальных плоскостях наноструктур. Впервые показано сохранение люминесценции для наноструктур халькогенидов кадмия с тиолатными лигандами N-ацетил-L-цистеина;

- впервые получены атомарно-тонкие наноструктуры на основе CdSe толщиной два монослоя, покрытые L-аланином и L-фенилаланином в качестве модельных хиральных лигандов без тиолатной группы. Разработан новый двухэтапный подход для полной замены нативных лигандов олеиновой кислоты на хиральные аминокислоты в базальных плоскостях;

- впервые установлено влияние диэлектрической проницаемости растворителя на величину фактора диссимметрии хиральных атомарно-тонких структур на основе CdSe (толщиной 2 и 3 монослоя) с лигандами N-ацетил-L-цистеина. При уменьшении диэлектрической проницаемости от 170 до 20 фактор диссимметрии возрастает на порядок и достигает 0.02, что на 3 порядка превышает значение фактора диссимметрии для хиральных квантовых точек и является рекордным значением для хиральных полупроводниковых наночастиц соединений АІІВVI.

Практическая значимость продиктована необходимостью разработки методов синтеза и установления закономерностей хироптических свойств хиральных полупроводниковых структур халькогенидов кадмия для оптических и поляризационных применений. Полученные хиральные атомарно-тонкие структуры могут быть использованы для создания детекторов фотонов с круговой поляризацией и излучателей циркулярно-поляризованного света в фотонике. Разработанные методы синтеза позволяют получать атомарно-тонкие структуры соединений АІВVI с двумерными электронными свойствами, выраженными экситонными переходами и узкими полосами поглощения и люминесценции. Найденные закономерности хироптических свойств и их взаимосвязи с составом наноструктур и координацией лигандов на их поверхности могут быть использованы для получения гибридных 2D наноматериалов с высокими значениями диссимметрии во взаимодействии с право- и лево-поляризованными фотонами.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, в том числе с нанометровым разрешением, при определении состава, морфологии, размеров, структуры и оптических свойств полученных наноструктур. Проводился последовательный анализ состава, структуры, морфологии и размеров полученных наноструктур набором методов: ПЭМ, ПЭМ ВР, РЭМ, СЭМ, STEM-EDX, рентгеновская и электронная дифракция, ИК-спектроскопия. Полученные данные сопоставлялись с результатами анализа оптических и хироптических свойств комплексом спектроскопических методов, включая спектроскопию поглощения, спектроскопию люминесценции и возбуждения люминесценции, а также спектроскопию кругового дихроизма.

Положения, выносимые на защиту:

1. Присоединение энантиомеров лигандов X-типа к базальным поверхностям атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия приводит к появлению интенсивного кругового дихроизма в экситонной подсистеме двумерных LH и HH экситонов.

2. Выявленные взаимосвязи между условиями воспроизводимого синтеза, составом и толщиной полупроводникового ядра атомарно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия, составом лигандов на их поверхности и оптическими и хироптическими свойствами экситонных возбуждений – спектральным положением и шириной экситонных полос, знаками и интенсивностью полос кругового дихроизма, фактором диссимметрии.

3. Изменение координации энантиомерных лигандов X-типа на базальных катионных поверхностях атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия приводит к изменению хироптических свойств экситонных возбуждений, относящихся к LH и HH экситонам.

4. Катионное замещение Cd(II) на Cu(I) в атомарно-тонких структурах селенида кадмия возможно с сохранением двумерной морфологии и атомарной толщины и одновременным увеличением проводимости получаемых наноструктур.

Личный вклад автора включает в себя: критический анализ литературных данных, подбор условий для проведения экспериментов, синтез образцов, анализ свойств полученных образцов комплексом методов, обработка и обобщение результатов исследований, выполненных в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в 2018-2025 гг. лично автором. Часть результатов получена в рамках курсовых и дипломных работ Е.А. Кохановой, И.Г. Слободского и Ч. Цзиньхань, научным руководителем которых являлся автор. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к.т.н. Абрамчука С.В (ПЭМ), к. ф.-м. н. Табачковой Н.Ю. (ПЭМ), д.ф.-м.н. Милехина А.Г. (АСМ), к.ф.-м.н. Зайцева В.Б. (спектры люминесценции), Баранова О.Е. (спектры КД), к.х.н. Гаршев А.В. (STEM-EDX, ПЭМ) и д.х.н. Кнотько А.В. (дифрактограммы).

Работа выполнена в рамках научных исследований при поддержке РФФ по проектам № 22-13-00101 и 25-13-00416, а также при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина» (Грант №24-Ш06-11). Выполнение работы финансово поддержано соглашением о предоставлении из федерального бюджета гранта на проведение крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития от 12 июля 2024 года № 075-15-2024-646.

Апробация работы.

Результаты работы представлены на 13 Всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: VII Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва, Россия, 18 мая 2020), Advanced Laser Technologies (ALT19 Прага, Чехия, 2019; ALT21 Москва, 2021), «Фотоника-2019» (Новосибирск, Россия, 27-31 мая 2019г.), «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 15-16 мая 2019), PCNSPA 2018 - Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications (Санкт-Петербург, Россия, 4-8 июня 2018), Международная научная конференция студентов,

аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019/2020/2021/2022/2023/2024/2025» (Москва, Россия), VII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» 2022 (Новосибирск 23 – 26 августа 2022), Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника — 2022» (Красноярск 19 – 24 сентября), Школа-конференция с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам Saint Petersburg OPEN 2023 (Санкт-Петербург 23 – 26 мая 2023), Невская фотоника - 2023 (Санкт-Петербург 09 - 13.10.2023), XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 17 – 20 октября 2023), «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, НТУ "Сириус" 07 – 09 ноября 2023), Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2024 (Москва, 23 — 26 апреля 2024).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 9 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", а также в изданиях из перечня, рекомендованного Минобрнауки России, по соответствующим научным специальностям и отраслям наук.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 95 рисунков, 9 таблиц, 99 ссылок на литературные источники.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы.

В первом разделе представлен краткий обзор литературы, обобщающий сведения о физико-химических и электронных свойствах бинарных соединений АІВVI, основных стратегиях коллоидного синтеза в неполярных средах, особенностях свойств двумерных наночастиц, хиральных наноструктур и соединений меди, полученных методом катионного обмена, а также сформулированы основные направления исследования.

Во втором разделе рассмотрены особенности коллоидного синтеза двумерных наноструктур и оригинальная методика коллоидного роста в высококипящем неполярном растворителе для системы октадецен – олеиновая кислота – дигидрат ацетата кадмия. Уксусная кислота в процессе синтеза

блокирует рост наночастиц по низкоэнергетическим (для данного типа лигандов) направлениям, а олеиновая кислота при избыточном добавлении по окончании синтеза пассивирует поверхностные дефекты и служит стабилизатором, компенсируя заряд катионов кадмия на поверхности, и обеспечивая коллоидную стабильность. Схематичное изображение получаемых при этом атомарно-тонких структур показано на *Рис. 1*.

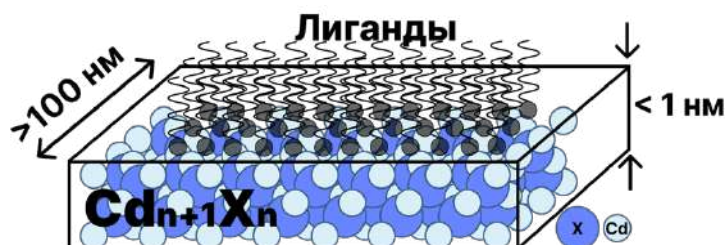


Рисунок 1. Схематичное изображение атомарно-тонкой структуры халькогенидов кадмия, получаемых коллоидным синтезом, X – атом халькогена

В результате коллоидного синтеза атомарно-тонких структур ***CdSe*** толщиной 3 монослоя (МС), стабилизированных лигандами олеиновой кислоты на поверхности, был получен ярко-желтый раствор, цвет которого обусловлен максимумом в спектре поглощения наноструктур, лежащим на 463 нм (положение максимума нижнего по энергии экситонного перехода здесь и в дальнейшем будет использовано для обозначения образцов, в данном случае образец обозначается как ***CdSe4630A***). Получение ***атомарно-тонких структур меньшей толщины (2 МС)*** проводится по аналогичной методике, однако при относительно низких температурах (температура инъекции - 120 градусов), что обуславливает медленный рост и большее время синтеза наноструктур по сравнению с 3 МС. На *Рис. 2* показано изменение цвета реакционной смеси в процессе синтеза наноструктур 2 МС и люминесценция при УФ-возбуждении. В результате был получен раствор наночастиц молочно-белого цвета с максимумом поглощения, лежащим на 394 нм (***CdSe3940A***).

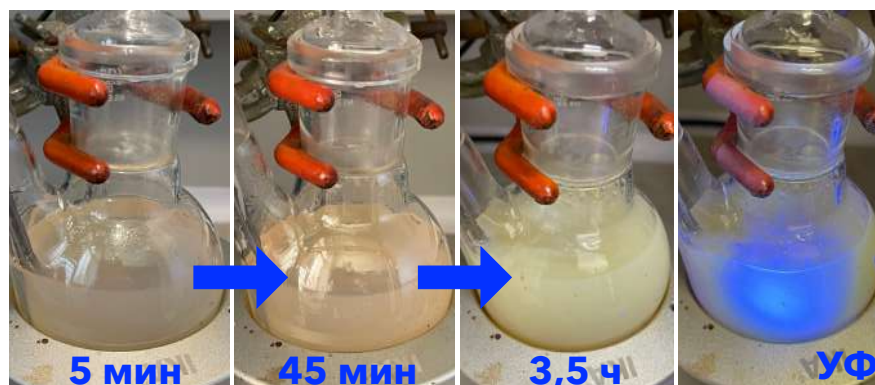


Рисунок 2. Фотографии реакционной смеси в процессе синтеза образца ***CdSe3940A*** спустя 5, 45 минут и 3,5 часа с момента инъекции прекурсора селена при дневном свете и фотография реакционной смеси после окончания синтеза при УФ-излучении.

Для изучения состояния поверхности полученных в результате синтеза наноструктур была проведена ИК-спектроскопия. По сохранению колебаний углеводородной группы и значительному сдвигу полосы колебаний карбоксилатной группы был сделан вывод об успешном присоединении олеиновой кислоты к базальным кадмиевым плоскостям наноструктур.

Проведение синтеза наноструктур с использованием CdSe3940A, полученных при исходном синтезе, в качестве затравок в течение длительного времени при пониженных концентрациях прекурсоров позволило получить **атомарно-тонкие структуры с увеличенными латеральными размерами** до 600 нанометров.

В результате синтеза полупроводниковых наноструктур **CdTe толщиной 3 МС** был получен раствор темно-коричневого цвета, что согласуется со спектром поглощения данного образца (**CdTe5000A**). Покрытие поверхности полученных наноструктур лигандами олеиновой кислоты также было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Для проведения **обмена лигандов на поверхности полупроводниковых наноструктур** необходимо учитывать движущую силу процесса в зависимости от типа и, как следствие, способа прикрепления органической молекулы к базальным плоскостям полупроводника, состоящим из заряженных катионов кадмия. В случае с серосодержащими молекулами (тиолатные лиганды) процесс обмена обусловлен большим сродством атомов кадмия к сере, нежели к кислороду карбоксилатной группы олеиновой кислоты. Кадмий, будучи по теории ЖМКО мягким катионом, имеет высокое сродство к сере (мягкому основанию), из-за чего происходит замещение карбоксилатной группы исходного лиганда олеиновой кислоты и координация тиолатных лигандов на поверхности атомарно-тонких структур через атом серы. Для создания хиральных атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия органические лиганды на поверхности должны обладать оптической активностью. Таким образом, выбор оптически активных лигандов сводился, прежде всего, к наличию среди функциональных групп таковых атома серы. Схематично процесс обмена лигандов исходной олеиновой кислоты на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия на целевые лиганды, обладающие оптической активностью, представлен на *Рис. 3*.

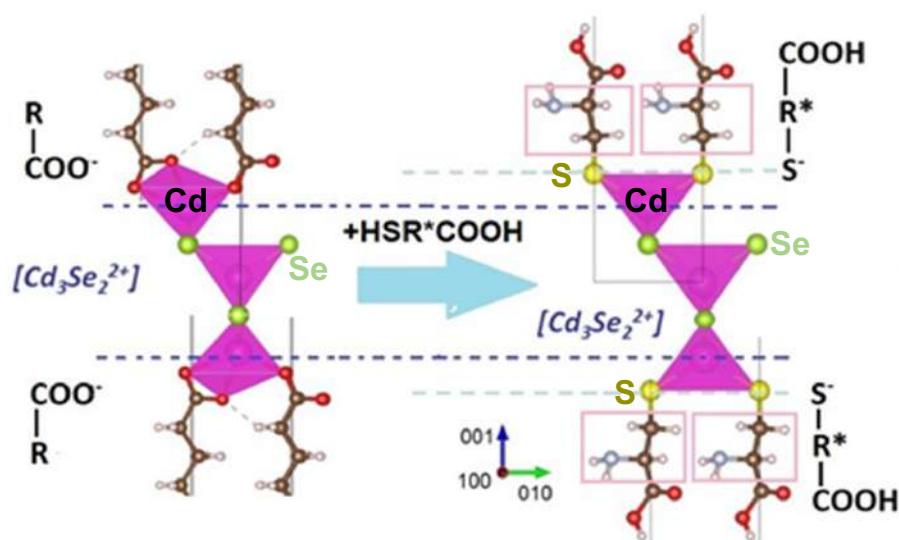


Рисунок 3. Схематичное изображение процесса обмена стабилизирующих лигандов на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия толщиной 2 МС с исходных карбоксилатных лигандов олеиновой кислоты на серосодержащие оптически активные лиганды.

Методом Фурье-спектроскопии в инфракрасной области (FTIR) исследована координация лигандов L-цистеина и его производных (N-ацетил-L-цистеина и L-олеилцистеина) на поверхности атомарно-тонких структур CdSe толщиной 2 и 3 МС и CdTe толщиной 3 МС. По исчезновению полос колебаний функциональных групп органических молекул можно судить об участии той или иной группы в связывании с поверхностными катионами кадмия. Была обнаружена различная координация L-цистеина на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия раной толщины: для наноструктур 2 МС доминирует монодентатная координация через сульфгидрильную группу, тогда как в случае наноструктур 3 МС вовлеченными в связывание с поверхностью являются все три функциональные группы с реализацией моно- и бидентантного присоединения, подтверждая различия в природе взаимодействия лигандов с разной толщиной структур CdSe. Для обмена с ацетилцистеином (ACC/AcCys) был использован метод органического растворителя. Согласно данным FTIR, для образцов CdSe, покрытых N-ацетил-L-цистеином, все функциональные группы молекулы лиганда координированы с поверхностью наночастиц, реализуя различные типы связывания — от моно- до, предположительно, тридентатной конфигурации. Для анализа поверхности полученных после обмена лигандов наночастиц CdTe500AcCys была также проведена FTIR-спектроскопия. Был сделан вывод, что молекула ацетилцистеина присоединяется к поверхности наночастиц теллурида кадмия би- или монодентатно с участием сульфгидрильной и карбоксилатной групп.

Сравнение ИК-спектров цистеина и его производных (Ацетилцистеина и Олеилцистеина) приведено на *Рис. 4*. Можно видеть как общие черты, так и явные различия в сохранении полос колебаний при прикреплении к поверхности наночастиц, что вполне согласуется с возможными конфигурациями лигандов, обсуждаемыми выше, вследствие различных для данного ряда лигандов стерических причин.

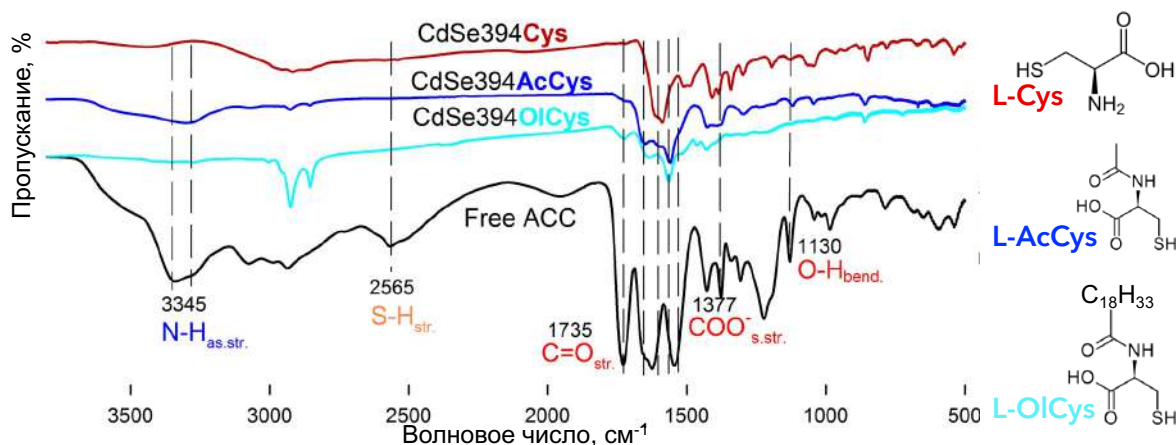


Рисунок 4. ИК-спектры пропускания для образцов CdSe394Cys (красный), CdSe394AcCys (красный) и CdSe394OICys (голубой), CdSe463OICys (красный) и чистого ацетилцистеина.

Для обмена лигандов на основе насыщенных карбоновых кислот с различной длиной цепи разработаны оригинальные методики обмена нативной олеиновой кислоты, покрывающей поверхность наноллистов после синтеза, на полный ряд карбоновых кислот C1-C17. Обмен лигандов на поверхности наноструктур CdSe394OA толщиной 2 МС проведен двухэтапным методом. На первом этапе олеиновая кислота замещалась при комнатной температуре на уксусную кислоту за счет уменьшения коллоидной стабильности дисперсии листов в гексане при покрытии короткоцепочечной уксусной кислотой. На втором этапе уксусная кислота замещалась на заданную кислоту с большей длиной цепи при нагреве в дисперсии наноллистов и кислоты в октадецене до температур 110-150°C за счет отгонки уксусной кислоты. Схематичное изображение описанного процесса представлено на *Рис. 5*.

Полнота замещения олеиновой кислоты доказана методом FTIR по исчезновению полосы колебаний двойной связи 3020 см⁻¹, а также по уменьшению отношения интенсивности полос метильных колебаний C-H 2925 см⁻¹ и колебаний карбоксильной группы COO⁻ 1540 см⁻¹.

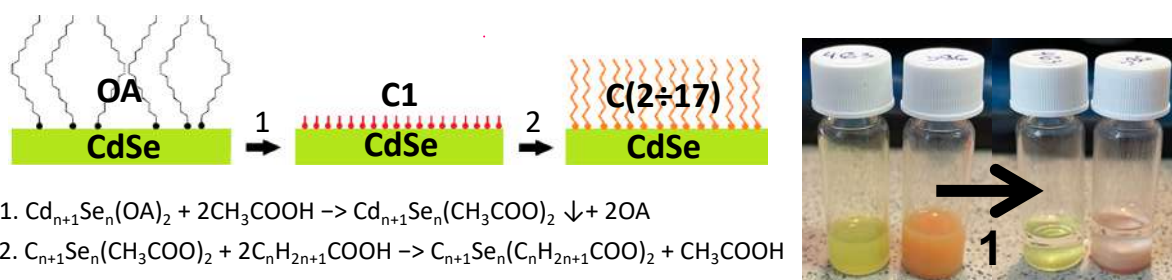


Рисунок 5. Схематичное изображение разработанной методики обмена карбоксилатных лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe с промежуточной стадией обмена. Снизу приведены упрощенные уравнения предполагаемых на разных стадиях реакций. Справа представлены фотографии, показывающие процесс выпадения в осадок на первой стадии при замене лигандов на поверхности на уксусную кислоту для наноструктур толщиной 2МС (оранжевый) и 3МС (желтый).

Обмен лиганда олеиновой кислоты в образце CdSe толщиной 2 МС на оптически активную аминокислоту L-аланин и ее производное L-фенилаланин был проведен согласно впервые разработанной в рамках данной работы и описанной выше методике с промежуточной стадией. Схема данного обмена представлена на Рис. 6.

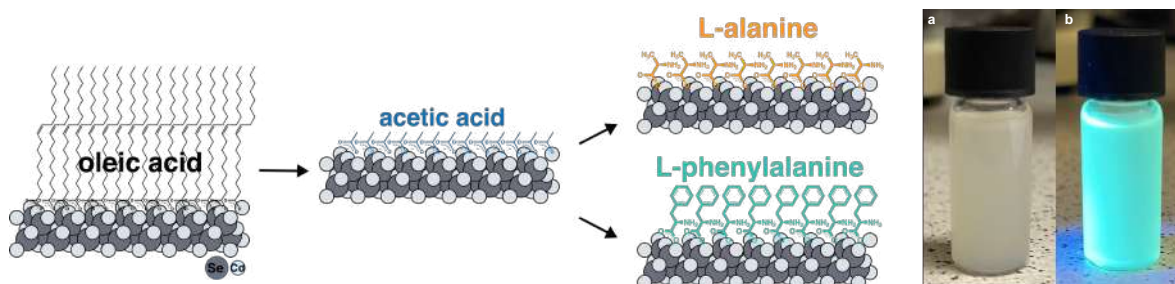


Рисунок 6. Схема двухэтапного метода обмена лигандов с промежуточной заменой на короткоцепочечную уксусную кислоту. Справа представлена фотография наночастиц CdSe394Phe (а) при комнатном освещении и (б) люминесценция при возбуждении светом с длиной волны 370 нм.

В результате проведенного обмена был получен раствор наночастиц CdSe394Phe серовато-белого цвета с интенсивной люминесценцией при возбуждении с длиной волны 370 нм (Рис. 6 справа). Полноту замещения аминокислотных лигандов на базальной поверхности наноструктур CdSe и их координацию на ней анализировали методом FTIR.

Третий раздел посвящен анализу размеров, морфологии и кристаллической структуры атомарно-тонких структур на основе халькогенидов кадмия. Для этого были проведены такие методы исследования как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), растровая (РЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, а также электронная и рентгеновская дифракция, дифракция на малых углах.

ПЭМ-изображения исходных синтезированных наноструктур $[\text{Cd}_3\text{Se}_2\text{O}_4]_\infty$ с лигандами олеиновой кислоты на поверхности (Рис. 7а) демонстрируют однородные по форме и размеру листы, свернутые в свертки вследствие эффекта спонтанного сворачивания. Средние плоскостные размеры наночастиц составили около 80 нм (Рис. 7в). Наблюдение некоторых единичных наночастиц с торца (Рис. 7б) в совокупности с изображениями РЭМ (Рис. 7г) позволяют говорить именно о свернутой морфологии наноструктур, образующих объемные «рулончики», а не просто сложенных нанолитах. Для наноструктур толщиной 3МС CdSe463OА наблюдалась схожая картина.

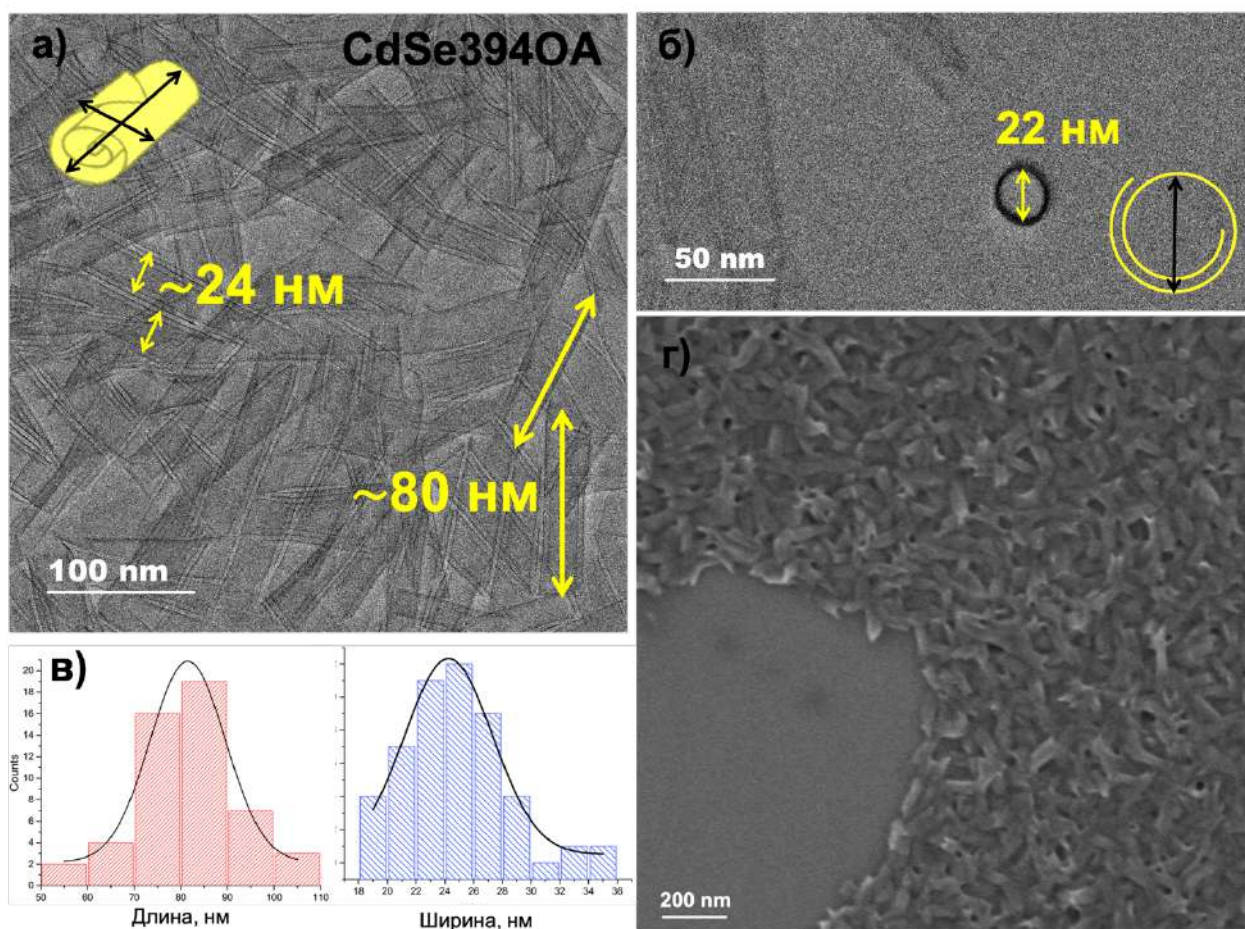


Рисунок 7. ПЭМ изображения а) атомарно-тонких наноструктур CdSe394OА; демонстрация торца свернутой наноструктуры; в) распределение по длине и ширине свертков CdSe394OА; г) данные РЭМ для наноструктур CdSe394OА.

При проведении синтеза с использованием затравочных наночастиц CdSe394OА в течение длительного времени при пониженной концентрации прекурсоров удалось вырастить протяженные многостенные (вследствие многократного сворачивания) наноструктуры. ПЭМ-изображения наночастиц CdSe после последовательного «разращивания» в течение 3 итераций роста на затравках предыдущих стадий (Рис. 8) демонстрируют увеличение

поперечных размеров до 330 ± 30 нм. Наноструктуры сохраняют свою морфологию и образуют наносвертки с многократным сворачиванием до 5 раз.

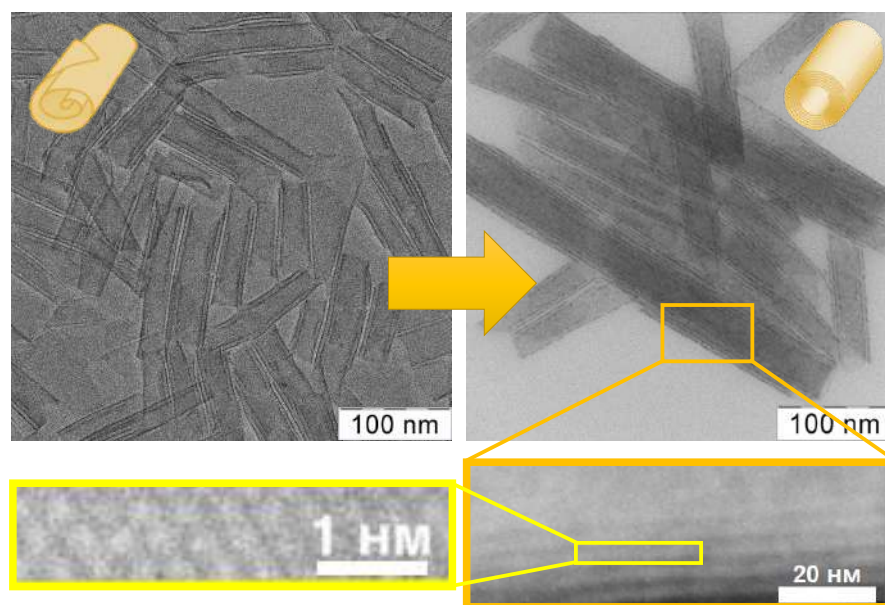


Рисунок 8. ПЭМ изображения атомарно-тонких наноструктур $CdSe_{394}OA$ и полученных методом роста на заплатах наноструктур

Для атомарно-тонких структур селенида кадмия с лигандами карбоновых кислот на поверхности наблюдается сохранение морфологии, но с изменением межстенных расстояний, это согласуется с изменением длины углеводородной цепи карбоксилатного лиганда на поверхности, что было дополнительно подтверждено данными АСМ. По данным РЭМ можно судить о сохранении свернутой морфологии при высушивании на подложке. Прецизионный анализ межстеночного расстояния проведен методом малоугловой рентгеновской дифракции. Были обнаружены периодические отражения в области малых углов в диапазоне $1-15^\circ$ 2θ , соответствующие периодическому расположению стенок в свернутой наноструктуре. Показано, что замена лигандов на насыщенные карбоновые кислоты с разной длиной цепи приводит к систематическому сдвигу положения отражений в область больших волновых векторов при уменьшении длины цепи.

Сохранение эффекта спонтанного сворачивания в результате обмена олеиновой кислоты на поверхности наноструктур $CdSe$ 2МС на лиганды L-цистеина и L-олеилцистеина показано исходя из данных ПЭМ. Для наноструктур, полученных в результате обмена олеиновой кислоты на лиганды N-ацетил-L-цистеина данные ПЭМ представлены на *Рис. 9*. ПЭМ-изображения синтезированных наноструктур $CdSe_{394}OA$ и $CdSe_{463}OA$ (*Рис. 9а* и *Рис. 9в*) показывают однородные по форме и размеру листы, свернутые в свертки. При замене лигандов на поверхности в случае наноструктур $CdSe_{394}AcCys$ (*Рис. 9б*) можно наблюдать сохранение

сворачивания, тогда как для CdSe463AcCys (Рис. 9г) наблюдаются плоские наноллисты. Данное наблюдение может быть связано с различной координацией N-ацетил-L-цистеина на поверхности, показанной методом FTIR. EDX-картирование (Рис. 9д) подтвердило однородность покрытия лигандом N-ацетил-L-цистеина базальных плоскостей HC CdSe.

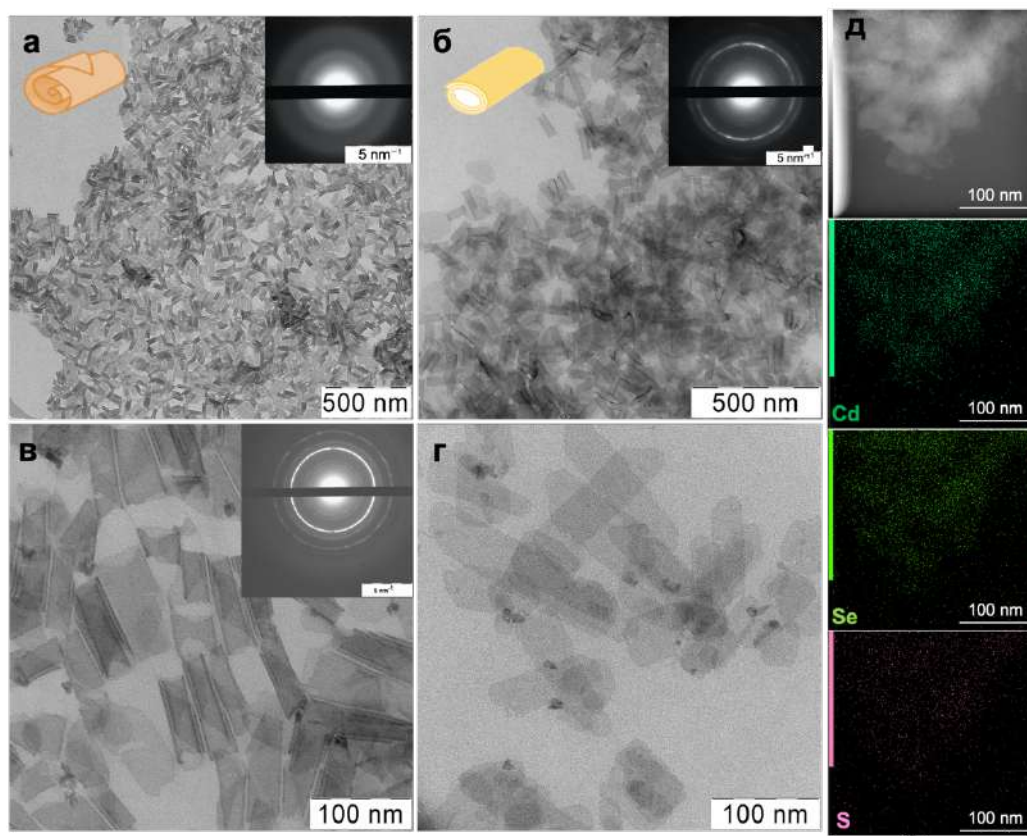


Рисунок 9. ПЭМ-изображения (а) синтезированных в виде свертков наноструктур CdSe394OA, покрытых лигандами олеиновой кислоты, и (б) тех же наноструктур после обмена с L-AcCys; (в) ПЭМ-изображения для наноструктур CdSe463OA и (г) тех же наноструктур после обмена с L-AcCys. На вставках показаны изображения электронной дифракции. (в) (д) EDX-отображение для CdSe394AcCys, покрытого лигандами L-AcCys.

Кристаллическая структура исходных и полученных в результате обмена лигандов наноструктур была проанализирована методом электронной и рентгеновской дифракции. Для наноструктур CdSe394OA показана кубическая структура цинковой обманки с тетрагональным искажением вследствие деформаций, вносимых лигандами. Для наноструктур CdSe394AcCys и CdSe394Cys показано сохранение кубической структуры цинковой обманки со сдвигом положений рефлексов в область больших углов и уменьшением параметров решетки, подтверждает участие тиоловой группы, вносящей меньшие напряжения в поверхностном слое вследствие меньшего размера по сравнению с карбоксилатной группой, в связывании с поверхностью наноструктуры.

В четвертом разделе рассмотрены оптические и хироптические свойства получаемых наноструктур. Экситонные переходы в наноструктурах $[Cd_{n+1}X_nL_2]_{\infty}$ были проанализированы методом спектроскопии поглощения и люминесценции в зависимости от типа лигандов, хироптические свойства в оптически активных органико-неорганических структурах были изучены с помощью спектроскопии кругового дихроизма (КД).

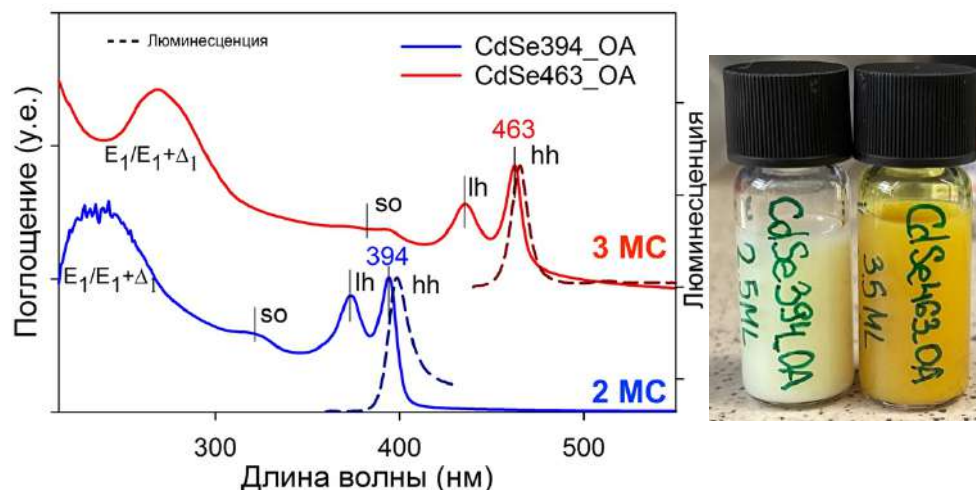


Рисунок 10. Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктир) для наноструктур CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности толщиной 2 МС (CdSe394_OA) и 3 МС (CdSe463_OA). Справа представлены фотографии виал с диспергированными в гексане наноструктурами CdSe394OA (белый) и CdSe463OA (желтый).

В спектре поглощения наноструктур CdSe394OA (Рис. 10) наблюдаются узкие экситонные переходы при 394, 375 и 320 нм, которые связаны с участием тяжелых дырок (НН), легких дырок (ЛН) и спин-орбитальных дырок (СО) соответственно. Спектр люминесценции наноструктур CdSe394OA показывает узкую полосу экситонной люминесценции при длине волны 398 нм (обозначена пунктирными линиями). Аналогичные экситонные переходы, связанные с тяжелыми дырками (НН), легкими дырками (ЛН) и спин-орбитальными дырками (СО), наблюдаются и для более толстого образца CdSe463OA толщиной 3 монослоя (Рис 10).

Замещение олеиновой кислоты на поверхности наноструктур лигандами насыщенных карбоновых кислот с различной длиной цепи приводит к немонотонному изменению положения полос для экситонных переходов тяжелых дырок в спектрах поглощения, а также к систематическому сдвигу полосы экситонной люминесценции в длинноволновую область при увеличении длины цепи карбоновой кислоты, что было отнесено к вкладам механических напряжений в энергию экситонного перехода. Данный эффект батохромного сдвига представляет новый инструмент для контроля оптических свойств атомарно-тонких структур халькогенидов кадмия с

тонкой подстройкой длины оптического перехода при сжатии/растяжении свернутой периодичной наноструктуры.

После замены лиганда олеиновой кислоты на L-АсСус экситонные максимумы CdSe394АсСус смещаются в спектре примерно на 40 нм в сторону более длинных волн (Рис. 11). Такое снижение энергии экситонных переходов связано с присоединением тиолатной группы лиганда L-АсСус к базальным плоскостям, обогащённым кадмием, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Взаимодействие кадмия с серой ведёт к гибридизации и эффективному увеличению толщины нанопластинок, что, в свою очередь, ослабляет удержание экситонов. Аналогичный эффект наблюдается при использовании лиганда L-Сус, который также вызывает сдвиг экситонных переходов в сторону более длинных волн. Похожий спектральный сдвиг для L-АсСус и L-Сус указывает на важную роль сульфгидрильной группы, присутствующей в обоих лигандах, в их взаимодействии с базальными плоскостями наночастиц. Для образца CdSe463АсСус толщиной 3 монослоя наблюдалось аналогичное поведение: сохранение основных экситонных переходов НН, ЛН и SO и синхронный батохромный сдвиг переходов после замены лиганда. Аналогичные сдвиги наблюдались так же при замещении лигандов на L-олеилцистеин.

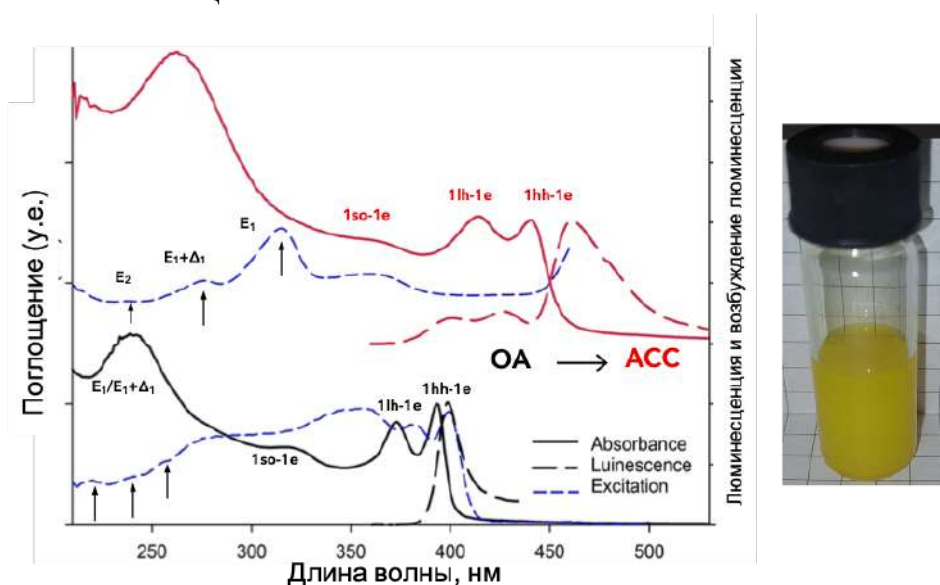


Рисунок 11. Спектры поглощения исходных наноструктур CdSe394OA (черная непрерывная линия) и спектр поглощения полученных после обмена с N-ацетил-L-цистеином HC CdSe394ACC (красная непрерывная линия). Длинными прерывистыми штрихами показаны спектры люминесценции образцов. Короткими синими штрихами продемонстрированы спектры возбуждения люминесценции. Справа представлена фотография виалы с диспергированными в метаноле наноструктурами CdSe394ACC, образующими стабильный коллоид.

Интересным стоит отметить сохранение люминесценции как таковой для наноструктур, покрытых лигандом ацетилцистеина (Рис. 11), поскольку

обыкновенно введение серы в структуру коллоидных полупроводниковых наноструктур приводит к тушению экситонной люминесценции. В данном случае люминесценция проявляется благодаря бидентантному прикреплению лиганда к базальным кадмиевым плоскостям наноструктуры с участием карбоксилатной функциональной группы помимо тиолатной, что было показано на спектрах FTIR. Данное явление представляется впервые зарегистрированным для коллоидных полупроводниковых наночастиц АПВVI и открывает возможности для изучения циркулярно-поляризованной люминесценции в подобного рода системах.

Хирооптические свойства наночастиц CdSe, покрытых хиральными лигандами, были исследованы с помощью КД-спектроскопии (Рис. 12а). Спектры с N-ацетил-L-цистеином и L-цистеином содержат зеркально противоположные знакопеременные полосы в диапазоне 300–500 нм, что связано с влиянием лиганда на ориентацию дипольных переходов и экситонных состояний наноструктур. В отличие от обычной инверсии КД-сигнала при смене стереоизомера лиганда, здесь инверсия происходит при сохранении L-конфигурации и объясняется изменением координации лиганда на поверхности: монодентатная координация цистеина сменяется вовлечением всех функциональных групп ацетилцистеина в связывание с поверхностью, что подтверждается FTIR-данными и приводит к более интенсивному КД-сигналу для образцов с N-ацетил-L-цистеином.

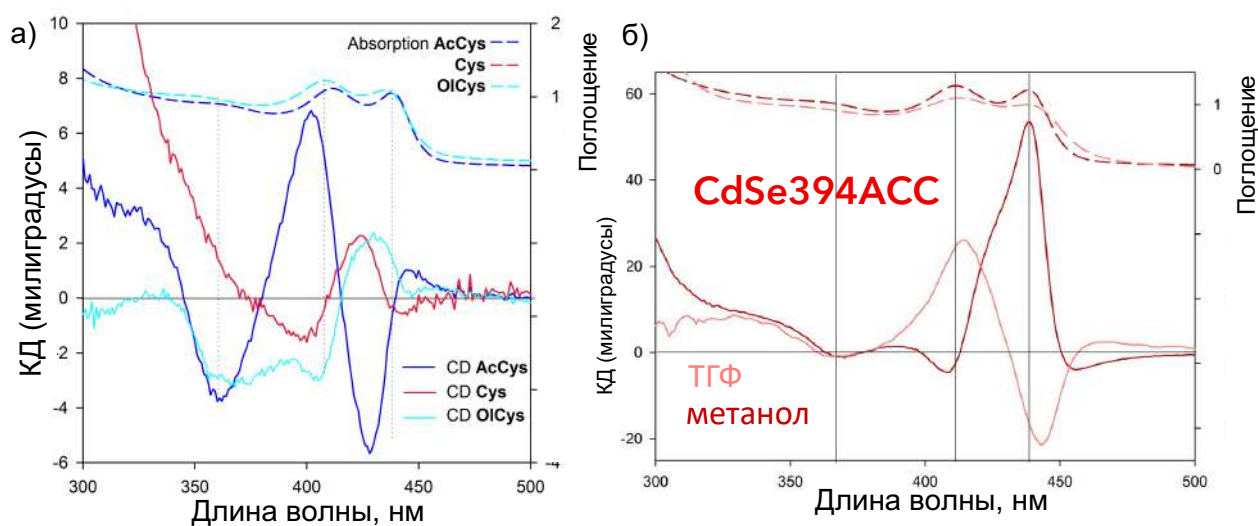


Рисунок 12. (а) Спектры КД образцов $CdSe_{394}AcCys$, $CdSe_{394}Cys$ и $CdSe_{394}OICys$, модифицированных N-ацетил-L-цистеином (синяя линия, L-AcCys) и L-цистеином (красная линия, L-Cys), толщиной 2,5 МС, соответственно. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения. (б) Спектры КД для наноструктур $CdSe_{394}ACC$, для которых реакции обмена нативного лиганда олеиновой кислоты на N-ацетил-L-цистеин были проведены в полярном растворителе метаноле (бордовый) и менее полярном диоксане (розовый).

При оптимизации методики обмена была обнаружена интересная особенность: при проведении реакции обмена лигандов в полярном растворителе метаноле знак сигнала кругового дихроизма инвертируется по сравнению с полосами для образца, полученного при обмене в менее полярном диоксане или тетрагидрофуране (Рис. 12б). Данный эффект связан с протонированием молекулы лиганда и со скоростью подхода реагента к поверхности наноструктур и, как следствие, со скоростью обмена лигандов на поверхности, которая обуславливает преимущественное ориентирование органической молекулы на поверхности, а также влияет на направление сворачивания наноструктуры.

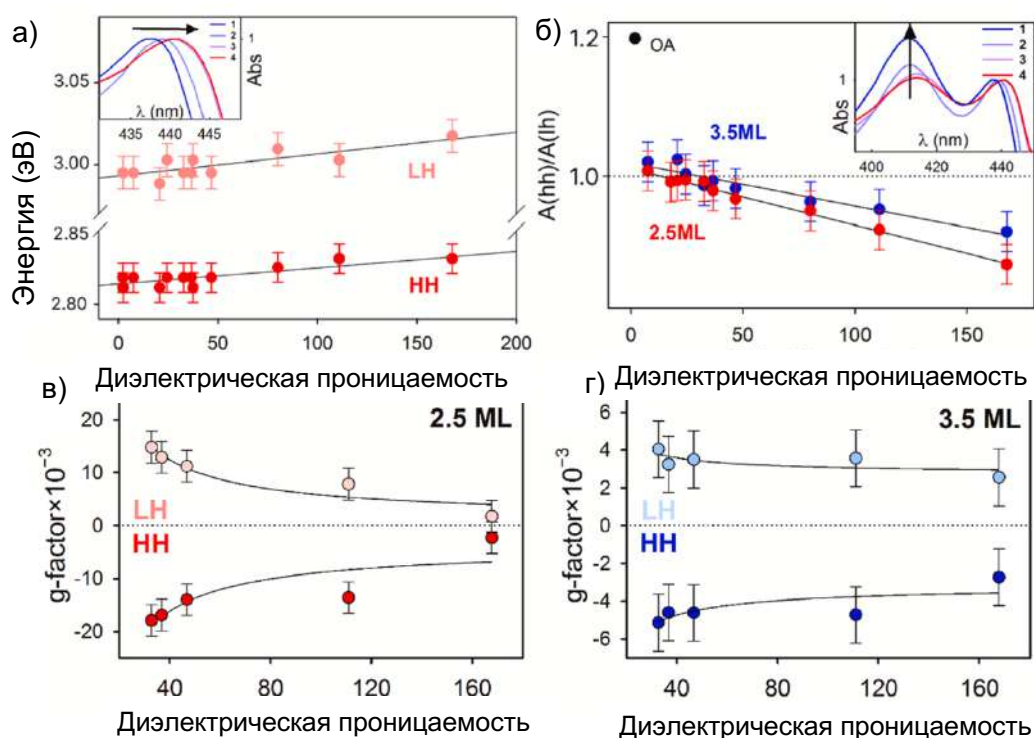


Рисунок 13. (а) Зависимость энергии экситонных переходов для тяжелых (красные точки) и легких (розовые точки) дырок для CdSe394ACC. На вставке наглядно показаны изменения в спектрах поглощения для наноструктур толщиной 2 нм. (б) Зависимость соотношения интенсивностей полос поглощения переходов тяжелых и легких дырок для CdSe394ACC (красные точки) и CdSe463ACC (синие точки). На вставке наглядно показаны эти изменения в спектрах поглощения для НС толщиной 2 нм. (в) Зависимость значения коэффициента диссимметрии (g-фактора) от диэлектрической проницаемости растворителя, используемого при исследовании спектра КД, для полос, коррелирующих с переходами между тяжелыми (красные точки) и светлыми (розовые точки) дырками для НС CdSe394ACC толщиной 2 нм. (г) Зависимость значения коэффициента диссимметрии (g-фактора) от диэлектрической проницаемости растворителя, используемого при исследовании спектра КД, для полос, коррелирующих с переходами между тяжелыми (красные точки) и светлыми (розовые точки) дырками, для НС CdSe463ACC толщиной 3 нм.

Для модуляции свойств экситонов, была изменена диэлектрическая проницаемость среды растворителя с использованием серии органических растворителей, имеющих относительные диэлектрические проницаемости от 2 до 160. В зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя наблюдалось смещение максимумов экситонов в синюю сторону, что соответствовало увеличению энергии экситонов до 21 МэВ для НН и до 30 МэВ для ЛН, при этом для ЛН это увеличение было несколько более значительным (Рис. 13а). Это согласуется с литературными данными о влиянии растворителя на энергию экситонов в двумерных полупроводниках и соответствует уменьшению энергии связи экситонов наряду с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Одновременно с изменениями в энергии экситонов НН и ЛН наблюдалось изменение интенсивности поглощения: вклад экситонов НН становился больше по сравнению с вкладом экситонов ЛН (Рис. 13б).

Методом спектроскопии кругового дихроизма были исследованы хиральные свойства НС CdSe, покрытых хиральными лигандами N-ацетил-L-цистеина, а также проявление кругового дихроизма в их экситонной системе. Анализ зависимости кругового дихроизма от диэлектрических констант растворителей показал, что при уменьшении диэлектрической проницаемости коэффициент диссимметрии для тяжёлых (НН) и лёгких (ЛН) дырок возрастает примерно на порядок. Максимальное значение коэффициента диссимметрии (2×10^{-2}) было достигнуто для ЛН-экситонов в наноструктурах толщиной 2 нм в метаноле — одно из самых высоких среди хиральных полупроводниковых наночастиц. Изменения в спектрах КД связаны с изменением координации хирального лиганда на поверхности, что вызывает изменение ориентации дипольных моментов перехода хромофорной группы лиганда и экситонного перехода. Как показано на примере экситонного взаимодействия в хиральных димерах, величина вращательной силы R, возникающей между двумя электрическими диполями, пропорциональна векторному произведению их дипольных моментов

$$R \sim r_{12} \approx [p_1 \cdot p_2], \quad (1)$$

где r_{12} - вектор, соединяющий два диполя, p_1 и p_2 - диполь экситона в полупроводниковом ядре и диполь хиральной хромофорной группы лиганда. Энергия диполь-дипольного взаимодействия будет измерена как $1/\epsilon$, где ϵ - диэлектрическая проницаемость. Была применена аппроксимация поведения коэффициента диссимметрии, выражающаяся обратной пропорциональностью к диэлектрической проницаемости (Рис. 13 в,г), которая эффективно описывает модуляцию этого коэффициента.

Полученные результаты согласуются с формулой Рытовой-Келдыша, которая отражает взаимодействие экситонов в атомарно-тонких структурах:

$$V(r) = -\frac{e^2}{8\epsilon_0 r_0} \left[H_0 \left(\frac{\kappa r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\kappa r}{r_0} \right) \right], \quad (2)$$

Где $V(r)$ – потенциал, e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды, r_0 – эффективный радиус экранирования, H_0 и Y_0 обозначают функции Струве и Неймана.

Для более детального изучения вкладов легких и тяжелых дырок в спектр КД была проведена математическая аппроксимация полученных экспериментальных данных с описанием экситонных полос (*Рис. 14*). На *Рис. 14в* можно видеть результаты обработки для атомарно-тонких структур толщиной 2 МС с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности, для которых реакция обмена была проведена в неполярном растворителе (ТГФ). Можно наблюдать 4 явных пика, которые, соответствуют положениям экситонных переходов в спектрах поглощения (*Рис. 14а*). В соответствии с теорией о димерах и диполь-дипольных взаимодействиях, данные пики соответствуют расщеплениям $1h^+1e^-$ (вверх), $1h^-1e^-$ (вниз), $1h^+1e^+$ (вниз) и $1h^-1e^+$ (вверх) слева направо по возрастанию энергии. Для наноструктур, полученных в результате обмена в полярном растворителе (метаноле) с инверсией в знаках кругового дихроизма также была проведена математическая аппроксимация с описанием пиков в спектрах поглощения и КД (*Рис. 14б*). Можно наблюдать сохранение описанных ранее вкладов с поправкой на инверсию по знакам.

Для интерпретации наблюдаемых явлений была использована теория диполь-дипольных взаимодействий, как это было описано выше. На *Рис. 14в* представлен закон дисперсии в точке Γ для коллоидных квантовых ям на основе CdSe в модификации сфалерита. Квантовое ограничение происходит вдоль направления $[100]$, поэтому экситон $1hh-1e$ возникает из перехода $4p_{(x,y), Se} \rightarrow 5s_{Cd}$, в то время как экситон $1lh-1e$ возникает из перехода $4p_{(x,y,z), Se} \rightarrow 5s_{Cd}$. В результате, полосы КД противоположны между переходами $1hh-1e$ и $1lh-1e$ из-за их различных поляризационных переходов (*Рис. 14д*). Более того, поскольку состояние $1SO$ имеет ту же симметрию, что и состояние $1lh$, экситон $1SO-1e$ будет демонстрировать ту же переходную поляризацию, что и экситон $1lh-1e$ (*Рис. 14д*). При этом из-за диполь-дипольного взаимодействия между диполем экситона в полупроводниковом ядре и диполем хиральной хромофорной группы лиганда для каждого из экситонных переходов будут происходить расщепления по энергии на «связывающие» и «разрыхляющие» состояния (*Рис. 14е*). Что, в свою очередь, приводит к появлению на спектре КД пары знаочередующихся полос для каждого из переходов.

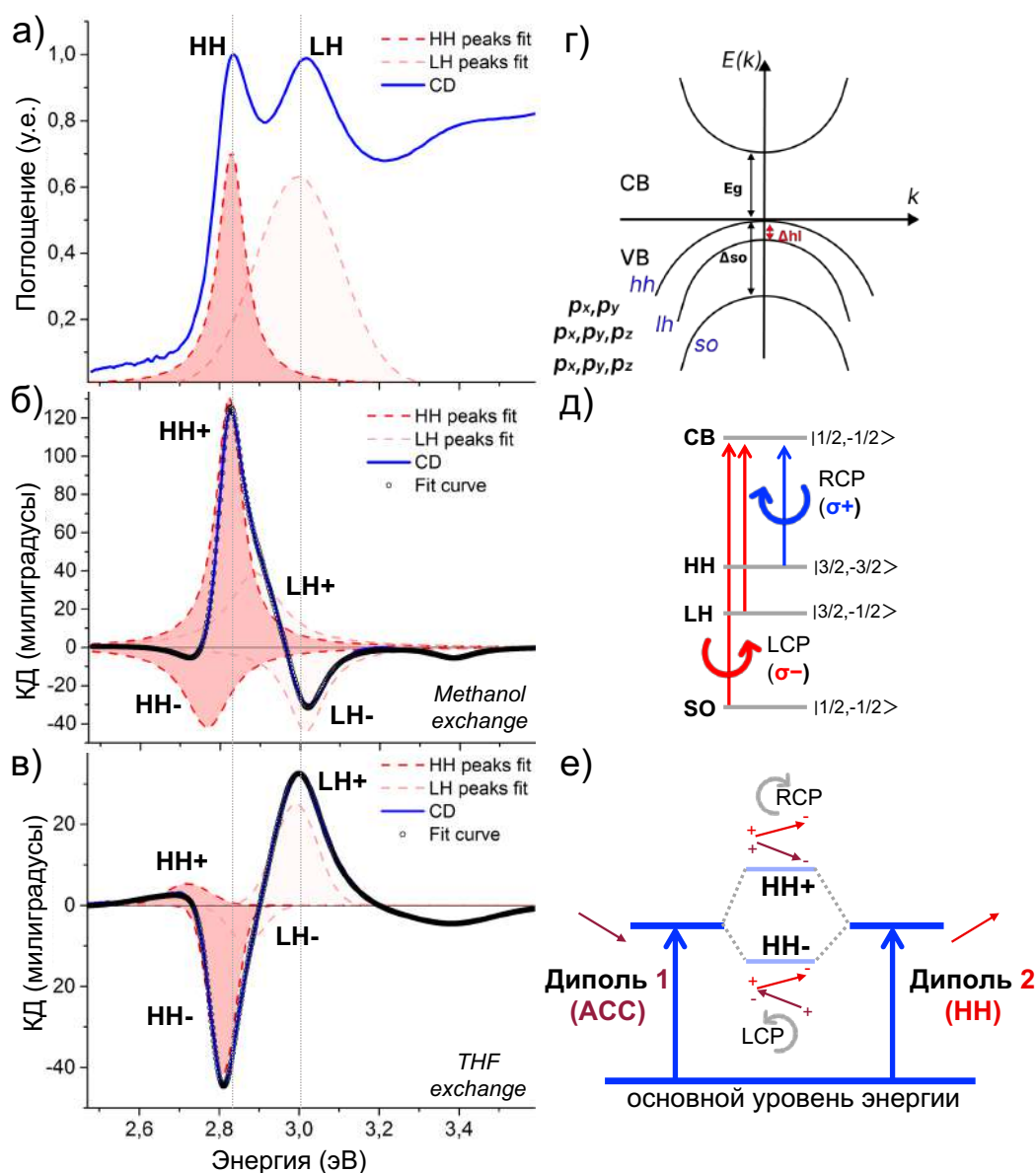


Рисунок 14. (а) Спектр оптического поглощения для наноструктур $CdSe_{394ACC}$ (черная сплошная линия) и его разложение на основные компоненты (пунктир); (б) спектр КД для наноструктур $CdSe_{394ACC}$, полученных в результате обмена лигандов в полярном растворителе (метаноле) и его разложение на основные компоненты (пунктир); (в) спектр КД для наноструктур $CdSe_{394ACC}$, полученных в результате обмена лигандов в неполярном растворителе (тетрагидрофуране) и его разложение на основные компоненты (пунктир); г) схематическая зонная структура (закон дисперсии) коллоидных квантовых ям на основе $CdSe$. CB обозначает зону проводимости, VB – валентную зону, hh , lh и so – зоны расщепления тяжелых дырок, легких дырок и спин-орбитальных соответственно. Указаны энергии расщепления Δ_{hl} и Δ_{so} . д) Правила оптического отбора в коллоидных НС $CdSe$. σ^+ (синий) и σ^- (красный) означают фотоны с левой и правой круговой поляризацией, имеющие угловые моменты $+1$ и -1 соответственно. е) схематичное изображение представленной теории диполь-дипольного взаимодействия, используемой при описании спектров КД.

Пятый раздел посвящен формированию атомарно-тонких структур селенида меди методом катионного обмена на базе наноструктур селенида кадмия. Для того, чтобы изучить состав поверхности наноструктур и проанализировать состояние органических лигандов после катионного обмена была проведена ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием (FTIR) для 3 образцов: исходных наночастиц CdSeACC толщиной 2МС с лигандами N-ацетил-L-цистеина на поверхности, полученных наноструктур Cu_{2-x}SeACC и свободного N-ацетил-L-цистеина (ACC). Был сделан вывод о бидентантном присоединении ACC на поверхности наноструктур как CdSeACC, так и Cu_{2-x}SeACC. Для изучения морфологии атомарно-тонких структур CdSeACC и Cu_{2-x}SeACC была проведена просвечивающая электронная микроскопия (Рис. 15). Исходя из полученных данных, можно прийти к выводу, что наноструктуры CdSeACC представляют собой пластинки, частично свернутые в свертки, длина которых составила около 100 нм, а ширина около 30 нм, тогда как для наноструктур селенида меди наблюдается сохранение свернутой морфологии, но с систематическим увеличением радиуса сворачивания (Рис. 15). Таким образом, можно говорить о сохранении атомарно-тонкой морфологии для полученных наноструктур.

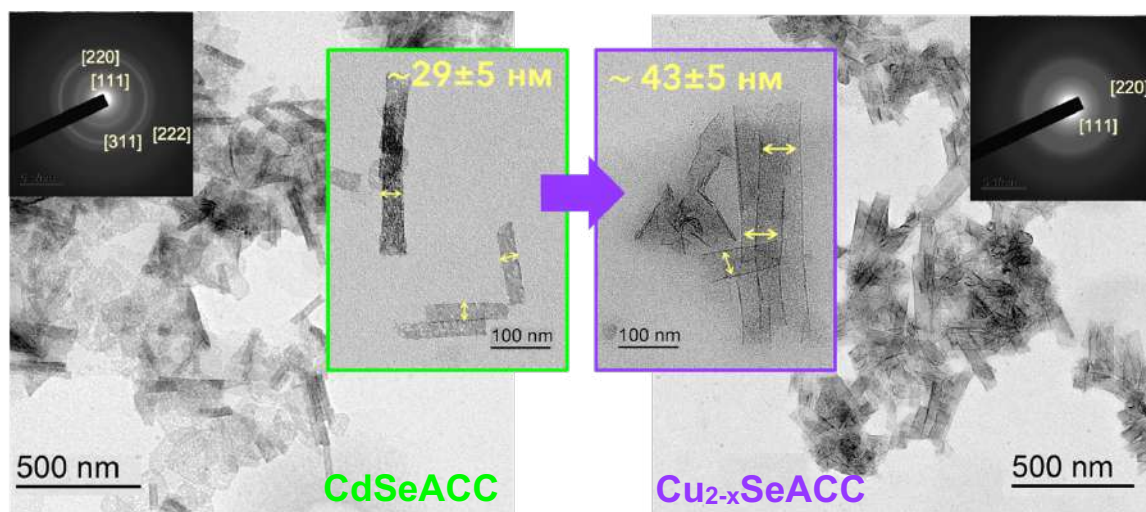


Рисунок 15. Электронные фотографии для образцов CdSeACC (слева) и Cu_{2-x}SeACC (справа), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Вставки показывают электронную дифракцию полученных образцов. В середине для наглядности показано увеличение радиуса сворачивания на примере нескольких наноструктур.

Анализ спектров поглощения CdSeACC показывает три характерных пика, соответствующих переходам тяжелых дырок (1hh-1e), легких дырок (1lh-1e) и спин-орбитально отщепленных дырок (1so-1e). В спектре Cu_{2-x}SeACC экситонные полосы полностью исчезают, при этом отсутствует характерный для меди плазмонный резонанс, а поглощение во всем видимом

диапазоне придает наночастицам темный окрас. После катионного обмена сохраняется форма наночастиц, но изменяется кристаллическая структура: анионная подрешетка остается, что приводит к образованию наночастиц с кубической структурой берцелианита и параметром решетки около 0,576 нм. Рентгенограммы CdSeACC и Cu_{2-x}SeACC показывают схожие отражения кубической решетки, сдвинутые в сторону больших углов из-за более короткой связи Cu–Se, вызывающей сжатие решетки; сравнения с другими структурами подтверждают вероятную структуру берцелианита для Cu_{2-x}Se.

На последнем этапе работы была изучена проводимость в полученных наноструктурах меди, нанесенных на чип (Рис. 16а,б,в). На Рис. 16г представлены ВАХи для измерений, проведенных при комнатной температуре для стандартных наноструктур Cu_{2-x}SeACC и для наноструктур увеличенных размеров. Помимо наличия нелинейности в приведенной зависимости, можно видеть, что проводимость для наноструктур с увеличенными латеральными размерами значительно больше по сравнению с обычными. При проведении измерений при температуре жидкого азота наблюдалось увеличение нелинейности в зависимостях проводимости (Рис. 16д), что согласуется с предположением о наличии в структуре эффекта туннелирования.

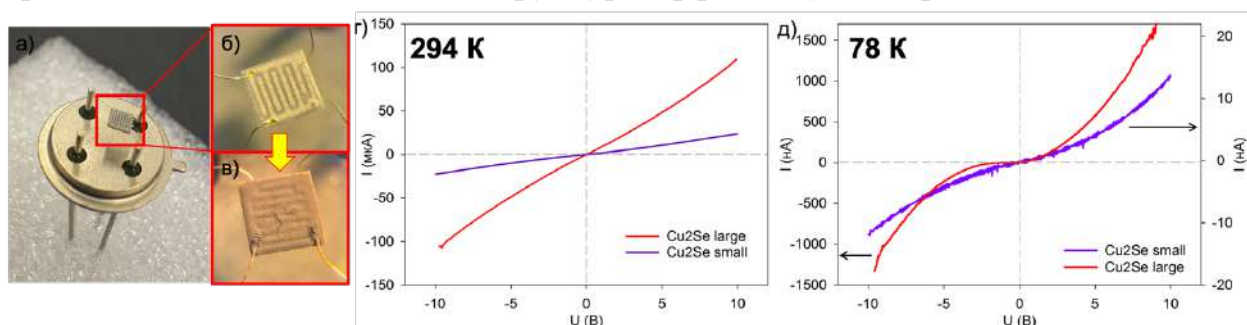


Рисунок 16. (а) Фотография чипа, используемого для измерений проводимости; микронагревательные элементы под микроскопом (15-кратное увеличение) (б) без вещества и (в) с нанесенными из раствора метанола и высушенными наноструктурами Cu_{2-x}SeACC; ВАХи для наноструктур Cu_{2-x}SeACC стандартных (фиолетовый) и увеличенных размеров (красный), измеренные (г) при комнатной температуре и (д) при температуре жидкого азота.

В заключении указывается, что в данном исследовании детально изучены атомарно-тонкие структуры на основе CdSe толщиной 2 и 3 монослоя (МС), а также наноструктуры на основе CdTe толщиной 3 МС, синтезированные коллоидным методом; разработаны подходы к получения хиральных наноструктур с использованием обмена лигандов на поверхности; исследованы особенности возникновения оптической активности в наноструктурах, вызванные заменой исходных поверхностных лигандов на хиральные на примере цистеина и его производных, изучено влияние растворителя на оптические и хироптические характеристики атомарно-

тонких структур на основе CdSe, покрытых хиральными лигандами N-ацетил-L-цистеина. В работе также изучены хироптические свойства наноструктур на основе CdSe, покрытых лигандами безтиоловых аминокислот, на примере L-аланина и L-фенилаланина. Проанализировано влияние эффекта длины углеводородной цепи на оптические характеристики полупроводниковых структур. Исследовано получение хиральных наноструктур на основе селенида меди методом катионного обмена на базе атомарно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия.

Для наглядности в *таблице 1* приведены обозначения всех полученных в рамках данной работы наноструктур с указанием толщины ядра, лигандов на поверхности и положения нижних по энергии экситонных переходов.

Таблица 1. Полученные в рамках данной работы наноструктуры с обозначениями и характеристиками.

Название образца	Толщина ядра (МС)	Толщина ядра (нм)	Лиганды на поверхности	Длина волны поглощения (нм)
CdSe394OA	2	0,6	Олеиновая кислота	394±1
CdSe394Cys			L-цистеин	439±2
CdSe394AcCys/ACC			N-ацетил-L-цистеин	439±2
CdSe394OICys			L-олеилцистеин	439±2
CdSe394Ala			L-аланин	396±2
CdSe394Phe			L-фенилаланин	396±2
CdSe463OA	3	0,9	Олеиновая кислота	463±1
CdSe463Cys			L-цистеин	499±2
CdSe463AcCys/ACC			N-ацетил-L-цистеин	499±2
CdTe500OA	3	1	Олеиновая кислота	500±1
CdTe500Cys			L-цистеин	-
CdTe500AcCys			N-ацетил-L-цистеин	537±3
Cu _{2-x} SeACC	2	0,6	N-ацетил-L-цистеин	-

ВЫВОДЫ

1. Разработаны подходы к получению хиральных атомарно-тонких наноструктур селенида и теллурида кадмия толщиной 2 и 3 монослоя и протяжёнными латеральными размерами до 500 нм методом роста в коллоидной системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота. Разработаны методики последующего обмена исходных лигандов олеиновой кислоты на энантиомерные лиганды с тиолатной и карбоксилатной якорной группой в среде апротонных растворителей (тетрагидрофуран и диоксан) и дополнительного обмена в среде метанола, что обеспечивает полноту замены лигандов и хорошую коллоидную стабильность.

2. Установлено, что в спектрах КД наблюдаются пары полос противоположного знака, однозначно коррелирующие с экситонными переходами NH, LH и SO в спектрах поглощения. Достигнуто максимальное значение фактора диссимметрии (2×10^{-2}) для NH-экситонов в наноструктурах толщиной 2 МС в метаноле.

3. Обнаружена инверсия знака кругового дихроизма полос экситонов NH и LH для наноструктур CdSe, покрытых L-стереоизомерами цистеина и ацетилцистеина, что предположительно связано с разной координацией лигандов на поверхности. Для лиганда N-ацетил-L-цистеина все якорные группы координированы, реализуя различные типы конфигурации - от монодо вероятно трех-дентантной, тогда как для L-цистеина наблюдается преимущественно монодентатная координация лиганда с участием сульфгидрильной группы.

4. Изучено влияние эффекта диэлектрического экранирования на величину фактора диссимметрии в индуцированной хиральности. Фактор диссимметрии для наноструктур CdSe толщиной 2 монослоя увеличивался на порядок для обеих полос NH- и LH+, соответствующих экситонам NH и LH. Аналогичное поведение наблюдалось для более толстых (3 МС) наноструктур, но с меньшим увеличением фактора диссимметрии, что соответствует уменьшению эффекта растворителя. Максимальный фактор диссимметрии был обнаружен для полосы кругового дихроизма LH+ для атомарно-тонких 2 МС структур CdSe, покрытых лигандами N-ацетил-L-цистеина в случае метанола.

5. Разработана методика катионного обмена для получения атомарно-тонких структур селенида меди со свойствами вырожденного дырочного полупроводника, исходя из наноструктур селенида кадмия толщиной 2 и 3 монослоя. Показано сохранение атомарной толщины и

свернутой морфологии наноструктур селенида меди, а также покрытия хиральных лигандов на их поверхности. Методом вольт-амперометрии продемонстрирована высокая проводимость полученных наноструктур.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты работы изложены в следующих статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.15 Химия твердого тела:

1. R.B. Vasiliev, E.P. Lazareva, D.A. Karlova (D.A. Kurtina), A.V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A.M. Gaskov, K. Sakoda. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange // *Chemistry of Materials*, **2018**, V. 30, No. 5, P. 1710-1717. Импакт-фактор 7,0 (JIF). 0,5 п.л. Доля участия: 15%. EDN: UXSVQG.
2. Д.А. Куртина, Л.Д. Козина, А.В. Гаршев, Р.Б. Васильев. Атомно-тонкие коллоидные нанолиты CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства // *Вестник РФФИ*, **2019**, Т. 3, № 103, С. 26-34. Импакт-фактор 0,232 (РИНЦ). 0,56 п.л. Доля участия: 30%. EDN: MХМРІІ.
3. D.A. Kurtina, A.V. Garshev, I.S. Vasil'eva, V.V. Shubin, A.M. Gaskov, R.B. Vasiliev. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange // *Chemistry of Materials*, **2019**, V. 31, No. 23, P. 9652-9663. Импакт-фактор 7,0 (JIF). 0,75 п.л. Доля участия: 35%. EDN: NAPNII.
4. A.D. Golinskaya, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich, M.V. Kozlova, D.A. Kurtina, R.B. Vasiliev, V.S. Dneprovskii. Dependence of the nonlinear optical response of CdSe nanoscrolls on coating with oleic or acetic acid // *Journal of Physics: Conference Series*, **2021**, V. 2015, P. 012048. Импакт-фактор 0.187 (SJR). 0,25 п.л. Доля участия: 10%. EDN: VYHSRA.
5. I.S. Sadilov, An.A. Eliseev, Ar.A. Eliseev, A.V. Chumakova, D.A. Kurtina, R.B. Vasiliev, D.I. Petukhov. The origin for hydrocarbons fast transport and photoswitching permeation behavior in grafted laminar CdTe membranes // *Journal of Membrane Science*, **2022**, V. 661, P. 120912. Импакт-фактор 9,0 (JIF). 0,44 п.л. Доля участия: 10%. EDN: JAZHJM.
6. D.A. Kurtina, V.P. Grafova, I.S. Vasil'eva, S.V. Maksimov, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev. Induction of Chirality in Atomically Thin ZnSe and CdSe Nanoplatelets: Strengthening of Circular Dichroism via Different Coordination of Cysteine-Based Ligands on an Ultimate Thin Semiconductor Core // *Materials*, **2023**, V. 16, P. 1073. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,88 п.л. Доля участия: 30%. EDN: FKMYVH.

7. D.A. Kurtina, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev. Chirality in Atomically Thin CdSe Nanoplatelets Capped with Thiol-Free Amino Acid Ligands: Circular Dichroism vs. Carboxylate Group Coordination // *Materials*, **2024**, V. 17, P. 237. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,75 п.л. Доля участия: 45%. EDN: VZOBCX.
8. M.Y. Skrypnik, D.A. Kurtina, S.P. Karamysheva, E.A. Stepanidenko, I.S. Vasil'eva, S. Chang, A.I. Lebedev, R.B. Vasiliev. Menthol-Induced Chirality in Semiconductor Nanostructures: Chiroptical Properties of Atomically Thin 2D CdSe Nanoplatelets Capped with Enantiomeric L-(-)/D-(+)-Menthyl Thioglycolates // *Nanomaterials*, **2024**, V. 14, P. 1921. Импакт-фактор 4,3 (JIF). 0,81 п.л. Доля участия: 30%. EDN: MRPMOP.
9. D.A. Kurtina, H. Long, S. Chang, R.B. Vasiliev. Solvent effect on chiroptical properties of chiral atomically thin CdSe nanoplatelets capped with enantiomeric ligands // *Optical Materials*, **2025**, V. 158, P. 116483. Импакт-фактор 4,2 (JIF). 0,44 п.л. Доля участия: 50%. EDN: PVKBSO.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kotov, N.A.; Liz-Marz'an, L.M.; Weiss, P.S. *ACS Nano* **2021**, *15*, 2457–12460
- [2] Ma, W.; Xu, L.; deMoura, A.F. et al. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8041–8093
- [3] Cho, N.H.; Guerrero-Martínez, A.; Ma, J. et al. *Nat. Rev. Bioeng.* **2023**, *1*, 88–106
- [4] Naaman, R.; Paltiel, Y.; Waldeck, D.H. *Nat. Rev. Chem* **2019**, *3*, 250–260
- [5] Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, et al. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10934–10982.
- [6] Yang, G.; Kazes, M.; Oron, D. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802012

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Васильеву Роману Борисовичу за неоценимую поддержку и мудрое руководство научной работой на протяжении десяти лет, за бесконечные идеи и возможность перенять бесценные знания и опыт в области коллоидной химии и химии полупроводников, а также за формирование прочного фундамента для дальнейшей научной деятельности.

Автор выражает особую благодарность Румянцевой Марине Николаевне за всестороннюю поддержку, мудрые советы и неизменную готовность к обсуждениям научных идей.

Автор благодарен всему коллективу Лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов за позитивную рабочую атмосферу, а в особенности Платоновой Марии, Платонову Вадиму, Кривецкому Валерию и Сагитовой Алине за отзывчивость, оказание моральной поддержки и постоянную готовность прийти на помощь. Отдельно автор благодарит Галину Николаевну Мазо за знакомство с лабораторией и научным руководителем, добрую протекцию и искреннюю поддержку.

Автор выражает большую благодарность коллективу соавторов, благодаря которому стало возможным опубликовать изложенные в данной работе идеи.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Факультета наук материалах и Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за активную поддержку, ценные советы и обсуждение результатов, а также коллегам из других организаций за неоценимую помощь в выполнении диссертации.

Автор искренне благодарит свою семью и родных за оказание всесторонней поддержки на долгом и тернистом пути к ученой степени. В особенности свою маму и бабушку за самоотверженную помощь и заботу, а также детей и мужа, без которых этот путь не был бы таким ценным. Ваша вера в меня вдохновляла двигаться вперед даже в самые сложные моменты.