

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
твердого 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: dissovietinorg@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://dissoviet.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 Al₂Bi₆, 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 (нанопластины) 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 (MC) или 0.6 и 0.9 нм, где за монослоем 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 энантиомерно чистые хиральные лиганды (олеиновая кислота/OA, L-цистеин/Cys, N-ацетил-L-цистеин/AcCys, L-олеоилцистеин/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 Cu₂Se, 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 октадецен – 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 энантиомерно 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 диссиметрии 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 диссиметрии возрастает на порядок и достигает 0.02, что на 3 порядка превышает значение фактора диссиметрии для хиральных квантовых точек и является рекордным значением для хиральных полупроводниковых наночастиц соединений АПВИ.

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 Al₂Bi₆VI 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 воспроизведимого 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. Цзинъхань, 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 РНФ 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 стеновых 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 иnanoструктурам 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 Al₂Si, основных стратегиях коллоидного синтеза в неполярных средах, особенностях свойств двумерных наночастиц, хиральных nanoструктур и соединений меди, полученных методом катионного обмена, а также сформулированы основные направления исследования.

Во втором разделе рассмотрены особенности коллоидного синтеза двумерных nanoструктур 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*.

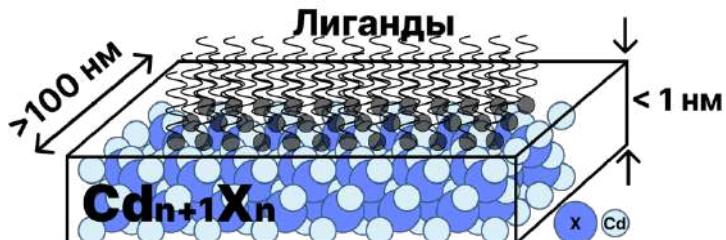


Рисунок 1. Схематичное изображение атомарно-тонкой структуры халькогенидов кадмия, получаемых коллоидным синтезом, X – атом халькогена

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 **$CdSe463OA$**). Получение **атомарно-тонких структур меньшей толщины (2 МС)** проводится по аналогичной методике, однако при относительно низких температурах (температура инжекции - 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 (**$CdSe394OA$**).



Рисунок 2. Фотографии реакционной смеси в процессе синтеза образца $CdSe394OA$ спустя 5, 45 минут и 3,5 часа с момента инжекции 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 кадмievым плоскостям наноструктур.

Проведение синтеза наноструктур с использованием CdSe394OA, 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 (*CdTe500OA*). 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*.

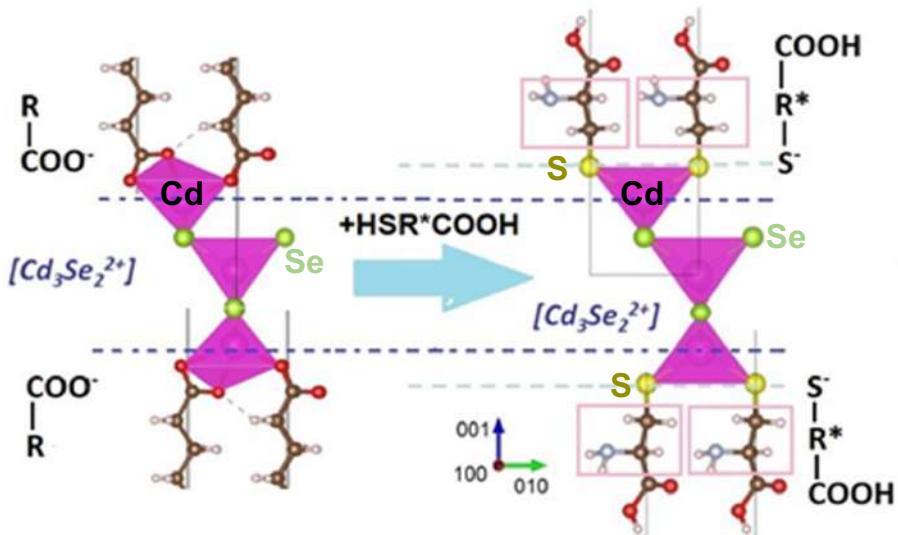


Рисунок 3. Схематичное изображение процесса обмена стабилизирующих лигандов на поверхности атомарно-тонких структур селенида кадмия толщиной 2МС с исходных карбоксилатных лигандов олеиновой кислоты на серосодержащие оптически активные лиганды.

Методом Фурье-спектроскопии в инфракрасной области (FTIR) исследована координация лигандов L-цистеина и его производных (N-ацетил-L-цистеина и L-олеоилцистеина) 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 вовлечеными 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 Олеоилцистеина) 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.

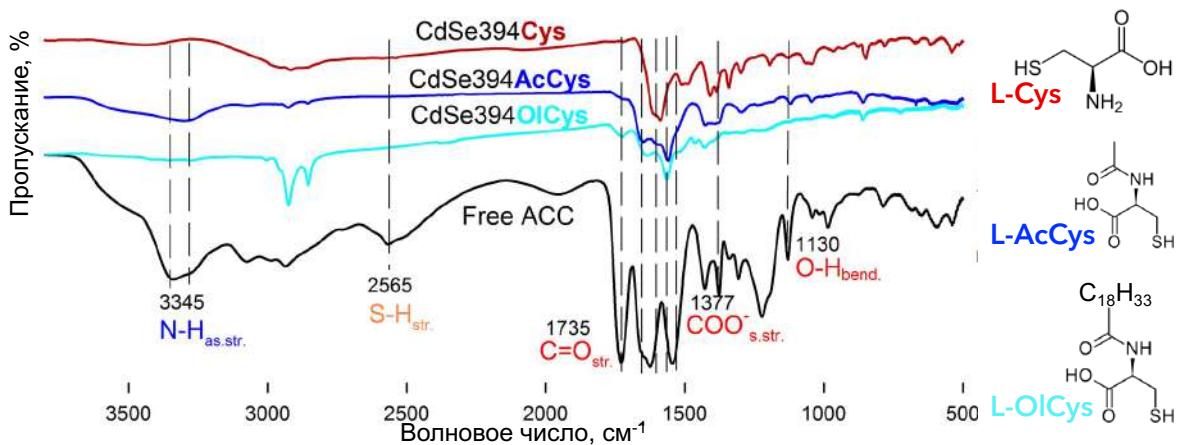


Рисунок 4. ИК-спектры пропускания для образцов CdSe394Cys (красный), CdSe394AcCys (красный) и CdSe394OlCys (голубой), CdSe463OlCys (красный) и чистого ацетилцистеина.

Для обмена лигандов на основе насыщенных карбоновых кислот с различной длиной цепи разработаны оригинальные методики обмена нативной олеиновой кислоты, покрывающей поверхность нанолистов после синтеза, на полный ряд карбоновых кислот С1-С17. 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 нанолистов 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 cm^{-1} , а также по уменьшению отношения интенсивности полос метильных колебаний С-Н 2925 cm^{-1} и колебаний карбоксильной группы COO⁻ 1540 cm^{-1} .

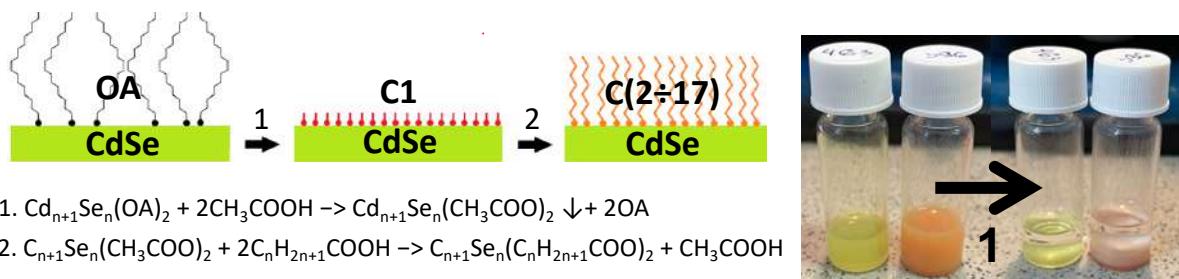


Рисунок 5. Схематичное изображение разработанной методики обмена карбоксилатных лигандов на поверхности атомарно-тонких структур CdSe с промежуточной стадией обмена. Снизу приведены упрощенные уравнения предполагаемых на разных стадиях реакций. Справа представлены фотографии, показывающие процесс выпадения 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.

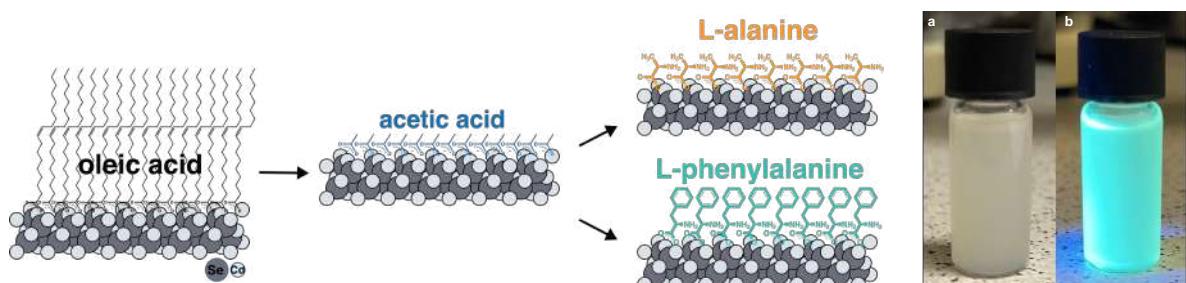


Рисунок 6. Схема двухэтапного метода обмена лигандов с промежуточной заменой на короткоцепочечную уксусную кислоту. Справа представлена фотография наночастиц CdSe394Phe (а) при комнатном освещении и (б) люминесценция при возбуждении светом с длиной волны 370 нм.

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 $[\text{Cd}_3\text{Se}_2\text{OA}_2]_\infty$ 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 нанолистах. Для наноструктур толщиной 3МС CdSe463OA наблюдалась схожая картина.

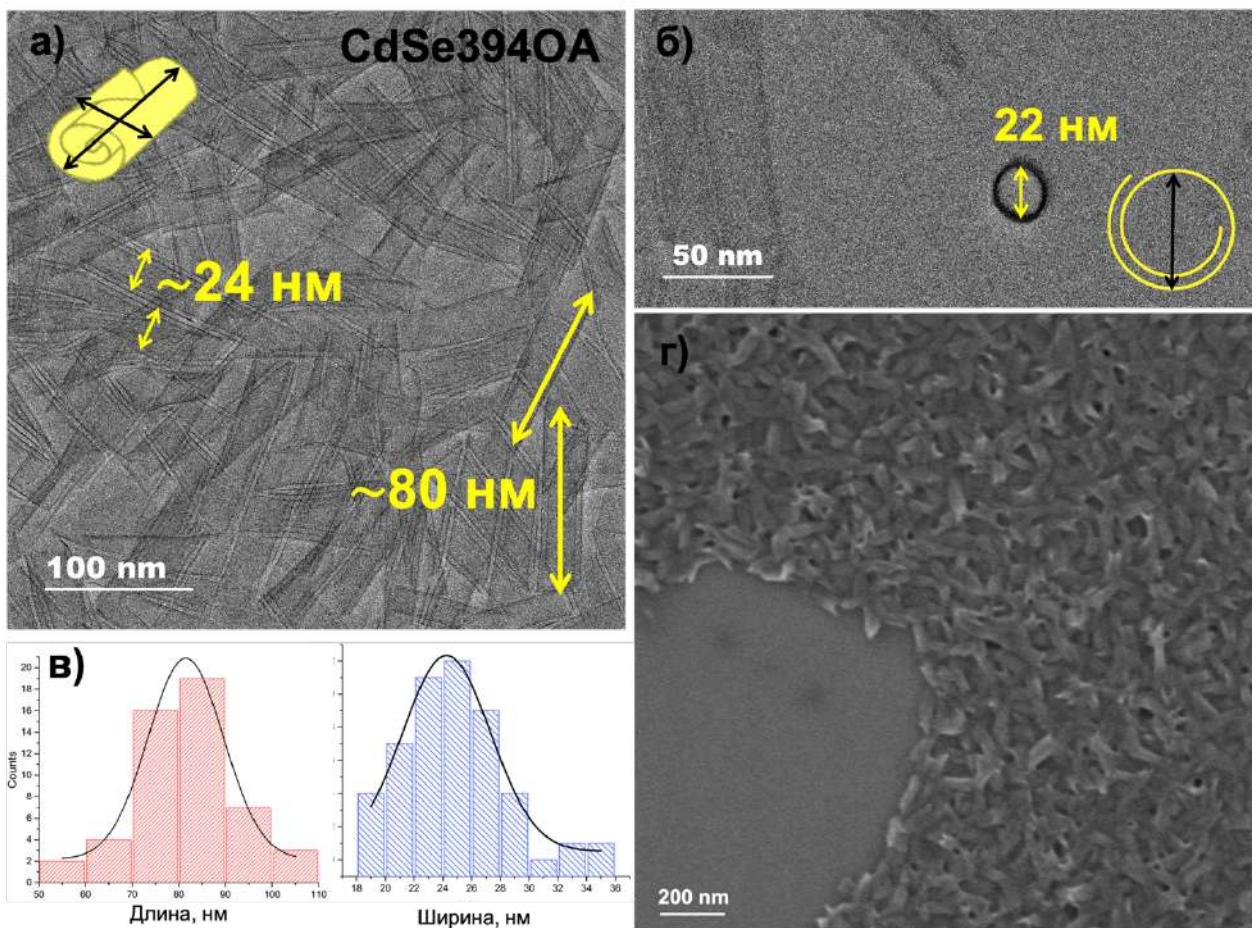


Рисунок 7. ПЭМ изображения а) атомарно-тонких наноструктур CdSe394OA; демонстрация торца свернутой наноструктуры; в) распределение по длине и ширине свертков CdSe394OA; г) данные РЭМ для наноструктур CdSe394OA.

При проведении синтеза с использованием затравочных наночастиц CdSe394OA в течение длительного времени при пониженной концентрации прекурсоров удалось вырастить протяженные многостенные (вследствие многократного сворачивания) наноструктуры. ПЭМ-изображения наночастиц CdSe после последовательного «разрашивания» 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.

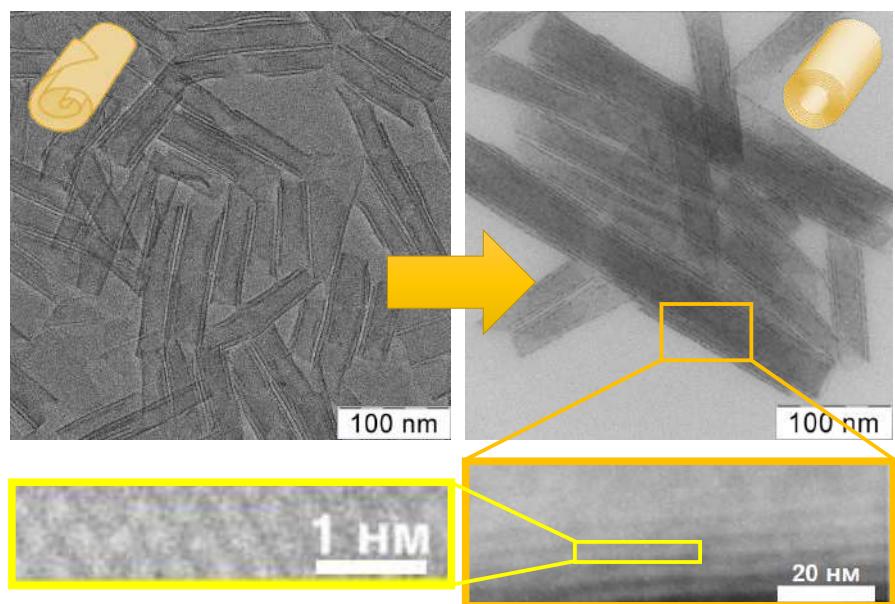


Рисунок 8. ПЭМ изображения атомарно-тонких наноструктур CdSe394OA и полученных методом роста на завтравках наноструктур

Для атомарно-тонких структур селенида кадмия с лигандами карбоновых кислот на поверхности наблюдается сохранение морфологии, но с изменением межстеночных 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 $1-15^\circ$ 2Theta, 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-олеоилцистеина 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 CdSe394OA и CdSe463OA (Рис. 9а и Рис. 9в) показывают однородные по форме и размеру листы, свернутые в свертки. При замене лигандов на поверхности в случае наноструктур CdSe394AcCys (Рис. 9б) можно наблюдать сохранение

сворачивания, тогда как для CdSe463AcCys (Рис. 9г) наблюдаются плоские нанолисты. 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.

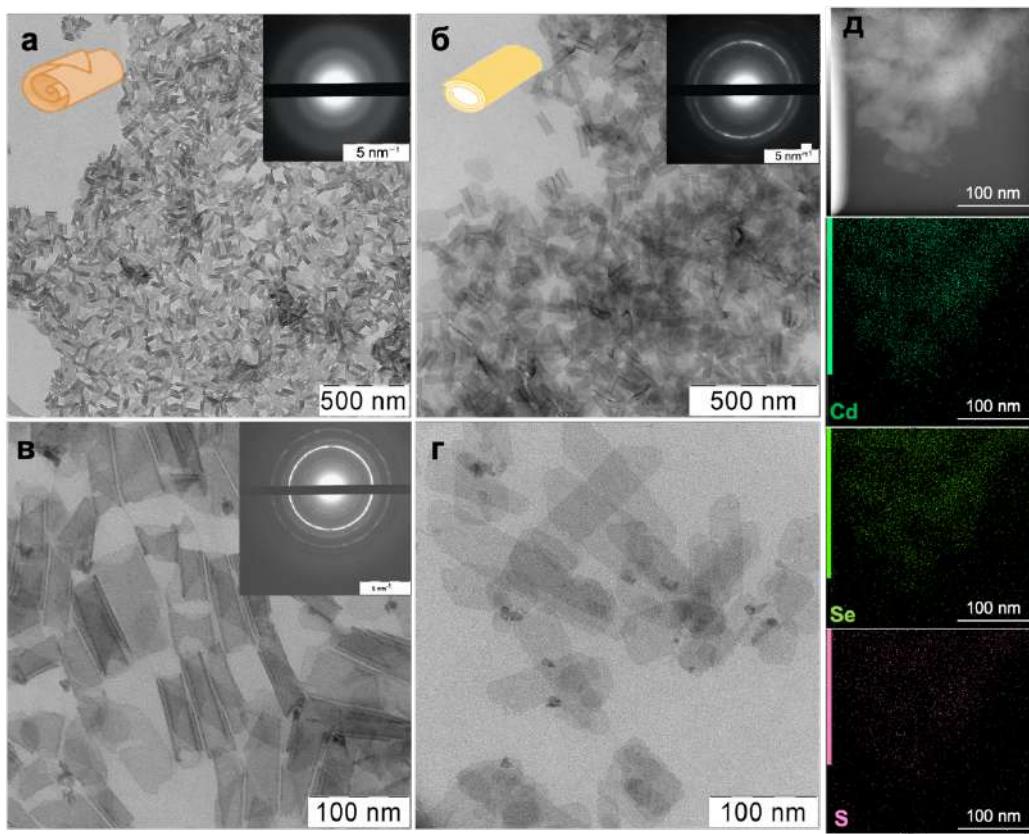


Рисунок 9. ПЭМ-изображения (а) синтезированных в виде свертков наноструктур CdSe394OA, покрытых лигандами олеиновой кислоты, и (б) тех же наноструктур после обмена с L-AcCys; (в) ПЭМ-изображения для наноструктур CdSe463OA и (г) тех же наноструктур после обмена с L-AcCys. На вставках показаны изображения 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 тетрагональнымискажением 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 органо-неорганических структурах были изучены с помощью спектроскопии кругового дихроизма (КД).

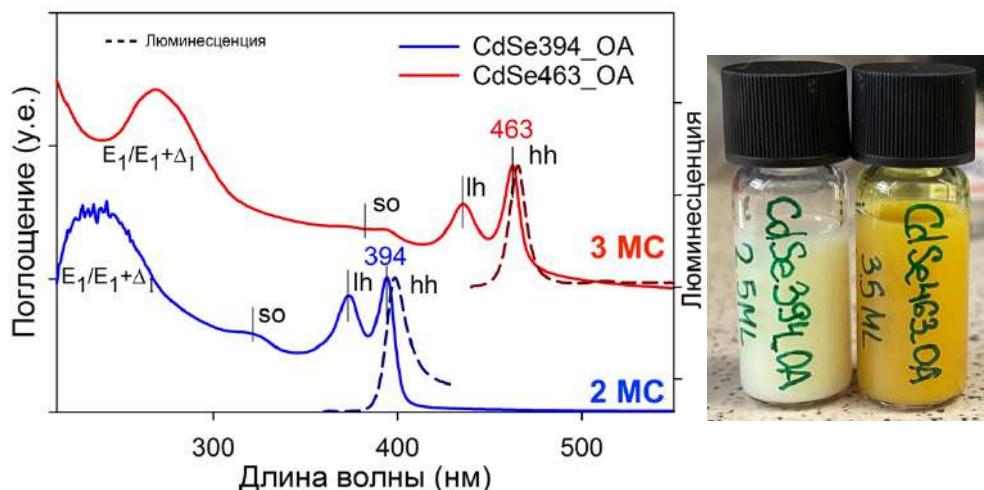


Рисунок 10. Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктир) для наноструктур CdSe с лигандами олеиновой кислоты на поверхности толщиной 2 МС (CdSe394_OA) и 3 МС (CdSe463_OA). Справа представлены фотографии виал с диспергированными в гексане наноструктурами CdSe394OA (белый) и CdSe463OA (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 (SO) 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 (SO), 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 тяжёлых 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-AcCys экситонные максимумы CdSe394AcCys 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-AcCys к базальным плоскостям, обогащённым кадмием, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Взаимодействие кадмия с серой ведёт к гибридизации и эффективному увеличению толщины нанопластиночек, что, в свою очередь, ослабляет удержание экситонов. Аналогичный эффект наблюдается при использовании лиганда L-Cys, который также вызывает сдвиг экситонных переходов в сторону более длинных волн. Похожий спектральный сдвиг для L-AcCys и L-Cys указывает на важную роль сульфогидрильной группы, присутствующей в обоих лигандах, в их взаимодействии с базальными плоскостями наночастиц. Для образца CdSe463AcCys толщиной 3 монослоя наблюдалось аналогичное поведение: сохранение основных экситонных переходов HH, LH и SO и синхронный батохромный сдвиг переходов после замены лиганда. Аналогичные сдвиги наблюдались так же при замещении лигандов на L-олеоилцистеин.

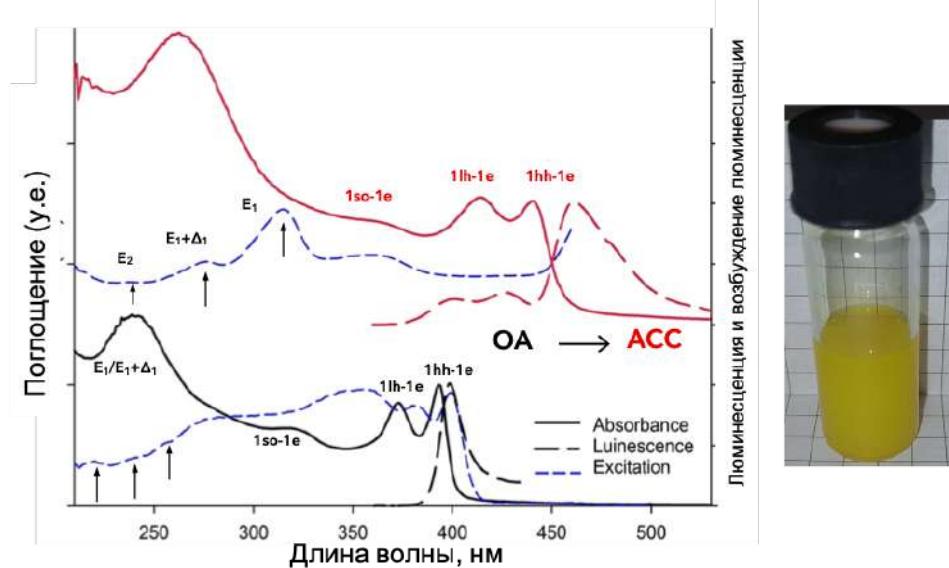


Рисунок 11. Спектры поглощения исходных наноструктур CdSe394OA (чёрная непрерывная линия) и спектр поглощения полученных после обмена с N-ацетил-L-цистеином HC CdSe394ACC (красная непрерывная линия). Длинными прерывистыми штрихами показаны спектры люминесценции образцов. Короткими синими штрихами продемонстрированы спектры возбуждения люминесценции. Справа представлена фотография виала 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 кадмievым плоскостям наноструктуры с участием карбоксилатной функциональной группы помимо тиолатной, что было показано на спектрах FTIR. Данное явление представляется впервые зарегистрированным для коллоидных полупроводниковых наночастиц АПВИ и открывает возможности для изучения циркулярно-поляризованной люминесценции в подобного рода системах.

Хироптические свойства наночастиц CdSe, покрытых хиральными лигандами, были исследованы с помощью КД-спектроскопии (Рис. 12a). 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.

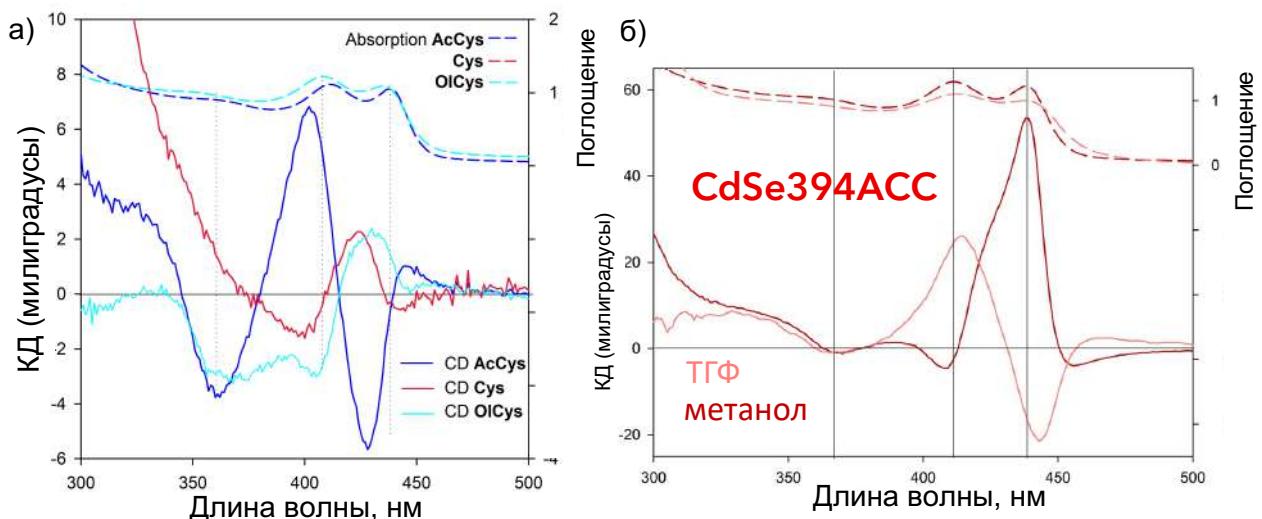


Рисунок 12. (а) Спектры КД образцов $CdSe394AcCys$, $CdSe394Cys$ и $CdSe394OlCys$, модифицированных N -ацетил- L -цистеином (синяя линия, L - $AcCys$) и L -цистеином (красная линия, L - Cys), толщиной 2,5 МС, соответственно. Спектры поглощения показаны пунктирными линиями для сравнения. (б) Спектры КД для наноструктур $CdSe394ACC$, 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 диахроизма инвертируется по сравнению с полосами для образца, полученного при обмене в менее полярном диоксане или тетрагидрофуране (Рис. 12б). Данный эффект связан с протонированием молекулы лиганды 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.

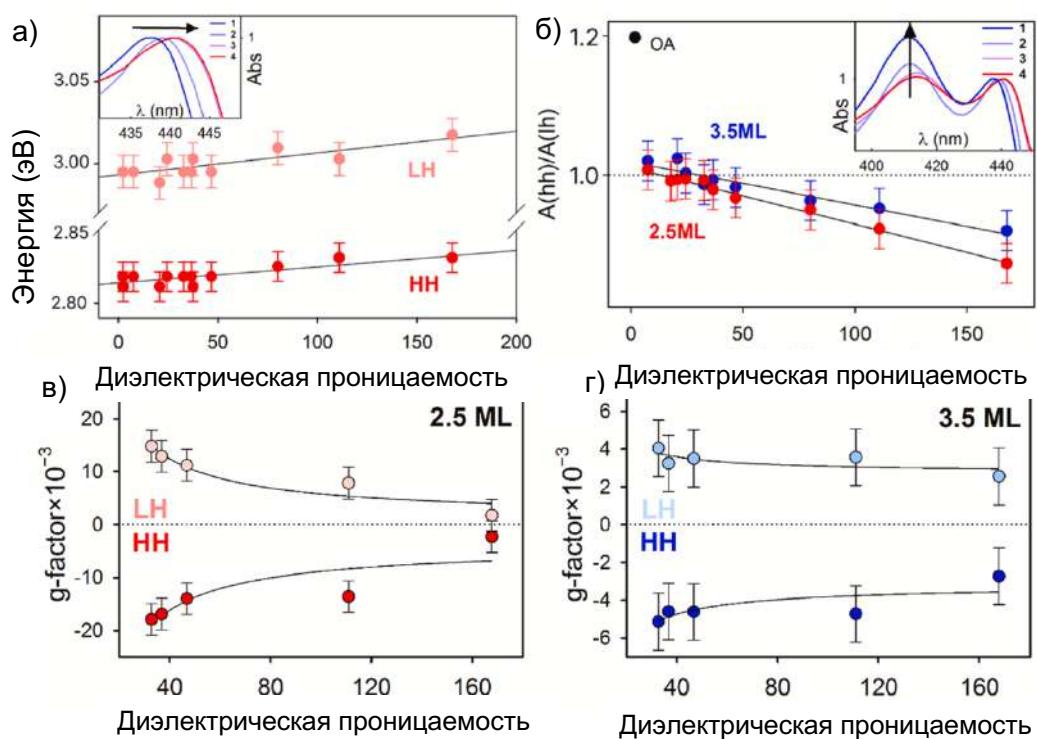


Рисунок 13. (а) Зависимость энергии экситонных переходов для тяжелых (красные точки) и легких (розовые точки) дырок для CdSe394ACC. На вставке наглядно показаны изменения в спектрах поглощения для наноструктур толщиной 2 МС. (б) Зависимость соотношения интенсивностей полос поглощения переходов тяжелых и легких дырок для CdSe394ACC (красные точки) и CdSe463ACC (синие точки). На вставке наглядно показаны эти изменения в спектрах поглощения для НС толщиной 2 МС. (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 МС. (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 МС.

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 LH, при этом для LH 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 LH наблюдалось изменение интенсивности поглощения: вклад экситонов НН становился больше по сравнению с вкладом экситонов LH (*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 (LH) дырок возрастает примерно на порядок. Максимальное значение коэффициента диссимметрии (2×10^{-2}) было достигнуто для LH-экситонов в наноструктурах толщиной 2 МС 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 HH^+ (вверх), HH^- (вниз), $\text{LH}^-(\text{вниз})$ и $\text{LH}^+(\text{вверх})$ 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 $1\text{hh}-1\text{e}$ возникает из перехода $4\text{p}_{(\text{x},\text{y})}, \text{Se} \rightarrow 5\text{s}_{\text{Cd}}$, в то время как экситон $1\text{lh}-1\text{e}$ возникает из перехода $4\text{p}_{(\text{x},\text{y},\text{z})}, \text{Se} \rightarrow 5\text{s}_{\text{Cd}}$. В результате, полосы КД противоположны между переходами $1\text{hh}-1\text{e}$ и $1\text{lh}-1\text{e}$ из-за их различных поляризационных переходов (Рис. 14д). Более того, поскольку состояние 1SO имеет ту же симметрию, что и состояние 1lh , экситон $1\text{SO}-1\text{e}$ будет демонстрировать ту же переходную поляризацию, что и экситон $1\text{lh}-1\text{e}$ (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 «разрывающие» состояния (Рис. 14е). Что, в свою очередь, приводит к появлению на спектре КД пары знакоочередующихся полос для каждого из переходов.

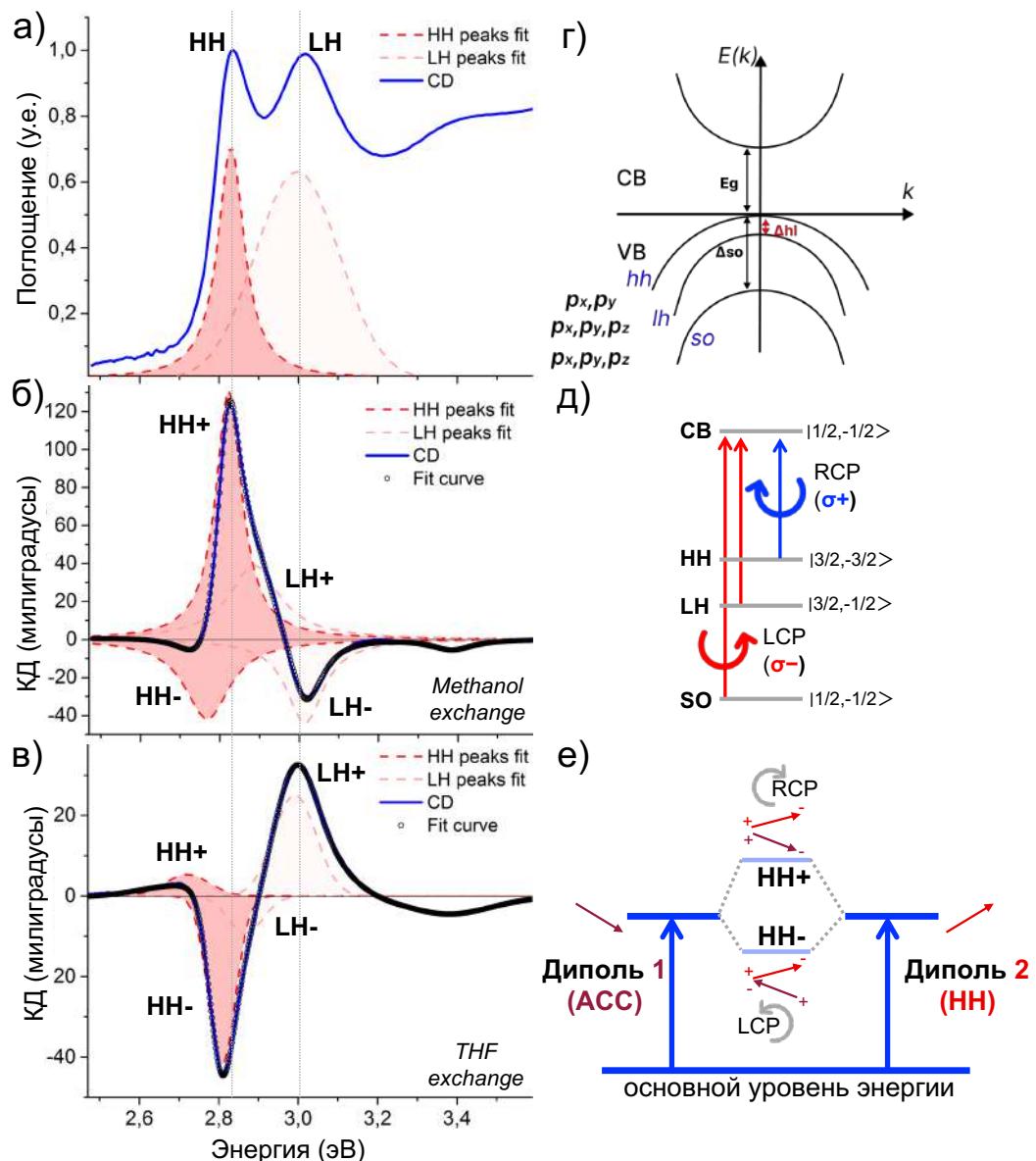


Рисунок 14. (а) Спектр оптического поглощения для наноструктур CdSe394ACC (черная сплошная линия) и его разложение на основные компоненты (пунктир); (б) спектр КД для наноструктур CdSe394ACC, полученных в результате обмена лигандов в полярном растворителе (метаноле) и его разложение на основные компоненты (пунктир); (в) спектр КД для наноструктур CdSe394ACC, 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. $\sigma+$ (синий) и $\sigma-$ (красный) означают фотоны с левой и правой круговой поляризацией, имеющие угловые моменты +1 и -1 соответственно. е) схематичное изображение представленной теории dipоль-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-спектрометрия 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.

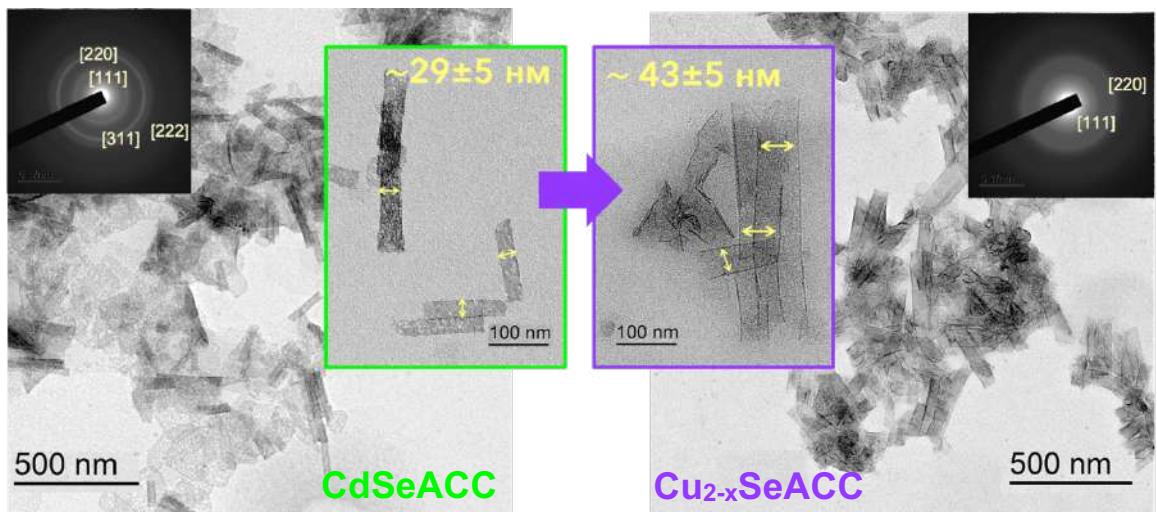


Рисунок 15. Электронные фотографии для образцов CdSeACC (слева) и Cu_{2-x}SeACC (справа), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Вставки показывают электронную дифракцию полученных образцов. В середине для наглядности показано увеличение радиуса сворачивания на примере нескольких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

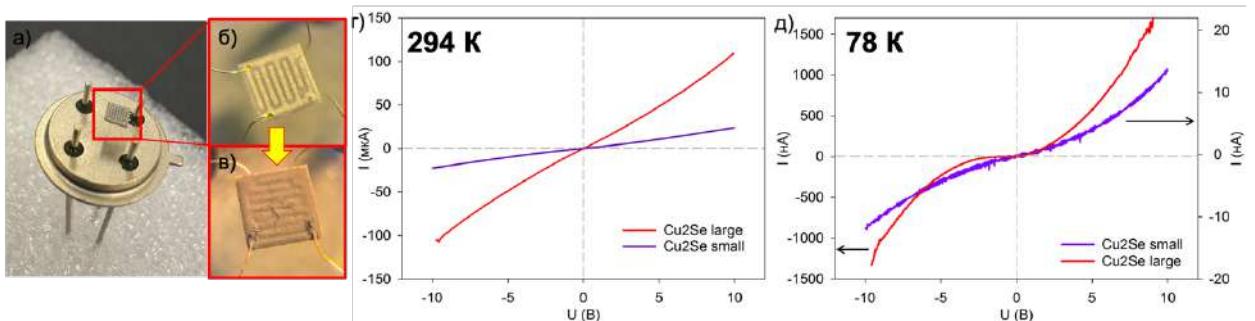


Рисунок 16. (а) Фотография чипа, используемого для измерений проводимости; микронагревательные элементы под микроскопом (15-кратное увеличение) (б) без вещества и (в) с нанесенными из раствора метанола и высушенными наноструктурами Cu_{2-x}SeACC; ВАХи для наноструктур Cu_{2-x}SeACC стандартных (фиолетовый) 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 (MC), 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 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.

<i>Название образца</i>	<i>Толщина ядра (МС)</i>	<i>Толщина ядра (нм)</i>	<i>Лиганды на поверхности</i>	<i>Длина волны поглощения (нм)</i>
CdSe394OA	2	0,6	Олеиновая кислота	394±1
CdSe394Cys			L-цистеин	439±2
CdSe394AcCys/ACC			N-ацетил-L-цистеин	439±2
CdSe394OICys			L-олеоилцистеин	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 лиганда с тиолатной и карбоксилатной якорной группой в среде аprotонных 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 НН, LH и SO в спектрах поглощения. Достигнуто максимальное значение фактора диссимметрии (2×10^{-2}) для НН-экситонов в наноструктурах толщиной 2 МС в метаноле.

3. Обнаружена инверсия знака кругового дихроизма полос экситонов НН 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 - отmono- до вероятно трех-дентантной, тогда как для L-цистеина наблюдается преимущественно монодентатная координация лиганда с участием сульфидрильной 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 НН- и LH+, соответствующих экситонам НН 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 нанолисты 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: MXMPIJ.
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: NAPNIJ.
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-Marzán, 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 колloidной 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.