

УДК 541.64:538:911

A. M. Shatalova, G. A. Shandryuk, A. S. Merkalov, O. A. Otmakhova, R. V. Talroze

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖК-ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29, 119991 Москва, Россия. E-mail: rtalroze@ips.ac.ru

Обсуждаются принципы формирования гибридных композиционных материалов для фотоники на основе неорганических наночастиц в полимерных матрицах. Основное внимание в данном обзоре уделено применению анизотропных сред, которые могут контролировать пространственное распределение наночастиц. Рассмотрены фундаментальные аспекты, относящиеся к гибридным органико-неорганическим композитам с фотонными свойствами, обеспеченными ЖК-полимерами. Особо отмечается значение химического связывания (ковалентного или нековалентного) полимеров с наночастицами, а так же структурного типа мезофазы и морфологии наночастиц для регулирования фотолюминесценции нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, ЖК-полимер, наночастицы, фотолюминесценция.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.41

A. M. Shatalova, G. A. Shandryuk, A. S. Merkalov, O. A. Otmakhova, R. V. Talroze

NANOCOMPOSITES BASED ON LIQUID CRYSTAL POLYMERS AND INORGANIC NANOPARTICLES

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninsky prospect, 29, 119991, Moscow, Russia. E-mail: rtalroze@ips.ac.ru

We discuss principles of the formation of hybrid composite materials comprised of polymeric matrices and inorganic nanoparticles for photonics. The major focus of this review is on the applications of anisotropic matrices that can control the spatial arrangement of nanoparticles. The fundamental aspects related to hybrid organic-inorganic composites with photonic properties provided by LC polymers are of great importance. Several approaches are considered as efficient tools for tuning the photoluminescence by means of chemical coupling (covalent or non-covalent) of polymers with nanoparticles as well as mesophase structure type and morphology of nanoparticles.

Key words: nanocomposite, liquid crystal polymer, nanoparticles, photoluminescence.

Введение

В течение последних 10–15 лет иммобилизация наночастиц (НЧ) самособирающимися и упорядоченными матрицами привлекает много внимания благодаря возможности не только локализовать, но и организовать НЧ, что может привести к развитию их новых практических приложений. В целом, нанокompозиты по применению можно условно разделить на структурные и функциональные [1]. В то время, как внедрение НЧ в структурные нанокompозиты должно улучшать механические свойства полимерных матриц, желаемые характеристики функциональных материалов основываются на свойствах, присущих НЧ (такие как квантово-размерные эффекты в полупроводниковых частицах, возбуждение локализованной поверхности плазмонов в металлических частицах, суперпарамагнетизм магнитных частиц и т.д.) в сочетании со свойствами полимеров.

Одна группа систем, интенсивно изучаемая последнее время – это композиты на основе блок-сополимеров. Была разработана теория самосогласованного поля [2, 3] в применении к описанию роли НЧ в фазовом разделении в диблок-сополимерах. Ключевые параметры, а именно, размер НЧ, длина макромолекул блоков, параметры взаимодействия НЧ-НЧ, НЧ-блок, блок 1-блок 2, сильно влияют на локализацию НЧ либо в центре, либо на поверхности ламеллярных или сферических доменов. Этой же проблеме был посвящен ряд экспериментальных работ [4–8]. Для примера следует упомянуть о введении металлических НЧ в качестве неорганической фазы в ПС-ПММА блок-сополимер, образующий ламеллярную фазу. НЧ локализуются, в основном, в ПС доменах благодаря избирательным взаимодействиям. Когда вводится 30 мас. % золотых НЧ, ПС домены становятся электропроводимыми, превращаясь, таким образом, в нанопровода. Если же состав упомянутого выше блок-сополимера приводит в результате к формированию ПММА цилиндрических мицелл, их твердые пленки могут действовать как заготовка для НЧ CdSe, которые проникают в цилиндрические структуры благодаря капиллярным силам и сохраняют свою фотолюминесценцию (ФЛ). Микрофазовое разделение в блок-сополимерах также предпочтительно для создания наноразмерных периодических структур, в которых плазмонные частицы самособираются для формирования доменной структуры поли-

мерной матрицы, имеющей влияние на плазмонные свойства [9].

Другая группа самоорганизованных матриц для наночастиц представлена низкомолекулярными жидкими кристаллами [10–15] и ЖК-полимерами [16–20]. Такие нанокompозиты обладают новыми свойствами, отличающимися от свойств входящих в их состав жидких кристаллов и наночастиц. Эти свойства включают в себя рассеяние света и фотолюминесценцию, стабилизацию голубой фазы, а также спектральное смещение плазмонного резонанса при приложении электрического поля. Одним очень важным аспектом применения этих матриц является высокая чувствительность низкомолекулярных жидких кристаллов и ЖК-полимеров к воздействию внешнего электрического, магнитного и механического полей. Это означает, что свойства нанокompозитов могут регулироваться при помощи внешнего воздействия. Кроме того, упорядоченное состояние, наведенное внешним полем, может быть зафиксировано при охлаждении ЖК-матрицы ниже температуры стеклования (T_c).

В настоящей статье мы рассмотрим основные результаты работ в области создания новых нанокompозитов, состоящих из полупроводниковых НЧ, помещенных в упорядоченные матрицы, способные к локализации и организации НЧ, а именно низкомолекулярные жидкие кристаллы и ЖК-полимеры. Приоритет будет отдан обсуждению структуры и свойств нанокompозитов с полимерными ЖК-матрицами.

Фазовое разделение в композитах с НЧ, помещенных в ЖК-системы

Один из основных ключевых моментов в исследованиях, касающихся приготовления нанокompозитов – это недостаточная смешиваемость неорганических НЧ с органической матрицей. Фазовое разделение может случиться даже в изотропной фазе ЖК-нанокompозитов, когда химическое сродство компонентов низкое, что в результате приводит к формированию двухфазной системы при температуре выше температуры просветления ($T_{пр}$). Эта проблема решается путем химической модификации поверхности НЧ органическими лигандами. Введение сильных взаимодействий между НЧ и матрицей может внести существенный вклад в термодинамическую стабильность нанокompозитов.

Однако значительно труднее контролировать фазовое разделение при переходе изотроп-нематик (I-N). Физическая причина для разделения весьма проста: гомогенное распределение изотропных по форме наночастиц должно разрушать нематический порядок и уменьшать температуру перехода. В результате, термодинамически выгодно концентрировать большую часть НЧ в небольшой области в изотропной фазе, в то время как оставшийся объем может быть трансформирован в жидкий кристалл нематического типа с небольшим количеством НЧ.

Молекулярная теория, разработанная Горкуновым, Лопатиной и Осиповым [21–24], предсказывает, что некоторые важные параметры, такие как температурный интервал и концентрация НЧ зависят от констант микроскопического взаимодействия молекул и НЧ. Как теоретически, так и экспериментально, было показано, что фазовое разделение появляется в широком температурном диапазоне ниже температуры фазового перехода I-N [24]. Химические методы, как правило, не позволяют ограничить такое фазовое разделение из-за формы и размера НЧ. Однако большей стабильности можно достичь путем замещения низкомолекулярных жидких кристаллов полимерной ЖК-матрицей. Это приводит к превращению термодинамически нестабильных нанокompозитов в метастабильные. Последние могут иметь почти бесконечные времена релаксации. Это означает, что не только термодинамические характеристики компонентов определяют структуру нанокompозитов. Методы приготовления и скорость диффузии НЧ также влияют на формирование термодинамически стабильных фаз. Исследования, выполненные авторами работы [25], показали возможность приготовления однородных областей с ЖК-порядком и концентрацией НЧ существенно превосходящей предел растворимости НЧ в нематической ЖК-фазе. Как упоминалось в работе [25], кинетически стабильного однородного распределения НЧ можно достичь, например, при механическом перемешивании или сдвиговой деформации, т. е. при некотором приложении механической энергии, и даже зафиксировать его, если вязкость матрицы достаточно высокая. В обоих случаях существуют определенные ограничения, относящиеся к размеру и форме НЧ. Как было показано в [13], сферическая форма НЧ приводит к уменьшению температуры перехода

N-I (T_{N-I}), тогда как в нематиках с внедренными сильно анизотропными наночастицами T_{N-I} увеличивается [14]. Эти эффекты объяснили с помощью теоретических исследований, которые привели к основным концепциям, касающихся НЧ, распределенных в анизотропной среде [21, 23].

Возможное объяснение сохранения стабильности неравновесной фазы, наблюдаемое в работе [25], может заключаться в сильном различии между скоростью диффузии НЧ и скоростью ЖК-упорядочения. Когда температурный диапазон упорядоченной ЖК-фазы достигнут, НЧ в количестве, значительно превышающем термодинамически равновесное значение, не становятся помехой для ЖК-упорядочения. В то же время, замедление диффузии НЧ благодаря замене низкомолекулярной матрицы на полимерную предотвращает образование равновесных концентраций НЧ в фазах, сформировавшихся при разделении. Таким образом, полимерные ЖК-матрицы препятствуют перемещению НЧ из нематической ЖК-фазы композита. Результаты, полученные в работе [25], открывают пути к созданию долго живущих стабильных термодинамически неравновесных композитов с ЖК-порядком в окружении НЧ. Заметим, что приведенное обсуждение главным образом сфокусировано на нематических ЖК-матрицах, потому что не существует подходящей микроскопической молекулярной теории для описания термодинамики нанокompозитов с матрицами смектического типа. Однако есть некоторые экспериментальные данные по характеристикам фазовых переходов смектических нанокompозитов, которые мы обсудим далее.

Структура композитов ЖК-полимер – НЧ

Смектические матрицы/квантовые точки

Наиболее детальное изучение структуры нанокompозитов, содержащих квантовые точки CdSe и ЖК-полимеры, представлено в работах [16–18]. Химические структуры ЖК гомо- и сополимеров представлены на рис. 1. Гомополимеры (рис. 1, а) образуют смектическую S_A мезофазу благодаря водородному связыванию остатков алкоксибензойной кислоты, в результате чего формируются мезогеноподобные димеры [26, 27]. В свою очередь, ЖК-структура сополимеров (рис. 1, б) зависит от химической структуры и содержания сомономерных звеньев.

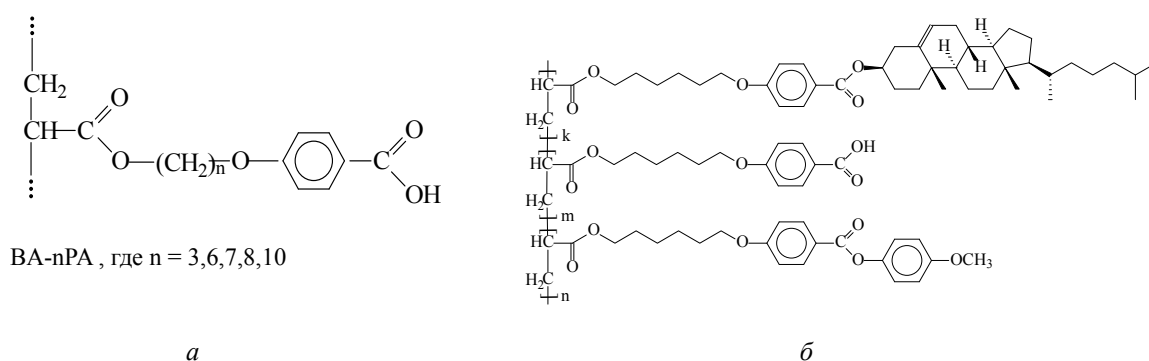


Рис. 1. Структура матриц на основе ЖК-полимера (ВА-nPA) (*a*) и сополимеров различных составов (*б*)

Выбор этой группы полимеров в качестве матриц основывался на гипотезе, что остатки алкоксibenзойной кислоты в боковой цепи

макромолекул замещают молекулы олеиновой кислоты, которые формируют стабильную оболочку на поверхности НЧ (рис. 2).

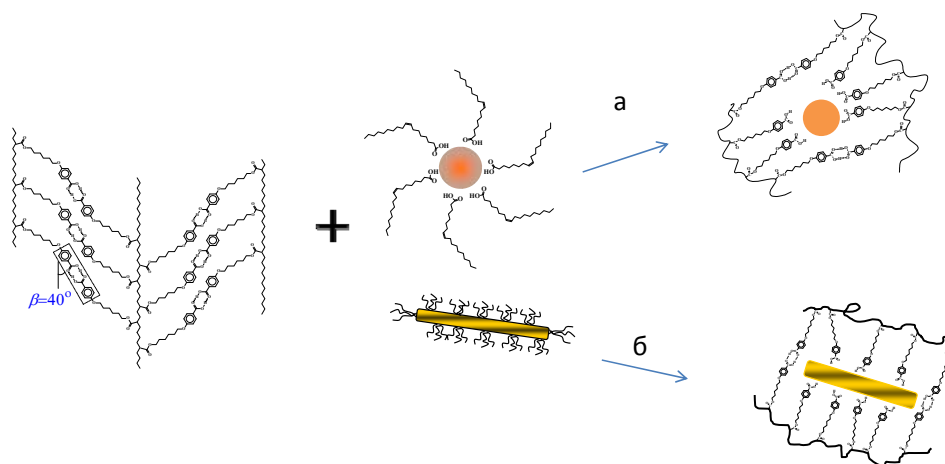


Рис. 2. Схема взаимодействия водородно-связанных смектических полимеров с квантовыми точками (*a*) или наностержнями (*б*)

Суть подхода заключается в применении анизотропных полимерных ЖК-матриц и химическом связывании этих матриц с поверхностью квантовых точек. ИК-Фурье спектры доказали формирование ионных связей между ЖК-полимерами и квантовыми точками CdSe [17], которые придают высокую стабильность полученным композитам. Образование ионных связей означает, что водородно-связанные (Н-связанные) димеры алкоксibenзойных единиц разрушаются и COOH-группы химически трансформируются в COO⁻ анионы при взаимодействии с ионами кадмия на поверхности квантовых точек. Рисунок 3, *a*

демонстрирует ПЭМ-изображение пленки нанокомпозита на основе смектического полимера, содержащего 20 мас. % квантовых точек. Смектическая структура нанокомпозитов существует в широком температурном диапазоне между T_C и температурой перехода смектик-изотроп (T_{S-I}). Как пример, изменения в температуре перехода для нанокомпозита БК-6ПА с квантовыми точками CdSe QDs представлены на рис. 3, *б*. Температура фазового перехода T_{S-I} падает на 8 градусов при включении 10 мас. % квантовых точек, в то время как T_C сначала остается стабильной, а затем повышается при увеличении концентрации квантовых точек.

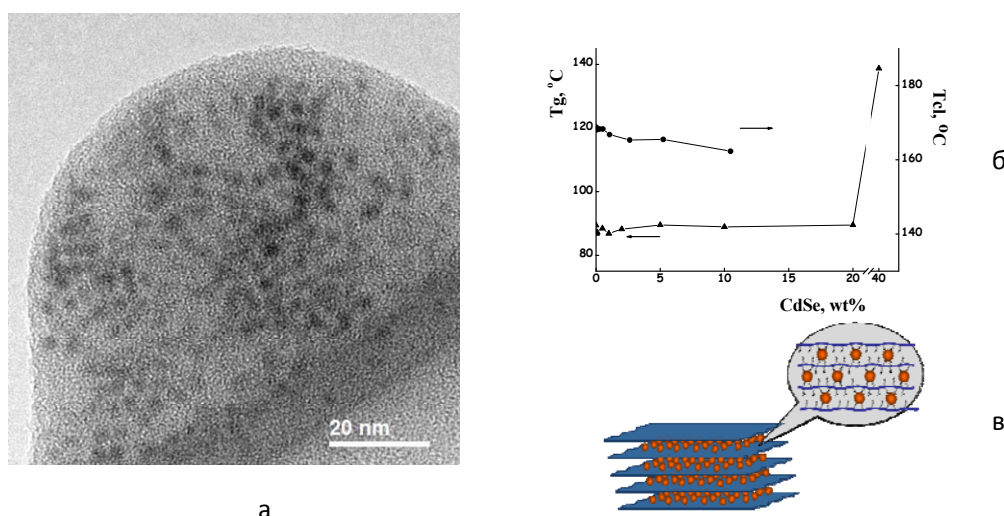


Рис. 3. ПЭМ изображение CdSe-BA-6PA композита, содержащего 20 мас. % QDs диаметром 2,6 нм (а), зависимость температуры фазовых переходов ЖК от концентрации квантовых точек (б) и модель структуры смектического наноконпозита (в) [17]

Принимая во внимание структуру смектического С полимера можно заключить, что НЧ размещаются внутри смектического слоя, где локализируются водородные связи, что заставляет квантовые точки организоваться в смектических слоях (рис. 3, в) [17]. Увеличение межслоевого расстояния и его изменение с изменением размера квантовых точек было доказано при помощи малоуглового рентгеновского рассеяния. Оценка среднего расстояния между квантовыми точками при концентрации 40 мас. % показала, что оно равно приблизительно 1–2 диаметрам. Это указывает на весьма плотную упаковку квантовых точек в слоях между карбоксильными группами, когда большинство Н-связанных димеров разрушены. Необходимо обратить внимание, что это расстояние также рассматривалось в [28] как предельное значение, выше которого имеет место превращение системы типа «НЧ в полимерной матрице» в систему «полимер в НЧ-матрице». В нашем случае полимерная ЖК-фаза исчезает после образования достаточно плотной слоевой структурой типа «полимер-квантовые точки». Наблюдаемое увеличение T_C находится в хорошем согласии с упрочнением композита в результате сшивания полимера квантовыми точками. Кроме

того, расчеты также показывают, что Н-связанная смектическая полимерная матрица может быть заполнена большим количеством квантовых точек без какой-либо значительной сегрегации.

Dasgupta с соавторами [29] предложили очень похожую модель наноконпозита на основе подобной группы Н-связанных полимеров, уже рассмотренных выше, но сшитыми с целью приготовления нанопористой смектической полимерной ЖК-сетки. Последнее использовалось для *in-situ* синтеза серебряных НЧ, локализованных в смектических слоях.

Нематические и холестерические матрицы

Для того чтобы следовать концепции водородного связывания при изменении структуры полимерной матрицы со смектической на нематическую и холестерическую, были синтезированы несколько сополимеров, описанные в [25, 30, 31] (рис. 1, б). Основные характеристики синтезированных сополимеров представлены в таблице. Учитывая достаточно низкие молекулярные массы указанных сополимеров ($(5-20) \times 10^3$), в дальнейшем мы будем использовать термин «соолигомеры».

Основные характеристики ЖК-сополимеров

Образец	n	m	k	M _w (× 10 ³ Da)	M _w /M _n	Фазовые переходы, T, °C
Cop-D1	0,95	0,05	0	12,3	1,5	g 22,8 <i>SmA</i> 84,4 N 110,4 I
Cop-D2	0,9	0,1	0	5,0	2,0	g 27,4 <i>SmA</i> 71,4 N 104,5 I
Cop-D3	0,8	0,2	0	14,0	1,7	g 26,4 <i>SmA</i> 76,4 N 113,1 I
Cop-D4	0,7	0,3	0	16,1	1,7	g 26,1 <i>SmA</i> 68,9 N 113,7 I
Cop-T1	0,6	0,05	0,35	20,7	1,5	g 36,3 <i>Chol</i> 172,7 I
Cop-T2	0,7	0,05	0,25	12,6	1,9	g 26,4 <i>Chol</i> 144,3 I
Cop-T3	0,8	0,05	0,15	5,9	2,2	g 23,5 <i>Chol</i> 135,4 I

ИК-Фурье спектры Cop-D сополимеров содержат спектральную полосу при 1682 см⁻¹, которая относится к связи C=O (ν_{CO}) в циклических димерах в смектических системах, что уже обсуждалось ранее в [27]. Это означает, что COOH-содержащие мономерные единицы существуют в макромолекулах сополимеров в форме циклических димеров, даже если их содержание не превышает 5 мол. %. С увеличением их содержания интенсивность полосы ν_{CO} также увеличивается.

Внедрение квантовых точек в сополимеры приводит как к уменьшению интенсивности полосы 1682 см⁻¹, так и к появлению полосы при 1535 см⁻¹, что указывает на образование карбоксилат-ионов COO⁻. Интересно, что эти полосы могут быть видны при высоком содержании квантовых точек только из-за экстинкции в образце с квантовыми точками [30, 31]. Таким образом, квантовые точки с олеиновой кислотой на поверхности при встраивании в сополимеры также вызывают изменения в оболочке лигандов в пользу взаимодействия с мономерными единицами, содержащими фрагменты алкоксибензойной кислоты, стабилизируя

твердые нанокompозиты сополимер – квантовые точки, как это было показано в нанокompозитах ЖК-полимер – квантовые точки.

Переход к тройным сополимерам (Cop-T), имеющим в своем составе группы алкоксибензойной кислоты в количестве 5 мол. %, с различным содержанием нематических и хиральных (холестериновых) единиц способствует формированию холестерической фазы в широком температурном диапазоне (табл.) [30]. Образование холестерической фазы было подтверждено с помощью поляризационной микроскопии (текстура «масляные бороздки») и УФ-спектрами, которые продемонстрировали селективное отражение, характерное для холестериков. Концентрация мономерных единиц, содержащих фрагменты алкоксибензойной кислоты, не превышает 5 мол. %, но ИК-Фурье спектры этих сополимеров имеют схожие особенности, которые обсуждались выше для нематических сополимеров. Квантовые точки гомогенно распределяются в объеме матрицы, по крайней мере, до концентрации 3 мас. % и не разрушают холестерической фазы. Это было доказано при помощи ПЭМ-изображений, представленных на рис. 4.

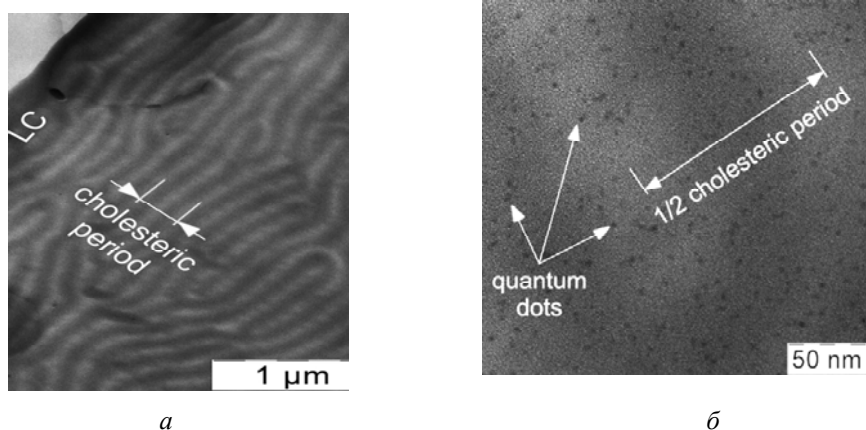


Рис. 4. ПЭМ изображения холестерического композита Cop-T2, содержащего 3 мас. % квантовых точек CdSe при низком (а) и высоком разрешениях (б) [30]

Фотолюминесценция нанокмозитов

Полупроводниковые наночастицы, как известно, уникальны благодаря их квантово-размерным свойствам, сильной люминесценции и узкой полосе эмиссии наряду с фотостабильностью [32]. В работе [33] для создания композитов были использованы кристаллы CdSe размером 8 нм. Данные кристаллы были покрыты ПВС. Композиты демонстрировали оптические свойства, связанные с квантово-размерными эффектами. Авторы работы [34] для приготовления нанокмозитов ПВС-квантовые точки применяли квантовые точки CdSe-ZnS, функционализированные карбоксильными группами на поверхности. Наблюдался стабильный пик эмиссии для квантовых точек и смещенный пик для ПВС. Было обнаружено, что поляризованный свет имеет значительное влияние на абсорбцию. О фотолюминесценции (ФЛ) нанокмозитов CdSe-ПВС с узким распределением, полученным путем варьирования концентрации полимера, сообщалось в [35]. Единственный пик эмиссии был получен при 510 нм с интенсивностью, увеличивающейся с увеличением концентрации ПВС. При этом концентрация, как и интенсивность фотолюминесценции возрастала благодаря уменьшению размера частиц.

Подробное изучение влияния растворителей на эмиссию квантовых точек CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой, показало, что ТГФ воздействует на десорбцию лигандов и образование поверхностных дефектов больше, чем толуол [36]. Это приводит как к красному смещению максимума длины волны фотолюминесценции, так и к уменьшению интенсивности фотолюминесценции. Добавление полимеров различных структур в растворы квантовых точек изменяет эффективность фотолюминесценции и кинетику ее гашения. При концентрации квантовых точек ниже 2 мас. % интенсивность фотолюминесценции растет, достигает максимума и затем падает вниз. Очевидно, это связано как с увеличением количества дефектов, так и с гашением, связанным с передачей энергии на макромолекулы. Этот факт имеет большую важность, поскольку он указывает на условия приготовления композитов, если это относится к пленкам, получаемым из растворов.

Влияние структуры полимерной ЖК-матрицы на ФЛ-свойства квантовых точек было

детально изучено в [37–39]. Рисунок 5 демонстрирует спектры ФЛ квантовых точек CdSe, внедренных в смектический полимер. Эти спектры содержат пик, появление которого вызвано излучательной рекомбинацией экситонов в квантовых точках CdSe. Положение этого пика смещается от 540 до 560 нм, когда концентрация квантовых точек возрастает с 0,1 до 5 мас. %. Красное смещение полосы экситонной ФЛ можно объяснить влиянием перепоглощения света массивом квантовых точек. Следует отметить, что интенсивность полосы экситонной ФЛ достигает максимума при концентрации квантовых точек 0,5 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации CdSe приводит к уменьшению интенсивности этой полосы. Данный факт был объяснен переносом энергии от квантовых точек к смектической полимерной ЖК-матрице [37]. Можно видеть, что пик экситонной ФЛ демонстрирует плечо в длинноволновой области с максимумом, смещенным от 600 до 620 нм. В отличие от основного пика, его интенсивность возрастает с увеличением концентрации квантовых точек. Появление этой полосы вероятно вызвано влиянием новых электронных состояний на поверхности CdSe/ЖК-полимер.

Как упоминалось выше, введение сомономеров в макромолекулы Н-связанного полимера приводит к изменению ЖК-структуры Cop-D сополимеров (табл., рис. 1, б). Присутствие этих единиц в количестве 70–95 мол. % приводит к появлению в полимерной матрице S_A и N-фаз. Форма ФЛ-спектра меняется в значительной степени (рис. 5, б) по сравнению со спектром для композита, имеющего S_C-структуру (рис. 5, а). В отличие от описанных выше смектических полимерных композитов, соолигомерные матрицы наполняли квантовыми частицами CdSe другого размера, 4,2 нм. Вот почему спектральная полоса, наблюдаемая при 600–650 нм была отнесена к излучательной рекомбинации экситонов в квантовых точках CdSe [38, 39]. Соответствующая полоса в ФЛ-спектре коллоидных квантовых точек такого размера смещается от 605 нм (в растворе) (рис. 5, б) до 646 нм, когда квантовые точки помещаются в смектический Cop-D сополимер (рис. 5, б; спектр 3). Нагрев образца выше температуры фазового перехода S–N вызывает изменения в ФЛ-спектре.

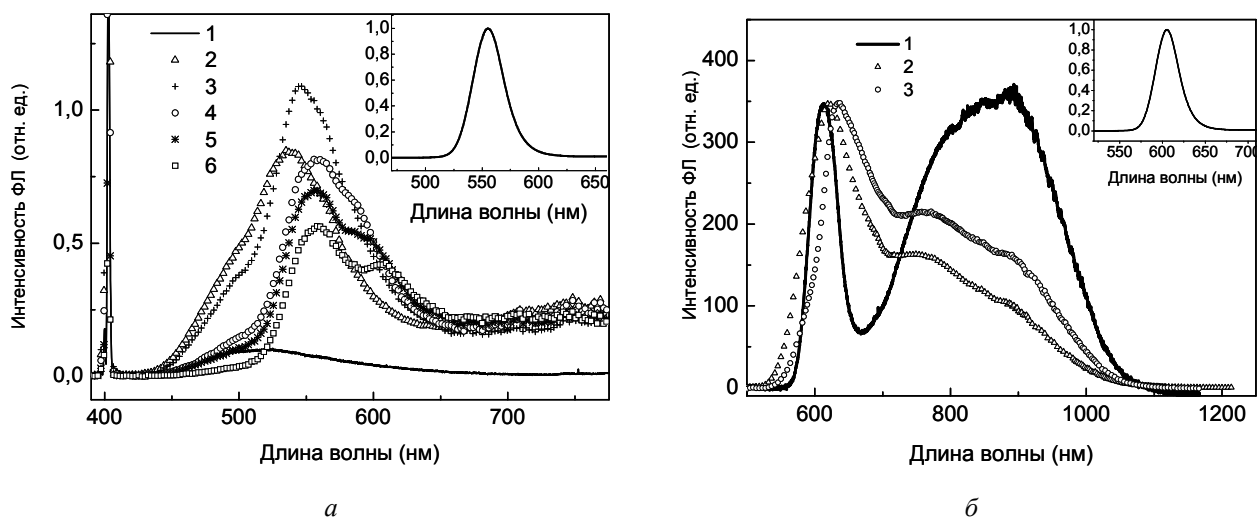


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции композитов с разным содержанием квантовых точек CdSe (3,2 нм) на основе смектических ЖК-полимеров (а) и соолигомеров (б) Cop-T2 (1) и Cop-D2 (2,3), содержащих 10 мас. % квантовых точек CdSe (4,2 нм), измеренных при 25 (1,2) и 85 °С (3) [37]

Например, экситонный ФЛ-пик композита Cop-D2 с квантовыми точками CdSe (10 мас. %) смещается от 647 до 620 нм (рис. 5, б), когда в матрице имеет место переход от смектической к нематической фазе. Этот эффект может быть вызван уменьшением перепоглощения света в результате увеличения расстояния между частицами из-за изменения ЖК-порядка.

Включение холестерин-содержащих мономерных единиц (рис. 1, б, табл.) приводит к изменению структуры мезофазы в соолигомерах Cop-T на холестерическую ЖК-фазу, существующую в широком температурном диапазоне (табл.). Внедрение квантовых точек в концентрации 2–3 мас. % в холестерин-содержащие соолигомеры не разрушает холестерической фазы, что было доказано присутствием стоп-зоны селективного отражения в композитах [31]. Однако холестерин-содержащий композит с 10 мас. % квантовых точек CdSe не отражает селективно свет, что интерпретировалось в терминах возможной деструкции спиральных структур холестериков. Это может приводить к нематическому порядку в соолигомерной матрице. Что касается ФЛ-свойств, спектр такого композита как Cop-T2 с 10 мас. % квантовых точек (рис. 5, б; спектр 1) очень похож на спектр нематического соолигомерного композита Cop-D (спектр 3), но со спектральной полосой, смещенной к 605–610 нм,

что больше похоже на спектр квантовых точек CdSe в растворе.

Кинетика фотолуминесценции нанокompозитных систем различной структуры с варьируемой концентрацией квантовых точек была измерена при длине волны, соответствующей максимуму полосы экситонной ФЛ в работах [37–39]. Кинетические кривые аппроксимированы суммой экспонент:

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2),$$

где I – интенсивность ФЛ, t – время, τ_1 и τ_2 – время жизни ФЛ.

В соответствии с [40] затухание биэкспоненциальной ФЛ квантовых точек CdSe главным образом относится к рекомбинации светлых и темных экситонов в квантовых точках. Времена жизни τ_1 и τ_2 были вычислены для ФЛ квантовых точек CdSe в смектических и холестерических матрицах и составили 10 и 50 нс и 14 и 70 нс соответственно. Сравнение τ_1 и τ_2 с временами жизни для коллоидных квантовых точек в растворе (15 и 80 нс) указывает на то, что светлые и темные экситоны в квантовых точках чувствительны к свойствам матрицы.

В добавление к процессу излучательной рекомбинации экситонов, обсуждаемому выше, спектры на рис. 5 содержат слабо разрешенную полосу в низкоэнергетической спектральной области, которая демонстрирует, по крайней мере, два максимума при 750–800 нм и 900 нм.

Широкий максимум при 750–800 нм является следствием поверхностных дефектов квантовых точек, подобно тому, что наблюдали ранее для дефектов селена [41]. Тогда как максимум при 900 нм может возникать благодаря дефектам на поверхности CdSe / ЖК-матрица.

Выводы и перспективы развития

Органо-неорганические гибридные нанокompозиты с ЖК-матрицей показывают интересные особенности, приводящие к модификации электрооптических свойств жидких кристаллов. Однако эти системы не могут удерживать высокое содержание наночастиц и достигнуть термодинамической стабильности, что приводит к макрофазовому разделению. Последнего можно избежать, если в качестве матриц, в которых достигается и кинетическая стабильность и гомогенное распределение наночастиц, использовать ЖК-полимеры. Представлены новые подходы для разработки оптических материалов на основе термодинамически стабильных нанокompозитов, содержащих наночастицы халькогенидов металлов и полимерные ЖК-матрицы с различной структурой и составом. Путем модификации химической структуры ЖК-полимеров можно модифицировать свойства нанокompозитов, вызывая изменение структурного типа жидкого кристалла. Нанокompозиты на основе смектических ЖК-полимеров с квантовыми точками демонстрируют весьма плотную упаковку квантовых точек, организованных в слоевых структурах. Жидкокристаллические Н-связанные полимеры, образующие слоистую структуру, существенно влияют как на кинетику процессов люминесценции, так и способствуют появлению нового *нелинейного оптического эффекта*, такого как оптическое просветление. Обнаружение этого эффекта позволяет утверждать, что подобные композиты – это перспективные системы для таких применений как оптическое усиление света и даже лазерная генерация. В настоящее время основные тенденции в области исследований ЖК-нанокompозитов направлены на поиски путей увеличения содержания наночастиц полупроводников без разрушения ЖК-матрицы полимера, а также на выяснение того, как влияет структура матрицы на поляризационные свойства люминесценции квантовых точек. При этом поляризацию ФЛ в определенных пределах

можно контролировать путем изменения условий изготовления композитов, что позволяет использовать их для создания элементов источников света с контролируемой поляризацией. Существует также потенциальная возможность создания на основе таких композитов лазеров, подобных лазерам на основе молекулярных люминофоров. Кроме того, на основе композитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки в холестерических полимерах, могут быть созданы однофотонные источники света миниатюрных размеров, работающие при комнатной температуре.

Список литературы / References

1. Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии*. 2013. Т. 82, № 4. С. 303–332. [Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V., Kulichikhin V. G., Karpacheva G. P., Talroze R. V., Kudryavtsev Y. V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications // *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82, Iss. 4. P. 303–332]. DOI: 10.1070/RC2013v082n04ABEH004322.
2. Thompson K. B., Ginzburg V. V., Matsen M. W., Balazs A. C. Block copolymer-directed assembly of nanoparticles: forming mesoscopically ordered hybrid materials // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, Iss. 3. P. 1060–1071.
3. Gupta S., Zhang Q., Emrick T., Balazs A. C., Russell T. P. Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures // *Nature Mater.* 2006. Vol. 5, Iss. 3. P. 229–233.
4. Chiu J. J., Kim B. J., Kramer E. J., Pine D. J. Control of nanoparticle location in block copolymers // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 5036–5037.
5. Li Q. F., He J. B., Glogowski E., Li X. F., Wang J., Emrick T., Russell T. P. Responsive assemblies: Gold nanoparticles with mixed ligands in microphase separated block copolymers // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 1462–1466.
6. Pester C. W., Ruppel M. Block copolymer nanocomposites in electric fields: kinetics of alignment // *ACS Macro Letters*. 2013. Vol. 2, Iss. 1. P. 53–58.
7. Liedel C., Schindler R. A., Pavan M. J., Lewin C., Pester C. W., Ruppel M., Urban V. S., Shenhar R., Böker A. Electric-field-induced alignment of block copolymer/nanoparticle blends // *Small*. 2013. Vol. 9, Iss. 19. P. 3276–3281.

8. *Yabu H., Jinno T., Koike K., Higuchi T., Shimomura M.* Three-dimensional assembly of gold nanoparticles in spherically confined microphase-separation structures of block-copolymers // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 5868–5873.
9. *Yabu H., Jinno T., Koike K., Higuchi T., Shimomura M.* Nanoparticle arrangements in block-copolymer particles having microphase separated structures // *J. Polym. Sci. B*. 2011. Vol. 49. P. 1717–1722.
10. *Khatua S., Manna P., Chang W. S., Tcherniak A., Friedlander E., Zubarev E. R., Link S.* Plasmonic nanoparticles – liquid crystal composites // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 7251–7257.
11. *Kobayashi S., Toshima N.* Nanoparticles and LCDs: It's a surprising world SID // *Inf. Display*. 2007. Vol. 23. P. 26–32.
12. *Chandran A., Prakash J., Naik K. K., Srivastava A. K., Dąbrowski R., Czerwiński M., Biradar A. M.* Preparation and characterization of MgO nanoparticles/ferroelectric liquid crystal composites for faster display devices with improved contrast // *J. Mater. Chem. C*. 2014. Vol. 2. P. 1844–1853.
13. *Joshi T., Kumar A., Prakash J., Biradar A. M.* Low frequency dielectric relaxations of gold nanoparticles/ferroelectric liquid crystals composites // *Liq. Cryst.* 2010. Vol. 37. P. 1433–1437.
14. *Kopcansky P., Tomasovicova N., Koneracka M., Timko M., Zavisova V., Dzarova A., Jadzyn J., Beaunon E., Chaud X.* Phase transitions in liquid crystal doped with magnetic particles of different shapes // *Int. J. Thermophys.* 2011. Vol. 32. P. 807–817.
15. *Yaroshchuk O., Tomylo S., Gvozдовskyy I., Yamaguchi R.* Cholesteric liquid crystal –carbon nanotube composites with photo-settable reversible and memory electro-optic modes // *Appl. Opt.* 2013. Vol. 52, Iss. 22. P. E53–E59.
16. *Шандрюк Г. А., Ребров А. В., Васильев Р. Б., Дорофеев С. Г., Мерекалов А. С., Гаськов А. М., Тальрозе Р. В.* Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере // *Высокомолекулярное соединение*. 2005. Т. 47, № 10. С. 1879–1882. [*Shandryuk G. A., Rebrov A. V., Vasiliev R. B., Dorofeev S. G., Merekalov A. S., Gaskov A. M., Talroze R. V.* Stabilization of cadmium selenide nanoparticles in a liquid-crystalline polymer // *Polym. Sci. B*. 2005. Vol. 47, Iss. 9–10. P. 266–268].
17. *Shandryuk G. A., Matukhina E. V., Vasiliev R. B., Rebrov A. V., Bondarenko G. N., Merekalov A. S., Gaskov A. M., Talroze R. V.* Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41. P. 2178–2185.
18. *Talroze R. V., Shandryuk G. A., Matukhina E. V., Vasiliev R. B., Merekalov A. S., Gaskov A. M.* Liquid crystal polymers as directing medium: Creation of organized quantum dots composites // *Polym. Prepr.* 2007. Vol. 48, Iss. 2. P. 775–776.
19. *Barmatov E. B., Pebalk D. A., Barmatova M. V.* Influence of silver nanoparticles on the order parameter of liquid crystalline polymers // *Liq. Cryst.* 2006. Vol. 33. P. 1059–1063.
20. *Барматов Е. Б., Пebaлк Д. А., Барматова М. В.* Новые полимерные жидкокристаллические CdS нанокompозиты, образующие хиральную нематическую фазу // *Высокомолекулярное соединение*. 2007. Т. 49, № 2. С. 377–380. [*Barmatov E. B., Pebalk D. A., Barmatova M. V.* New polymer liquid-crystalline CdS nanocomposites forming a chiral nematic phase // *Polym. Sci. B*. 2007. Vol. 49, Iss. 1–2. P. 47–50].
21. *Gorkunov M. V., Osipov M. A.* Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, Iss. 9. P. 4348–4356.
22. *Gorkunov M. V., Shandryuk G. A., Shatalova A. M., Kutergina I. Yu., Merekalov A. S., Kudryavtsev Y. V., Talroze R. V., Osipov M. A.* Phase separation effects and the nematic–isotropic transition in polymers and low molecular weight liquid crystals doped with nanoparticles // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9, Iss. 13. P. 3578–3588.
23. *Lopatina L. M., Selinger J. M.* Maier-Saupe-type theory of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. P. 041703/1–041703/7.
24. *Osipov M. A., Gorkunov M. V.* Molecular theory of phase separation in nematic liquid crystals doped with spherical nanoparticles // *ChemPhysChem*. 2014. Vol. 15, Iss. 7. P. 1496–1501.
25. *Дериков Я. И., Кутергина И. Ю., Шандрюк Г. А., Мерекалов А. С., Горкунов М. В., Абрамчук С. С., Ежов А. А.* Устойчивые неравновесные композиты на основе жидкокристаллических полимеров и наночастиц селенида кадмия // *Высокомолекулярное соединение*. 2014. Т. 56, № 4. С. 408–418. [*Derikov Ya. I., Kutergina I. Yu., Shandryuk G. A., Merekalov A. S., Gorkunov M. V., Abramchuk S. S., Ezhov A. A.* Stable non-equilibrium composites composed of liquid crystal polymers and CdSe quantum dots // *Polym. Sci. A*. 2014. Vol. 56, Iss. 4. P. 488–497].
26. *Merekalov A. S., Kuptsov S. A., Shandryuk G. A., Bezborodov V. S., Terentjev E. M., Talroze R. V.* Antiferroelectric alignment and mechanical director rotation in a hydrogen-bonded chiral SmC_A* elastomer // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28, Iss. 4. P. 495–502.
27. *Шаталова А. М., Шандрюк Г. А., Бондаренко Г. Н., Куцов С. А., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А.* Структура и термические свойства водородно-связанных жидкокристаллических полимеров // *Высокомолекулярное соединение*. 2003. Т. 45, № 2. С. 245–252.

- [Shatalova A. M., Shandryuk G. A., Bondarenko G. N., Kuptsov S. A., Talroze R. V., Platé N. A. Structure and thermal behaviour of hydrogen-bonded liquid-crystalline polymers // *Polym. Sci.* 2003. Vol. 45, Iss. 2. P. 135–141].
28. Denisuk I. Y., Fokina M. A review of high nanoparticles concentration composites: semiconductor and high refractive index materials // *Nanocrystals* / ed. by Yoshitake Masuda. Scio, 2010. Chapter 5. P. 109–142.
29. Dasgupta D., Shishmanova I. K., Ruiz-Carretero A., Lu K., Verhoeven V., van Kuringen H. P. C., Portale G., Leclère P., Bastiaansen C. W. M., Broer D. J., Schenning A. P. H. J. Patterned silver nanoparticles embedded in a nanoporous smectic liquid crystalline polymer network // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, Iss. 30. P. 10922–10925.
30. Шаталова А. М., Кутергина И. Ю., Дериков Я. И., Шандрюк Г. А., Тальрозе Р. В. Матрицы, основанные на акриловых жидкокристаллических сополимерах, для создания композитов с квантовыми точками // *Высокомол. соед. Б.* 2012. Т. 54, № 12. С. 1776–1784 [Shatalova A. M., Kutergina I. Yu., Derikov Ya. I., Shandryuk G. A., Talroze R. V. Matrices based on acrylic liquid crystalline copolymers for the design of composites with quantum dots // *Polym. Sci. B.* 2012. Vol. 54, Iss. 11–12. P. 533–541].
31. Кутергина И. Ю. Композиты на основе жидкокристаллических сополимеров и квантовых точек селенида кадмия. Дисс. ...канд. хим. наук. М., Росс. хим.-тех. ун-т. им. Д. И. Менделеева, 2013. 147 с. [Kutergina I. Yu. Kompozity na osnove zhidkokristallicheskih sopolimerov i kvantovykh tochek selenida kadmiya (Composites based on liquid-crystalline copolymers and CdSe quantum dots). PhD thesis. Moscow: D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2013. 147 p. (in Russian)].
32. Srivastava P., Singh K. Synthesis of CdSe nanoparticles by solvothermal route: structural, optical and spectroscopic properties // *Adv. Mater. Lett.* 2012. Vol. 3, Iss. 4. P. 340–344.
33. Ma X.-D., Qian X.-F., Yin J., Xi H.-A., Zhu Z.-K. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-capped CdSe nanoparticles at room temperature // *J. Coll. Interface. Sci.* 2002. Vol. 252, Iss. 1. P. 77–81.
34. Suo B., Su X., Wu J., Chen D., Wang A., Guo Z. Poly(vinyl alcohol) thin film filled with CdSe-ZnS quantum dots: fabrication, characterization and optical properties // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 119, Iss. 1–2. P. 237–242.
35. Kushwaha K., Gautam N., Singh P., Ramrakhaini M. Synthesis and photoluminescence of CdSe/PVA nanocomposites // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. Vol. 365, Iss. 1. P. 012014/1–012014/3.
36. Меркалов А. С., Шандрюк Г. А., Васильев Р. Б., Быков В. И., Бондаренко Г. Н., Шаталова А. М., Отмахова О. А., Тальрозе Р. В. Фотолюминесценция квантовых точек селенида кадмия в растворах полимеров // *Высокомол. соед. Б.* 2011. Т. 53, № 10. С. 1846–1855. [Merekalov A. S., Shandryuk G. A., Vasil'ev R. B., Bykov V. I., Bondarenko G. N., Shatalova A. M., Otmakhova O. A., Talroze R. V. Photoluminescence of cadmium selenide quantum dots in polymer solutions // *Polym. Sci. B.* 2011. Vol. 53, Iss. 9–10. P. 553–561].
37. Tselikov G. I., Timoshenko V. Yu., Plenge J., Rühl E., Shatalova A. M., Shandryuk G. A., Merekalov A. S., Talroze R. V. Photoluminescence properties of cadmium selenide quantum dots embedded in a liquid-crystal polymer matrix // *Semiconductors.* 2013. Vol. 47, Iss. 5. P. 647–649.
38. Tselikov G. I., Timoshenko V. Yu., Golovan L. A., Plenge J., Shatalova A. M., Shandryuk G. A., Kutergina I. Yu., Merekalov A. S., Rühl E., Talroze R. V. Role of the polymer matrix on the photoluminescence of embedded CdSe quantum dots // *ChemPhysChem.* 2015. Vol. 16, Iss. 5. P. 1071–1078.
39. Целиков Г. И. Влияние примесей и молекулярного окружения на оптические свойства квантовых точек селенида кадмия. Дисс. ...канд. физ.-мат. наук: М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 2013. 106 с. [Tselikov G. I. Vliyanie primesey i molekulyarnogo okruzeniya na opticheskie svoystva kvantovykh tochek selenida kadmiya (Influence of impurities and molecular environment on optical properties of CdSe quantum dots). PhD thesis. Moscow: M. V. Lomonosov Moscow State University, 2013. 107 p. (in Russian)].
40. Mello de D. C., Bode M., Meijering A. Size and temperature dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74. P. 085320/1–085320/9.
41. Babentsov V. N. Defects with deep donor and acceptor levels in nanocrystals of CdTe and CdSe // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2006. Vol. 9, Iss. 3. P. 94–98.

Поступила в редакцию 16.08.2015 г.