

Химия

Научная статья

УДК: 544.25:544.77:535.371

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ГАДОЛИНИЯ В КОМПОЗИТЕ  
С ПАРАМАГНИТНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Д. О. Сагдеев<sup>1\*</sup>, А. Г. Шмелёв<sup>2</sup>, В. Г. Никифоров<sup>2</sup>, А. А. Суханов<sup>2</sup>, Ю. Г. Галяметдинов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, Казань

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 5.02.2024

Одобрена 4.03.2024

Принята 12.03.2024

Ключевые слова:

парамагнитные квантовые точки,  
мезогенные комплексы,  
комплексы лантаноидов,  
люминесцентные  
композиты,  
перенос энергии

АННОТАЦИЯ

Изучены энергетические взаимодействия, возникающие между анизотропным мезогенным комплексом гадолиния, проявляющего нематические и смектические жидкокристаллические (ЖК) свойства в определенных интервалах температур, и парамагнитными квантовыми точками (КТ)  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}/\text{ZnS}$  структуры «ядро-оболочка» в пленках, полученных методом кристаллизации из расплава между кварцевых стекол. Композиты КТ и ЖК готовили совместным диспергированием наночастиц и комплекса в толуоле с последующим удалением растворителя. Показано, что интенсивность люминесценции лигандного окружения комплекса значительно усиливается при его допировании парамагнитными квантовыми точками в результате частичного переноса энергии между компонентами. Также изучено влияние допирования квантовыми точками на жидкокристаллические свойства комплекса. Распределение агрегатов квантовых точек в ЖК-матрице комплекса Gd (III) изучено методом поляризационной оптической микроскопии. Показано, что агрегаты квантовых точек равномерно распределяются в матрице комплекса.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.2.21

Для цитирования:

Сагдеев Д. О., Шмелёв А. Г., Никифоров В. Г., Суханов А. А., Галяметдинов Ю. Г. Люминесценция мезогенного комплекса гадолиния в композите с парамагнитными квантовыми точками // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024. Т. 24, № 2. С. 21–31.

Chemistry

Research Article

LUMINESCENCE OF GADOLINIUM LIQUID CRYSTAL COMPLEX IN A COMPOSITE WITH PARAMAGNETIC QUANTUM DOTS

D. O. Sagdeev<sup>1\*</sup>, A. G. Shmelev<sup>2</sup>, V. G. Nikiforov<sup>2</sup>, A. A. Sukhanov<sup>2</sup>, Yu. G. Galyametdinov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia

---

ARTICLE INFO:

**Article history:**

Received 5 February 2024

Approved 4 March 2024

Accepted 12 March 2024

---

**Key words:**

paramagnetic quantum dots,  
mesogenic complex,  
lanthanide complex,  
luminescent composites,  
energy transfer

ABSTRACT

---

The energy interactions that arise between the anisometric mesogenic gadolinium complex, which exhibits nematic and smectic liquid crystalline (LC) properties in certain temperature ranges, and paramagnetic quantum dots (QD) Cd<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>S/ZnS with “core-shell” structure, in the films obtained by melt crystallization between quartz glasses have been studied. QD and LC composites were prepared by co-dispersing of the components in toluene, followed by removal of the solvent. It has been shown that the luminescence intensity of the ligand environment of the complex increases significantly when it is doped with paramagnetic QDs as a result of partial energy transfer between the components. The effect of quantum dots doping on the liquid crystalline properties of the complex was also studied. The distribution of quantum dot aggregates in the LC matrix of the Gd(III) complex was studied by polarization optical microscopy. It is shown that the aggregates of quantum dots are uniformly distributed within the matrix of the complex.

---

**DOI:**

10.18083/LCAppl.2024.2.21

---

**For citation:**

Sagdeev D. O., Shmelev A. G., Nikiforov V. G., Sukhanov A. A., Galyametdinov Yu. G. Luminescence of gadolinium liquid crystal complex in a composite with paramagnetic quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (2), 21–31 (in Russ.).

## Введение

Благодаря своим уникальным магнитным свойствам соединения гадолиния (III) широко используются в магнитной маркировке, тераностике и спинтронике [1–4]. В ряду редкоземельных элементов в степени окисления +3 только гадолиний обладает парамагнитными свойствами при комнатной температуре. Поэтому хелатные комплексы гадолиния получили широкое распространение в качестве контрастных веществ для магнитно-резонансных методов исследования из-за способности снижать время релаксации воды [5–10].

Отдельной разновидностью координационных соединений гадолиния (III) являются их мезогенные комплексы, т. е. способные проявлять жидкокристаллические свойства в определенных интервалах температур [11–13]. Мезогенные комплексы гадолиния (III) в жидкокристаллической фазе способны ориентироваться под действием магнитного поля, в связи с чем представляют огромный интерес для оптоэлектроники [14–15].

Однако, в отличие от комплексов других ионов лантаноидов (III), координационные соединения гадолиния (III) не обладают люминесцентными свойствами. Излучательный уровень иона гадолиния (III) располагается слишком высоко по энергии, что делает затруднительным подбор органических лигандов, способных переносить на него энергию возбуждения, при том, что сам гадолиний практически не поглощает УФ-излучение [11].

В связи с отсутствием люминесценции при нормальных условиях, мезогенные комплексы гадолиния не находят применения в оптоэлектронике. Ранее в нашей научной группе был синтезирован ряд комплексов лантаноидов, проявляющих смектический и нематический мезоморфизм в определенных интервалах температур. Было показано, что  $\beta$ -дикетон 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион (СПДК<sub>3-5</sub>), используемый в качестве лиганда, обладает собственной люминесценцией при температуре жидкого азота, однако при нормальных условиях комплекс практически не излучает [11]. В связи с этим является целесообразным поиск способов инициации люминесценции данного комплекса при нормальных условиях.

Люминесцентные наноматериалы способны передавать энергию возбуждения в композитах друг другу, что может как повысить эффективность излучения одного из компонентов, так и изменить цвет излучения полученного композита.

Одним из направлений исследований является создание люминесцентных материалов, сочетающих свойства двух типов люминофоров: комплексов лантаноидов и полупроводниковых наночастиц – квантовых точек (КТ). Известны работы, в которых установлены условия передачи возбуждения как с квантовых точек на комплекс лантаноида, с повышением квантового выхода его люминесценции, так и наоборот [16–22]. Также возможным является перенос энергии между двумя различными комплексами лантаноидов [23]. Однако на текущий момент введение в подобные системы квантовых точек, состоящих из элементов II и VI групп, не приводило к инициации люминесценции лигандов [24].

Нами было предположено, что добиться значительного усиления люминесценции комплекса гадолиния возможно при создании композитов с квантовыми точками, допированными ионами переходных металлов [25]. Внедрение ряда примесей позволяет увеличить время жизни люминесценции КТ на несколько порядков за счет создания дополнительных энергетических уровней в электронной структуре полупроводника [26–28].

Наиболее изученными являются квантовые точки, допированные ионами  $Mn^{2+}$ . Люминесценция данных парамагнитных наночастиц происходит при электронном переходе с триплетного уровня  $4T^1$ , что приводит к сильному увеличению времени жизни возбужденного состояния КТ до 200–300 мкс [29–31].

Одной из основных проблем, возникающих при создании композитов мезогенных материалов с квантовыми точками, является их агрегация в матрице комплекса, приводящая к нарушению жидкокристаллического порядка. В связи с этим актуальной является разработка методики равномерного распределения КТ в составе мезогенного комплекса.

## Эксперимент

Для проведения эксперимента были использованы следующие реактивы: нитрат гадолиния (III) гексагидрат (99 %, *Sigma-Aldrich*), ацетат кадмия (II) дигидрат (99 %, *Sigma-Aldrich*), ацетат марганца (II) тетрагидрат (ч.д.а., ТатХимПродукт), ацетат цинка (II) дигидрат (ч.д.а., Реахим), додекантиол-1 (98 %, *AlfaAesar*), олеиламин (90 %, *Acros*), октадецен (90 %, *Acros*), гидроксид калия, толуол (ч.д.а.), этанол (ректификат).

### Синтез

Комплекс *трис*[1-(4-(4-пропилциклогексил)-фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина]гадолиния ( $Gd(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$ ) был получен по описанной нами ранее методике с использованием разработанных в нашей научной группе лигандов:  $\beta$ -дикетона 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо ( $CPDK_{3.5}$ ) и основания Льюиса 5,5'-бис(гептадецил)-2,2'-бипиридина ( $bpy_{17-17}$ ) [11]. Методы синтеза лигандов также были описаны ранее в работе [11].

Квантовые точки «ядро-оболочка»  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$ , стабилизированные додекантиолом и олеиламином, были синтезированы по доработанной нами стандартной методике с использованием в качестве реакционной среды неполярного растворителя – октадецена-1.

Для проведения реакции заданные пропорции ацетатов кадмия и марганца растворяли в смеси олеиламина и октадецена при 120 °С под вакуумом для дегазирования смесей. При 285 °С к раствору прекурсора кадмия добавляли 10 мл додекантиола-1. Реакцию вели в атмосфере аргона для предотвращения окисления наночастиц.

После 30 мин синтеза «ядер» по каплям в течение часа добавляли раствор прекурсора цинка для наращивания оболочки  $ZnS$ . Температура поддерживалась на уровне 285 °С в течение всего процесса синтеза. По окончании реакции КТ дважды переосаждали этанолом в центрифуге и растворяли в толуоле.

Композиты квантовых точек и комплекса гадолиния получали совместным диспергированием компонентов в толуоле с последующим удалением растворителя. Для образования однородных пленок производился нагрев полученных композитов выше температуры перехода комплекса в изотропное состояние (140 °С) между двух кварцевых стекол. Толщина полученной пленки контролировалась использованием полимерных спейсеров толщиной 6,1 мкм.

### Методы измерения

Спектры поглощения измеряли при помощи спектрофотометра *PerkinElmer Lambda 35*, спектры люминесценции – спектрофлуориметра *Varian Cary Eclipse*. Квантовый выход и время жизни люминесценции наночастиц определяли на установке *Horiba Fluorolog-QM* в лаборатории квантовой оп-

тики в алмазах Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского.

Рентгенодифракционные исследования образцов проведены на рентгеновском дифрактометре *Shimadzu XRD-7000* с использованием монохроматизированного  $CuK\alpha$  излучения ( $\lambda = 1,54063 \text{ \AA}$ ). Гидродинамические размеры КТ определяли на установке *Malvern Zetasizer Nano-ZS* при диспергировании КТ в толуоле.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса проводили в лаборатории спиновой химии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского при помощи *X-band Bruker EleXsys E-580 EPR-spectrometer*.

Изучение жидкокристаллических свойств и установление температур фазовых переходов композитов производились на оптическом поляризационном микроскопе *Olympus* с температурным модулем *Linkam*.

### Результаты и их обсуждение

Метод получения и свойства мезогенного комплекса  $Gd(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$  были ранее описаны в работе [11].

Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) (рис. 1, *a*), квантовые точки строения «ядро-оболочка» общей формулой  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$  имеют кубическую структуру кристаллической решетки. Вид дифрактограммы соответствует образованию кристаллической фазы  $CdS$  типа «цинковой обманки». При этом сульфид марганца и сульфид цинка отдельной кристаллической фазы не формируют, что свидетельствует об их внедрении в общую структуру кристалла. Средний размер ячейки  $CdS$ , рассчитанный по уравнению Дебая – Шеррера, составил 2,04 нм. Средний гидродинамический размер мицелл в толуоле (рис. 1, *b*) с учетом оболочки  $ZnS$  и ПАВ, измеренный методом динамического рассеяния света (ДРС), составил 5,7 нм.

Небольшие размеры квантовых точек обусловлены медленным ростом частиц в связи с использованием додекантиола в качестве одновременно источника серы и стабилизатора. При температуре 285 °С додекантиол разлагается медленно, при этом органические «хвосты» ПАВ прочно закрепляются на поверхности из-за наличия SH-групп, имеющих сродство к поверхности сульфидов кадмия и цинка.

Полученные парамагнитные квантовые точки интенсивно поглощают свет в ближней УФ-области (рис. 1, *с*). Пик поглощения запрещенной зоны CdS, определенный путем дифференцирования кривой, расположен на длине волны 350 нм.

По эмпирическому полиному (1), ранее выведенному в работе [32] для наночастиц сульфида кадмия, также был рассчитан средний размер ядер кристаллов, составивший 2,07 нм, что согласуется с данными XRD-анализа:

$$D = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + (13,29). \quad (1)$$

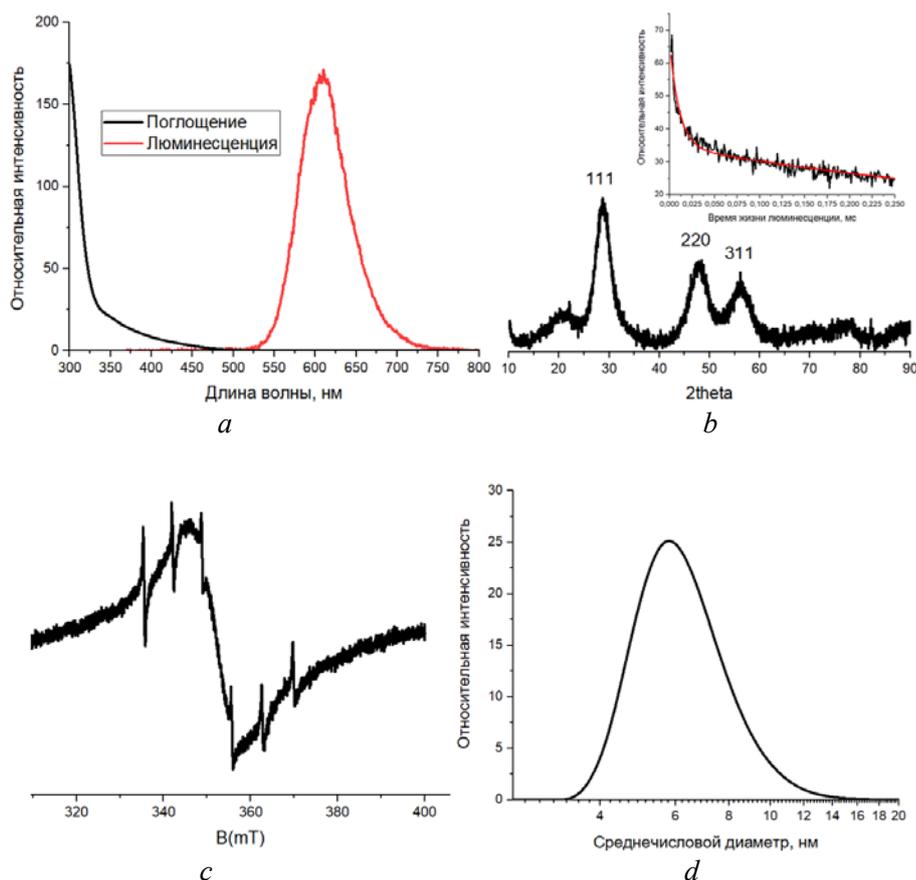


Рис. 1. Свойства квантовых точек ядро-оболочка Cd<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>S/ZnS: *a* – рентгенодифрактограмма, *b* – ДРС-диаграмма распределения по размерам, *с* – спектры поглощения и люминесценции, *d* – спектр ЭПР

Fig. 1. Properties of Cd<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>S/ZnS core-shell quantum dots: *a* – X-ray diffraction pattern, *b* – DLS diagram of size distribution, *c* – absorption and luminescence spectra, *d* – EPR spectrum

Полоса люминесценции КТ расположена в желтой области спектра с пиком на длине волны 608 нм, что соответствует переходу между термами 4T<sup>1</sup> и 6A<sup>1</sup> ионов Mn<sup>2+</sup>. Время жизни люминесценции составило 238 мкс, абсолютный квантовый выход люминесценции дисперсии в толуоле – 31 %.

Внедрение ионов марганца также было подтверждено методом электронного парамагнитного

резонанса (ЭПР). Согласно данным спектроскопии, ионы марганца в составе CdS находятся как в виде одиночных включений, которым соответствует сверхтонкое расщепление на 6 компонент на спектре (рис. 1, *d*), так и в составе крупных кластеров MnS, приводящих к образованию обменно-суженной линии.

Полученные тонкие пленки композитов парамагнитных КТ и комплекса гадолиния толщиной 6,1 мкм, контролируемой при помощи полимерных спейсеров, имеют равномерную текстуру.

Методом оптической поляризационной микроскопии с использованием температурного модуля было показано, что при введении парамагнитных квантовых точек  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  в матрицу

комплекса гадолиния  $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$  последний сохраняет свои мезогенные свойства и образует смектическую и нематическую фазы. Однако в композите формирование мезофаз происходит фрагментарно вокруг центров роста – агрегатов кристаллов квантовых точек, что проявляется в изменении текстуры комплекса (рис. 2).

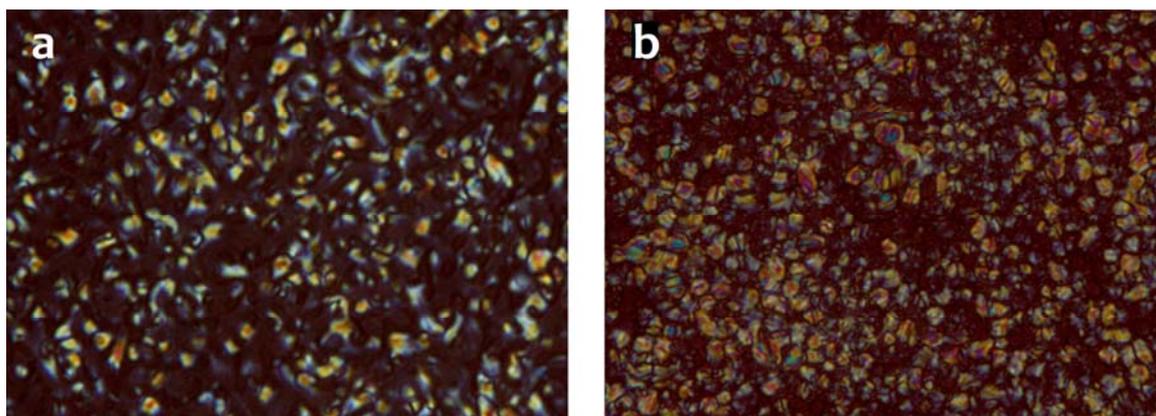


Рис. 2. Изображения в поляризованном свете нематической (а) и смектической (б) фазы композита, содержащего 10 мас. % КТ  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  и 90 мас. % комплекса  $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$  при увеличении в 500 раз

Fig. 2. Polarizing optical microscopy images of the nematic (a) and smectic (b) phases of the composite containing 10 wt. % of  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  QDs and 90 wt. % of the  $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$  complex, a magnification  $\times 500$

В композите, содержащем квантовые точки в концентрациях ниже 30 мас. %, температурные интервалы существования мезофаз изменяются незначительно по сравнению с чистым комплексом, диапазон существования смектической фазы которого – 76–102 °С, нематической фазы – 102–143 °С [11]. Также, при увеличении в 500 раз, не наблюдается значительных оптически идентифицируемых агрегатов квантовых точек, что свидетельствует о равномерном распределении КТ в матрице мезогенного комплекса.

При дальнейшем увеличении содержания КТ в композите до 50 % и выше нематическая и смектическая фазы не идентифицируются при помощи поляризационной микроскопии, а агрегаты квантовых точек начинают наблюдаться при увеличении от 500 раз.

Ранее было установлено, что лиганды  $\text{CPDK}_{3-5}$  и  $\text{bpy}_{17-17}$  в составе комплекса практически не люминесцируют при нормальных условиях, и

их интенсивная фосфоресценция происходит только при температуре жидкого азота. Люминесценция лигандов характеризуется двумя полосами флуоресценции с максимумами при 327 и 435 нм, а также полосой фосфоресценции с пиком при 508 нм, возникающей при излучательном переходе электрона с триплетного уровня  $3T^1$  (рис. 3, а) [11].

В настоящей работе нами показано, что энергетическое взаимодействие комплекса  $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$  с парамагнитными квантовыми точками приводит к значительному усилению интенсивности люминесценции лиганда  $\text{CPDK}_{3-5}$  при комнатной температуре.

Наиболее значительное увеличение интенсивности люминесценции комплекса гадолиния в пленке достигается при массовом содержании квантовых точек в композите, равном 25 %, и составляет 7,4 раза по отношению к интенсивности люминесценции пленки чистого комплекса, полученной при аналогичных условиях (рис. 3, б).

Дальнейшее увеличение концентрации КТ приводит к резко значительному падению интенсивности до исходных значений. Вероятно, это

вызвано агрегацией наночастиц, происходящей при их больших концентрациях в композите, что подтверждается поляризационной микроскопией.

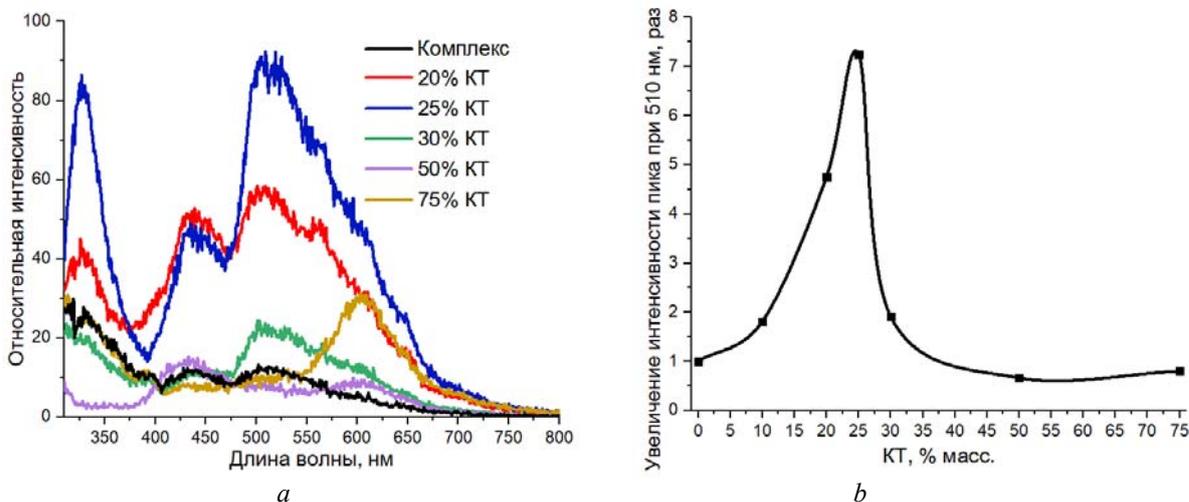


Рис. 3. Спектры люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 290 нм (а) и усиление интенсивности люминесценции лиганда при 510 нм (б) композитов КТ  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  и комплекса  $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$  в зависимости от содержания КТ

Fig. 3. Luminescence spectra upon excitation with 290 nm (a) and enhancement of ligand luminescence intensity at 510 nm (b) of the  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  QDs and  $\text{Gd}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$  complex composites depending on the QD content

Нами был сделан вывод, что частичная передача возбуждения от парамагнитных квантовых точек на комплекс гадолиния происходит из-за разницы во временах жизни люминесценции и особенностей энергетической структуры КТ, содержащих в своем составе ионы марганца. В ранее исследованных нами аналогичных композитах, содержащих недопированные квантовые точки, переноса энергии возбуждения с полупроводника на мезогенный комплекс не наблюдалось вне зависимости от размера наночастицы [24].

В парамагнитных КТ переход электрона между зоной проводимости  $\text{CdS}$  и термом  $4\Gamma^1$  иона  $\text{Mn}^{2+}$ , с которого происходит испускание фотона, занимает достаточно большое количество времени, из-за чего люминесценция разгорается только через  $\sim 2$  мкс после облучения (рис. 4), тогда как время жизни люминесценции «чистых» КТ лежит в наносекундном диапазоне [28].

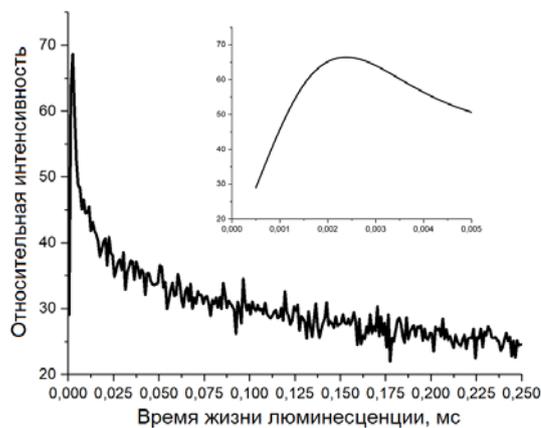


Рис. 4. Кривая времени жизни люминесценции парамагнитных КТ  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  и начальный этап кривой крупным планом (во вставке)

Fig. 4. Luminescence lifetime curve of paramagnetic  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}/\text{ZnS}$  QDs and a close-up of the initial stage of the curve (in the inset)

Время жизни люминесценции лигандов комплекса гадолиния значительно меньше времени жизни люминесценции парамагнитных квантовых точек. При этом люминесценция комплекса достигает максимальной интенсивности практически сразу после возбуждения. Соответственно, для части возбужденных электронов в наночастицах перенос энергии на уровни лигандов комплекса является наиболее быстрым путем релаксации системы. При этом полоса флуоресценции с пиком при 327 нм находится выше по энергии, чем ширина запрещенной зоны CdS, что позволяет предположить, что переход электрона на этот уровень происходит непосредственно с уровней оболочки ZnS. Это также может свидетельствовать о том, что ионы  $Mn^{2+}$  в процессе синтеза диффундируют из «ядра» CdS в оболочку ZnS.

Различия в механизме люминесценции компонентов, а также лишь частичный перенос энергии возбуждения, также приводят к тому, что спектр излучения композита изменяется с течением времени после возбуждения. Анализ при помощи времязрешенной люминесценции показывает радикальные различия в спектрах, полученных в режиме флуоресцентного и фосфоресцентного анализа с задержкой 200 мкс (рис. 5).

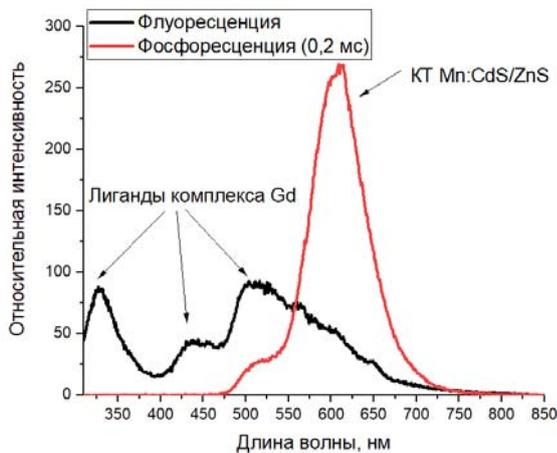


Рис. 5. Спектры флуоресценции и фосфоресценции композита КТ  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$  комплекса  $Gd(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$  (соотношение компонентов 25:75)

Fig. 5. Fluorescence and phosphorescence spectra of the composite of  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$  quantum dots and  $Gd(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$  complex (components ratio is 25:75)

На спектре, полученном в режиме флуоресценции, присутствуют пики, соответствующие излучению комплекса, на спектре фосфоресценции – остаточная люминесценция комплекса с пиком при 510 нм и излучение парамагнитных квантовых точек с пиком при 608 нм. На основании полученных данных была построена энергетическая диаграмма рассматриваемых композитов (рис. 6).

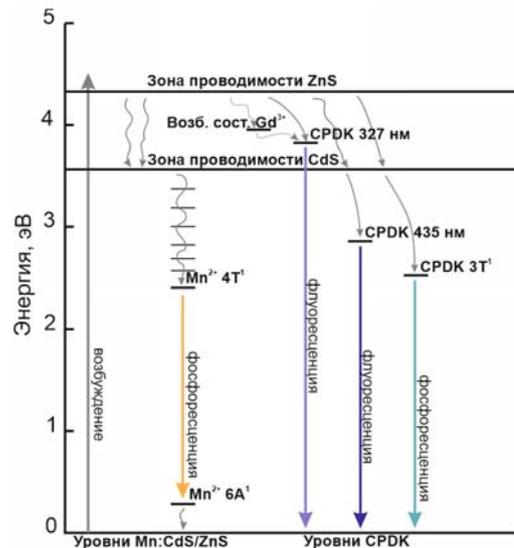


Рис. 6. Энергетическая диаграмма Яблонского композита квантовых точек  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$  с комплексом  $Gd(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$

Fig. 6. Yablonski energy diagram of the composite consisting of  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$  quantum dots and  $Gd(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$  complex

Таким образом, создание композитов с парамагнитными квантовыми точками, люминесценция которых происходит при переходе электрона с триплетных уровней примеси, позволяет значительно усиливать интенсивность люминесценции мезогенного комплекса гадолиния (III). Полученные результаты могут быть использованы для управления свойствами люминесцентных материалов.

## Выводы

В работе получены однородные пленки композитов мезогенного комплекса гадолиния (III) и парамагнитных квантовых точек  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S/ZnS$  с

равномерным распределением компонентов.

Показано, что в тонких пленках композитов квантовые точки, допированные парамагнитными ионами марганца, с большой шириной запрещенной зоны, при возбуждении способны передавать часть энергии лигандам исследованного комплекса Gd(CPDK<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>bру<sub>17-17</sub>. Предположено, что передача возбуждения происходит из-за различия времен жизни люминесценции парамагнитных квантовых точек и лигандов комплекса.

Полученные композиты обладают времяразрешенной люминесценцией и могут быть использованы в качестве компонентов оптоэлектронных устройств.

**Благодарность:** исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-73-01030, и при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина. Определение квантового выхода и ЭПР-исследования выполнены в рамках государственного задания для ФИЦ «Казанский научный центр РАН». Авторы благодарны Александру Крупину за помощь в проведении исследований.

**Acknowledgments:** the study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-73-01030) and Vladimir Potanin Foundation. Determination of the quantum yield and EPR studies were carried out within the framework of a state assignment for the Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences". The authors are grateful to Alexander Krupin for assistance in conducting research.

#### Список источников / References

1. Li H., Zeng Y., Zhang, H., Gu Z., Gong Q., Luo, K. Functional gadolinium-based nanoscale systems for cancer theranostics. *J. Controlled Release*, 2021, **329**, 482–512. DOI: 10.1016/j.jconrel.2020.08.064.
2. Yan H., Feng Z., Qin, P., Zhou X., Guo H., Wang X., Liu Z. Electric-field-controlled antiferromagnetic spintronic devices. *Adv. Mat.*, 2020, **32** (12), 1905603. DOI: 10.1002/adma.201905603.
3. Borah A., Murugavel R. Magnetic relaxation in single-ion magnets formed by less-studied lanthanide ions Ce (III), Nd (III), Gd (III), Ho (III), Tm (II/III) and Yb (III). *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **453**, 214288. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214288.
4. Gaita-Ariño A., Luis F., Hill S., Coronado E. Molecular spins for quantum computation. *Nature Chem.*, 2019, **11** (4), 301–309. DOI: 10.1038/s41557-019-0232-y.
5. Rashid H.U., Martines M.A.U., Jorge J., de Moraes P.M., Umar M.N., Khan K., Rehman H.U. Cyclen-based Gd<sup>3+</sup> complexes as MRI contrast agents: Relaxivity enhancement and ligand design. *Bioorganic & Med. Chem.*, 2016, **24**, 5663–5684. DOI: 10.1016/j.bmc.2016.09.069.
6. Albuquerque G.M., Souza-Sobrinha I., Coiado S.D., Santos B.S., Fontes A., Pereira G.A., Pereira G. Quantum dots and Gd<sup>3+</sup> chelates: advances and challenges towards bimodal nanoprobe for magnetic resonance and optical imaging. *Topics in Current Chemistry*. 2021, **379**, 1–35. DOI: 10.1007/s41061-021-00325-x.
7. Li H., Meade T.J. Molecular magnetic resonance imaging with Gd(III)-based contrast agents: challenges and key advances. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 17025–17041. DOI: 10.1021/jacs.9b09149.
8. Blomqvist L., Nordberg G.F., Nurchi V.M., Aaseth J.O. Gadolinium in medical imaging—usefulness, toxic reactions and possible countermeasures: A Review. *Biomolecules*, 2022, **12** (6), 742. DOI: 10.3390/biom12060742.
9. Orts-Arroyo M., Sanchis-Perucho A., Moliner N., Castro I., Lloret F., Martínez-Lillo J. One-dimensional gadolinium (III) complexes based on alpha- and beta-amino acids exhibiting field-induced slow relaxation of magnetization. *Inorganics*, 2022, **10** (3), 32 (12 p.). DOI: 10.3390/inorganics10030032.
10. Jenni S., Sour A. Molecular theranostic agents for photodynamic therapy (PDT) and magnetic resonance imaging (MRI). *Inorganics*, 2019, **7** (1), 10 (13 p.). DOI: 10.3390/inorganics7010010.
11. Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes and Pigments*, 2018, **148**, 492–500. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.018.
12. Dobrun L.A., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I., Galyametdinov Y.G., Knyazev, A.A. Dielectric properties of gadolinium-based liquid crystalline complex. *Crystallography Reports*, 2017, **62**, 753–757. DOI: 10.1134/S1063774517050042.
13. Binnemans K., Galyametdinov Y.G., Van Deun R., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikhantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Gubajdullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Van Meervelt L. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (18), 4335–4344. DOI: 10.1021/ja993351q.
14. Dobrun L.A., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I., Kalinkin A.A. Orientational order in liquid crystal complexes based on lanthanides. *Phys. Sol. St.*, 2018, **60**, 809–811. DOI: 10.1134/S1063783418040078.
15. Knyazev A.A., Krupin A.S., Kovshik A.P., Galyametdinov Y.G. Effect of magnetic and electric field on the orientation of rare-earth-containing nematics. *Inorg. Chem.*, 2021, **60** (2), 660–670. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02500.

16. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. A facile approach for the creation of heteroionic lanthanidomesogens-containing uniform films with enhanced luminescence efficiency. *Dyes and Pigments*, 2021, **187**, 109050. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.109050.
17. Goryacheva O.A., Beloglazova N.V., Vostrikova A.M., Pozharov M.V., Sobolev A.M., Goryacheva I.Y. Lanthanide-to-quantum dot Förster resonance energy transfer (FRET): Application for immunoassay. *Talanta*, 2017, **164**, 377–385. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.11.054.
18. Dos Santos M.C., Algar W.R., Medintz I.L., Hildebrandt N. Quantum dots for Förster resonance energy transfer (FRET). *TrAC Trends in Anal. Chem.*, 2020, **125**, 115819. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115819.
19. Geißler D., Linden S., Liermann K., Wegner K.D., Charbonniere L.J., Hildebrandt N. Lanthanides and quantum dots as Förster resonance energy transfer agents for diagnostics and cellular imaging. *Inorg. Chem.*, 2014, **53** (4), 1824–1838. DOI: 10.1021/ic4017883.
20. Algar W.R., Kim H., Medintz I.L., Hildebrandt N. Emerging non-traditional Förster resonance energy transfer configurations with semiconductor quantum dots: Investigations and applications. *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **263**, 65–85. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.07.015.
21. Charbonniere L.J., Hildebrandt N., Ziessel R.F., Löhmansröben H.G. Lanthanides to quantum dots resonance energy transfer in time-resolved fluoro-immunoassays and luminescence microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128** (39), 12800–12809. DOI: 10.1021/ja062693a.
22. Zhang W., Chen T., Su L., Ge X., Chen X., Song J., Yang H. Quantum dot-based sensitization system for boosted photon absorption and enhanced second near-infrared luminescence of lanthanide-doped nanoparticle. *Anal. Chem.*, 2020, **92** (8), 6094–6102. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c00529.
23. Galyametdinov Y.G., Krupin A.S., Knyazev A.A. Temperature-sensitive chameleon luminescent films based on PMMA doped with europium (III) and terbium (III) anisometric complexes. *Inorganics*, 2022, **10** (7), 94 (13 p.). DOI: 10.3390/inorganics10070094.
24. Галяметдинов Ю. Г., Крупин А. С., Сагдеев Д. О., Карякин М. Е., Шамилов Р. Р., Князев А. А. Люминесцентные композиты на основе жидкокристаллического комплекса европия (III) и квантовых точек CdSe/CdS/ZnS // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 1. С. 27–38. [Galyametdinov Yu.G., Krupin A.S., Sagdeev D.O., Karyakin M.E., Shamilov R.R., Knyazev A.A. Luminescent composites based on liquid crystalline europium(III) complex and CdSe/CdS/ZnS quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 27–38 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.27].
25. Kurilov A.D., Chausov D.N., Osipova V.V., Sagdeev D.O., Chekulaev I.S., Kucherov R.N., Belyaev V.V., Galyametdinov Y.G. Concentration-dependent dielectric and electro-optical properties of composites based on nematic liquid crystals and CdS: Mn quantum dots. *Soft Matter*, 2023, **19** (11), 2110–2119. DOI: 10.1039/D2SM01352E.
26. Chen T., Chen Y., Li Y., Liang M., Wu W., Wang Y. A review on multiple I-III-VI quantum dots: Preparation and enhanced luminescence properties. *Materials*, 2023, **16** (14), 5039 (26 p.). DOI: 10.3390/ma16145039.
27. Li C., Wu P. Cu-doped quantum dots: a new class of near-infrared emitting fluorophores for bioanalysis and bioimaging. *Luminescence*, 2019, **34** (8), 782–789. DOI: 10.1002/bio.3679.
28. Galyametdinov Y.G., Sagdeev D.O., Sukhanov A.A., Voronkova V.K., Shamilov R.R. Monitoring of the mechanism of Mn ions incorporation into quantum dots by optical and EPR spectroscopy. *Photonics*, 2019, **6** (4), 107. DOI: 10.3390/photonics6040107.
29. Galyametdinov Y.G., Sagdeev D.O., Voronkova V.K., Sukhanov A.A., Shamilov R.R. The dependence of paramagnetic and optical characteristics of Mn: CdS nanoparticles on high-temperature synthesis conditions. *Mat. Res. Express*, 2018, **5** (7), 075009. DOI: 10.1088/2053-1591/aacfc4.
30. Patel J., Jain B., Singh A.K., Susan M.A.B.H., Jean-Paul L. Mn-doped ZnS quantum dots—an effective nanoscale sensor. *Microchem. J.*, 2020, **155**, 104755. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104755.
31. Qiao T., Parobek D., Son D.H. Photons and charges from colloidal doped semiconductor quantum dots. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7** (47), 14788–14797. DOI: 10.1039/C9TC05150C.
32. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2003, **15** (14), 2854–2860. DOI: 10.1021/cm034081k.

#### Вклад авторов:

<sup>1</sup>Сагдеев Д. О. – разработка методики синтеза квантовых точек, синтез и анализ свойств квантовых точек.

<sup>2</sup>Никифоров В. Г. – исследования оптических свойств полученных материалов, анализ теоретического материала.

<sup>3</sup>Шмелёв А. Г. – исследования оптических свойств полученных материалов.

<sup>4</sup>Суханов А. А. – ЭПР-исследования квантовых точек.

<sup>5</sup>Галяметдинов Ю. Г. – руководство работой, анализ теоретического материала, коррекция текстового материала статьи.

**Contributions of the authors:**

<sup>1</sup>**Sagdeev D. O.** – development of the synthesis method of quantum dots, synthesis and analysis of quantum dots.

<sup>2</sup>**Nikiforov V. G.** – studies of optical properties, analysis of theoretical material.

<sup>3</sup>**Shmelev A. G.** – studies of optical properties.

<sup>4</sup>**Sukhanov A. A.** – EPR studies of quantum dots.

<sup>5</sup>**Galyametdinov Yu. G.** – work supervision, analysis of theoretical material, correction of text material of the article.

**The authors declare no conflict of interests.**

<sup>1</sup>ORCID: 0000-0003-4859-412X

<sup>2</sup>ORCID: 0000-0002-0989-4405

<sup>3</sup>ORCID: 0000-0001-5450-2450

<sup>4</sup>ORCID: 0000-0001-8927-3715

<sup>5</sup>ORCID: 0000-0002-9128-0700

**Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

Поступила 5.02.2024, одобрена 4.03.2024, принята 12.03.2024

Received 5.02.2024, approved 4.03.2024, accepted 12.03.2024