

УДК 544.252.2:544.18:544.164

К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. Карла Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия.
E-mail: ksenuya@mail.ru

В работе приведены результаты квантово-химического моделирования строения и энергий низших синглетных и триплетных возбужденных состояний некоторых жидкокристаллических полимеров, применяемых совместно с полупроводниковыми квантовыми точками при создании функциональных материалов для устройств оптоэлектроники. Было осуществлено моделирование взаимодействия полимеров с поверхностью квантовых точек CdSe/CdS, имеющих строение по типу «ядро/оболочка», с привлечением метода теории функционала плотности. Изучена вероятность межмолекулярного переноса энергии при создании оптических материалов на основе рассмотренных полимеров и квантовых точек CdSe/CdS. Выявлены отклонения морфологии поверхности частиц от внутренней структуры, а также отличия геометрических параметров в объеме и в поверхностных слоях квантовых точек. Исследовано влияние природы функциональных групп полимеров на значение энергии донорно-акцепторной связи, образуемой с поверхностными атомами квантовых точек. Изучена возможность применения рассмотренных жидкокристаллических полимеров в роли поверхностных агентов, демонстрирующих сжимающее напряжение при координации на поверхности квантовых точек, что позволит частицам сохранить морфологию поверхности, форму, размер и эффективность излучения.

Ключевые слова: жидкокристаллические полимеры, квантовые точки, оптические материалы, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.76

К. А. Romanova, Yu. G. Galyametdinov

QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF OPTICAL FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON SEMICONDUCTING QUANTUM DOTS CdSe/CdS AND LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERS

Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia.
E-mail: ksenuya@mail.ru

The paper presents quantum-chemical simulation results of the structure and energies of the lowest singlet and triplet excited states of some liquid-crystalline polymers. These polymers are applied with semiconductor quantum dots for the creation of functional materials for optoelectronic devices. The interaction of polymers with the surface of CdSe/CdS quantum dots having a core/shell structure was simulated using the density functional theory method. The probability of the intermolecular energy transfer process in optical materials based on the studied polymers and CdSe/CdS quantum dots was investigated. Deviations of the surface morphology of the particles from their internal structure as well as geometric parameter differences of the core and surface layers of quantum dots were revealed. The influence of the nature of polymers functional groups on the energy values of

the donor-acceptor bonds formed with the surface atoms of quantum dots was investigated. The application possibility of the studied liquid-crystalline polymers as surface agents demonstrating a compressive stress during their coordination on the quantum dots surface was studied that will allow the particles to preserve their surface morphology, shape, size and emission efficiency.

Key words: liquid-crystalline polymers, quantum dots, optical materials, quantum-chemical simulation, density functional theory.

Введение

Свойства функциональных материалов, в которых неорганические наночастицы распределены в полимерной матрице, в значительной степени определяются сочетанием свойств всех компонентов и характером их взаимодействия. При этом значительное внимание со стороны исследователей уделяется полимерам, способным выступать в роли среды, способствующей стабилизации наноструктур. С данной точки зрения особое место занимают жидкокристаллические (ЖК) среды, которые могут обеспечить не только стабилизацию, но и направленную локализацию, а также распределение наночастиц различной формы [1–3]. Оптические свойства таких нанокомпозитов определяются не только совокупностью оптических свойств наночастиц и анизотропной матрицы, но и представляют собой весьма нетривиальную задачу интерпретации этих свойств, так как в результате могут быть получены абсолютно новые характеристики систем [4–6]. К примеру, можно ожидать эффект генерации лазерного излучения при условии определенного подбора формы, размера наночастиц, структуры органических молекул на их поверхности и структуры ЖК-полимеров.

Сферические квантовые точки (КТ) являются в настоящее время одними из самых широко распространенных в оптоэлектронике полупроводниковых наночастиц. Их оптические свойства определяются квантово-размерным эффектом, оказывающим влияние на положение полосы излучения. Так как большая часть атомов КТ располагается на поверхности, эффективность их излучения определяется окружением частиц. Неоднородности поверхности становятся центрами захвата экситонов и дырок при оптическом возбуждении, а наличие тушителей оказывает влияние на эффективность люминесценции. Пассивация поверхности КТ молекулами кислорода и воды, образование связей с тушителями излучения, локальные напряжения на поверхности приводят к понижению интенсивности излучения [1–3].

Совместное применение КТ с органическими соединениями, способными к образованию связей с поверхностными атомами частиц, приводит к усилению их поглощательной способности вследствие реализации индуктивно-резонансного механизма передачи энергии возбуждения. Так, при закреплении на поверхности КТ CdSe/ZnS молекул органических красителей в спектре излучения образцов наблюдали усиление сигнала флуоресценции красителя, что можно объяснить процессом межмолекулярного переноса энергии с участием КТ [1]. Однако вследствие невозможности одновременной пассивации катионных и анионных поверхностных центров при применении органических соединений сохраняется некоторое количество неспассивированных поверхностных дефектов [7], становящихся центрами безызлучательной рекомбинации. Использование в качестве оболочек неорганических соединений позволяет устранить как анионные, так и катионные поверхностные дефекты, повысить эффективность излучения [8] и добиться более коротких времен жизни возбужденных состояний [9]. Экспериментально было выявлено, что большей эффективности блокировки безызлучательных центров и поверхностных дефектов можно добиться при применении в качестве оболочки неорганических материалов с большей шириной запрещенной зоны [10, 11].

Применение ЖК-полимеров способно обеспечить более плотную упаковку молекул на поверхности частиц, способствует локализации, стабилизации и организации КТ, гашению излучения поверхностных дефектов [12–15], позволяет добиться высокой степени заполнения полимера частицами при сохранении особенностей их поведения и при отсутствии агломерации [14], улучшает механические свойства материала. Комбинирование оптического поведения фотонных ЖК с особенностями электронных свойств полупроводниковых КТ позволяет создавать функциональные материалы с улучшенными и варьируемыми характеристиками для разнообразных устройств оптоэлектроники, оптических усилителей, сенсоров, лазеров, дисплеев.

Создание эффективных оптических материалов на основе КТ и ЖК-полимеров требует тщательного изучения особенностей влияния анизотропного окружения на оптическое поведение наночастиц, интерпретации экспериментальных зависимостей, выявления особенностей взаимодействия ЖК-молекул с поверхностью частиц, что можно осуществлять с привлечением теоретических методов моделирования. Основной целью данной работы было применение теоретических методов квантовой химии к изучению роли ряда ЖК-полимеров при создании оптических функциональных материалов, способных участвовать во взаимодействии с поверхностью КТ CdSe, покрытых оболочкой CdS.

Методика моделирования

Оптимизация геометрии мономерных звеньев ЖК-полимеров осуществлялась методом теории функционала плотности (*DFT*) с применением обменно-корреляционного функционала PBE [16] в программе *Priroda 06* [17, 18] с использованием базисного набора *rL1* [19] в газовой фазе. Моделирование положения низших возбужденных состояний проводилось в оптимизированной геометрии возбужденного состояния молекулы в программе *Firefly v. 8.2.0* [20, 21] методом *TDDFT* (функционал *PBE*, базисный набор 6-31+G(*d*, *p*)).

Равновесная геометрия поверхности КТ CdSe/CdS, в том числе с координированными на ней молекулами полимеров, была получена путем оптимизации методом *DFT* приближения обобщенных градиентов (*GGA*) с функционалом *PBE* и базисным набором плоских волн в рамках метода проекционных присоединений плоских волн (*PAW*) с использованием программы *Quantum ESPRESSO* [22, 23]. Процесс релаксации ячейки осуществлялся до величины остаточной силы на каждом атоме не менее $2 \cdot 10^{-4}$ эВ·пм⁻¹ с макси-

мальной кинетической энергией плоских волн 400 эВ. Для построения начальной геометрии поверхности были использованы экспериментальные данные геометрических параметров ячеек объемных материалов CdSe и CdS гексагонального строения из базы *Crystallography Open Database* [24–26].

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования были выбраны КТ CdSe/CdS, имеющие строение по типу «ядро/оболочка». Благодаря достаточной ширине запрещенной зоны (~1,75 эВ) CdSe нашел широкое применение в фотопроводниках, фотоэлектрохимических элементах, солнечных батареях, транзисторах и т.д. При этом CdS с большей шириной запрещенной зоны (~2,50 эВ) имеет структуру, аналогичную кристаллической решетке CdSe, что предотвращает образование дефектов на границе раздела, стабилизирует форму, размер и свойства частиц. Подобранные для изучения ЖК-полимеры (рис. 1) отличаются удобством практического применения, стабильными свойствами и используются в функциональных материалах совместно с полупроводниковыми наночастицами [13, 27–31].

На начальном этапе была осуществлена оптимизация геометрии мономерных звеньев полимеров. Полученные в результате молекулы (рис. 1) были использованы для создания цепочек из трех и пяти мономерных звеньев полимеров, для которых в дальнейшем также была осуществлена оптимизация. Расчет значений низших триплетных и синглетных возбужденных состояний полимеров был проведен методом *TDDFT* с учетом релаксации геометрии возбужденного состояния [32–34]. Предварительные расчеты методом конфигурационного взаимодействия *CIS* привели к завышенным результатам по сравнению с экспериментальными значениями на более чем 0,5 эВ.

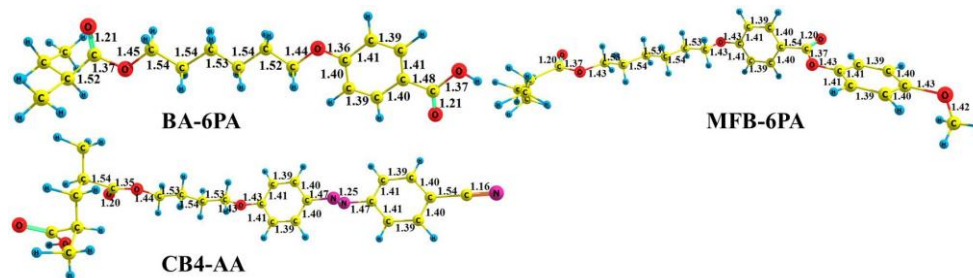


Рис. 1. Оптимизированные геометрии мономерных звеньев изученных полимеров, длины связей приведены в Å
Fig. 1. Optimized geometries of monomer units of studied polymers, bond lengths are given in Angstroms

Как уже отмечалось, в образцах КТ с органическими красителями экспериментально была выявлена возможность переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму с участием КТ [1–3]. При изучении систем КТ CdSe с ЖК-полимерами [28] также была отмечена вероятность непрямого возбуждения излучения КТ путем передачи энергии с помощью полимерной матрицы. Эффективность данного процесса зависит от соотношения энергетических уровней донора и акцептора. По данным *TDDFT*-моделирования были получены следующие положения низших синглетных (S_1) и триплетных (T_1) возбужденных уровней полимеров: ВА-6РА $S_1 = 5,11$ эВ и $T_1 = 3,60$ эВ; МФВ-6РА $S_1 = 5,00$ эВ и $T_1 = 3,98$ эВ; СВ-4АА $S_1 = 3,32$ эВ и $T_1 = 2,43$ эВ. При моделировании значений возбужденных состояний молекул из трех и пяти мономерных звеньев полимеров были получены схожие значения, отличающиеся не более чем на 0,1 эВ, при значительно больших вычислительных затратах. Полученные в результате расчета значения синглетных уровней можно соотнести с экспериментальными, найденными из спектров поглощения соединений. Согласно [27, 35] значение синглетного уровня ВА-6РА составляет 5,10 эВ, а для СВ-4АА – 3,40 эВ. Таким образом, смоделированные положения возбужденных уровней соединений достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Для КТ CdSe/CdS с диаметром ядра 5,8 нм и толщиной оболочки от 0,2 до 1,2 нм характерны длины волн поглощения от 2,00 до 1,92 эВ [36]. Также существуют экспериментальные данные о длинах волн поглощения КТ CdSe/CdS с диаметром от 2,82 до 3,63 нм соответствующих диапазону от 2,30 до 2,16 эВ [37]. У частиц с диаметром 6,8 нм поглощение происходило на длине волны 2,25 эВ, а у частиц с диаметром 4,4 и 5,7 нм – при 2,16 и 2,10 эВ, соответственно [38]. Следовательно, рассмотренные полимеры могли бы усиливать излучение данных КТ, так как синглетные и триплетные уровни их возбужденных состояний расположены энергетически выше. При этом с точки зрения уменьшения энергетических потерь выгодным является участие триплетных возбужденных состояний. Объясняется это тем, что в случае переноса энергии возбуждения с синглетных уровней полимеров на КТ большая разница в энергиях между этими уровнями приведет к потерям энер-

гии на рассеивание, большему вкладу конкурирующего процесса флуоресценции молекулы и в результате к меньшей эффективности процесса.

Для осуществления переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму необходимым условием является расстояние между донором и акцептором от 20 до 50 Å. В результате оптимизации геометрии поверхности КТ CdSe/CdS с координированными молекулами полимерных звеньев было установлено, что расстояние между поверхностными атомами КТ и центрами поглощения (НВМО) молекул ЖК-полимеров составляет более 15 Å. Так как в ходе синтеза КТ могут быть использованы поверхностные агенты, а синтезируемые частицы часто характеризуются некоторой неоднородностью поверхности, данное расстояние может составить более 20 Å, что обеспечит индуктивно-резонансный механизм переноса энергии.

На следующем этапе была проведена оптимизация элементарных ячеек CdSe и CdS гексагональной структуры с исходной геометрией из базы данных *Crystallography Open Database* [24–26], которая не показала существенных изменений по сравнению с экспериментальными значениями. К примеру, разница между средними рассчитанными длинами связей Cd–Se в элементарной ячейке (2,682 Å) и экспериментальными данными (2,635 Å) составила менее 0,05 Å, для Cd–S – 2,565 Å по сравнению с экспериментальной величиной 2,533 Å. Далее была проведена оптимизация геометрии (001) поверхности КТ CdSe и CdS. Для уменьшения вычислительных затрат образцы исследуемых поверхностей представляли собой ячейку (2×2), состоящую из четырех слоев. При этом два нижних слоя были зафиксированы, их геометрические параметры соответствовали параметрам оптимизированной геометрии элементарной ячейки. В результате было выявлено, что геометрические параметры на поверхности отличаются от исходных геометрий элементарных ячеек, которые были использованы для их построения. Так, длины связей в первом поверхностном слое отличаются от величин в объеме частиц на 5 % и на 3 % – во втором слое. Расчет ширины запрещенной зоны образцов, выполненный в одной точке с применением гибридного функционала *HSE*, продемонстрировал следующие значения: 1,673 эВ для CdSe и 2,478 эВ для CdS при экспериментальных величинах 1,750 и 2,500 эВ, соответственно [39].

Толщина оболочки CdS на поверхности КТ CdSe/CdS может составлять от 0,5 до 2 нм при диаметре ядра CdSe 2,8 нм [40]. Применение оболочки CdS на поверхности ядра CdSe приводит к повышению интенсивности фотолюминесценции частиц, при этом интенсивность данного процесса падает при увеличении толщины оболочки CdS, начиная от двух монослоев, в результате роста числа структурных дефектов в оболочке большей толщины [36]. В результате для моделирования был выбран образец поверхности КТ CdSe/CdS, состоявшей из двух слоев CdS в качестве оболочки КТ и четырех слоев CdSe. Экспериментальные исследования структуры КТ показали, что ядро частицы в отличие от поверхностных слоев сохраняет кристаллическую структуру, близкую к объемному материалу [25]. Поэтому нижние два слоя CdSe в ходе оптимизации были зафиксированы, а их геометрические параметры были заимствованы из оптимизированной элементарной ячейки CdSe.

Оптимизация (001) геометрии поверхности CdSe/CdS (рис. 2, а) показала, что КТ сохраняет исходную гексагональную структуру кристаллической решетки как в ядре, так и в оболочке. Все атомы Cd в поверхностном слое оболочки трехкоординированы и образуют связи с тремя атомами серы, следовательно, имеют возможность для координации одной молекулы поверхностного агента либо стабилизатора в процессе синтеза. Геометрические параметры в ядре отличаются от исходной геометрии элементарной ячейки CdSe, которая была использована для предварительного построения поверхности. Длины связей Cd–Se в слое, распо-

ложенном на границе раздела с оболочкой, оказались меньше длин связей в ядре КТ на 2 %. Вследствие процесса оптимизации длины связей Cd–S на поверхности стали также короче по сравнению с длинами связей в элементарной ячейке. К примеру, длины связей Cd–S в поверхностном слое оболочки (2,470 Å) оказались меньше длин связей в следующем слое (2,521 Å), находящемся на границе с CdSe, и отличаются от длин связей Cd–S (2,565 Å) в оптимизированной элементарной ячейке.

Следовательно, оптимизация геометрии поверхности КТ привела к большему уменьшению длин связей между поверхностными атомами по сравнению с атомами в объеме КТ, что указывает на отклонение поверхностной структуры от структуры ядра частицы. В то же время ядро частиц зачастую сохраняет структуру объемного материала, в то время как на поверхности действуют силы сжимающего напряжения. Если бы в качестве объекта моделирования была выбрана сферическая КТ, а не часть ее поверхности, различие в геометрических параметрах на поверхности и в объеме частицы было бы более ярко выраженным, тем не менее подобную зависимость можно наблюдать при движении от поверхностных слоев в глубь частицы. Подобный эффект был подтвержден экспериментальными исследованиями нанокристаллов CdS и CdSe, в которых было обнаружено различие между геометрическими параметрами и физико-химическим поведением слоев в объеме КТ, на поверхности и в поверхностном слое, образующем связи с молекулами поверхностных агентов [41–43].

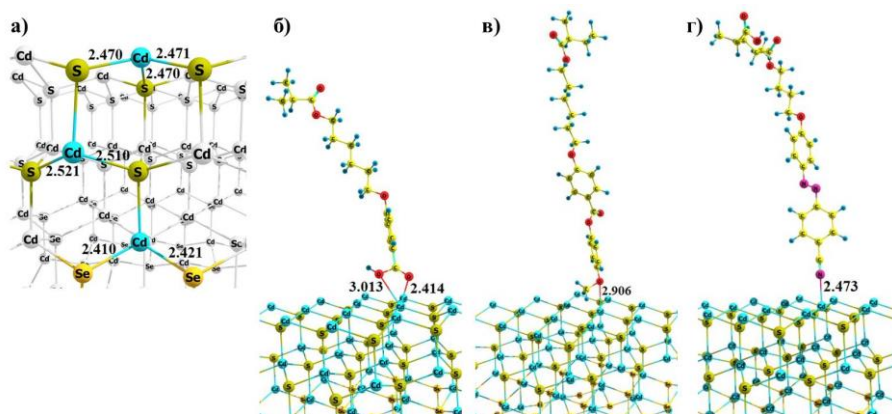


Рис. 2. Оптимизированные геометрии (001) поверхности CdSe/CdS (а), системы CdSe/CdS – BA-6PA (б), CdSe/CdS – MFB-6PA (в) и CdSe/CdS – CB-4AA (г), длины связей приведены в Å

Fig. 2. Optimized geometries of the (001) surface of CdSe/CdS (a), systems CdSe/CdS – BA-6PA (b), CdSe/CdS – MFB-6PA (c) and CdSe/CdS – CB-4AA (d), bond lengths are given in Angstroms

Затем на оптимизированной поверхности CdSe/CdS были закреплены молекулы мономерных звеньев ЖК-полимеров. В составе изученных полимеров присутствуют функциональные группы, способные вступать во взаимодействие с поверхностными атомами Cd с образованием донорно-акцепторных связей. Как работы по теоретическому моделированию схожих систем [44, 45], так и экспериментальные исследования [46], указывают на то, что поверхностные агенты преимущественно образуют наиболее прочные связи с поверхностными атомами металлов. При координации полимеров ВА-6РА и MFB-6РА связи образуются с атомами кислорода карбоксильной и метокси-группы, в случае ВА-6РА координация происходит бидентантно с участием обоих кислородов карбоксильной группы. Полимер СВ-4АА может координироваться на поверхности КТ через атом азота нитрильной группы. Длины образуемых при этом донорно-акцепторных связей Cd–O в случае ВА-6РА составляют 2,414 и 3,013 Å (кислород – OH группы) и 2,906 Å для MFB-6РА (рис. 2). В случае координации мономерного звена СВ-4АА длина связи Cd–N составила 2,473 Å. Данные значения близки к полученным в результате моделирования схожих систем в других работах [34, 47, 48]. К примеру, длины связей Cd–N при координации на поверхности КТ CdSe поверхностных агентов, содержащих аминогруппы, составили 2,42–2,45 Å в результате моделирования методом *DFT* [47, 48].

В результате моделирования было установлено, что при координации на поверхности КТ молекул мономерных звеньев полимеров также наблюдается уменьшение длин связей в поверхностных слоях на более чем 3 % по сравнению с геометрическими параметрами в объеме КТ. Следовательно, ЖК-полимеры, выступающие в роли поверхностных агентов, демонстрируют сжимающее напряжение [49] при координации на поверхности КТ. Однако данные изменения менее значительны, чем в случае свободной поверхности КТ, поэтому присутствие молекул на поверхности позволяет КТ CdSe/CdS сохранить морфологию поверхности, форму и размер частиц.

Величины энергий образуемых донорно-акцепторных связей между поверхностными атомами Cd и мономерными звеньями полимеров определялись как разность между полной энергией поверхности CdSe/CdS с координированной на ней молекулой мономерного звена полимера, энергией свободной поверхности CdSe/CdS и энергией изо-

лированной молекулы мономерного звена. В результате были получены следующие значения: для ВА-6РА –96,1 кДж/моль, для MFB-6РА –40,6 кДж/моль и для СВ-4АА –154,3 кДж/моль. Полученные величины близки к литературным данным по полученным ранее энергиям связи для систем КТ с различными молекулами поверхностных агентов [34]. Так, для кластеров CdSe различного состава энергии связи составляют от –39 кДж/моль для поверхностных агентов с амино-группами, до –132 кДж/моль – для фосфиноксидов и –95 кДж/моль – при координации агентов с карбоксильными группами [50]. Таким образом, полимер с нитрильной группой СВ-4АА образует наиболее прочные связи с поверхностью CdSe/CdS, в то время как MFB-6РА слабее закрепляется на поверхности частицы. Тем не менее изученные ЖК-полимеры способны выступать в роли пассивирующих поверхностных агентов для рассмотренных КТ, что позволит стабилизировать их оптические характеристики, форму и размер, обеспечит их организацию в объеме ЖК-полимера и предотвратит агрегацию.

Выводы

Сочетание особенностей поведения жидкокристаллических полимеров и оптических свойств квантовых точек позволяет создавать функциональные материалы с улучшенными оптическими характеристиками, повышенной эффективностью излучения, механической прочностью. В представленной работе содержатся результаты квантово-химического моделирования строения и энергий возбужденных состояний некоторых жидкокристаллических полимеров, применяемых совместно с полупроводниковыми квантовыми точками в устройствах оптоэлектроники. Моделирование взаимодействия изученных полимеров с поверхностью квантовых точек CdSe/CdS, имеющих строение по типу «ядро/оболочка», позволило выявить отклонение морфологии поверхности частиц от внутренней структуры, а также отличия геометрических параметров в объеме и в поверхностных слоях квантовых точек, произвести расчет энергий образуемых донорно-акцепторных связей. Изучена возможность применения рассмотренных жидкокристаллических полимеров в роли поверхностных агентов квантовых точек CdSe/CdS, произведена оценка эффективности межмолекулярного переноса энергии в изученных системах.

Рассмотренные полимеры демонстрируют при координации на поверхности квантовых точек сжимающее напряжение и образуют достаточно прочные связи с поверхностными атомами кадмия, что позволит частицам сохранить морфологию поверхности, форму, размер и эффективность излучения. Используемые в данной работе подходы могут найти применение для предварительного подбора компонентов при создании эффективных устройств оптоэлектроники.

Исследования были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00100). Моделирование было осуществлено с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН», вычислительных ресурсов «Ломоносов» и «Чебышев» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова [51].

Список литературы / References

1. Sukhanova A., Susha A.S., Bek A., Mayilo S., Rogach A.L., Feldmann J., Oleinikov V., Reveil B., Donvito B., Cohen J.H., Nabiev I. Nanocrystal-encoded fluorescent microbeads for proteomics: antibody profiling and diagnostics of autoimmune diseases. *Nano Letters*, 2007, **7** (8), 2322–2327. DOI: 10.1021/nl070966+.
2. Talroze R.V., Merekalov A.S., Shatalova A.M., Otmakhova O.A., Shandryuk G.A. Liquid crystal polymers as matrices for arrangement of inorganic nanoparticles. *Liquid crystalline polymers* / Ed. by V.K. Thakur, M.R. Kessler. Heidelberg, New York, London: Springer International Publishing, 2015, **2**, Ch. 15, 369–388. DOI: 10.1007/978-3-319-20270-9.
3. Shibaev V.P. Liquid-crystalline polymer systems: From the past to the present. *Polymer Science, Series A*, 2014, **56**, 727–762. DOI: 10.1134/S0965545X14060091.
4. Lukishova S.G., Bissell L.J., Stroud C.R., Boyd R.W. Room-temperature single photon sources with definite circular and linear polarizations. *Optics and Spectroscopy*, 2010, **108**, 417–424. DOI: 10.1134/S0030400X10030161.
5. Rodarte A.L., Gray C., Hirst L.S., Ghosh S. Spectral and polarization modulation of quantum dot emission in a one-dimensional liquid crystal photonic cavity. *Physical Review B: condensed matter and materials physics*, 2012, **85**, 035430-1–035430-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.035430.
6. Bobrovsky A., Mochalov K., Oleinikov V., Shibaev V. Glass-forming photoactive cholesteric oligomers doped with quantum dots: novel materials with phototunable circularly polarised emission. *Liquid Crystals*, 2011, **38**, 737–742. DOI: 10.1080/02678292.2011.570796.
7. Peng X.G., Schlamp M.C., Kadavanich A.V., Alivisatos A.P. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 7019–7029. DOI: 10.1021/ja970754m.
8. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 468–471. DOI: 10.1021/jp9530562.
9. Eychmüller A., Hässelbarth A., Katsikas L., Weller H. Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids. *Journal of Luminescence*, 1991, **48-49**, 745–749. DOI: 10.1016/0022-2313(91)90232-K.
10. Zou B.S., Little R.B., Wang J.P., El-Sayed M.A. Effect of different capping environments on the optical properties of CdS nanoparticles in reverse micelles. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1999, **72** (4), 439–450. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1999)72:4<439::AID-QUA27>3.0.CO;2-Q.
11. Capek R.K., Lambert K., Dorfs D., Smet P.F., Poelman D., Eychmüller A., Hens Z. Synthesis of extremely small CdSe and bright blue luminescent CdSe/ZnS nanoparticles by a prefocused hot-injection approach. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 1743–1749. DOI: 10.1021/cm900248b.
12. Pattabi M., Saraswathi Amma B., Manzoor K. Photoluminescence study of PVP capped CdS nanoparticles embedded in PVA matrix. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42**, 828–835. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.08.029.
13. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A., 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, **41**, 2178–2185. DOI: 10.1021/ma701983y.
14. 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. *Polymer Prepr. ACS*, 2007, **48** (2), 775–776.
15. Nguyen T.-D., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. CdS quantum dots encapsulated in chiral nematic mesoporous silica: new iridescent and luminescent materials. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 777–783. DOI: 10.1002/adfm.201302521.
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
17. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the

- electron density in auxiliary basis sets. *Chemical Physics Letters*, 1997, **281** (1–3), 151–156.
DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
18. Laikov D.N. PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
19. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chemical Physics Letters*, 2005, **416** (1–3), 116–120.
DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
20. Granovsky A.A. Firefly version 8. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
21. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, **14** (11), 1347–1363.
DOI: 10.1002/jcc.540141112.
22. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougousis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502-1–395502-36.
DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
23. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter*, 2017, **29**, 465901-1–465901-68.
DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
24. Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/> (accessed April 5, 2020).
25. Freeman D.K., Mair S.L., Barnea Z. The structure and Bijvoet ratios of cadmium selenide. *Acta Crystallographica, Section A*, 1977, **33**, 355–359.
DOI: 10.1107/S0567739477000977.
26. Ulrich F., Zachariasen W. Über die Kristallstruktur des α - und β -CdS, sowie des Wurtzits. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik und Kristallchemie*, 1925, **62**, 260–273.
DOI: 10.1524/zkri.1925.62.1.260.
27. Ezhov A.A., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Abramchuk S.S., Shatalova A.M., Manna P., Zubarev E.R., Talroze R.V. Liquid-crystalline polymer composites with CdS nanorods: structure and optical properties. *Langmuir*, 2011, **27**, 13353–13360. **DOI:** 10.1021/la203258r.
28. 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, **16** (5), 1071–1078. **DOI:** 10.1002/cphc.201402913.
29. Shatalova A.M., Kutergina I.Yu., Derikov Ya.I., Shandryuk G.A., Talroze R.V. Matrices based on acrylic liquidcrystalline copolymers for the design of composites with quantum dots. *Polymer Science Series B*, 2012, **54** (11–12), 533–541.
DOI: 10.1134/S1560090412100090.
30. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. Influence of silver nanoparticles on the phase behavior of side-chain liquid crystalline polymers. *Langmuir*, 2004, **20**, 10868–10871. **DOI:** 10.1021/la048601h.
31. Bobrovsky A., Mochalov K., Oleinikov V., Sukhanova A., Prudnikau A., Artemyev M., Shibaev V., Nabiev I. Optically and electrically controlled circularly polarized emission from cholesteric liquid crystal materials doped with semiconductor quantum dots. *Advanced Materials*, 2012, **24**, 6216–6222.
DOI: 10.1002/adma.201202227.
32. Beć K.B., Morisawa Yu., Kobashi K., Grabska Ju., Tanabe I., Tanimura E., Sato H., Wójcik M.J., Ozaki Yu. Rydberg transitions as a probe for structural changes and phase transition at polymer surfaces: an ATR-FUV-DUV and quantum chemical study of poly(3-hydroxybutyrate) and its nanocomposite with graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20** (13), 8859–8873. **DOI:** 10.1039/c7cp07271f.
33. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 80–89. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical simulation of structure and photophysical properties of some lanthanide-containing metallomesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 80–89. (in Russ.).
DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80].

34. Романова К. А., Кремлева А. В., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химическое исследование роли жидкокристаллических полимеров в создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для оптоэлектроники // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2019. Т. 17, № 2. С. 15–24. [Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. Quantum-chemical study of liquid crystalline polymers for development of optoelectronic materials with semiconductor quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (2), 15–24. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.15].
35. Eich M., Wendorff J., Reck B., Ringsdorf H. Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1987, **8**, 59–63. DOI: 10.1002/marc.1987.030080111.
36. Hai L.B., Nghia N.X., Nga P.T., Chinh V.D., Trang N.T.T., Hanh V.T.H. Preparation and spectroscopic investigation of colloidal CdSe/CdS/ZnS core/multishell nanostructure. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2009, **4** (3), 277–283. DOI: 10.1080/17458080802178619.
37. Gadalla A., Abd El-Sadek M.S., Hamood R. Synthesis and optical properties of CdSe/CdS core/shell nanocrystals. *Materials Science-Poland*, 2019, **37** (2), 149–157. DOI: 10.2478/msp-2019-0034.
38. Spectroscopy of semiconductors: numerical analysis bridging quantum mechanics and experiments. *Springer series in optical sciences* / Ed. by W. Lu, Y. Fu. Heidelberg, New York, London: Springer International Publishing, 2018, **215**, 240 p. DOI: 10.1007/978-3-319-94953-6.
39. Aras M., Kiliç Ç. Combined hybrid functional and DFT+U calculations for metal chalcogenides. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**, 044106-1–044106-8. DOI: 10.1063/1.4890458.
40. Purcell-Milton F., Visheratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O., Gun'ko Y.K. Impact of shell thickness on photoluminescence and optical activity in chiral CdSe/CdS core/shell quantum dots. *ACS Nano*, 2017, **11** (9), 9207–9214. DOI: 10.1021/acsnano.7b04199.
41. Sapra S., Nanda J., Pietryga J.M., Hollingsworth J.A., Sarma D.D. Unraveling internal structures of highly luminescent PbSe nanocrystallites using variable-energy synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 15244–15250. DOI: 10.1021/jp061885p.
42. Winkler U., Eich D., Chen Z.H., Fink R., Kulkarni S.K., Umbach E. Thermal behaviour of CdS nanoparticles investigated by high resolution photoelectron spectroscopy. *Physica Status Solidi A*, 1999, **173**, 253–259. DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199905)173:1< 253::AID-PSSA253>3.0.CO;2-W.
43. Winkler U., Eich D., Chen Z.H., Fink R., Kulkarni S.K., Umbach E. Detailed investigation of CdS nanoparticle surfaces by high-resolution photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 1999, **306** (1), 95–102. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00427-3.
44. Yang P., Tretiak S., Masunov A., Ivanov S. Quantum chemistry of the minimal CdSe clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**, 074709-1–074709-12. DOI: 10.1063/1.2965532.
45. Rempel J.Y., Trout B.L., Bawendi M.G., Jensen K.F.J. Density Functional Theory Study of Ligand Binding on CdSe (0001), (000), and (110) Single Crystal Relaxed and Reconstructed Surfaces: Implications for Nanocrystalline Growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 18007–18016. DOI: 10.1021/jp064051f.
46. Liu I.S., Lo H.H., Chien C.T., Lin Y.Y., Chen C.W., Chen Y.F., Su W.F., Liou S.C. Enhancing photoluminescence quenching and photoelectric properties of CdSe quantum dots with hole accepting ligands. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 675–682. DOI: 10.1039/B715253A.
47. Azpiroz J.M., Matxain J.M., Infante I., Lopez X., Ugalde J.M. A DFT/TDDFT study on the optoelectronic properties of the amine-capped magic (CdSe)₁₃ nanocluster. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 10996–11005. DOI: 10.1039/c3cp51687c.
48. Kilina J. Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131** (22), 7717–7726. DOI: 10.1021/ja9005749.
49. Meulenberg R.W., Jennings T., Strouse G.F. Compressive and tensile stress in colloidal CdSe semiconductor quantum dots. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2004, **70**, 235311-1–235311-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.235311.
50. Fischer S.A., Crotty A.M., Kilina S.V., Ivanov S.A., Tretiak S. Passivating ligand and solvent contributions to the electronic properties of semiconductor nanocrystals. *Nanoscale*, 2012, **4**, 904–914. DOI: 10.1039/c2nr11398h.
51. Воеводин Вл., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов». *Открытые системы. СУБД* [Электронный ресурс], 2012, 7, 36–39. URL: <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>. [Voevodin V.I., Zhumatiy S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin V.V. Practice of «Lomonosov» Supercomputer. *Open Systems J.*, 2012, 7, 36–39. Available at: <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>. (in Russ.)].

Поступила 9.04.2020 г.

Received 9.04.2020

Принята 05.06.2020 г.

Accepted 05.06.2020