

17,16

Кластерообразование эндоэдральных металлофуллеренов с Y, Gd, Ho в растворе и на поверхности твердого тела

© И.Е. Кареев¹, В.П. Бубнов¹, Э.К. Алиджанов², С.Н. Пашкевич², Ю.Д. Лантух²,
С.Н. Летута², Д.А. Раздобреев²

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

² Оренбургский государственный университет,
Оренбург, Россия

E-mail: kareev@icp.ac.ru, ekaalid@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2016 г.)

Процесс формирования кластеров эндоэдральных металлофуллеренов с Y, Gd, Ho в *N, N*-диметилформамиде исследовался методами статического и динамического светорассеяния, а на поверхности подложки из слюды — методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что распределение кластеров по размерам зависит от концентрации эндоэдральных металлофуллеренов и времени экспозиции раствора. Показано, что кластеры устойчивы к воздействию высокой температуры и ультразвука. Определена концентрация эндоэдральных металлофуллеренов в растворах, при которой образуются только одиночные кластеры. При увеличении концентрации эндоэдральных металлофуллеренов одиночные кластеры объединяются в агломераты. Проведена оценка фрактальной размерности и выполнено измерение дзета-потенциала кластеров эндоэдральных металлофуллеренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-08-00824-а и 16-03-00810-а) и Министерства образования и науки РФ (проект № 450).

1. Введение

Кластеры нанометровых размеров вызывают интерес исследователей благодаря широкому кругу возможных практических приложений: в качестве катализаторов различных химических процессов [1], в спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью [2], для биомедицинских целей [3], в качестве сенсбилизирующих покрытий в преобразователях солнечной энергии [4].

Фуллерены C_{60} и C_{70} в растворах в широких диапазонах концентраций и температур образуют агрегаты или кластеры, содержащие от десяти до десятков тысяч частиц [5]. Растворы фуллеренов представляют собой уникальный пример „кластерного“ вещества. Агрегация фуллеренов отражается на многих физико-химических свойствах их растворов. Это приводит к немонотонной зависимости растворимости фуллеренов от температуры и явлению сольватохромизма — изменению оптических спектров поглощения растворов в зависимости от его концентрации и состава растворителя [6,7].

Согласно общей статистической теории флуктуаций, вероятность образования кластеров заданного размера определяется изменением энергии Гиббса системы [8]. Для теоретического описания процессов кластерообразования в настоящее время используются методы химической термодинамики [9] или простые феноменологические модели [5]. В работе [10] кинетика роста кластеров фуллеренов в растворах описывается уравнением Френкеля–Зельдовича. Используя модель жидкой капли, авторы показали, что средний размер кластера уменьша-

ется при увеличении концентрации раствора. В случае реализации модели ограниченного роста средний размер кластера не зависит от начального насыщения раствора, а определяется термодинамическими параметрами кластерной системы.

Известно, что в коллоидных растворах фуллеренов C_{60} и C_{70} частицы заряжены, как правило, отрицательно. С ростом ионной силы растворителя наблюдается снижение абсолютной величины дзета-потенциала и происходит укрупнение коллоидных частиц [11]. Дзета-потенциал является одной из важнейших характеристик двойного электрического слоя (ДЭС), который возникает при контакте двух фаз коллоидного раствора. Контактующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины, что приводит к образованию ДЭС. Существует два основных механизма образования ДЭС: зарядовый обмен между жидкой и твердой фазами и ориентирование полярных молекул в приповерхностном слое коллоидной частицы. В последнем случае знак эффективного заряда поверхности определяет правило Кёна, гласящее, что из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость [12].

Молекулы эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) $M@C_{2n}$ ($M = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho$; $2n = 60, 70, 80, 82$) в отличие от фуллеренов обладают значительными собственными дипольными моментами величиной 3–4 D [13]. ЭМФ хорошо растворяются в полярных растворителях [14,15], таких как *o*-дихлорбензол (ДХБ), бензонитрил, диметилсульфоксид, *N, N*-диметилформамид (ДМФА). Мо-

лекулы ЭМФ за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий формируют в растворе устойчивую систему кластеров при самых незначительных концентрациях (10^{-7} – 10^{-6} mol·l⁻¹) [16]. Процесс формирования кластеров водных растворов Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ и Gd@C₆₀(OH)_x подробно исследован в [17]. Было показано, что распределение кластеров производных ЭМФ по размерам имеет бимодальный характер со средними значениями гидродинамических радиусов $R \approx 30$ и ≈ 90 nm. Эксперименты по статическому рассеянию света и малоугловому рассеянию нейтронов позволили сделать вывод о фрактальной структуре кластеров ЭМФ с размерностью от $d = 1.6$ до 2.4 [18]. Теоретические расчеты [19] показали, что для кластеров размерностью $d \leq 1.5$ может наблюдаться гигантское локальное усиление внешнего электромагнитного поля, связанное с дальнедействующими корреляциями частиц фрактального кластера. Конформационные изменения, локальные колебания и вращения элементов кластера в различных пространственных масштабах обуславливают диэлектрическую релаксацию фрактальной структуры. При этом характерное время релаксации может изменяться в широких пределах: $\tau = 10^{-3}$ – 10^{-11} s [20]. Таким образом, формирование кластеров ЭМФ в растворах может существенно модифицировать фотофизические свойства исследуемых систем. Так, в работах [21,22] показано, что самоорганизация молекул фуллеренов в нанокластеры может приводить к гигантскому усилению рамановского рассеяния света в видимой области.

Актуальность исследования кластерного поведения ЭМФ в растворах связана с использованием этих систем в различных приложениях, например, в биомедицине и фотовольтаике [23,24]. В последние время синтезированы водорастворимые производные ЭМФ Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ и Gd@C₆₀(OH)_x, показана их эффективность в качестве контрастных агентов для ЯМР-томографии [25,26]. Кластеризация ЭМФ в растворах влияет на эффективность контрастных веществ [17] и фотовольтаических ячеек [21,27].

Существует весьма ограниченное число работ, в которых исследуются закономерности кластерообразования ЭМФ в растворах и на поверхности. Поэтому представляет интерес исследовать особенности формирования кластеров ЭМФ с Y, Gd, Ho в полярном растворителе ДМФА и на поверхности слюды при осаждении из раствора и сопоставить полученные данные о характере распределения кластеров ЭМФ по размерам, массе, величине их электрокинетического потенциала с существующими моделями формирования кластеров с целью уточнения их термодинамических характеристик.

2. Эксперимент

Сажу, содержащую ЭМФ с иттрием, гольмием и гадолинием, получали испарением композитных графитовых электродов в разработанном и изготовленном нами электродуговом реакторе [28–30]. ЭМФ M@C₈₂ (M = Y,

Ho, Gd) выделяли из сажи по двухстадийной схеме экстракции [30]. На первой стадии сажу многократно экстрагировали ДХБ для удаления пустых фуллеренов C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄ и др. На второй стадии с целью получения ЭМФ сажу многократно обрабатывали ДМФА. Экстракт по данным элементного анализа, масс-спектрометрии и оптической спектроскопии практически не содержал пустых фуллеренов и представлял собой смесь ЭМФ, основным компонентом которой являлся M@C₈₂ (~ 80 mol.%). Кроме того, в экстрактах содержались в незначительных количествах M@C₈₀ и M₂@C₈₀ (M = Y, Gd, Ho) [30,31].

Исходные растворы M@C₈₂ (M = Y, Gd, Ho) в ДМФА имели концентрацию 10^{-4} mol·l⁻¹. Рабочие растворы готовились соответствующим разбавлением исходных. Распределение по гидродинамическим радиусам нанокластеров ЭМФ в растворе с концентрацией $0.2 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹ и выше исследовалось методом динамического светорассеяния (ДС) на корреляторе Photocor Compact-Z. При меньших концентрациях уровень рассеянного света был недостаточен для корректного определения размеров нанокластеров. Молярная масса кластеров определялась с помощью статического светорассеяния методом Дебая [32]. Измерения проводились на приборе Photocor Compact-Z при угле рассеяния 90°. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 654$ nm.

Кластеры ЭМФ, сформированные на поверхности слюды, изучались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Образцы готовились путем полива свежесколотой поверхности слюды растворами ЭМФ с концентрацией от 10^{-7} до 10^{-4} mol·l⁻¹ с последующим удалением растворителя. Измерения проводились на приборе СММ-2000 в режиме контактной моды.

3. Результаты и обсуждение

Характер распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам исследовался методом ДС. При этом существенных различий в результатах экспериментов в зависимости от типа инкапсулированного металла в ЭМФ не наблюдалось. На рис. 1 представлены гистограммы распределения наночастиц ЭМФ в растворе ДМФА по гидродинамическим радиусам. Максимум распределения наночастиц по размерам для свежеприготовленного раствора с концентрацией $0.5 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹ находится в области 36 nm (гистограмма 1 на рис. 1). После 12 h экспозиции этого раствора при комнатной температуре максимум распределения сместился к 93 nm (гистограмма 2 на рис. 1). Дальнейшее наблюдение за раствором показало, что распределение 2 является стабильным, близким к монодисперсному со средним значением $R = 100$ nm и не претерпевает дальнейших изменений со временем. Двадцатикратное увеличение концентрации раствора ЭМФ до 10^{-4} mol·l⁻¹ не привело к заметному изменению финального распределения

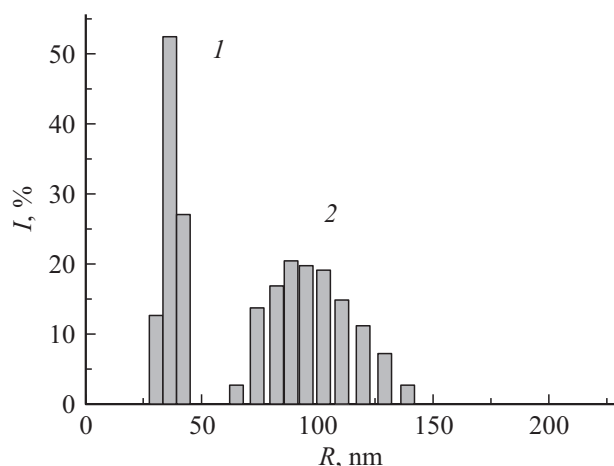


Рис. 1. Гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам кластеров коллоидного раствора ЭМФ с гадолинием в ДМФА. 1 — свежеприготовленный раствор с концентрацией $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 2 — после двенадцатичасовой экспозиции при комнатной температуре.

наночастиц по размерам. Сформировавшиеся наночастицы оказались весьма устойчивыми к температурному и ультразвуковому воздействиям. При нагреве „старенного“ раствора заметные изменения в характере распределения начинали наблюдаться только при достижении температуры 70°C . Распределение несколько уширилось и смещалось в сторону меньших значений гидродинамических радиусов. После остывания раствора до комнатной температуры распределение возвращалось к первоначальному состоянию (рис. 1, гистограмма 2). Эти результаты свидетельствуют о том, что у наночастиц ЭМФ в ДМФА минимум свободной энергии при комнатной температуре достигается при эффективном значении гидродинамического радиуса $R \approx 100 \text{ nm}$. При увеличении концентрации раствора ЭМФ в ДМФА размер нанокластеров оставался постоянным, возрастало только их количество.

Важно было проверить справедливость этого предположения при предельно высоких концентрациях ЭМФ. Такие условия реализуются, когда наночастицы ЭМФ формируются на подложке в медленно испаряющейся капле раствора. На рис. 2 приведены АСМ-изображения поверхности образцов свежесколотой слюды, политой растворами с разной исходной концентрацией ЭМФ и высушенной в течение 5–6 h до полного удаления растворителя. Рис. 2, *a* соответствует исходной концентрации ЭМФ $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ в поливочном растворе. Видно, что на поверхности слюды сформировались агломераты кластеров ЭМФ размером 190–220 nm, которые близки к размерам наночастиц, образующихся в растворе после его длительной экспозиции. Если концентрацию ЭМФ в поливочном растворе уменьшить до $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, то на поверхности образуются только одиночные кластеры (рис. 2, *b*) размером 60–70 nm, что соответствует размеру частиц, формирующихся в свежеприготовлен-

ном растворе. Сопоставление результатов, полученных методами ДС и АСМ, позволяет предположить, что при концентрации меньше $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ в растворе формируются одиночные кластеры с преимущественными размерами 60–70 nm. При увеличении концентрации ЭМФ в растворе до $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ создаются условия для объединения кластеров в более крупные агломераты. Процесс формирования таких агломератов в растворе проявляется в виде временной эволюции распределения наночастиц ЭМФ по гидродинамическим радиусам (рис. 1). После достижения размеров агломератов $\sim 200 \text{ nm}$, вероятно, формируются условия электростатической стабилизации, и увеличения размеров агломератов не происходит даже при предельно высоких концентрациях ЭМФ в ДМФА.

Из изложенного выше следует, что коллоидные растворы ЭМФ в ДМФА характеризуются монодисперсным распределением кластеров по размерам с характерными размерами $R \approx 35 \text{ nm}$ в области концентраций $10^{-7}–10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ и $R \approx 100 \text{ nm}$ в области концентраций $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ и выше. Переход от малых кластеров к большему наблюдается во временном интервале порядка нескольких часов. Сопоставляя АСМ-изображения на рис. 2, *a* и *b*, можно сделать вывод, что агломераты формируются из нескольких одиночных кластеров. Временной интервал формирования одиночных кластеров экспериментально определить не удалось ввиду его малости.

Процесс образования кластеров определенного размера в растворе произвольной концентрации может быть описан в рамках модели ограниченного роста [10]. При этом размеры кластера определяются значением минимальной энергии Гиббса ΔG системы

$$\Delta G = -N(\mu_1 - \mu_2) + 4\pi r^2 \sigma N^{2/3} + kN^\beta, \quad (1)$$

где N — число молекул в кластере, μ_1 и μ_2 — химические потенциалы молекул в конденсированной и жидкой фазах соответственно, r — радиус молекулы, σ —

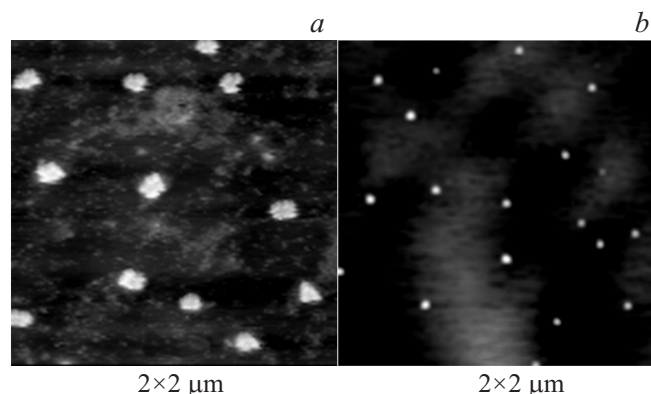


Рис. 2. АСМ-изображения. *a* — агломераты, состоящие из четырех-шести одиночных кластеров ЭМФ с характерными размерами 190–220 nm, *b* — одиночные кластеры ЭМФ с характерными размерами 60–70 nm.

Параметры кластеров ЭМФ с иттрием, гадолинием и гольмием

ЭМФ M@C ₈₂	Молярная масса агрегата M _w , g · mol ⁻¹	Молярная масса M@C ₈₂ M, g · mol ⁻¹	Степень агрегации M _w /M	Второй вириальный коэффициент A ₂ , ml · mol · g ⁻²	Фрактальная размерность агрегата d	Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал), mV
Gd@C ₈₂	0.89 · 10 ⁷	1141	7.8 · 10 ³	0.30 · 10 ⁻⁵	1.95 ± 0.03	-22.6 ± 1.4
Ho@C ₈₂	0.90 · 10 ⁷	1149	7.9 · 10 ³	0.31 · 10 ⁻⁵		-25.3 ± 1.4
Y@C ₈₂	1.01 · 10 ⁷	1073	9.4 · 10 ³	0.28 · 10 ⁻⁵		-26.7 ± 1.4

поверхностная энергия кластера, k и β — эмпирические параметры, которые отвечают за некоторое взаимодействие (например, электростатическое), ограничивающее увеличение ΔG , а значит, и дальнейший рост кластера.

В рамках данной модели выполнено описание процесса формирования коллоидного раствора кластеров ЭМФ с экспериментально установленным числом частиц $N \approx 7.8 \cdot 10^3$. Значение σ находилось из энтальпии фуллеренового раствора $\Delta H = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ по формуле $\sigma = \Delta H / 4\pi r^2$, где r — радиус молекулы ЭМФ [10]. Оказалось, что раствор ЭМФ можно удовлетворительно описать моделью ограниченного роста, используя значение параметра $\beta = 2$ и значение энергии, ограничивающей рост кластера, в расчете на одну молекулу $k = 0.35 \cdot 10^{-4} k_B T$, где $k_B T$ — энергия теплового поля. Временную эволюцию исследуемой кластерной системы, вероятно, следует описывать в рамках модели кинетически ограниченного роста, когда время присоединения частицы к кластеру много больше времени дрейфа частицы. В случае роста, ограниченного диффузией, время самосборки кластера должно составлять доли секунды.

Для получения дополнительной информации о молекулярной массе сформированных кластеров ЭМФ был проведен анализ концентрационных зависимостей статического светорассеяния в исследуемых коллоидных растворах по методу Дебая.

Основой методики является соотношение

$$\frac{KC}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C, \quad (2)$$

где $K = 4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial C)^2 / \lambda^4 N_A$ — оптическая константа, n — показатель преломления растворителя, $(\partial n / \partial C)$ — инкремент показателя преломления раствора, λ — длина волны излучения, N_A — постоянная Авогадро, R_Θ — коэффициент Релея исследуемого раствора M_w — молярная масса рассеивающих центров, C — концентрация исследуемого раствора, A_2 — второй вириальный коэффициент.

Инкремент показателя преломления раствора ЭМФ был взят из работы [33]. На рис. 3 представлены зависимости KC/R_Θ от концентрации, полученные для растворов ЭМФ с Y, Gd, Ho в ДМФА. Наклон зависимостей определяет знак и величину A_2 , а экстраполяция до пересечения с осью абсцисс дает величину $1/M_w$. Результаты расчетов параметров кластеров по методу Дебая представлены в таблице. Оценка числа молекул

ЭМФ N , участвующих в формировании кластера, проводилась сопоставлением массы кластера с молярной массой молекул ЭМФ (см. таблицу).

Согласно модели жидкой капли [18], радиус кластера R связан с эффективным радиусом отдельной молекулы ЭМФ r соотношением:

$$N = \left(\frac{R}{r}\right)^d, \quad (3)$$

где d — фрактальная размерность кластера. Тогда, согласно (3), оценка фрактальной размерности кластеров стабилизированного раствора ЭМФ с учетом их радиуса $R \approx 100 \text{ nm}$, радиуса молекулы $r \approx 1 \text{ nm}$ [23] и степени агрегации $N \approx 8 \cdot 10^3$ дает величину $d = 1.95$ (см. таблицу). Величина второго вириального коэффициента коррелирует с растворимостью образца [34]. Следовательно, положительная величина наклона графика Дебая ($A_2 \approx 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$) свидетельствует о том, что в данном концентрационном интервале в исследуемых растворах процессы сольватации преобладают над агрегацией.

Измерения электрокинетического потенциала кластеров ЭМФ в растворе ДМФА при напряженности электрического поля $14.6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ были выполнены на корреляторе Photocor Compact-Z. Установлено, что кла-

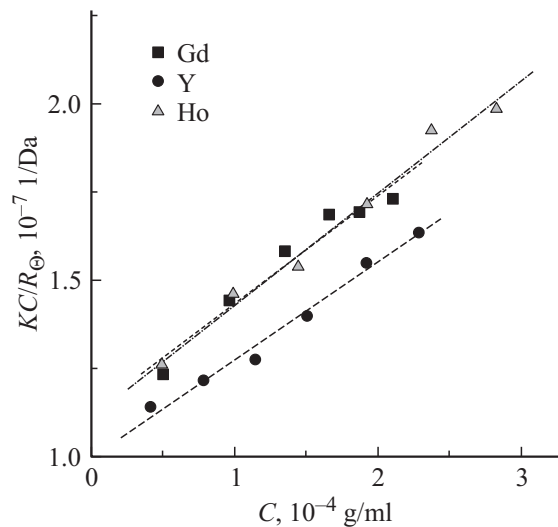


Рис. 3. Концентрационная зависимость статического светорассеяния растворов ЭМФ с гадолинием, иттрием, гольмием в ДМФА.

стеры ЭМФ имеют отрицательный эффективный заряд. Полученные значения их дзета-потенциалов представлены в таблице. Диэлектрическая проницаемость ДМФА $\epsilon = 36.7$ в несколько раз превышает диэлектрическую проницаемость ЭМФ $\epsilon \approx 7.4$ и, согласно правилу Кёна, на поверхности кластеров ЭМФ в ДМФА индуцируется отрицательный заряд.

4. Заключение

Молекулы ЭМФ в объеме полярного растворителя и на поверхности твердого тела формируют систему нанокластеров, чрезвычайно устойчивую к ультразвуковому и температурному воздействию. При концентрациях меньше $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ молекулы ЭМФ самоорганизуются в кластеры с преимущественными размерами $R \approx 35\text{--}40 \text{ nm}$. При увеличении концентрации раствора до значений, больших $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, начинается процесс формирования агломератов, состоящих из четырех-шести одиночных кластеров радиусом $R \approx 100 \text{ nm}$. На поверхности кластеров ЭМФ в ДМФА индуцируется отрицательный заряд, и их дзета-потенциал составляет $-(25\text{--}26) \text{ mV}$. Молярная масса кластеров ЭМФ ($R \approx 100 \text{ nm}$) составляет величину $M_w = 1.0 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, что соответствует фрактальной размерности $d = 1.95$.

Список литературы

- [1] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta. *Adv. Catal.* **55**, 1 (2012).
- [2] C. Shen, C. Hui, T. Yang, C. Xiao, J. Tian, L. Bao, S. Chen, H. Ding, H. Gao. *Chem. Mater.* **20**, 6939 (2008).
- [3] D.O. Lapotko, E. Lukianova, A.A. Oraevsky. *Lasers Surg. Med.* **38**, 631 (2006).
- [4] Y. Wang, N. Chen, X. Zhang, X. Yang, Y. Bai, M. Cui, Y. Wang, X. Chen, T. Huang. *J. Semicond.* **30**, 7, 072 005 (2009).
- [5] В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН* **168**, 11, 1196 (1998).
- [6] Y.P. Sun, C.E. Bunker. *Nature* **365**, 398 (1993).
- [7] H.N. Grosh, A.V. Sapre, J.P. Mittal. *J. Phys. Chem.* **100**, 22, 9439 (1996).
- [8] Nucleation theory and applications / Eds J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezhev. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna (1999). 510 p.
- [9] M.V. Korobov, A.L. Mirakian, N.V. Avramenko, E.F. Valeev, I.S. Neretin, Yu.L. Slovokhotov, A.L. Smith, G. Olofsson, R.S. Ruoff. *J. Phys. Chem. B* **102**, 19, 3712 (1998).
- [10] V.L. Aksenov, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V.B. Priezhev, J.W.P. Schmelzer. *Phys. Part. Nucl.* **36**, S52 (2005).
- [11] K.L. Chen, M. Elimelech. *Langmuir* **22**, 26, 10 994 (2006).
- [12] П. Делахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. Мир, М. (1967). 351 с.
- [13] А.В. Елецкий. *УФН* **170**, 2, 113 (2000).
- [14] J. Ding, S. Yang. *Chem. Mater.* **8**, 2824 (1996).
- [15] I.E. Kareev, E. Laukhina, V.P. Bubnov, V.M. Martynenko, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. *Chem. Phys. Chem.* **14**, 1670 (2013).
- [16] E.K. Alidzhanov, Yu.D. Lantukh, S.N. Letuta, S.N. Pashkevitch, O.A. Domakhin, I.E. Kareev, V.P. Bubnov, E.B. Yagubskii. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **16**, 5, 412 (2008).
- [17] B. Sitharaman, R.D. Bolskar, I. Rusakova, L.J. Wilson. *Nano Lett.* **4**, 12, 2373 (2004).
- [18] V.T. Lebedev, Yu.S. Grushko, D.N. Orlova, A.F. Kim, V.S. Kozlov, V.P. Sedov, S.G. Kolesnik, V.V. Shamanin, E.Yu. Melenevskaya. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **18**, 422 (2010).
- [19] О.Н. Гадомский, И.В. Гадомская, К.К. Алтунин. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 4, 266 (2009).
- [20] В.В. Максименко, А.Л. Лушников. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 4, 204 (1993).
- [21] Э.К. Алиджанов, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, С.Н. Пашкевич, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский. *Опт. и спектр.* **109**, 4, 630 (2010).
- [22] B.S. Razbirin, E.F. Sheka, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 3, 159 (2008).
- [23] H. Shinohara. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [24] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [25] R.D. Bolskar, A.F. Benedetto, L.O. Husebo, R.E. Price, E.F. Jackson, S. Wallace, L.J. Wilson, J.M. Alford. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 18, 5471 (2003).
- [26] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara. *Bioconjugate Chem.* **12**, 510 (2001).
- [27] Э.К. Алиджанов, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, С.Н. Пашкевич, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский. Патент RU 2499330 C1 (2012).
- [28] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин. *ЖТФ* **79**, 11, 134 (2009).
- [29] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов. *ЖТФ* **85**, 1, 104 (2015).
- [30] V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin. *Chem. Mater.* **14**, 1004 (2002).
- [31] I.E. Kareev, V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, A.F. Dodonov, V.I. Kozlovskii, E.B. Yagubskii. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **12**, 1, 65 (2004).
- [32] В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Наука, М. (1964). 718 с.
- [33] Н.П. Евлампиева, С.К. Филиппов, Т.С. Дмитриева, И.И. Зайцева, Е.Ю. Меленевская, О.В. Назарова, Е.И. Рюмцев. *Высокомолекуляр. соединения А* **49**, 6, 977 (2007).
- [34] F. Bonnete, S. Finet, A. Tardieu. *J. Cryst. Growth* **196**, 403 (1999).