

УДК 544.77.051.6:[547.86:546.65-022.532]

В.К. Клочков, А.В. Григорова, О.О. Седых, С.Л. Ефимова

АГРЕГАЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО И НИЛЬСКОГО ГОЛУБОГО В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ ReEuVO_4 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) С РАЗЛИЧНЫМ ФОРМ-ФАКТОРОМ

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, г. Харьков

Методами электронной и люминесцентной спектроскопии исследовалась агрегация в водных растворах катионных красителей метиленового голубого и нильского голубого в присутствии отрицательно заряженных наночастиц ReEuVO_4 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) с размерами частиц – 2, 10×50, 8×80 нм. Определены значения порогов быстрой коагуляции золь в присутствии красителей, влияние концентрации и геометрии наночастиц на динамику и характер агрегации красителей. Показано, что значения порогов быстрой коагуляции зависят от удельной площади поверхности наночастиц, а степень перекрывания ароматических хромофоров в образующихся агрегатах Н-типа зависит от линейных размеров наночастиц.

Введение

Агрегация красителей играет важную роль в оптике, фотографии, аналитической химии и биологии [1,2]. Фотофизические свойства красителей, регистрируемые спектрами поглощения и люминесценции, в значительной мере зависят от способности красителей к агрегации в условиях данного окружения, концентрации, температуры, ионной силы и т.д. [3,4]. Особый интерес представляют процессы агрегации и образования гибридных наноструктур органичес-

ких красителей с неорганическими наночастицами [5,6]. Органико-неорганические системы являются перспективными в плане возможности новых применений известных соединений, как для технических решений, так и их биомедицинского использования.

Катионные тиазиновые и оксазиновые красители широко используются в биологии и медицине в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [2,7,8], синтетических лекарственных препаратов [9] и биологических

зондов [10]. Значительный интерес представляют исследования агрегации красителей тиазинового и оксазинового ряда в присутствии неорганических наночастиц [11–13]. Агрегация красителей вблизи поверхности наночастиц (НЧ), как правило, осуществляется за счет не ковалентных сил, включая Ван-дер-Ваальсовы, стерические, гидрофобные и электростатические взаимодействия. Характер агрегации красителей вблизи поверхности НЧ в значительной мере определяется природой частиц, величиной заряда поверхности и их размерами. Так, при взаимодействии катионного красителя – тионина с отрицательно заряженными наночастицами золота, смещение равновесия мономер→Н-димер более значительно для меньших частиц [14]. Очевидно, что наряду с влиянием размеров НЧ, значительную роль на характер агрегации органических красителей играет и геометрия частиц.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния геометрических параметров отрицательно заряженных наночастиц на характер агрегации катионных красителей. В работе методами спектрофотометрии в видимом диапазоне спектра и люминесцентной спектроскопии исследована агрегация молекул метиленового голубого (МГ) и нильского голубого (НГ) в присутствии НЧ ReEuVO_4 (где $\text{Re}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) с разными размерами и форм-фактором.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы

В работе использовали следующие реагенты: хлориды редкоземельных элементов (99,9%), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА·2Na (99,8 %) и безводный метаванадат натрия (96%), (все фирмы «Acros organics»), гидроксид натрия (99%) «Макрохим». Раствор ортованадата натрия Na_3VO_4 получен путём добавления 1 М раствора NaOH в водный раствор NaVO_3 до pH=13. Красители метиленовый голубой и нильский голубой («Sigma», США) высушивали при 80°C в течение 60 мин и использовали без дополнительной очистки.

Для регистрации спектров поглощения использовались стандартные стеклянные кюветы с длиной оптического пути 2,0; 1,0; 0,5; 0,2 см. Температура внутри кюветного отделения спектрофотометра $25 \pm 0,25^\circ\text{C}$.

Для измерения спектров люминесценции использовалась кварцевая кювета с длиной оптического пути 1,0 см.

Методы исследования

Размеры и морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа ПЭМ 125K (Selmi). Исследования проводили при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для исследований готовились по ме-

тоду окунания и высушивания разбавленных растворов на покрытой углеродом медной сеточке. Для получения спектров поглощения использовали спектрофотометр SPECORD 200 (Analytik Jena). Для получения спектров люминесценции использовали спектрофлуориметр Lumina (Thermo Scientific). Для измерения ζ -потенциала наночастиц в водных растворах использовался анализатор ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation).

Результаты и обсуждения

Общая характеристика гидрозолей ReEuVO_4 ($\text{Re}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)

Для получения водных коллоидных растворов наночастиц применялись ранее описанные методы, где в качестве стабилизирующего агента использовалась динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [15,16]. Растворы были очищены от примесей методом диализа с использованием диализных мембран «Cellu Sep H1» 3,5 KDa.

Растворы прозрачны в проходящем свете и опалесцируют в боковом (конус Тиндаля). Коллоидные частицы легко проходят через нитроцеллюлозные ультрафильтры с диаметром пор 100 нм. Концентрация твердой фазы рабочих растворов – 1 г/л. Значение pH растворов 7,4–7,6. Растворы хранятся более 2 месяцев в нормальных условиях без изменения свойств. Среднее значение ζ -потенциала (-36 ± 4 мВ) зависит от размера частиц и срока хранения коллоидных растворов. В спектрах поглощения коллоидных растворов наблюдается широкая полоса с максимумом 271–280 нм в зависимости от размеров и формы частиц [15,16], характеризующая энергетический перенос от кислородных лигандов к центральному атому ванадия в VO_4^{3-} . Отметим, что в видимой области спектра поглощение отсутствует, незначительное превышение над нулевой линией, связанное с рассеянием растворов, может наблюдаться при высоких концентрациях раствора и зависит от размеров частиц. Поэтому, при измерении спектров поглощения, в контрольной кювете содержался раствор наночастиц с той же концентрацией что и в исследуемом образце. Наночастицы в растворе люминесцируют при возбуждении ортованадатной матрицы (280 нм). Однако в данной работе, для регистрации спектров люминесценции красителей было использовано возбуждение люминесценции в видимой области, в этих условиях наночастицы не люминесцируют.

Для исследований были получены три вида коллоидных растворов, содержащих наночастицы разных размеров и формы, а именно сферические, веретенообразные и стержнеподобные (рис. 1). Средние размеры НЧ (стандартное отклонение не превышает 15%) и некоторые характеристики представлены в таблице.

Основные параметры дисперсной фазы и пороги быстрой коагуляции наночастиц

Обозначение	Состав НЧ	Средний размер НЧ, нм	Форм-фактор	$S_{уд}$, м ² /г	$Y_{МГ}$, Моль/л	$Y_{НГ}$, Моль/л
Сферические НЧ-I	Gd _{0,7} Y _{0,2} Eu _{0,1} VO ₄	2	1	1304	0,11	0,10
Веретенообразные НЧ-II	Gd _{0,9} Eu _{0,1} VO ₄	10×50	5	149	0,03	0,03
Стержнеподобные НЧ-III	La _{0,9} Eu _{0,1} VO ₄	8×80	10	227	0,08	0,08

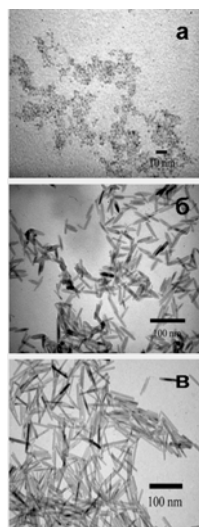


Рис. 1. ПЭМ изображения нанокристаллов из водных растворов: а – сферической формы 2 нм (GdYEuVO₄); б – веретенообразной формы: 10×50 нм (GdEuVO₄); в – стержнеподобной формы: 8×80 нм (LaEuVO₄)

Коагуляция НЧ с красителями

Ранее нами были рассмотрены характеристики устойчивости гидрозолей ReEuVO₄ по отношению к неорганическим электролитам [17]. Было показано, что при добавлении электролитов, рассматриваемые растворы наночастиц, проявляют свойства типичных «отрицательных зольей». Агрегативная устойчивость гидрозолей в значительной мере зависит от природы и знака заряда катиона коагулянта. При достижении определённых концентраций коагулянта происходит агрегация наночастиц и выпадение в осадок. Коагуляция носит пороговый характер и согласуется с основными положениями теории ДЛФО [18,19]. Органические катионные красители, также как и неорганические электролиты могут играть роль коагулянтов по отношению к отрицательно заряженным НЧ ($\zeta = -36 \pm 4$ мВ).

Для получения характеристик агрегативной устойчивости дисперсной системы в присутствии МГ и НГ был использован метод определения порогов быстрой коагуляции (Y) в соответствии описанному ранее [20].

Для определения (Y) готовился ряд водных растворов красителей с концентрациями близкими к ожидаемым значениям порогов коагуляции. Коллоидный раствор с концентрацией 1 г/л разбавлялся половинным объемом раство-

ров коагулянтов. Таким образом, концентрация исследуемого гидрозоля составляла 0,5 г/л. В качестве критерия коагуляции принималось помутнение растворов при минимальной концентрации коагулянта, хотя для укрупнения и полного осаждения хлопьев коагулянта на дно кюветы необходимо ещё определенное время. Испытанию подвергали системы, начиная с самых малых концентраций коагулянта.

Процесс коагуляции во времени контролировали по спектрам поглощения в видимой области $\lambda = 425$ нм (рис. 2). Значения порогов быстрой коагуляции Y находили как среднее арифметическое между минимальной концентрацией электролита вызывавшей быстрое помутнение (рис. 2,б) и максимальной концентрацией электролита, при которой не наблюдается помутнения (рис. 2,а). При концентрации выше пограничной, вызывающей помутнение, наблюдается быстрое образование крупных хлопьев коагулянта и выпадение в осадок, сопровождающееся снижением светопоглощения в объеме раствора (рис. 2,в).

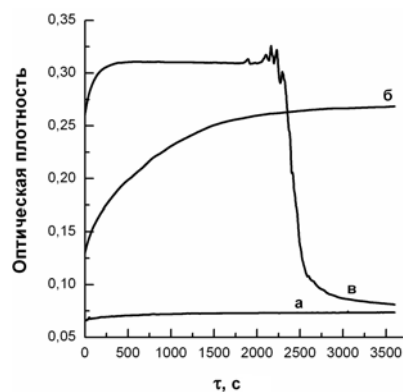


Рис. 2. Динамика коагуляции гидрозоля GdYVO₄:Eu³⁺ при регистрации поглощения ($\lambda = 425$ нм). а – с максимальной концентрацией красителя, при которой не наблюдается помутнения, б – с минимальной концентрацией красителя, при которой наблюдается помутнение, в – с концентрацией красителя выше порога коагуляции

Значение Y рассчитывали по стандартной формуле [21]:

$$Y = 0,5(C_x + C_{x-1}), \quad (1)$$

где C_x – минимальная концентрация коагулянта, при которой наблюдается помутнение; C_{x-1}

— максимальная концентрация коагулянта, при которой не наблюдается помутнение.

Проводились не менее трёх параллельных измерений. Погрешность определения Y не превышала 15%. Найденные при комнатной температуре значения порогов быстрой коагуляции (Y) приведены в таблице.

Отметим, что защитный потенциалобразующий слой вокруг наночастиц формируется в процессе синтеза за счет образования координационной связи ионов на поверхности нанокристаллов с молекулами $\text{ЭДТА} \cdot 2\text{Na}$. Структуру мицеллы можно записать в виде формулы:



Очевидно, что отрицательный электрокинетический потенциал вблизи поверхности коллоидных частиц образуется за счет ионизации соли $\text{ЭДТА} \cdot 2\text{Na}$. При электростатическом взаимодействии НЧ с катионами красителя (2) происходит нейтрализация заряда коллоидной частицы. С другой стороны, π -системы молекул красителей на поверхности ближайших коллоидных частиц взаимодействуют между собой, образуя интегральную гибридную систему из нескольких частиц и молекул органических красителей (3).



С ростом значения m — размеры интегральных частиц увеличиваются и при достижении критического размера — выпадают в осадок (рис. 2, в). Однако до порога коагуляции система остается относительно стабильной, хотя в длительном временном промежутке (сутки и более) может наблюдаться помутнение и коагуляция.

Как видно из таблицы, значения Y для выбранных катионных красителей повышаются в ряду НЧ-II—НЧ-III—НЧ-I в соответствии с увеличением значений удельной площади поверхности наночастиц. Вероятно, что форм-фактор частиц не играет значительной роли на характер коагуляции, а определяющим фактором является значение $S_{\text{уд}}$. Этот факт представляет интерес в ходе дальнейшего рассмотрения особенностей взаимодействия красителей с наночастицами.

Агрегация метиленового голубого в присутствии наночастиц

Метиленовый голубой, относящийся к фенотиазиновым производным, представляет собой заряженную ароматическую молекулу, хромофор которой состоит из трёх плоских ароматических колец, при этом в положениях 3 и 7

хромофора МГ находятся две гидрофобные диметиламиновые группы, а также гетероатомы серы и азота в положениях 5 и 10, соответственно (рис. 3).

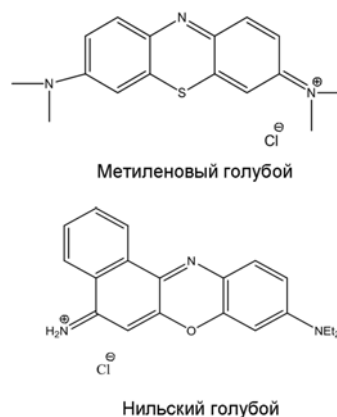


Рис. 3. Структурные формулы красителей метиленового голубого и нильского голубого

В зависимости от условий эксперимента и присутствия в системе дополнительных соединений и коллоидных частиц в растворах, метиленовый голубой образует димеры и стопочные Н-агрегаты сэндвичевого типа, о чем свидетельствует появление дополнительных полос поглощения в коротковолновой области спектра [11, 13, 22, 23]. На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения метиленового голубого в водном растворе с различной концентрацией красителя при постоянной температуре 293 К. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения мономера $\lambda_{\text{max}}=665$ нм с одновременным появлением нового пика поглощения в коротковолновой области спектра при $\lambda_{\text{max}}=610$ нм, что свидетельствует о самоассоциации красителя, сопровождающейся снижением доли мономера в растворе и увеличением доли димера (рис. 4 вставка). Причем, дополнительных полос в коротковолновой области, которые бы свидетельствовали о наличии агрегатов высокого порядка, практически не наблюдается.

Иная картина прослеживается при добавлении в раствор МГ наночастиц на основе ортованадатов редкоземельных элементов. Как видно на рис. 5, при добавлении наночастиц к раствору МГ, наряду со снижением доли мономера ($\lambda_{\text{max}}=665$ нм), наблюдается увеличение доли агрегатов красителя высокого порядка ($\lambda_{\text{max}}=568$ нм), причем доля димера ($\lambda_{\text{max}}=610$ нм) остается практически неизменной.

Очевидно, что с ростом концентрации частиц растет и доля красителя в агрегированной форме. Таким образом, происходит «перекачивание» мономеров красителя в Н-агрегаты с

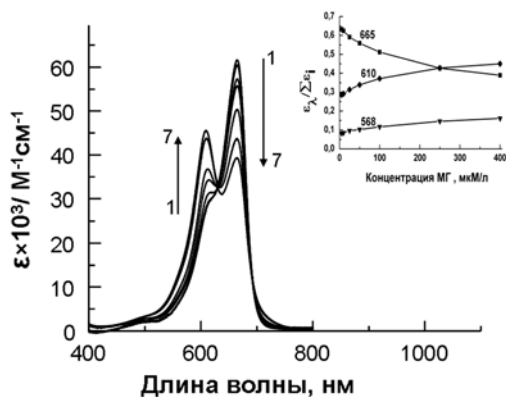


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов красителя – метиленового голубого при различных концентрациях: 1 – 5,0; 2 – 10,0; 3 – 25,0; 4 – 50,0; 5 – 100,0; 6 – 250,0; 7 – 400,0 мкМ. Вставка – долевой вклад экстинкции мономера ($\lambda_{\max}=665$ нм), димера ($\lambda_{\max}=610$ нм), Н-агрегата ($\lambda_{\max}=568$ нм)

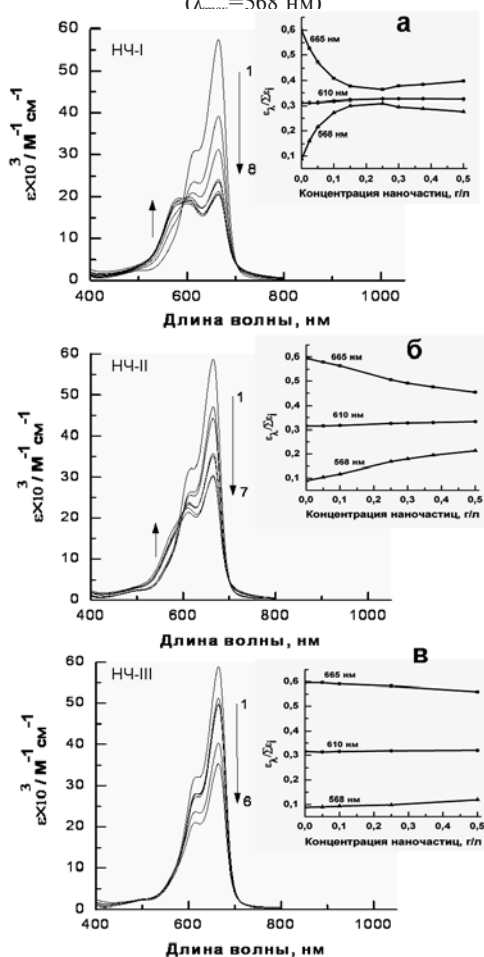


Рис. 5. Спектры поглощения водных растворов метиленового голубого $[МГ]=2 \times 10^{-5}$ М при различных концентрациях наночастиц: а – [НЧ-I]: 0 (1); 0,025 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,15 (5); 0,25 (6); 0,3 (7); 0,5 (8) г/л; б – [НЧ-II]: 0 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,25 (4); 0,3 (5); 0,375 (6); 0,5 (7) г/л; в – [НЧ-III]: 0 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,25 (4); 0,5 (5); 1,0 (6) г/л. Вставки – долевой вклад экстинкции мономера ($\lambda_{\max}=665$ нм), димера ($\lambda_{\max}=610$ нм), Н-агрегата ($\lambda_{\max}=568$ нм)

образованием гибридных частиц (3). В то же время, эффект образования Н-агрегатов снижается в ряду НЧ-I–НЧ-II–НЧ-III (рис. 6). В целом, характер агрегации МГ на наночастицах ортованадатов сходен с агрегацией МГ на дисперсиях синтетических глин – лапонитов [24].

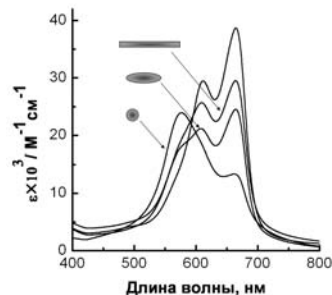


Рис. 6. Спектр поглощения водных растворов метиленового голубого $[МГ]=2 \times 10^{-5}$ М в присутствии трех типов НЧ ([НЧ]=0,5 г/л)

Образование стопочных Н-агрегатов сопровождается снижением интенсивности полос люминесценции МГ (рис. 7). Т.к. краситель в

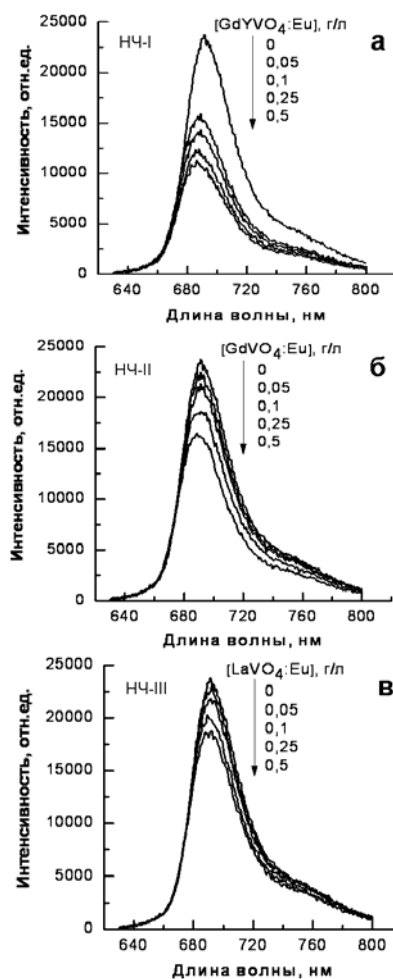


Рис. 7. Спектры люминесценции водных растворов метиленового голубого $[МГ]=2 \times 10^{-5}$ М при различных концентрациях наночастиц

агрегированной форме Н-типа не люминесцирует, а доля агрегатов в растворе растет за счет снижения доли мономеров, наблюдается пропорциональное снижение интенсивности люминесценции красителя. Причем, общий характер тушения люминесценции красителя для наночастиц с разной геометрией соответствует изменениям в спектрах поглощения.

Таким образом, в исследуемой системе, значения порогов коагуляции для частиц с разной геометрией зависят от удельной площади поверхности наночастиц, а характер агрегации красителя вблизи поверхности частиц определяется их линейным размером. Очевидно, что чем меньше линейный размер наночастиц в интегральных гибридных частицах (3), тем больше вероятность образования упорядоченных стопочных структур молекул красителя посредством вертикального стэкинга ароматических хромофоров между молекулами красителя в агрегатах.

Агрегация нильского голубого в присутствии наночастиц

Нильский голубой относится к оксазиновым производным (рис. 3). Также как и МГ является катионным красителем способным к агрегации в растворах в присутствии агрегирующих агентов [10,11,25]. Например, в присутствии отрицательно заряженных наночастиц SiO_2 и SnO_2 , НГ образует агрегаты Н-типа, о чем свидетельствует появление коротковолновых полос в спектрах поглощения и тушение люминесценции красителя в системе [25]. Причем, характер спектральных изменений зависит от концентрации наночастиц в растворе.

Взаимодействие НГ с наночастицами на основе ортованадатов редкоземельных элементов имеет сходный характер. На рис. 8 представлены спектры поглощения красителя НГ в присутствии наночастиц ReEuVO_4 с различным форм-фактором и концентрацией. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации наночастиц в растворе с НГ наблюдается снижение доли мономера ($\lambda_{\text{max}}=635$ нм) с одновременным увеличением доли поглощения полосы при $\lambda_{\text{max}}=570$ нм соответствующей агрегированной форме красителя Н-типа.

При возбуждении люминесценции НГ ($\lambda_{\text{возб}}=635$ нм) регистрируется широкая полоса люминесценции с максимумом 575 нм. В присутствии наночастиц интенсивность полосы люминесценции снижается, причем характер тушения люминесценции зависит как от концентрации наночастиц, так и от их геометрических параметров (рис. 9). Известно, что Н-агрегаты НГ не люминесцируют [25], поэтому снижение интенсивности люминесценции красителя соответствует снижению доли мономера и увеличению доли не люминесцирующих Н-агрегатов красителя в растворе.

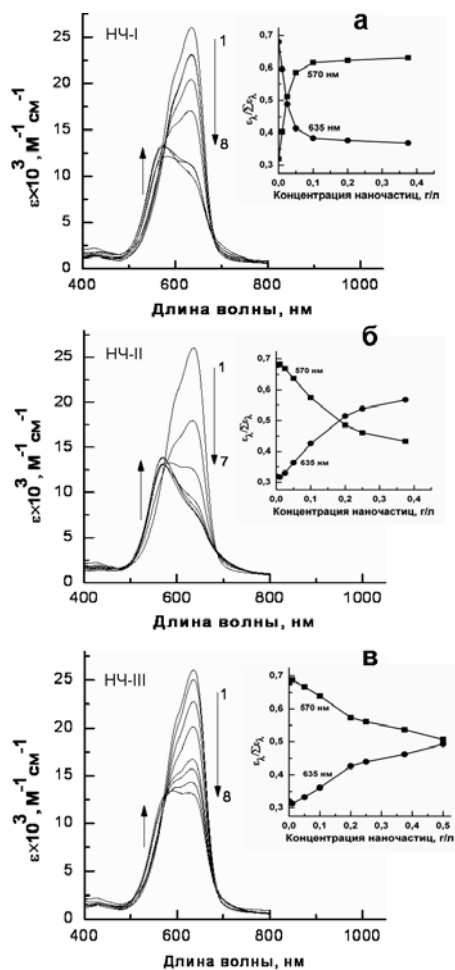


Рис. 8. Спектры поглощения водных растворов нильского голубого $[\text{НГ}]=1,8 \times 10^{-5}$ М при различных концентрациях наночастиц: а – [НЧ-I]: 0 (1); 0,01 (2); 0,025 (3); 0,05 (4); 0,1 (5); 0,2 (6); 0,375 (7) г/л; б – [НЧ-II]: 0 (1); 0,01 (2); 0,025 (3); 0,05 (4); 0,1 (5); 0,2 (6); 0,25 (7); 0,375 (8) г/л; в – [НЧ-III]: 0 (1); 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,2 (5); 0,25 (6); 0,375 (7); 0,5 (8) г/л. Вставки – долевой вклад экстинкции мономера ($\lambda_{\text{max}}=635$ нм), Н-агрегата ($\lambda_{\text{max}}=570$ нм)

Таким образом, как показал эксперимент, эффект Н-агрегации НГ, также как и в случае с МГ, зависит от линейных размеров наночастиц и снижается в ряду НЧ-I–НЧ-II–НЧ-III, а процесс связанный с коагуляцией системы связан с удельной площадью поверхности наночастиц, где значения Υ снижаются в ряду



Выводы

В настоящей работе методами электронной и люминесцентной спектроскопии исследовалась агрегация катионных красителей метиленового голубого и нильского голубого в присутствии отрицательно заряженных наночастиц на основе ортованадатов редкоземельных элементов с разной геометрией.

Показано, что взаимодействие катионных

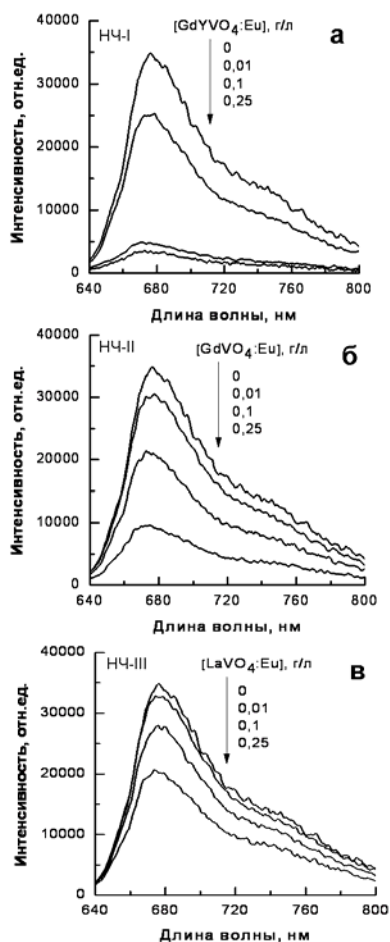


Рис. 9. Спектры люминесценции водных растворов нильского голубого $[НГ]=1,8 \times 10^{-5}$ М при различных концентрациях наночастиц

красителей с поверхностью наночастиц приводит к их взаимной агрегации и коагуляции, причем пороги быстрой коагуляции зависят от удельной площади поверхности твердой фазы. Так, при увеличении удельной площади поверхности наночастиц, значения порогов быстрой коагуляции снижаются.

Молекулы красителей в интегральных гибридных агрегатах краситель – НЧ образуют упорядоченные стопочные структуры Н-типа посредством вертикального стэкинга ароматических хромофоров между молекулами красителя в агрегатах. Причем степень перекрытия ароматических хромофоров зависит от формы наночастиц и снижается с увеличением их линейных размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Law K.Y. Organic photoconductive materials: recent trends and developments // Chem. Rev. – 1993. – Vol.93. – № 1. – P.449-486.
2. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications / Tardivo J., Giglio A., Oliveira

C., Gabrielli D., Junqueira H., Tada D., Severino D., Turchiello R., Baptista M. // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2005. – Vol.2. – P.175-191.

3. Concentration effect on the absorption spectra of oxazine1 and methylene blue in aqueous and alcoholic solutions / A. Ghanadzadeh, A. Zeini, A. Kashef, M. Moghadam // J. of Mol. Liquids. – 2008. – Vol.138. – P.100-106.

4. Coates E. Aggregation of Dyes in Aqueous Solutions // J. of the Society of Dyers and Colourists. – 1969. – Vol.85. – Issue 8. – P.355-368.

5. A Study of the Binding of Cyanine Dyes to Colloidal Quantum Dots Using Spectral Signatures of Dye Aggregation / E. McArthur, J. Godbe, D. Tice, E. Weiss // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol.116. – P.6136-6142.

6. Jafari Sh., Azizian S., Jaleh B. Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO_2 nanoparticles with different phases // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – Vol.384. – P.618-623.

7. Photosensitization, Uptake, and Retention of Phenoxazine Nile Blue Derivatives in Human Bladder Carcinoma Cells / Lin C.W., Shulok J.R., Wong Y.K., Schambacher C.F., Cincotta L., Foley J.W. // Cancer Research. – 1991. – Vol.51. – P.1109-1116.

8. Lin C.W., Shulok J.R. Enhancement of Nile Blue Derivative-Induced Photocytotoxicity by Nigericin and Low Cytoplasmic pH // Photochemistry and Photobiology. – 1994. – Vol.60. – P.143-146.

9. Lest we forget you – methylene blue ... / R. Schirmer, H. Adler, M. Pickhardt, E. Mandelkow // Neurobiol Aging. – 2011. – Vol.32. – № 12. – P.2325.e7-16.

10. Betscheider D., Jose J. Nile blue A for staining Escherichia coli in flow cytometer experiments. Analytical Biochemistry. – 2009. – Vol.384. – P.194-196.

11. Shrivastava R., Jain B., Das K. Spectroscopic investigations on the binding of Methylene Blue and Nile Blue to negatively charged gold nanorods // J. of Molecular Structure. – 2012. – Vol.1020. – P.56-62.

12. Adsorption Characteristics of Thionine on Gold Nanoparticles / Y. Ding, X. Zhang, X. Liu, R. Guo // Langmuir. – 2006. – Vol.22. – № 5. – P.2292-2298.

13. Czemerova A., Bujdak J., Gaplovsky A. The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – Vol.243. – P. 89-96.

14. Comparative studies on adsorption behavior of thionine on gold nanoparticles with different sizes / Y. Ding, Z. Chen, Ju Xie, R. Guo // J. of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol.327. – № 1. – P.243-250.

15. Клочков В.К. Водные коллоидные растворы нанолюминофоров $nReVO_4:Eu^{3+}$ (Re=Y, Gd, La) // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С.3-8.

16. Wet-Chemical Synthesis and Characterization of luminescent Colloidal Nanoparticles: $ReVO_4:Eu^{3+}$ (Re=La, Gd, Y) with rod-like and spindle-like shape / V.K. Klochkov, A.I. Malysenko, O.O. Sedyh, Yu.V. Malyukin // Functional materials. – 2011. – № 1. – С.111-115.

17. Коагуляция коллоидных растворов люминесцентных стержнеподобных наночастиц $nLaVO_4:Eu^{3+}$ / А.В. Григорова, В.К. Клочков, О.О. Седых, Ю.В. Малюкин // Хи-

- мия, физика и технология поверхности. – 2013. – Т.4. – № 2. – С.202-210.
18. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
19. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
20. *Mchedlov–Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V.* Colloidal Dispersions of Fullerene C_{60} in Water: Some Properties and Regularities of Coagulation by Electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – Vol.93. – P.4343-4346.
21. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах, Необратимые системы, Т.1 – М.: Иностран. лит., 1955. – 521 с.
22. *Jockusch S., Turro N.J.* Aggregation of Methylene Blue Adsorbed on Starburst Dendrimers // *Macromolecules.* – 1995. – Vol.28. – P.7416-7418.
23. *Fetterolf M.L., Patel H.V., Jennings J.M.* Adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 40 on Titania from Aqueous Solution // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol.48. – P.831-835.
24. *Cenens J., Schoonheydt R A.* Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension // *Clays and Clay Minerals.* – 1988. – Vol.36. – № 3. – P.214-224.
25. *Nasr C., Hotchandani S.* Excited-State Behavior of Nile Blue H-Aggregates Bound to SiO_2 and SnO_2 Colloids // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol.12. – P.1529-1535.

Поступила в редакцию 28.10.2013