

УДК 535.343.3:[546.65-022.532:547.97]

## СПЕКТРОСКОПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Т.Н. Ткачева\***, **С.Л. Ефимова**, **В.К. Клочков**, **А.В. Сорокин**, **И.А. Боровой**,  
**Ю.В. Малюкин**

*Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Ленина, 60, 61001 г. Харьков, Украина*

\*e-mail: tkacheva@isma.kharkov.ua

Поступила в редакцию 4 апреля 2012 года

Принята 30 апреля 2012 года

Методом спектрофотометрии исследовано взаимодействие неорганических анионных наночастиц ( $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $d = 2$  нм) и органических катионных красителей 3,3'-диэтилоксакарбоцианин перхлорат ( $\text{DiOC}_2$ ), 1,1'-диметил-3,3,3',3'-тетраметилиндокарбоцианин перхлорат ( $\text{DiIC}_1$ ), 1,1'-диметил-3,3,3',3'-тетраметилиндодикарбоцианин тетрафторборат ( $\text{DiDC}_1$ ). Показано, что сферические наночастицы  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  могут формировать комплекс с молекулами катионных красителей в водных растворах. Определена адсорбционная способность наночастиц  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , которая составляет порядка 10 молекул красителя на одну наночастицу.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** краситель, наночастица, комплекс «неорганическая наночастица-органическая молекула», адсорбционная способность.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ВЗАЄМОДІЙ НЕОРГАНІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ТА ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

**Т.М. Ткачева**, **С.Л. Єфімова**, **В.К. Клочков**, **О.В. Сорокін**, **І.А. Боровий**, **Ю.В. Малюкін**

*Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, 61001, м. Харків, Україна*

Методом спектрофотометрії досліджена взаємодія неорганічних аніонних наночастинок ( $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $d = 2$  нм) і органічних катіонних барвників 3,3'-діетилксакарбоцианін перхлората ( $\text{DiOC}_2$ ), 1,1'-діметил-3,3,3',3'-тетраметиліндокарбоцианін перхлората ( $\text{DiIC}_1$ ), 1,1'-діметил-3,3,3',3'-тетраметиліндодикарбоцианін тетрафторбората ( $\text{DiDC}_1$ ) при різній концентрації барвників у водних розчинах. Показано, що сферичні наночастки  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  можуть формувати комплекс з молекулами катіонних барвників у водних розчинах. Визначена адсорбційна здатність наночастинок  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , яка складає приблизно 10 молекул барвника на одну наночастинку.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** барвник, наночастинка, комплекс «неорганічна наночастинка-органічна молекула», адсорбційна здатність.

## SPECTROSCOPIC STUDY OF INORGANIC NANOPARTICLES $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ AND ORGANIC CARBOCYANINE DYES INTERACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

**T.N. Tkacheva**, **S.L. Yefimova**, **V.K. Klochkov**, **A.V. Sorokin**, **I.A. Borovoy**, **Yu.V. Malyukin**

*Institute for Scintillation Materials National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Lenin Ave., Kharkov, 61001, Ukraine*

The interaction of the inorganic anionic nanoparticles ( $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $d = 2$  nm) and organic cationic carbocyanine dyes 3,3'-diethylloxycarbocyanine perchlorate ( $\text{DiOC}_2$ ), 1,1'-dimethyl-3,3,3',3'-tetramethylindocarbocyanine perchlorate ( $\text{DiIC}_1$ ), 1,1'-dimethyl-3,3,3',3'-tetramethylindodicarbocyanine tetrafluoroborate ( $\text{DiDC}_1$ ) has been studied spectrophotometrically. The formation of complexes of dye molecules with spherical nanoparticles  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  in aqueous solutions of cationic dye  $\text{DiOC}_2$  was found. It is shown that spherical nanoparticle  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  can form a complex with molecules of the cationic dyes in aqueous solution. The adsorption capacity of  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles has been found to be about 10 molecules of dye on one nanoparticle.

**KEY WORDS:** dye, nanoparticle, complex «inorganic nanoparticle — organic molecule», adsorption capacity.

На сегодняшний день стало понятным, что существенный прогресс в борьбе с таким грозным бичом человечества, как злокачественные новообразования и различные инфекционные заболевания, связан не с поиском новых лекарственных средств, арсенал которых и так огромен, а с их нацеленной (таргетной) доставкой непосредственно к пораженному органу, минуя здоровые органы, ткани и клетки [1,2]. Таргетная доставка активных веществ осуществляется с помощью специальных носителей – контейнеров, размерами от нескольких десятков до сотен нанометров по механизму пассивного или активного нацеливания [1,2]. Было показано, что благодаря эффекту пассивного накопления и удерживания (Enhanced Permeability and Retention effect) наночастицы с размерами меньше 300 нм могут накапливаться в опухолевых тканях, обладающих развитой кровеносной системой [1]. Активное нацеливание состоит в модификации поверхности носителя (наночастицы) специальными функциональными группами и является более сложным [2]. В настоящее время существует большое число различных наночастиц для биомедицинских применений. Среди них можно отметить квантовые точки, магнитные наночастицы, нанокристаллы различного строения, латексные и силикатные наночастицы, полимерные наноструктуры [3-7]. Нанокристаллы различного химического состава, обладающие люминесцентными свойствами, в том числе и нанокристаллы ионов лантаноидов, активированные РЗ ионами, являются очень перспективными для использования в медицинской диагностике и биологических исследованиях, поскольку могут выполнять несколько функций. С их помощью можно осуществить доставку активных веществ (лекарственных средств) внутрь живой клетки, а также визуализировать процесс доставки и накопления вещества в том или ином месте организма при помощи люминесцентных методов [1,2,4,8-13]. В работе [14] было показано, что нанокристаллы  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  сферической формы, диаметром 2 нм имеют тенденцию накапливаться непосредственно в ядре живой клетки, что очень актуально для фотодинамической терапии злокачественных новообразований и делает нанокристаллы  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  очень привлекательным объектом исследования.

В настоящее время механизмы взаимодействия наночастиц с клетками, специфичность подобных взаимодействий является предметом интенсивных исследований. Однако уже стало понятным, что подобные взаимодействия будут определяться такими параметрами наночастиц, как химический состав, размер, форма, свойства поверхности, агрегирующая способность и т.п. [15,16]. Вопросы же взаимодействия неорганической наночастицы с органическими молекулами, которые должны быть доставлены в живую клетку, адсорбционная способность подобных наночастиц практически не изучены.

В настоящей работе методом спектрофотометрии приведены исследования взаимодействия между сферическими неорганическими анионными наночастицами  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $d = 2$  нм), и молекулами полиметиновых катионных красителей 3,3'-диэтилоксакарбоцианин перхлорат ( $\text{DiOC}_2$ ), 1,1'-диметил-3,3,3',3'-тетраметилиндокарбоцианин перхлорат ( $\text{DiIC}_1$ ), 1,1'-диметил-3,3,3',3'-тетраметилиндодикарбоцианин тетрафторборат ( $\text{DiDC}_1$ ), которые использовались в качестве модельной системы транспортируемого вещества.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Водные растворы нанолуминофоров на основе  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , ПЭМ-изображение которых представлено на рис.1а, были синтезированы в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины. Методы получения и свойства водных коллоидных растворов нанолуминофоров на основе ортованадатов редкоземельных

элементов были описаны ранее [17,18]. Наночастицы состава  $Gd_{0,7}Y_{0,2}Eu_{0,1}VO_4$  были стабилизированы цитратом натрия. Карбоцианиновые красители  $DiOC_2$ ,  $DiIC_1$  и  $DiDC_1$  (рис.1б,в,г) также были синтезированы в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины. Степень чистоты контролировалась методом тонкослойной хроматографии. Для приготовления водных растворов красителей с наночастицами использовалась дистиллированная вода двойной перегонки. Концентрация красителей варьировалась в диапазоне от  $1 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-4}$  М. Концентрация наночастиц оставалась постоянной и составляла 0,01 г/л в случае с  $DiOC_2$ , и 0,005 г/л в случае с  $DiIC_1$  и  $DiDC_1$ .

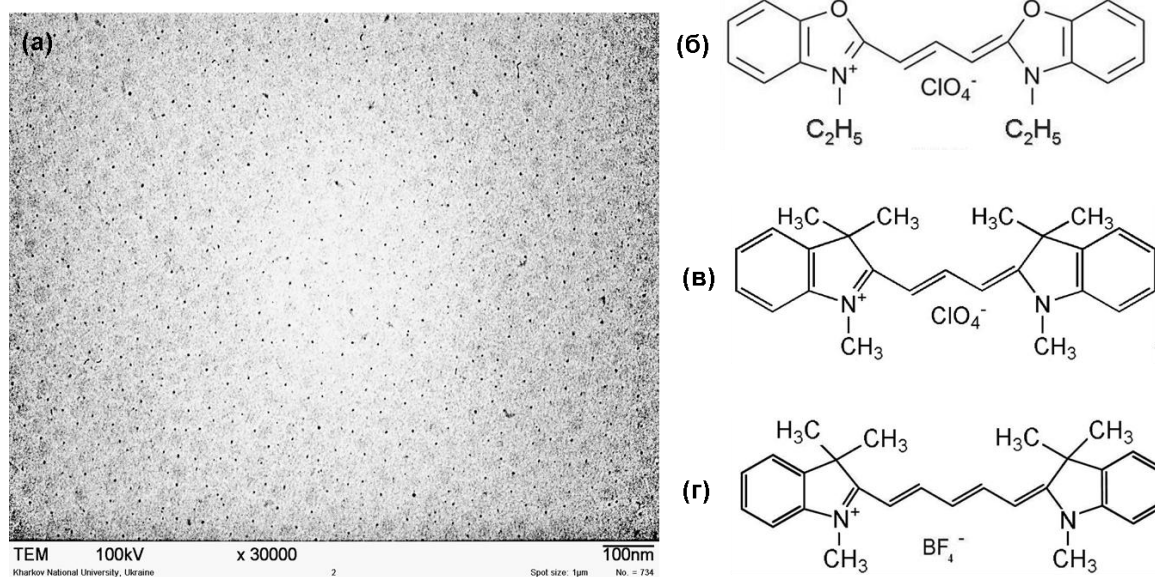


Рис.1. а) Изображение наночастиц  $nGdYVO_4:Eu^{3+}$  ( $d = 2$  нм) полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии; Структурные формулы исследованных соединений: б)  $DiOC_2$ ; в)  $DiIC_1$ ; г)  $DiDC_1$ .

Растворы готовились по следующей схеме. Сначала готовились исходные растворы красителей в воде концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  и  $1 \times 10^{-3}$  М, и исходные водные растворы наночастиц  $nGdYVO_4:Eu^{3+}$  концентрацией 0,02 г/л и 0,01 г/л. При проведении исследований готовились две параллельные серии растворов: первая серия – водные растворы красителей в диапазоне заданных концентраций, вторая серия – такие же растворы, но содержащие наночастицы.

Спектры поглощения регистрировали с помощью UV-Vis спектрофотометра Specord 200 (analytic jena) с применением кварцевой кюветы с оптической длиной пути 2 мм. Все измерения проводили как минимум трижды при температуре 23°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные нами красители относятся к семейству полиметинов и, помимо одинаковой гидрофильности, имеют также практически одинаковую хромофорную часть, отличающиеся только длиной полиметиновой цепочки (рис.1б,в,г), что приводит к смещению максимума поглощения красителей в длинноволновую область спектра:  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм ( $DiOC_2$ ),  $\lambda_{\text{макс}} = 540$  нм ( $DiIC_1$ ) и  $\lambda_{\text{макс}} = 636$  нм ( $DiDC_1$ ), соответственно (рис. 2а, сплошные линии).

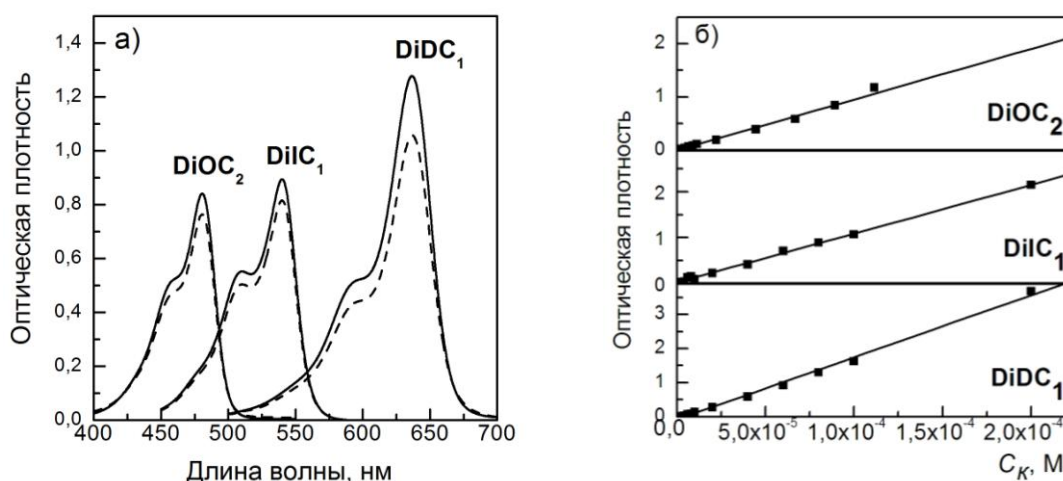


Рис.2. а) Спектры поглощения красителей в водных растворах без наночастиц (сплошные линии) и с наночастицами  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (пунктирные линии); б) Изменение оптической плотности красителей, измеренной в максимуме полосы поглощения, при изменении их концентрации в растворе в интервале  $1 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$  М.

Адсорбция красителей на поверхности твердых тел, в том числе, на поверхности кристаллических порошков и коллоидных частиц, хорошо изученное явление [19]. Известно, что катионы основных красителей адсорбируются преимущественно «кислыми» адсорбентами с поверхностными отрицательно заряженными группами. Анионы кислотных красителей, наоборот, адсорбируются, главным образом, «основными» адсорбентами, поверхность которых несет избыточный положительный заряд. Для больших ионов красителей, для которых сильные ван-дер-ваальсовы взаимодействия и другие типы взаимодействия преобладают над электростатическим отталкиванием, адсорбция может происходить и на одноименно заряженной поверхности, при этом, при адсорбции, ионы красителей имеют склонность к агрегации [19].

Влияние адсорбции красителей на их спектры поглощения является важным параметром. Установлено, что вид и положение полос поглощения красителя претерпевают значительные изменения только в том случае, если при адсорбции происходит изменение структуры красителя за счет приема или отдачи протона (кислотно-основной тип взаимодействия), электрона (окислительно-восстановительный тип взаимодействий) или за счет изменения состояния дисперсности красителя, в частности, образование упорядоченной агрегированной формы красителя. Подобные изменения оптических характеристик, включая и люминесцентные свойства, характерны для взаимодействия красителей с наночастицами металлов (золота, серебра), оксидов металлов (оксид титана) [19-21]. В большинстве случаев наблюдается сравнительно небольшое смещение главного максимума полосы поглощения с некоторым изменением величины коэффициента поглощения, вызванное действием сильного электростатического поля на поверхности кристаллической решетки [19]. Взаимодействие коллоидных частиц с красителями может быть затруднено из-за наличия плотной гидратной или стабилизирующей оболочки, окружающей коллоидную частицу.

Как видно из структурных формул (рис.1), исследуемые красители являются солевыми и в полярных растворителях диссоциируют с образованием катиона и аниона, а имеющийся углеводородные радикалы  $-C_2H_5$  ( $\text{DiOC}_2$ ),  $-CH_3$  ( $\text{DiIC}_1$  и  $\text{DiDC}_1$ ) не

достаточно длинны, чтобы сообщить молекуле гидрофобные свойства. Благодаря такой структуре, все красители хорошо растворимы в воде. Более того, анализ спектров поглощения красителей в диапазоне концентраций от  $1 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-4}$  М показывает, что закон Бугера–Ламберта–Берра выполняется, т.е. в этом диапазоне концентраций красители находятся в водных растворах в мономерной форме (рис.2б).

Отрицательный заряд на поверхности наночастиц  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  обусловлен потенциал-образующим слоем цитрат-иона. Поэтому силы кулоновского взаимодействия между катионами красителей и анионами на поверхности наночастицы должны способствовать сорбции красителя из водных растворов. Действительно, при добавлении к водным растворам красителей  $\text{DiOC}_2$ ,  $\text{DiIC}_1$  или  $\text{DiDC}_1$  наночастиц происходит уменьшение оптической плотности раствора, что говорит о взаимодействии красителя и наночастицы (рис.2а, пунктирные линии).

Процесс взаимодействия молекул красителя с наночастицей в водном растворе может быть описан следующей равновесной реакцией:



где  $nD$ ,  $mNP$  и  $Dn(NP)m$  – краситель, наночастица и комплекс «краситель-наночастица», соответственно.

Важным является определение состава образующегося комплекса  $Dn(NP)m$ , т.е. количества молекул красителя, взаимодействующих/сорбирующихся, на одной наночастице. Существуют методы, позволяющие определить адсорбционную способность наночастиц и параметры равновесия в уравнении (1). Эти методы основаны на построении сорбционной изотермы по изменению концентрации красителя в жидкой фазе при варьировании его общей концентрации в растворе и постоянной концентрации адсорбента (наночастиц) [22,23]. Однако для расчета адсорбционной способности ( $q_e$ ), которая измеряется в моль/г или мг/г, после установления равновесия в растворах, наночастицы, сорбиовавшие определенное количество красителя, удаляются из раствора, и рассчитывается равновесная концентрация красителя в жидкой фазе (растворителе) [22,23]. Наночастицы  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , используемые в данной работе, имеют размер 2 нм, поэтому при центрифугировании растворов, невозможно добиться полного их отделения без существенных потерь.

Для определения сорбционной способности наночастиц  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  малого размера мы анализировали изменение оптической плотности растворов красителей  $\text{DiOC}_2$ ,  $\text{DiIC}_1$  и  $\text{DiDC}_1$  при изменении их концентрации от  $1 \times 10^{-6}$  до  $2 \times 10^{-4}$  М и постоянной концентрации наночастиц. Для этого снимали спектры поглощения двух параллельных серий растворов без наночастиц и с наночастицами. Во всем диапазоне концентраций красителей форма спектров поглощения красителей не претерпевала изменений (рис.2а, пунктирные линии), что свидетельствует о том, что красители не агрегируют на поверхности наночастиц. Кроме того, выбранная нами концентрация наночастиц не приводит к их коагуляции даже при больших концентрациях красителя в растворе.

На рис.3 представлена разница оптических плотностей водных растворов красителей без наночастиц ( $D_0$ ) и с наночастицами ( $D_1$ ) как функция изменения общей концентрации красителя. На полученных кривых можно выделить две области, особенно хорошо заметные для красителей  $\text{DiOC}_2$  и  $\text{DiIC}_1$ . В первой области, соответствующей концентрациям красителей  $\sim 0 - 8 \times 10^{-5}$  М, наблюдается постепенное увеличение разницы оптических плотностей ( $D_0 - D_1$ ), что свидетельствует об увеличении количества красителя, взаимодействующего/сорбирующегося на

наночастицах. При дальнейшем повышении концентрации красителя ( $\sim 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$  М) кривая изменения оптической плотности выходит на насыщение, увеличение общей концентрации красителя в растворе не приводит к изменению оптической плотности.

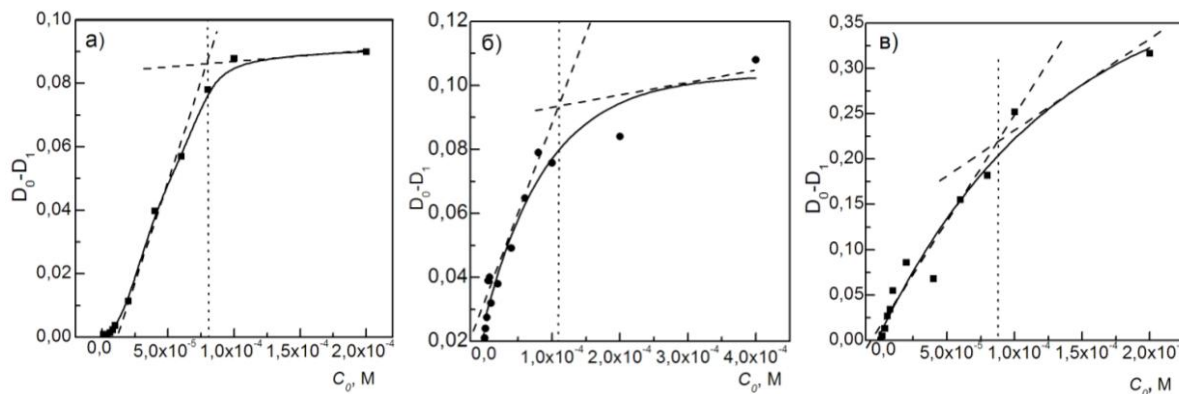


Рис.3. Разница оптических плотностей водных растворов красителей без наночастиц ( $D_0$ ) и с наночастицами ( $D_1$ ) как функция изменения общей концентрации красителя  $C_0$  для  $\text{DiOC}_2$  (а);  $\text{DiIC}_1$  (б) и  $\text{DiDC}_1$  (в).

Такой вид кривой обусловлен постепенным насыщением поверхности наночастиц. С момента полного насыщения увеличение концентрации красителя в растворе уже не влияет на количество адсорбированного красителя и достигается, так называемая, адсорбция при полном насыщении поверхности. На рис.4. представлено схематическое изображение наночастицы с адсорбированными молекулами красителя.

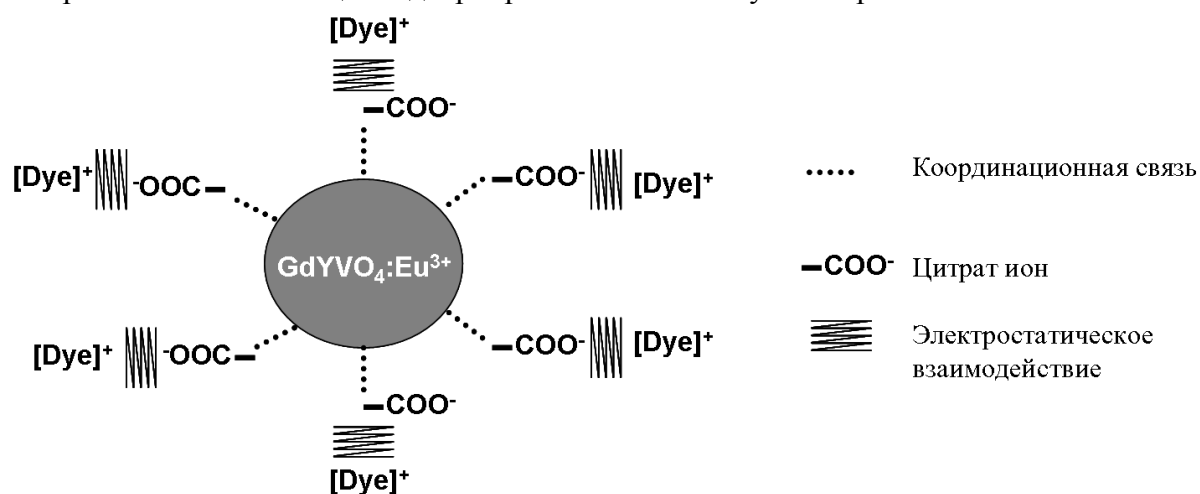


Рис.4. Схематическое представление адсорбции красителей на наночастицах  $n\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

Точка пересечения двух касательных, как показано на рис.3, даст общую концентрацию красителя в растворе  $C_0$ , при которой связывание красителя с наночастицами максимально. Эти концентрации составляют порядка  $8 \times 10^{-5}$  М для  $\text{DiOC}_2$ ,  $1,1 \times 10^{-4}$  М для  $\text{DiIC}_1$  и  $9 \times 10^{-5}$  М для  $\text{DiDC}_1$ . По разнице оптических плотностей растворов при найденных общих концентрациях красителей находим, что доля красителя, адсорбированного на наночастицах составляет, соответственно, 10, 8 и 14 %, что соответствует концентрациям связанных красителей  $7,4 \times 10^{-6}$  М ( $\text{DiOC}_2$ ),  $1 \times 10^{-5}$  М ( $\text{DiIC}_1$ ) и  $1,2 \times 10^{-5}$  М ( $\text{DiDC}_1$ ) (рис.3).

Зная общую массу наночастиц, вводимых в растворы, 0,01 г ( $\text{DiOC}_2$ ) и 0,005 г ( $\text{DiIC}_1$  и  $\text{DiDC}_1$ ), принимая массу одной наночастицы  $\text{nGdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$   $9,6 \times 10^{-21}$  г [24], по соотношению (2) находим число молекул красителя, связанного/адсорбированного на одной наночастице  $n_{ads}$ :

$$n_{ads} = \frac{N_D}{N_{NPs}}, \quad (2)$$

где  $N_D$  - количество молекул красителя, рассчитанного исходя из найденных концентраций связанных красителей;  $N_{NPs}$  - количество наночастиц в растворе.

Полученные значения составили порядка 5, 12 и 15 молекул для  $\text{DiOC}_2$ ,  $\text{DiIC}_1$  и  $\text{DiDC}_1$ , соответственно. То есть, в среднем одна наночастица  $\text{nGdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  может адсорбировать порядка 10 молекул красителя. В соответствии с предполагаемой моделью (рис.4), адсорбция красителя происходит в стабилизирующем слое цитрат иона за счет электростатического притяжения между катионом красителя и цитрат-анионом.

## ВЫВОДЫ

Методами оптической спектроскопии изучен процесс комплексообразования в системе «неорганическая наночастица – органическая молекула» между сферическими неорганическими наночастицами ( $\text{nGdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $d = 2$  нм), и молекулами катионных полиметиновых красителей  $\text{DiOC}_2$ ,  $\text{DiIC}_1$  и  $\text{DiDC}_1$ , которые использовались в качестве модельной системы активного вещества. Установлено, что в водных растворах, в присутствии наночастиц имеет место образование комплексов между противоположно заряженными молекулами полиметиновых красителей  $\text{DiOC}_2$ ,  $\text{DiIC}_1$  и  $\text{DiDC}_1$  и анионными, за счет стабилизации цитратом натрия, наночастицами  $\text{nGdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Определена адсорбционная способность наночастиц  $\text{nGdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , которая составляет порядка 10 молекул красителя на частицу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grossman J.H. Nanotechnology in Cancer medicine / J.H. Grossman, S. E. McNeil // *Physics Today*. – 2012. – V. 65. – №3. – P. 38-42.
2. Petros R. Strategies in design of nanoparticles for therapeutic applications / R. Petros, J.M. DeSimone // *Nature Reviews. Drug Discovery*. – 2010. – V. 9. – P. 615-627.
3. Luminescence nanomaterials for biological labelling / F. Wang, W.B. Tan, Y. Zhang, [et al.] // *Nanotechnologies*. – 2006. – V. 17. – R1-R13.
4. Murcia M.J., Naumann C.A. Biofunctionalization of nanoparticles / Ed. by Challa S.S.R. Kummar // *Nanotechnologies for Life Sciences*. – V. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2005. – P.1-39.
5. You C.C. The biomacromolecule- nanoparticle interface / C.C. You, A. Chompoosor, V.M. Rotello // *Nanotoday*. – 2007. – V. 2 (3). – P.34-43.
6. Block copolymer nanostructures / T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, [et al.] // *Nanotoday*. – 2008. – V. 3(3-4). – P. 38-46.
7. A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier / P. Yang, Z. Quan, Z. Hou, [et al.] // *Biomaterials*. -2009. – V. 30. – P. 4780-4795.
8. Bouzigues C. Biological applications of rare-earth based nanoparticles / C. Bouzigues, Th. Gacoin, A. Alexandrou // *ACS Nano*. – 2011. – V.5 (11). – P. 8488-8505.
9. Luminescent mesoporous  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  core-shell nanoparticles: synthesis, characterization, biocompatibility and their cytotoxicity / A. Anees, A. Manawwer, P. Joselito, [et al.] // *J. Mater. Chemistry*. – 2011. – V. 27. – P. 19310-19316.
10. Lewinski N. Cytotoxicity of Nanoparticles / N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek // *Small*. – 2008. – V. 1. – P.26-49.

11. Nonfunctionalized nanocrystals can exploit a cell's active transport machinery delivering them to specific nuclear and cytoplasmic compartment / I. Nabiev, S. Mitchell, A. Davies, [et al.] // *Nano Letters*. – 2007. – V.7(11). – P. 3452-3461.
12. JianBo L. Fluorescent nanoparticles for chemical and biological sensing / L. JianBo, Y.XiaoHai, He XiaoXiao // *Science China Chemistry*. – 2011. – V. 54(8). – P.1157-1176.
13. Олейников В.А. Флуоресцентные полупроводниковые кристаллы в биологии и медицине / В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2(1). – С.160-173. / Olejnikov V.A. Fluorescentnye poluprovodnikovye kristally v biologii i medicine / Olejnikov V.A. Fluorescentnye poluprovodnikovye kristally v biologii i medicine / V.A. Olejnikov, A.V. Suhanova, I.R. Nabiev // *Rossijskie nanotehnologii*. – 2007. – Т. 2(1). – С.160-173./
14. Эффект специфического взаимодействия нанокристаллов  $\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  с ядрами клеток / В.К.Клочков, Н.С.Кавок, Ю.В.Малюкин, [и др.] // *Нац. академия наук Украины*. – 2010. – Т. 10(81). – С. 81-86. / Effekt specificheskogo vzaimodejstvija nanokristallov  $\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  s jadrami kletok / V.K.Klochkov, N.S.Kavok, Ju.V.Maljukin, [i dr.] // *Nac. akademija nauk Ukrainy*. – 2010. – Т. 10(81). – С. 81-86./
15. Size selective mechanism governs engineered nanoparticle-induced membrane receptor trafficking / W. Jiang, B.Y. Kim, J.T. Rutka, W.C.W. Chan // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – 3(3). – P. 145-150.
16. Bagatolli L. Phase behavior of multicomponent membranes: Experimental and computational techniques / L. Bagatolli, P.B.S. Kumar // *Soft Matter*. – 2009. – 5. – P. 3234-3248.
17. Клочков В.К. Водные коллоидные растворы нанолуминофоров  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Re = Y, Gd, La) / В.К. Клочков // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – № 2. – С. 3–8. / Klochkov V.K. Vodnye kolloidnye rastvory nanoluminoforov  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Re = Y, Gd, La) / V.K. Klochkov // *Nanostrukturnoe materialovedenie*. – 2009. – № 2. – С. 3–8./
18. Klochkov V.K. Coagulation of luminescent colloid  $n\text{GdVO}_4:\text{Eu}$  solutions with inorganic electrolytes / V.K. Klochkov // *Functional materials*. – 2009. – 16, No 2. – С. 141–144.
19. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителя / А.Н. Теренин. – Л.: Наука. – 1967. – 616 с. / Terenin A.N. Fotonika molekul krasitelja / A.N. Terenin. – L.: Nauka. – 1967. – 616 s./
20. The interaction between gold nanoparticles and cationic and anionic dyes: enhanced UV-visible absorption N. Narband, M. Uppal, C.W. Dunnill, [et al.] // *Phys. Chem. Chem.Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 10513-10518.
21. Mekkawi D. Interaction and photostability of some xanthenes and selected azo sensitizing dyes with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles / D.Mekkawi, M.S.F. Abdel-Mottaleb // *International Journal of Photoenergy*. – 2005. – V. 7. – P.95-101.
22. Inbaray B.S. Adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly( $\gamma$ -glutamic acid) / B.S. Inbaray, B.H. Chen // *Bioresource Technology*. – 2011. – 102. – P. 8868-8876.
23. Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study / B. Saha, S. Das, J. Saika, G. Das // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – 115. – P. 8024-8033.
24. Характеристики зольей  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Re = La, Gd, Y, Sm) с наночастицами разной формы и размеров. В.К. Клочков, А.В. Григорова, О.О. Седых, [и др.] // *ЖПС*. – 2012. – 79(5). – С. 738-742. / Harakteristiki zolej  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Re = La, Gd, Y, Sm) s nanochasticami raznoj formy i razmerov. V.K. Klochkov, A.V. Grigorova, O.O. Sedyh, [i dr.] // *ZhPS*. – 2012. – 79(5). – С. 738-742./