

07

## Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области

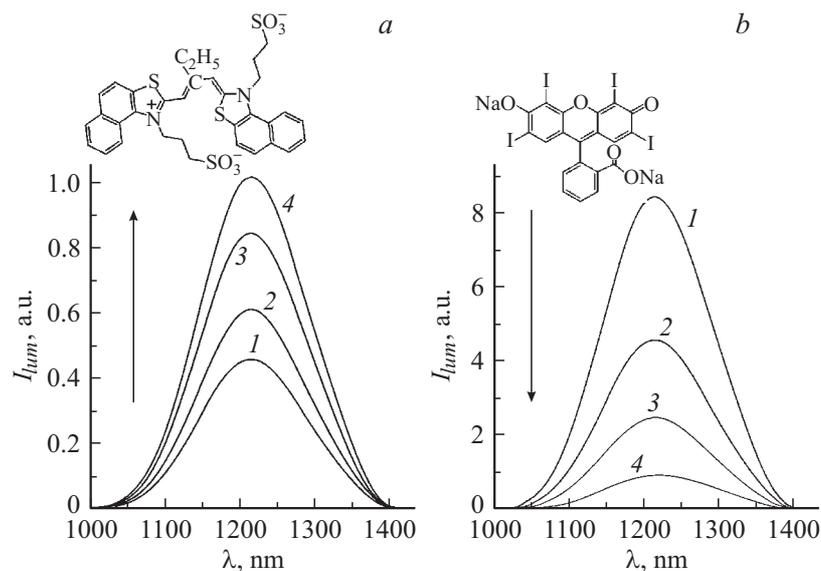
© Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева,  
М.С. Смирнов

Воронежский государственный университет  
E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

Поступило в Редакцию 14 ноября 2015 г.

Обнаружено усиление и блокировка ИК-люминесценции коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в случае их сопряжения с молекулами органических красителей пиридиниевой соли 3, 3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакробоцианинбетаина и эритрозина соответственно. Наблюдаемые эффекты объяснены формированием органо-неорганических гетероструктур с различным взаимным расположением электронных состояний красителей и квантовых точек.

Органические красители широко применяются для люминесцентной индикации различных процессов и объектов [1,2]. Большинство из них обладает интенсивной люминесценцией в видимой области. Однако для ряда приложений требуются материалы, для которых возможно возбуждение люминесценции и само свечение в ближней ИК-области (650–1300 nm) [3]. С этой точки зрения особый интерес представляют органо-неорганические наноструктуры, сконструированные из полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и молекул красителей [4,5]. В основе люминесцентной индикации таких структур лежат эффекты трансформации люминесцентных свойств КТ за счет обмена электронными возбуждениями между компонентами наноструктуры [4,5]. Доноры и акцепторы органо-неорганической системы могут как усиливать, так и блокировать люминесценцию друг друга в зависимости от типов возникающих межмолекулярных взаимодействий, а также взаимного расположения их энергетических состояний [4,5]. Однако большинство широко распространенных КТ ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  и др.) обладают видимой люминесценцией, возбуждаемой излучением в области 350–450 nm [6,7]. Более подходящими люминесцентными свой-



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции гибридных наноструктур, построенных из коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с цис- $J$ -агрегатами Кр1 (а), возбуждаемой  $\lambda_{\text{ex}} = 635 \text{ nm}$  и катионами Кр2 (б),  $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ : 1 — КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; 2 — КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  + Кр( $3 \cdot 10^{-3} \text{ m.f.}$ ); 3 — КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  + Кр( $10^{-2} \text{ m.f.}$ ); 4 — КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  + Кр( $3 \cdot 10^{-2} \text{ m.f.}$ ). Врезка: структурные формулы Кр1 (а) и Кр2 (б).

ствами обладают коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для них известна возможность возбуждения ИК-люминесценции как из области собственного поглощения (350–450 nm), так и за ее краем в области 550–900 nm [8–10].

В данной работе представлены результаты исследований люминесцентных свойств гибридных наноструктур, построенных из гидрофильных коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $2.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ ) и молекул пиридиниевой соли 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакробоцианинбетаина (Кр1) и эритрозина (Кр2) в желатине, при детектировании сигнала в ИК-области. Структурные формулы красителей представлены на врезке к рис. 1.

Технология получения гидрофильных гибридных наноструктур коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  определенного размера с молекулами Кр1 и Кр2, структурные и абсорбционные свойства наночастиц, а также методика

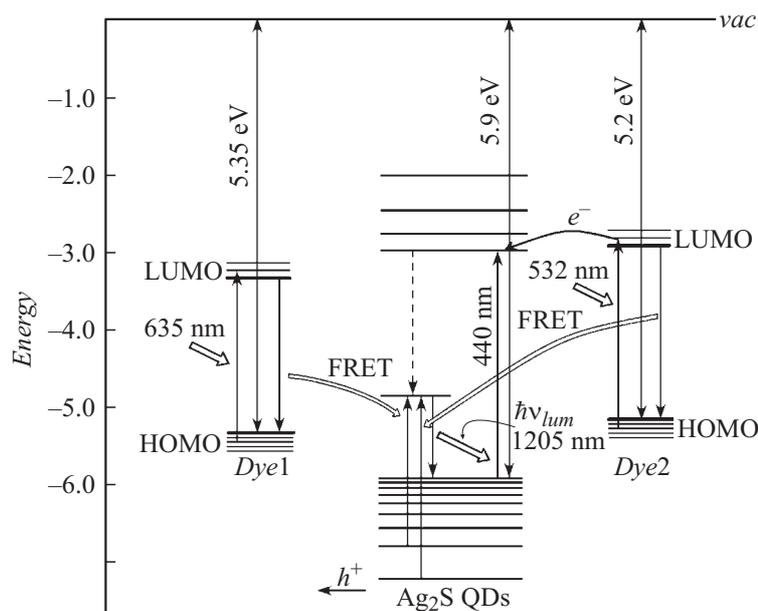
люминесцентного детектирования в ближней ИК-области подробно описаны в [9,10]. Исследуемые коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине имеют средние размеры в ансамбле  $2.5 \pm 0.3 \text{ nm}$  и моноклинную решетку, обладают интенсивным собственным поглощением с характерной особенностью в области 2.90–3.00 eV и имеют заметный сигнал оптической плотности в области 1.6–2.5 eV. Для этих областей характерно возбуждение одной и той же полосы ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  вблизи 1.0 eV. Эта особенность указывает на возможность прямого возбуждения центра люминесценции, для которого характерна рекомбинация локализованного электрона со свободной дыркой [9].

Используемые красители обладают высокоселективными полосами люминесценции в областях 600–700 nm для Кр1 [7,11] и 550–650 nm для Кр2 [2,12] соответственно. Друг от друга их отличает энергия оптического поглощения в максимумах соответствующих полос: 1.95 eV для Кр1 и 2.3 eV для Кр2. В смесях КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами Кр1 наблюдали максимум в спектре поглощения последних в области 635 nm, что вызвано формированием цис-J-агрегатов Кр1 при их взаимодействии [11]. В случае сопряжения с Кр2 наблюдали длинноволновый сдвиг на 4–5 nm максимума поглощения в области 532 nm и уширение спектрального контура по сравнению со спектром этого красителя в желатине, что является проявлением взаимодействия компонентов гибридных наноструктур.

Наиболее существенные проявления взаимодействия КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул Кр1 и Кр2 в концентрациях красителей  $C$ , составляющих  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-2}$  молей Кр на один моль КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (далее *m. b.* — от английского *mole fraction* — мольные доли), наблюдали в спектрах фотолюминесценции первых (рис. 1), возбуждаемой излучением с длинами волн 532 и 635 nm. Они приходятся на области как поглощения Кр, так и возбуждения люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [9].

Для исследуемых образцов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , как и в работе [9], наблюдали возбуждение ИК-люминесценции указанными квантами (рис. 1, *a* и *b*, 1).

При возбуждении излучением с  $\lambda_{ex} = 635 \text{ nm}$  для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в присутствии цис-J-агрегатов Кр1 наблюдали возрастание интенсивности люминесценции (рис. 1, *a*). С увеличением концентрации Кр1 в смеси эффективность возбуждения люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  увеличивается в 1.5, 2 и 2.5 раза для  $C$ , составляющих  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-2}$  *m. b.* соответственно. Сделано заключение о фотосенсибилизации



**Рис. 2.** Схема фотосенсибилизации и фотодесенсибилизации ИК-люминесценции гибридных наноструктур, построенных из коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и цис- $J$ -агрегатов Кр1 и катионов Кр2.

ции ИК-люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  цис- $J$ -агрегатами Кр1 под действием излучения  $\lambda = 635 \text{ nm}$ .

В случае сопряжения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами Кр2 при возбуждении излучением  $\lambda = 532 \text{ nm}$  интенсивность свечения КТ, наоборот, существенно падает (рис. 1, *b*). При максимальной из использованных концентраций Кр2 интенсивность свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  уменьшается в 8 раз (рис. 1, *b*, кривые 1, 4). Таким образом, Кр2 выступает в роли фотодесенсибилизатора ИК-люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Эмпирическая схема процессов, объясняющая наблюдаемые закономерности, показана на рис. 2. При формировании гетероструктуры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  — цис- $J$ -агрегат Кр1 энергетические уровни НОМО-LUMO Кр1, вероятно, расположены в пределах эффективной запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2, слева). Энергия фотоионизации  $J$ -агрегата Кр1 состав-

ляет около 5.35 eV [7,11]. Для кристаллов сульфида серебра значение энергии фотоионизации превышает 5.2 eV [10]. Вследствие размерного эффекта оно увеличивается и для исследуемых в работе частиц по оценкам составляет 5.9 eV. При таком взаимном расположении энергетических состояний при возбуждении Кр1 возможен исключительно безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения к центрам люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . При этом возбужденные  $\pi$ -J-агрегаты Кр1 сенсбилизируют имеющие более низкую вероятность оптические переходы, приводящие к возбуждению центров люминесценции. Перенос заряда в этом случае маловероятен, поскольку требует преодоления энергетических барьеров от 0.5 до 1.0 eV.

В случае гибридных наноструктур, построенных из КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул Кр2, взаимное расположение их уровней отличается от предыдущего случая (рис. 2, справа). Тогда обмен электронными возбуждениями возможен посредством как безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, так и переноса электрона. Оба процесса могут приводить к тушению люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Основная причина наблюдаемых отличий в большей на 0.5 eV энергии оптических переходов в оптическом поглощении для Кр2. Безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения от Кр2 (порядка 2.2 eV) может происходить только с участием высоковозбужденных уровней размерного квантования валентной зоны нанокристалла. Такой процесс может приводить к инжекции дырки в матрицу и однократной ионизации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В результате квантовый выход люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  снижается [13].

Инжекция электрона с возбужденного уровня молекулы Кр2 на уровни размерного квантования состояний проводимости в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , как и в случае переноса энергии электронного возбуждения, обеспечит тушение люминесценции последних за счет однократной ионизации КТ. Для разделения процессов переноса заряда и энергии, а также определения эффективности каждого из них необходимы дополнительные эксперименты по наведенному поглощению и пикосекундной кинетике люминесценции.

Таким образом, в зависимости от энергетических характеристик красители как сенсбилизируют, так и десенсбилизируют ИК-люминесценцию коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Подобные эффекты трансформации люминесцентных свойств КТ являются основой для использования исследуемых гибридных наноструктур в люминесцентной индикации молекул органических красителей и биообъектов в ИК-области.

Часть работы, содержащая данные с J-агрегатами цианинового красителя, выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ СП-1161.2015.4, часть работы, содержащая данные с молекулами эритрозина, — гранта РФФИ (№ 15-02-04280а).

## Список литературы

- [1] *Tatkolov A.S., Costa S.M.B.* // *Biophys. Chem.* 2004. V. 107. P. 33–49.
- [2] *Lam S.K., Chan M.A., Lo D.* // *Sensors and Actuators B.* 2001. V. 73. P. 135–141.
- [3] *Jiang P., Zhu C.-N., Zhang Z.-L. et al.* // *Biomaterials.* 2012. V. 33. P. 5130.
- [4] *Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R.* // *Nature Materials.* 2005. V. 4. P. 435.
- [5] *Artemyev M.* // *J. Nanophotonics.* 2012. V. 6. P. 061705-(1–8).
- [6] *Halpert J.E., Tischler J.R., Nair G., Walker et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 9986.
- [7] *Овчинников О.В.* и др. // *Оптика и спектроскопия.* 2015. Т. 119. С. 13.
- [8] *Jones W.J., Grofcsik A., Kubinyi M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 792. P. 121.
- [9] *Ovchinnikov O.B., Смирнов М.С., Шапиро Б.И.* и др. // *ФТП.* 2015. Т. 49. С. 385.
- [10] *Овчинников О.В.* и др. // Патент РФ № 2538262. Бюл. 2014. № 1.
- [11] *Shapiro B.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. N 5. P. 433.
- [12] *Duchowicz R., Ferrer M.L., Acuiat A.U.* // *Photoch. Photobiol.* 1998. V. 68. P. 494–501.
- [13] *Gomez D.E., Califanob M., Mulvaney P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 4989.