08

Гибридная структура на основе коллоидных квантовых точек $CuInS_2$ и металлофталоцианина

© *О.А. Корепанов*[1], *П.С. Лемешко*[1], *В.А. Мошников*[1], *И.В. Москаленко*[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
[2] Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: okrpnv@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 июля 2024 г.
В окончательной редакции 19 августа 2024 г.
Принято к публикации 20 августа 2024 г.

Представлена наноразмерная гибридная структура на основе коллоидных квантовых точек $CuInS_2$ и металлофталоцианина. В этой структуре происходит диполь-дипольный перенос энергии. Показано, что данная структура способна образовывать синглетный кислород при облучении в широком диапазоне длин волн.

Ключевые слова: квантовые точки, фталоцианины, фотокатализ, синглетный кислород.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59517.20047

Активные формы кислорода, такие как синглетный кислород, гидроксильный, гидропероксильный и супероксидный радикалы, а также перекись водорода играют важную роль в фотокаталитических процессах. С образованием синглетного кислорода или супероксидного радикала связана первая стадия фотокаталитических процессов [1]. Материалы, способствующие образованию синглетного кислорода, находят широкое применение в фотокатализе, фотодинамической терапии, а также при изготовлении антимикробных покрытий и др. [2–4]. В качестве образующего синглетный кислород материала могут применяться металлофталоцианины (MPc), для которых в качестве металла-комплексообразователя могут быть использованы катионы, например, кобальта, цинка и др. [5]. В настоящей работе использовался цинкзамещенный MPc. Образование синглетного кислорода происходит в процессе флуоресценции MPc, которая возникает при облучении MPc на длинах волн в диапазонах их характерного поглощения. Соединения характеризуются широкой полосой поглощения в области около 350 nm (*B*-полоса) и основными интенсивными полосами в области 600–750 nm (*Q*-полоса), возникающими преимущественно за счет переходов типа $\pi-\pi^*$ [6].

Целью настоящей работы является расширение оптического диапазона поглощения MPc в видимой области спектра. Это возможно осуществить путем передачи энергии от материала, активно поглощающего энергию в требуемой области, к MPc. Одним из эффективных способов передачи энергии является диполь-дипольный механизм, при котором донор возбуждается на одной длине волны и передает полученную энергию акцептору без образования промежуточного фотона [7]. Данный эффект наблюдается на расстоянии между донором и акцептором от 10 до 60 Å.

Измерения спектров поглощения образцов осуществлялись на спектрофотометре PE-5400UV (ООО „ЭКРОСХИМ“, Санкт-Петербург, Россия) в кварцевых кюветах.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены с помощью спектрофлуориметра HITACHI F-2700 (Hitachi High-Tech, Токио, Япония).

Измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) производились на спектрометре ЭПР SPINSCAN X (Адвин, Минск, Беларусь) с задаваемой модулирующей частотой 100 kHz, центром поля 336 mT и разверткой 15 mT.

В качестве материала донора были использованы коллоидные квантовые точки (КТ, QDs) $CuInS_2$, полученные по методу [8]. Спектр ФЛ $CuInS_2$ представлен куполообразным распределением шириной 75 nm с максимумом при 636 nm (рис. 1). Зафиксированный спектр поглощения проявляет общие для КТ тройных халькогенидных соединений системы I–III–VI (I — Ag, Cu; III — Al, In, Ga; VI — S, Se, Te) черты, такие как широкая кривая поглощения без особенностей с длинным хвостом поглощения, уходящая в низкоэнергетическую область без четко выраженных экситонных максимумов [9–11].

В качестве материала акцептора был использован 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-[4-(2,4-дихлорфенокси)] фталоцианинат цинка (II), полученный по методу [12]. Использованные в настоящей работе MPc имеют отрицательный заряд на хлорзамещенных радикалах, в то время как поверхность КТ $CuInS_2$ имеет положительный заряд на поверхности. Таким образом, при смешивании двух веществ образуется система, в которой в центре располагается КТ, а по периметру — MPc. КТ имеет размер около 2.97 nm [8]. Учитывая распределение эмиссионных центров меди по всему объему КТ, можно утверждать, что расстояние между донором и акцептором составляет сумму длины

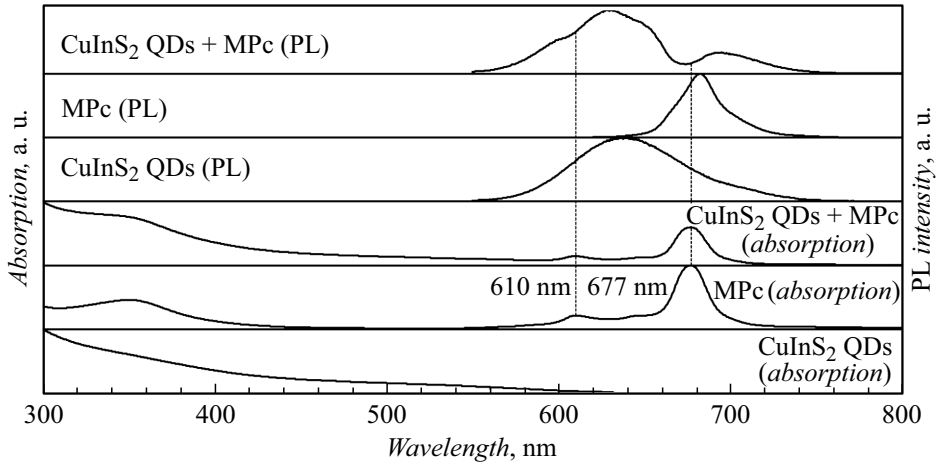


Рис. 1. Спектры поглощения и ФЛ КТ $CuInS_2$, MPc и смеси на их основе. Для измерения спектров ФЛ КТ и КТ + MPc использовалось лазерное облучение на длине волны 532 nm.

молекулы MPc (1.29 nm) и расстояния от края поверхности КТ до ее геометрического центра.

На спектрах поглощения полученной системы наблюдается значительное поглощение в окне пропускания MPc, что позволяет предположить, что возбуждение в диапазоне 450–550 nm может быть использовано для возбуждения MPc за счет поглощения донором (КТ $CuInS_2$) с последующей передачей энергии.

Для доказательства передачи энергии между КТ и MPc был применен метод спиновых меток. При облучении MPc лазером с длиной волны 405 nm в областях активного оптического поглощения 300–450 и 580–720 nm наблюдается ФЛ MPc, сопровождающаяся образованием синглетного кислорода. Методом ЭПР-спектроскопии можно определить наличие синглетного кислорода в ходе его реакции с 2,2,6,6-тетраметилпиперидином (TEMP) (J&H CHEM, Ханчжоу, Китай), в результате чего образуется нитроксильный радикал (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO)

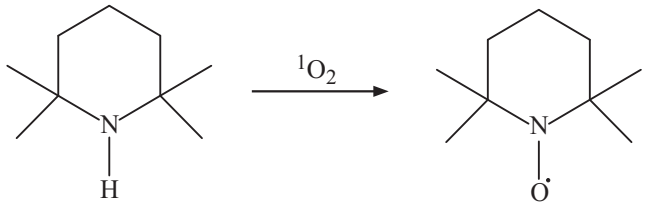


Рис. 2. Схема реакции образования TEMPO.

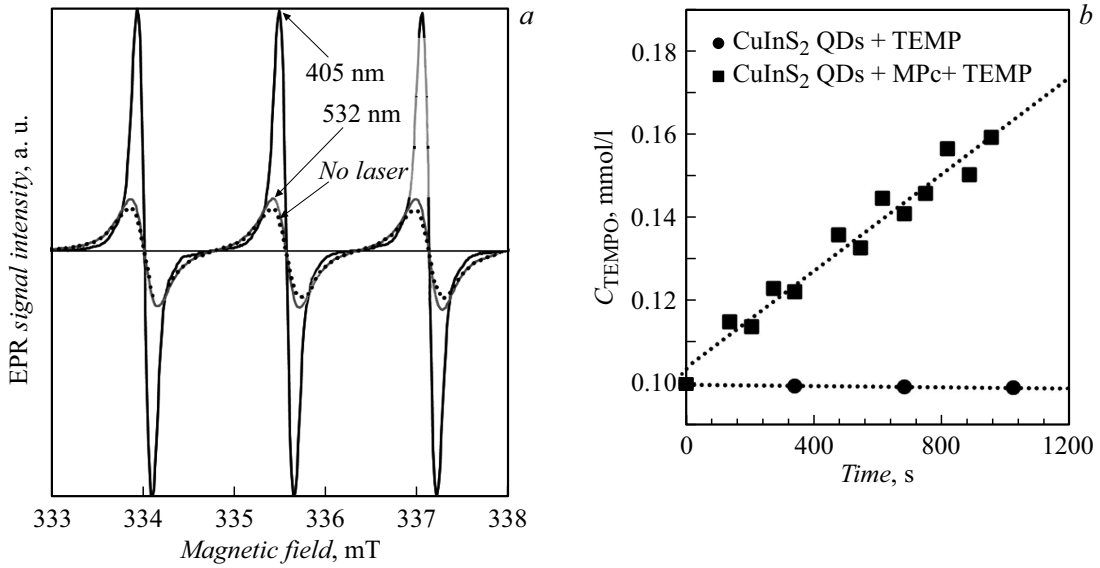


Рис. 3. *a* — ЭПР-спектр TEMPO в растворе MPc + TEMP при лазерном облучении. Пунктирная линия — в отсутствие облучения, серая сплошная линия — при облучении лазером с длиной волны 532 nm в течение 680 s, черная сплошная линия — при облучении лазером с длиной волны 405 nm в течение 680 s. *b* — кинетика накопления TEMPO при лазерном облучении на длине волны 532 nm.

(рис. 2), ЭПР-спектр которого представляет собой триплет с g-фактором центрального пика, равным 2.0036 [13].

Поскольку в исходном растворе TEMP присутствует остаточная примесь TEMPO ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l), для достоверного определения синглетного кислорода наблюдалась кинетика образования TEMPO. На рис. 3, b приведена кинетика накопления TEMPO в растворе MPc+TEMP при лазерном облучении с длиной волны 532 nm.

При лазерном облучении с длиной волны 532 nm раствора MPc+TEMP не наблюдается существенного изменения в интенсивности пиков ЭПР. При использовании в качестве источника оптического возбуждения лазера с длиной волны 405 nm происходит резкое возрастание интенсивности пиков ЭПР (рис. 3, a), что является доказательством формирования TEMPO в результате реакции между синглетным кислородом и TEMP.

Облучение раствора КТ $CuInS_2$+TEMP на длине волны 532 nm не приводит к существенному изменению интенсивности ЭПР-пика нитроксильного радикала. Это отражается на графике кинетики накопления TEMPO (рис. 3, b), где с увеличением времени облучения концентрация TEMPO остается практически неизменной. При этом при лазерном облучении смеси КТ $CuInS_2$+MPc+TEMP на длине волны 532 nm наблюдается рост концентрации TEMPO (рис. 3, b), что свидетельствует об эффективном образовании синглетного кислорода.

Таким образом, в гибридной структуре на основе коллоидных квантовых точек $CuInS_2$ и металлофталоцианина протекает процесс взаимодействия между КТ и MPc по механизму диполь-дипольного переноса энергии, обеспечивающий повышение образования синглетного кислорода в видимой части спектра.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Chem. Rev., **117** (17), 11302 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161

[2] H. Hu, X. Wang, Y. Zhao, J. Yan, S. Li, C. Li, X. Zhao, K.P.C. Sekhar, M. Xia, J. Jiao, M. Zhao, G. Zhang, ACS Appl. Nano Mater., **7** (7), 7966 (2024). DOI: 10.1021/acsanm.4c00579

[3] Y. Sun, D. Wang, Y. Zhu, Chem. Eng. J., **438**, 135667 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2022.135667

[4] L. Khomutinnikova, S. Evstropiev, I. Meshkovskii, I. Bagrov, V. Kiselev, Ceramics, **6** (2), 886 (2023). DOI: 10.3390/ceramics6020051

[5] M.-S. Liao, S. Scheiner, J. Chem. Phys., **114** (22), 9780 (2001). DOI: 10.1063/1.1367374

[6] M. Novotny, J. Bulir, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, P. Fitl, M. Vrnata, J. Lancok, B. Moine, Appl. Phys. A., **117** (1), 377 (2014). DOI: 10.1007/s00339-014-8474-4

[7] Th. Förster, Ann. Phys., **437** (1-2), 55 (1948). DOI: 10.1002/andp.19484370105

[8] C. Xia, L. Cao, W. Liu, G. Su, R. Gao, H. Qu, L. Shia, G. He, CrystEngComm, **16** (32), 7469 (2014). DOI: 10.1039/C4CE00889H

[9] O. Korepanov, O. Aleksandrova, D. Firsov, Z. Kalazhokov, D. Kirilenko, D. Kozodaev, V. Matveev, D. Mazing, V. Moshnikov, Nanomaterials, **12** (14), 2357 (2022). DOI: 10.3390/nano12142357

[10] O. Korepanov, D. Kozodaev, O. Aleksandrova, A. Bugrov, D. Firsov, D. Kirilenko, D. Mazing, V. Moshnikov, Z. Shomakhov, Nanomaterials, **13** (21), 2892 (2023). DOI: 10.3390/nano13212892

[11] Д.С. Мазинг, Н.М. Романов, В.А. Мошников, О.А. Александрова, О.А. Корепанов, Письма в ЖТФ, **45** (21), 34 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48471.17948 [D.S. Mazing, N.M. Romanov, V.A. Moshnikov, O.A. Aleksandrova, O.A. Korepanov, Tech. Phys. Lett., **45** (11), 1097 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019110087].

[12] Т.В. Тихомирова, А.А. Чеснов, А.А. Смирнов, А.С. Вашурин, Г.П. Шапошников, *Тетра-4-[4-(2,4,5-трихлорфеноксиl)]фталоцианин меди*, патент РФ № 2667915 (заявл. 20.12.2017, опубл. 25.09.2018).

[13] É. Hideg, Z. Deák, M. Hakala-Yatkin, M. Karonen, A.W. Rutherford, E. Tyystjärvi, I. Vass, A. Krieger-Liszkay, Biochim. Biophys. Acta, **1807** (12), 1658 (2011). DOI: 10.1016/j.bbabio.2011.09.009