11

Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты, в присутствии окситетрациклина

© Т.С. Кондратенко

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

e-mail: optichka@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.
В окончательной редакции 04.12.2024 г.
Принята к публикации 05.12.2024 г.

Обнаружено, что в присутствии молекул окситетрациклина происходит трансформация спектральных контуров поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (TGA). При смешивании коллоидного раствора квантовых точек Ag_2S/TGA с молекулами антибиотика в спектре поглощения появляется пик с максимумом 820 nm, в спектре люминесценции наблюдается сдвиг максимума свечения в коротковолновую область (от 940 к 860 nm), сопровождаемый увеличением его интенсивности. Наблюдаемые закономерности обусловлены изменением состояния интерфейса квантовых точек Ag_2S/TGA за счет связывания с молекулой окситетрациклина посредством взаимодействия трикарбонильной группы с оборванными связями поверхности квантовых точек и молекулами пассиватора, обеспечивающим формирование новых центров излучательной рекомбинации. Полученные результаты указывают на возможность практического применения коллоидного раствора квантовых точек Ag_2S/TGA в качестве люминесцентного рецептора на присутствие в растворе антибиотиков тетрациклинового ряда.

Ключевые слова: рекомбинационная люминесценция, квантовые точки Ag_2S, окситетрациклин, интерфейс.

DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24

Введение

В последние несколько лет остро стоит вопрос о разработке новых технологий и материалов скрининга окружающей среды и продуктов питания на присутствие антибиотиков [1–3]. Перспективным рецептором в люминесцентной сенсорике признаются полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ), химия поверхности которых создает возможность связывания с различными молекулами, обеспечивая селективность сенсора к целевому аналиту, а управление размером КТ способствует настройке спектрально-люминесцентных свойств в широком спектральном диапазоне [4–21].

Сопряжение молекул и КТ сказывается на люминесцентных свойствах последних и проявляется как в разгорании/тушении свечения, так и в изменении спектрального контура в зависимости от механизмов возникающих взаимодействий в объединённой системе. В ряде работ показано, что такое взаимодействие может обеспечивать условия для обмена электронными возбуждениями, в том числе фотоиндуцированный перенос электрона (PET — photoinduced electron transfer) [10–14,16], образование комплексов с переносом заряда [22], безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между взаимодействующими компонентами [15–17], внутримолекулярный перенос заряда [17], а также эффект внутреннего фильтра [16–21]. Однако достижение высокой концентрационной чувствительности и селективности сенсора возможно только при условии специфического связывания рецептора и аналита. Тогда помимо трансформаций, обусловленных фотофизическими процессами [10–22], молекулы тетрациклинового ряда ввиду присутствия амидных и гидроксильных групп могут легко образовывать химические связи (ковалентного и водородного типа) с интерфейсом КТ, модифицируя его, что также существенно повлияет на люминесцентные свойства КТ [23–32].

Специфичным для связывания антибиотика и КТ, обеспечивающего люминесцентный отклик, является структура интерфейса последних, определяемая окружением нанокристалла, в частности пассивирующим лигандом [26–32] и его модификацией посредством функционализации ионами переходных металлов [24,25]. В работе [26] проанализировано влияние лиганда на сенсорную способность к детектированию тетрациклина КТ ZnS пассивированными тиокарбоновыми кислотами, и показано, что в зависимости от типа лиганда (3-меркаптопропионовая кислота (MPA) или 3-меркапто-1-пропансульфоновая кислота) эффективность тушения люминесценции, а соответственно и предел чувствительности рецептора существенно различаются.

Функционализация интерфейса КТ ионами металлов, способных образовывать координационные соединения с молекулами антибиотиков, существенно отличается от случая легирования нанокристалла ионами металлов. Так, в работе [24] для случая функционализации интер-

фейса КТ CdTe (пассивированных меркаптопропионовой кислотой и обладающих свечением в области 698 nm) ионами Eu^{3+} (люминесцирующими в области 617 nm) добавление окситетрациклина никак не влияет на люминесцентные свойства КТ, координируясь только с ионами металла и изменяя интенсивность люминесценции последних. А в случае легирования КТ CdTe ионами Cu из-за изменения энергетической структуры с участием d-орбитали Cu координирование антибиотика металлом оказывает существенное влияние (тушение) на полосу примесной люминесценции КТ [23].

Поэтому актуальным для практического применения коллоидных КТ в качестве рецептора сенсора на молекулы антибиотика является решение фундаментальных вопросов о природе взаимодействия молекул антибиотика с КТ и о закономерностях его проявления в спектрально-люминесцентных свойствах в каждом конкретном случае.

Особо специфичен вопрос влияния такого рода для КТ халькогенидов серебра, обладающих нестехиометрическим химическим составом. Для таких объектов характерна преобладающая роль интерфейса в формировании спектральных свойств [32–43]. В частности, природа люминесцентной полосы и ее положение зависят от состояния поверхности и окружения нанокристалла [32–35]. В работах [32–43] показано значительное влияние на люминесцентные параметры КТ Ag_2S и Ag_2Se пассивирующего лиганда и оболочки из широкозонного полупроводника. Предположение о возможности использования рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S, параметры которой зависят от состояния интерфейса, определяемого как поверхностью нанокристалла, так и окружением, в качестве высокочувствительного люминесцентного сенсора на присутствие антибиотиков тетрациклиновой группы представляет собой новый подход. Подробное исследование закономерностей влияния присутствия антибиотика в растворе КТ Ag_2S на их люминесцентные свойства позволит оценить возможности построения на основе данных образцов сенсоров на определение присутствия антибиотиков тетрациклиновой группы. Полученные данные будут иметь весьма значительную научную ценность для развития научно-технического направления люминесцентной сенсорики.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, демонстрирующие влияние молекул антибиотика тетрациклиновой группы окситетрациклина (OCT) на люминесцентные свойства КТ Ag_2S со средним размером 2.8 nm, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (КТ Ag_2S/TGA).

Материалы и методы

Синтез коллоидных КТ Ag_2S/TGA. Для получения КТ Ag_2S/TGA в водном растворе был реализован двухкомпонентный подход к синтезу, заключающийся в смешивании растворов двух прекурсоров и подробно описанный в работах [32–34]. В качестве первого прекурсора использовали смесь водных растворов $AgNO_3$ ($3 \cdot 10^{-2}$ mol/L) и TGA ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) при значении pH 10, в качестве второго прекурсора выступал водный раствор сульфида натрия Na_2S ($2.6 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Второй раствор покапельно вводился в первый в условиях постоянного перемешивания и контроля pH среды. Полученная смесь выдерживалась сутки при комнатной температуре. Для очистки коллоида от продуктов реакции его диспергировали в ацетоне, центрифугировали, освобождали от жидкости и растворяли полученный порошок в дистиллированной воде.

Для полученных образцов была проведена паспортизация структурных свойств как методом просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ), так и с привлечением известных литературных данных для подобных КТ Ag_2S/TGA, синтезированных согласно указанному подходу [32–34].

Исследования, выполненные на ПЭМ Libra-120, показали формирование при реализации выбранной методики синтеза ансамблей отдельных КТ Ag_2S/TGA со средними размерами 2.8 nm и дисперсией 7–25% (рис. 1, a). Подробно структурные исследования для таких образцов представлены в работе [32], в которой установлено, что нанокристаллы Ag_2S формируются в моноклинной решетке (пространственная группа $P21/c$).

Согласно данным работы [33,34], в КТ Ag_2S пассивация молекулами TGA обеспечивается за счет взаимодействия поверхности нанокристалла с атомами серы лиганда. В результате интерфейс КТ имеет структуру, представленную на рис. 1, b.

Приготовление смесей КТ Ag_2S/TGA с молекулами окситетрациклина (OTC) (КТ Ag_2S/TGA-OTC) осуществляли следующим образом. Получали этанольный раствор OTC в концентрации 10^{-3} mol/L, который затем добавляли в коллоидный раствор КТ в количествах, обеспечивающих концентрации антибиотика в растворе $4 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$, $1.3 \cdot 10^{-2}$, $1.8 \cdot 10^{-2}$, $2.2 \cdot 10^{-2}$ и $2.6 \cdot 10^{-2}$ mg/mL, что соответствует соотношению ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 0.6 \cdot 10^{-3}$, $1.3 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $2.6 \cdot 10^{-3}$, $3.3 \cdot 10^{-3}$. $4 \cdot 10^{-3}$ моль OTC/моль КТ (далее mole fraction или m.f.).

Методики исследования. Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры оптического поглощения получали с помощью спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Регистрацию спектров люминесценции КТ Ag_2S/TGA осуществляли при помощи спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) с фотоприемником в ближней ИК области и фотодиодом PDF10C/M (ThorlabsInc., USA). Возбуждение фотолюминесценции осуществляли лазерными диодами 405MD-500-OX160 (Китай) с длиной волны 405 nm и оптической мощностью 500 mW и GH0782RA2C (Китай) с длиной волны 780 nm и оптической мощностью 200 mW для КТ Ag_2S/TGA.

Кинетику ИК люминесценции в полосах свечения КТ Ag_2S/TGA исследовали с помощью системы

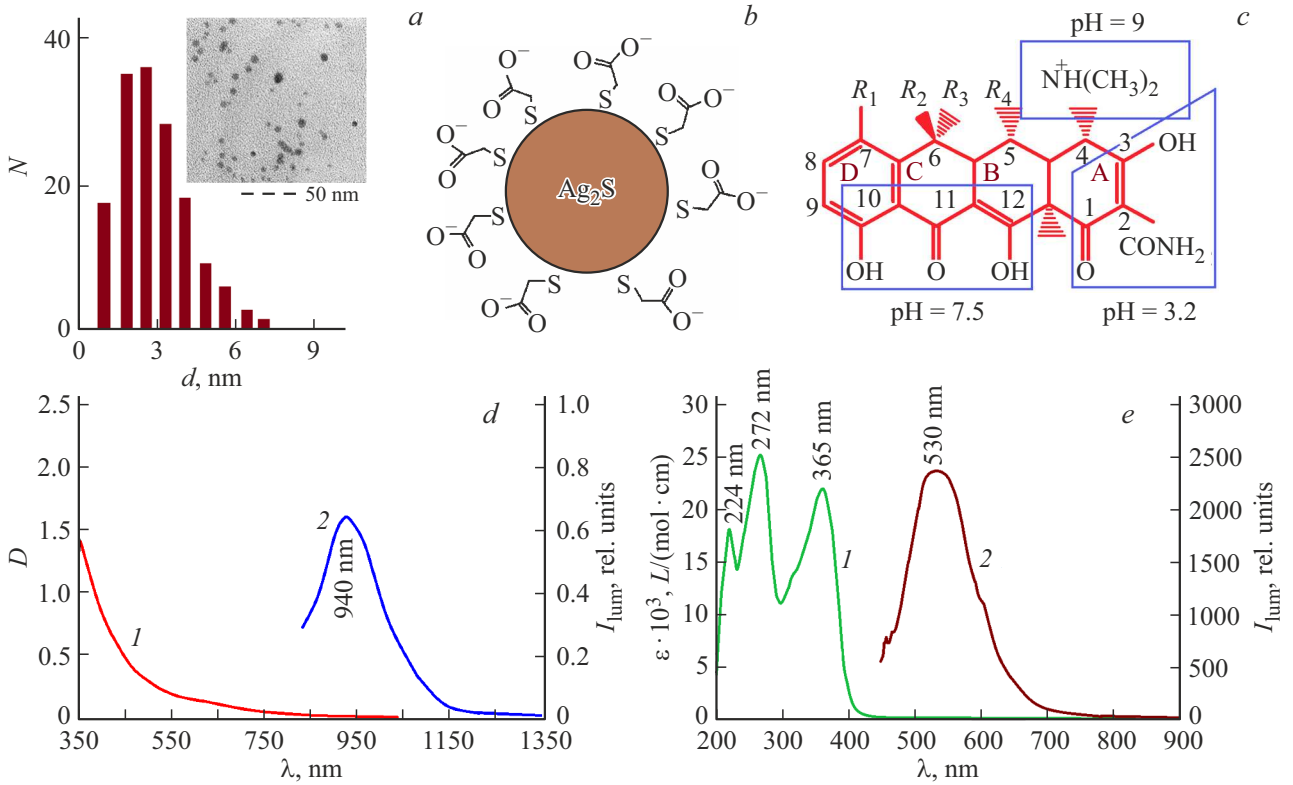

Рис. 1. Структурные и спектральные свойства КТ Ag_2S/TGA и окситетрациклина: (*a*) ПЭМ-изображение ансамбля и распределение по размерам (врезка) КТ Ag_2S/TGA, (*b*) схема КТ Ag_2S, покрытой молекулами лиганда TGA, (*c*) структурная формула окситетрациклина, (*d*) спектр поглощения (кривая *1*) и спектр люминесценции (кривая *2*) КТ Ag_2S/TGA, (*e*) спектр поглощения (*1*) и спектр люминесценции (*2*) окситетрациклина.

PicoSingleTCSPC время-коррелированного счета фотонов с однофотонным детектором InGaAsKIT-IF-25C (MicroPhotonDevices, Италия) и дополнительным модулем ФЭУ PMC-100-20 с контроллером (Becker & Hickle), обеспечивающими чувствительность системы в области до 400–1400 nm. В качестве возбуждающего источника использовали полупроводниковый импульсный лазер PICOPOWERLD660 (длина волны 660 nm, длительность импульса 60 ps, Alphalas, Германия). Временное разрешение данной конфигурации установки составляло 0.12 ns и ограничивалось характеристиками однофотонного детектора.

Квантовый выход люминесценции КТ Ag_2S/TGA определяли относительным методом с использованием выражения

$$QY = QY_R \frac{I}{I_R} \frac{D_R}{D} \frac{n^2}{n_R^2}, \qquad (1)$$

где QY_R — квантовый выход люминесценции эталона, I и I_R — интегральные интенсивности в полосе люминесценции образца и эталона, D и D_R — оптические плотности на длине волны возбуждения для образца и эталона (в экспериментах была ~ 0.1), n и n_R — коэффициенты преломления раствора с образцом и эталоном соответственно. В качестве эталона для квантового выхода люминесценции в ИК области использован этанольный раствор красителя ICG с квантовым выходом 14% в области 830 nm [44].

Регистрацию спектров ИК поглощения осуществляли на FTIR-спектрометре Tensor 37 (BrukerOptik GmbH, Германия). Для исследования ИК спектров коллоидные КТ, а также растворы окситетрациклина наносили на пластины KCl и максимально быстро высушивали для предотвращения сильной деградации подложек. Осажденные растворы имели равные объемы и температуры осаждения.

Результаты и обсуждение

Спектральные свойства компонентов смеси КТ Ag_2S/TGA-ОСТ. Рассмотрим спектральные свойства отдельных компонентов, входящих в состав смеси КТ Ag_2S/TGA-ОСТ. Спектр оптического поглощения КТ Ag_2S/TGA представляет собой широкую полосу с особенностью в области 780–810 nm (рис. 1, *d*), которая соответствует переходам в основное состояние экситонна для исследуемых образцов КТ. Такая „бесструктурность“ спектра поглощения КТ Ag_2S/TGA связана с высокой нестихеометрией халькогенидов серебра, а также с дисперсией наночасиц в ансамбле [32,45].

Точное положение основного экситонного перехода было получено из анализа зависимости $d^2D/d(h\nu)^2$,

где D — оптическая плотность коллоидного раствора КТ, а $h\nu$ — энергия (в электронвольтах), и составило порядка 1.55 eV, что соответствует длине волны 800 nm. Для исследуемых образцов положение основного экситонного перехода превышало ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической структурой на 0.55 eV (1.09 eV) [45].

В спектрах люминесценции исследуемых КТ Ag_2S/TGA, возбуждаемых как длиной волны 405 nm, так и 780 nm, наблюдали полосу люминесценции с максимумом 940 nm и полушириной порядка 0.2 eV (рис. 1, *d*). Существенная полуширина спектра и большой стоксов сдвиг (0.23 eV) относительно основного экситонного перехода позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемая полоса обусловлена механизмом рекомбинационной природы, а именно рекомбинацией свободной дырки с электроном, локализованным на примесном уровне — центре люминесценции [32].

В спектрах оптического поглощения ОТС наблюдаются два максимума при 272 и 365 nm, характерных для молекул тетрациклинового ряда, которые соответствуют $\pi \to \pi^*$-переходам в C = C (рис. 1, PicoSingleTCSPC*e*). В литературе эти максимумы обсуждают обычно как вклад двух отдельных хромофоров (кольцу A соответствует более коротковолновый пик (272 nm) и системе BCD — более длинноволновый пик (365 nm), рис. 1, *a*, врезка [46,47]). Коэффициент молярной экстинкции тетрациклина в растворе порядка 25000 L/(mol·cm) в полосе с максимумом 272 nm и 25000 L/(mol·cm) — 365 nm.

В спектре люминесценции ОТС наблюдается широкая полоса (FWHM = 0.5 eV) с пиком в области 530 nm. Стоксов сдвиг составляет порядка 1.1 eV (рис. 1, *e*). Существенный стоксов сдвиг и полуширина спектра для органической молекулы объясняются особой природой ее люминесценции, связанной с наличием короткоживущего „горячего“ синглетного состояния S_1^*, которое стабилизируется за времена порядка 0.17–2.1 ps посредством колебательного охлаждения в релаксированное среднеживущее состояние S_1, с которого происходит высвечивание, а также наличием тоутомерных форм молекулы в растворителе [47,48].

Спектральные свойства смеси КТ Ag_2S/TGA-ОСТ. Анализировали спектры поглощения и люминесценции смесей КТ Ag_2S/TGA и ОТС при различных концентрациях молекул тетрациклина в растворах при возбуждении излучением с длинами волн 405 и 780 nm. Первая длина волны приходится как на область примесного поглощения КТ Ag_2S/TGA, так и на область поглощения ОТС. Введение в раствор окситетрациклина приводит к существенным изменениям спектров поглощения и люминесценции коллоидных КТ Ag_2S/TGA (рис. 2). Так, в спектре поглощения на фоне бесструктурной полосы исходного образца КТ Ag_2S/TGA появляется особенность в области 820–840 nm, которая трансформируется в полосу с максимумом 820 nm для максимальной из использованных концентраций антибиотика (ν(ОТС): ν(КТ Ag_2S/TGA) = $4 \cdot 10^{-3}$ m.f.).

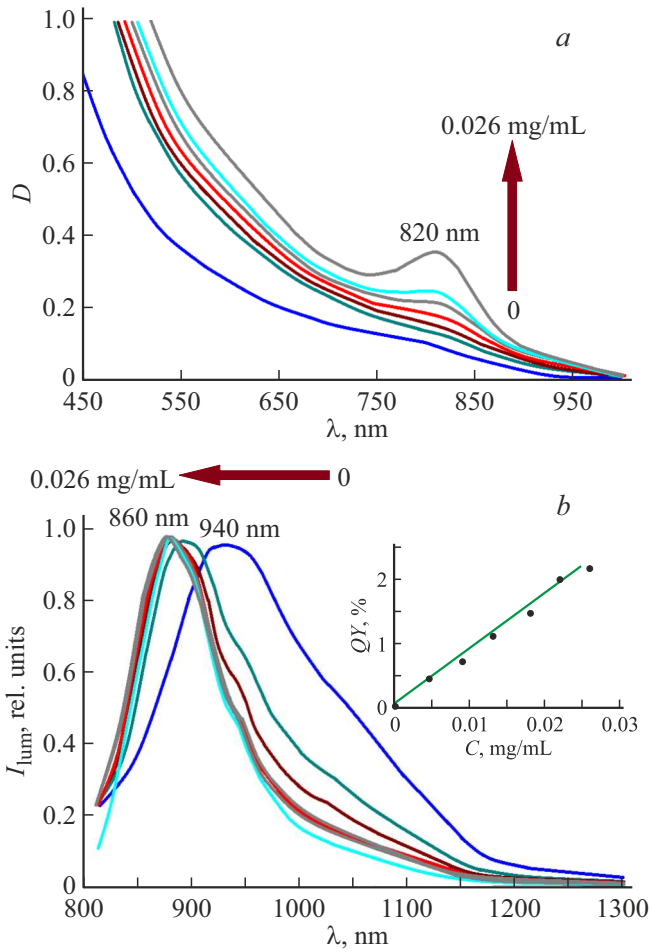

Рис. 2. Спектры оптического поглощения (*a*) и люминесценции (*b*) КТ Ag_2S/TGA в присутствии окситетрациклина. Врезка к рисунку (*b*) — зависимость *QY* люминесценции КТ Ag_2S/TGA от концентрации молекул антибиотика.

В спектре люминесценции КТ Ag_2S/TGA в смеси с ОТС наблюдается сдвиг максимума излучения в коротковолновую область по мере увеличения концентрации антибиотика в растворе, достигая предельного значения 860 nm (рис. 2, *b*). Квантовый выход люминесценции линейно растет с увеличением концентрации ОТС в смеси. Значения *QY* для различных концентраций представлены в таблице. Видно, что при максимальной из использованных концентраций (ν(ОТС): ν(КТ Ag_2S/TGA) = $4 \cdot 10^{-3}$ m.f.) *QY* вырос на два порядка и составил 2.18%.

При этом видно, что полоса люминесценции при добавлении ОТС в раствор КТ не элементарна и может быть представлена двумя полосами с максимумами 860 и 940 nm (рис. 3, *a*).

Для данных полос были проанализированы параметры люминесцентных кривых (рис. 3, *a*, таблица). Видно, что полуширина полос не сильно отличается и составляет 0.13 и 0.16 eV для полос с пиками 860 и 940 nm

Люминесцентные характеристики исследуемых образцов

Образец	КТ Ag_2S/TGA	ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 0.6 \cdot 10^{-3}$ m.f.	ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 1.3 \cdot 10^{-3}$ m.f.	ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 2 \cdot 10^{-3}$ m.f.	ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 2.6 \cdot 10^{-3}$ m.f.	ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 3.3 \cdot 10^{-3}$ m.f.	ν(OTC): ν(КТ Ag_2S/TGA) $= 4 \cdot 10^{-3}$ m.f.
λ_{lum}, nm	940	900	880	870	860	860	860
QY, %	0.04	0.54	0.73	1.12	1.47	2.10	2.18
τ_{860}, ns	3.7						6.6
τ_{940}, ns	3.4						4.8

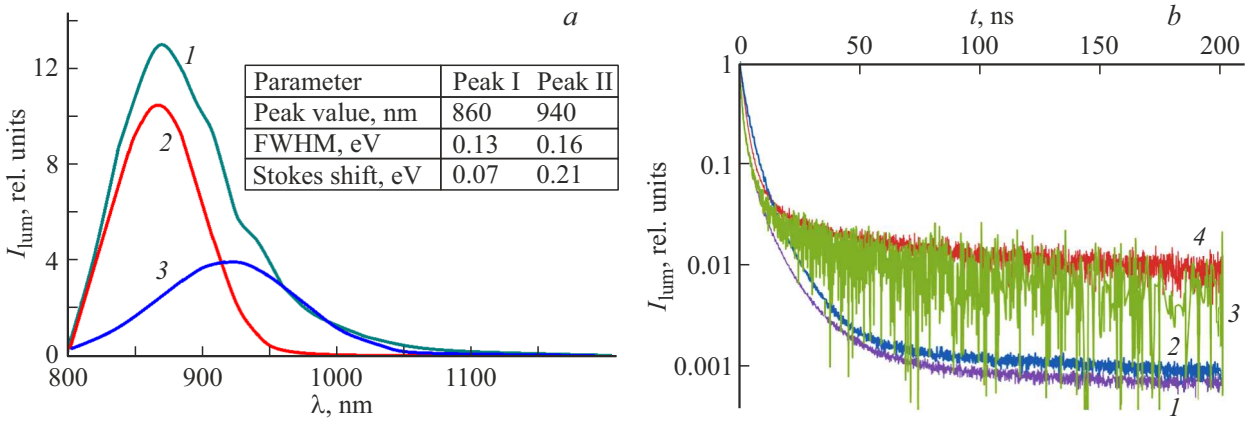

Рис. 3. Разложение полосы люминесценции на две составляющих (*a*): экспериментальный спектр (кривая *1*), составляющая *1* (кривая *2*) и составляющая 2 (кривая *3*) и кинетика затухания люминесценции в соответствующих полосах (*b*): КТ Ag_2S/TGA в полосе 860 nm (кривая *1*), КТ Ag_2S/TGA + OTC в полосе 860 nm (кривая *2*), КТ Ag_2S/TGA в полосе 940 nm (кривая *3*), КТ Ag_2S/TGA + OTC в полосе 940 nm (кривая *4*).

соответственно. Однако стоксов сдвиг относительно пика в поглощении (820 nm) уменьшается в три раза. Дополнительно были исследованы кривые затухания люминесценции в соответствующих полосах 860 и 940 nm (рис. 3, *b*).

Значение среднего времени затухания люминесценции $\langle\tau\rangle$ для КТ Ag_2S/TGA и их смесей с молекулами OTC были получены из экспериментальных кривых затухания люминесценции $I(t)$, используя для аппроксимации выражения

$$I(t) = \sum_{i=1}^{2} \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right),$$

$$\langle\tau\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{2} a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^{2} a_i}, \qquad (2)$$

где a_i — амплитуда, τ_i — постоянная времени компоненты с номером i.

Полученные значения среднего времени затухания люминесценции представлены в таблице. Для КТ Ag_2S/TGA время затухания люминесценции имеет один порядок величины для обеих полос и составляет 3.4 и 3.7 ns для 860 и 940 nm соответственно. Оцененные значения соответствуют значениям среднего времени затухания рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S/TGA, представленных в литературе [32–34]. При этом в экситонной полосе свечения для КТ Ag_2S/TGA время затухания люминесценции менее 1 ns [32]. В совокупности со значениями FWHM данные о средних временах затухания позволяют сделать заключение о рекомбинационной природе свечения в обеих полосах.

При добавлении в раствор КТ OTC кинетика затухания люминесценции замедляется в обеих полосах, а времена затухания люминесценции увеличиваются до 6.6 и 4.8 ns для 860 и 940 nm соответственно.

Очевидно, что наблюдаемые изменения связаны с влиянием молекул OTC на абсорбционные и люминесцентные свойства КТ Ag_2S/TGA. Прежде всего отметим, что данное влияние не связано с процессами реабсорбции и обмена электронными возбуждениями, поскольку характер наблюдаемых закономерностей остается постоянным как для возбуждения 405 nm, так и для возбуждения излучением с длиной волны 780 nm, приходящимся на область поглощения только одного из компонентов смеси (КТ Ag_2S/TGA). По-видимому, наблюдаемые изменения связаны с изменением структуры интерфейса КТ в смеси с молекулами OTC вследствие взаимодействия между компонентами.

Для выяснения механизма взаимодействия были исследованы ИК спектры поглощения смесей КТ Ag_2S/TGA и молекул OTC (рис. 4, *a*). При добавлении антибиотика к КТ Ag_2S/TGA в ИК спектрах поглоще-

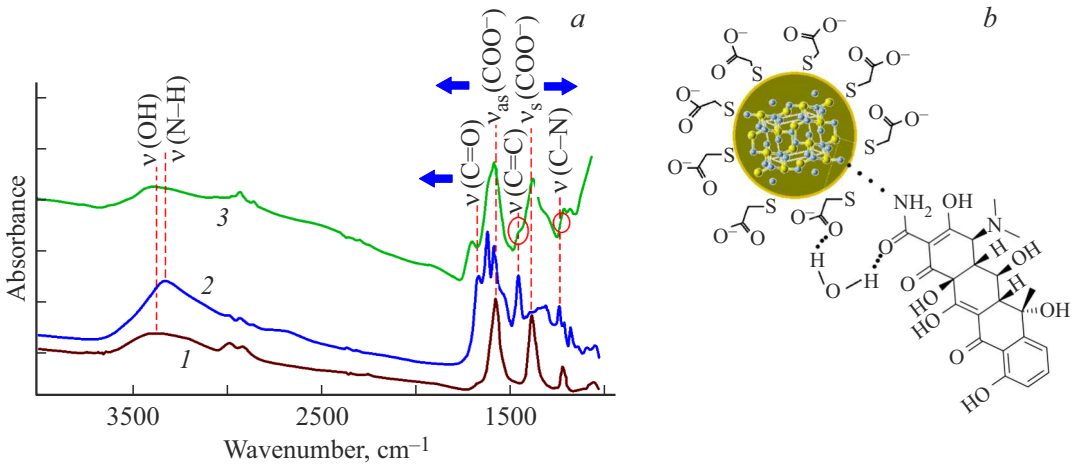

Рис. 4. (*a*) ИК спектры поглощения исследуемых образцов: *1* — КТ Ag_2S/TGA, *2* — ОТС (10^{-3} mol/L) в этаноле, *3* — КТ Ag_2S/TGA + ОТС. (*b*) Схема механизма взаимодействия молекул ОТС с КТ Ag_2S/TGA.

ния наблюдаются существенные изменения (рис. 4, *a*). В высокочастотной области наблюдается широкий пик в области 3370–3320 cm^{-1}, который обусловлен суммой сигналов валентных колебаний связанных OH- и NH_2-групп [33,34,49]. Также пропадает особенность в области, соответствующей деформационным колебаниям амидной полосы (1520–1500 cm^{-1}) [49]. Такие особенности при сопряжении КТ с молекулами ОТС в совокупности с гипсохромным сдвигом полосы валентных колебаний C=O (Амид I) (от 1665 cm^{-1} к 1680 cm^{-1}) [49] свидетельствуют о взаимодействии трикарбонильной системы антибиотика (C1–C3 на рис. 1, *c*) с КТ Ag_2S/TGA. При этом сдвиг валентных колебаний группы COO- (1573 cm^{-1} к 1582 cm^{-1}, 1383 cm^{-1} к 1397 cm^{-1}) для молекул TGA свидетельствует об их участии в водородных связях с карбонилом в присутствии молекул воды. Схематически такой механизм взаимодействия представлен на рис. 4, *b*, врезка.

Таким образом, анализ данных ИК спектроскопии показывает, что молекулы ОСТ „допассивируют“ поверхность КТ Ag_2S/TGA за счет взаимодействия трикарбонильной группы с оборванными связями интерфейса КТ и молекулами пассивирующего лиганда (TGA), обеспечивая разгорание люминесценции КТ. При этом рекомбинационная природа свечения в полосе 860 nm с относительно небольшим стоксовым сдвигом полосы люминесценции относительно пика поглощения (820 nm) объясняется формированием новых центров свечения, близких по энергии к дну зоны проводимости. Исследование структурных и энергетических параметров данных центров является темой отдельной работы.

Важно отметить, что полученные результаты указывают на возможность практического применения коллоидного раствора КТ Ag_2S/TGA в качестве люминесцентного сенсора на присутствие в растворе окситетрациклина по усилению люминесцентного сигнала с ростом концентрации молекул антибиотика.

Заключение

В настоящей работе исследовано влияние молекул окситетрациклина на абсорбционные и люминесцентные свойства КТ Ag_2S/TGA. В присутствии молекул окситетрациклина наблюдается трансформация спектральных свойств КТ Ag_2S/TGA: появляется пик в области 820 nm, который обусловлен поглощением основного экситонного состояния КТ, в спектре люминесценции при этом наблюдается увеличение интенсивности свечения в 10 раз и смещение максимума полосы в коротковолновую область. Показано, что наблюдаемые спектральные закономерности обусловлены „допассивацией“ поверхности КТ Ag_2S/TGA за счет связывания оборванных связей интерфейса КТ и молекулы TGA с трикабонильной системой ОТС. Такая „допассивация“ может приводить к формированию дополнительных каналов излучательной рекомбинации с участием центров люминесценции, образованных в присутствии молекул антибиотика и близких по энергии к дну зоны проводимости КТ.

Благодарности

Автор выражает благодарность доктору физико-математических наук, профессору О.В. Овчинникову и доктору физико-математических наук, профессору М.С. Смирнову за участие в обсуждении результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00668).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Zeng, F. Chang, Q. Liu, L. Duan, D. Li, H. Zhang. J. Analyt. Methods in Chemistry, Article ID 5091181 (2022). DOI: 10.1155/2022/5091181

[2] Р.С. Козлов, А.В. Голуб. КМАХ, **21** (4), 310 (2019). DOI: 10.31857/S0869587324010033

[3] M. Majdinasab, K. Mitsubayashi, J.L. Marty. Trends Biotechnol., **37**, 898 (2019). DOI: 10.1016/j.tibtech.2019.01.004

[4] R. Ding, Y. Chen, Q. Wang, Z. Wu, X. Zhang, B. Li, L. Lin. J. Pharmaceutical Analysis, **12** (3), 355 (2022). DOI: 10.1016/j.jpha.2021.08.002

[5] S.Z.H. Hashmi, T.K. Dhiman, N. Chaudhary, A.K. Singh, R. Kumar, J.G. Sharma, A. Kumar, P.R. Solanki. Front. Nanotechnol., **3**, 616186 (2021). DOI: 10.3389/fnano.2021.616186

[6] Y. Cao, X. Wang, H. Bai, P. Jia, Y. Zhao, Y. Liu, L. Wang, Y. Zhuang, T. Yue. LWT — Food Science and Technology, **157** (17), 113100 (2022). DOI: 10.1016/j.lwt.2022.113100

[7] W.-J. Wu, Q. Zhao, R. Zhou Y.-C. Liang, W.-B. Zhao, C.-X. Shan. Spectrochim. Acta, Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc., **259**, 119901 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.119901

[8] N. Liang, X. Hu, W. Li, Y. Wang, Z. Guo, X. Huang, Z. Li, X. Zhang, J. Zhang, J. Xiao, X. Zou, J. Shi. Food Chemistry, **378** (20), 132076 (2022). DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132076

[9] S.K. Anand, U. Sivasankaran, A.R. Jose, K.G. Kumar. Spectrochim. Acta, Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc., **213**, 410 (2019). DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.068

[10] Y. Fan, W. Qiao, W. Long, H. Chen, H. Fu, C. Zhou, Y. She. Spectrochim. Acta, Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc., **274**, 121033 (2022). DOI: 10.1016/j.saa.2022.121033

[11] K. Mili, Z. Hsine, Y. Chevalier, S. Hbaieb, R. Mlika. Opt. Materials, **125**, 112103 (2022). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112103ff

[12] Q.-Q. Zhu, Q.-S. Zhou, H.-W. Zhang, W.-W. Zhang, D.-Q. Lu, M.-T. Guo, Y. Yuan, F. Sun, H. He. Inorg. Chem., **59**, 1323 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03032

[13] K. Ren, S.-H. Wu, X.-F. Guo, H. Wang. Inorg. Chem., **58**, 4223 (2019). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03284

[14] A.P. Demchenko. *Fluorescence Detection Techniques. Introduction to Fluorescence Sensing* (Springer, Cham, 2015), p. 69–132. DOI: 10.1007/978-3-319-20780-3

[15] G. Zhang, T. Li, J. Zhang, A. Chen. Sens. Actuators B: Chem., **273**, 1648 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2018.07.066

[16] X. Sun, Y. Lei. Trends Anal. Chem., **89**, 163 (2017). DOI: 10.1016/j.trac.2017.02.001

[17] Z.-D. Zhou, S.-Q. Li, Y. Liu, B. Du, Y.-Y. Shen, B.-Y. Yu, C.-C. Wang. RSC Adv., **12** (13), 7780 (2022). DOI: 10.1039/d2ra00376g

[18] C. Yazhini, J. Rafi, P. Chakraborty, S. Kapse, R. Thapa, B. Neppolian. J. Cleaner Prod., **373**, 133929 (2022). DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133929

[19] S. Chen, Y.-L. Yu, J.-H. Wang. Anal. Chim. Acta, **999**, 13 (2018). DOI: 10.1016/j.aca.2017.10.026

[20] R. Rani, A. Deep, B. Mizaikoff, S. Singh. J. Electroanal. Chem., **909**, 116124 (2022). DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116124

[21] Z. Cai, H. Li, X. Wang, C. Min, J. Wen, R. Fu, Z. Dai, J. Chen, M. Guo, H. Yang, P. Bai, X. Lu, T. Wu, Y. Wu. Colloids Surf. A, **647**, 129202 (2022). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129202

[22] L. Liu, Q. Chen, J. Lv, Y.P. Li, K.C. Wang, J.R. Li. Inorg. Chem., **61**, 8015 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00754Inorg

[23] Z.-Z. Li, M.-X. Wub, S.-N. Ding. Analytical Methods, **13** (20), 2297 (2021). DOI: 10.1039/d1ay00428j

[24] S. Tan, Q. Wang, Q. Tan, S. Zhao, L. Huang, B. Wang, X. Song, M. Lan. Chemosensors, **11** (1), 62 (2023). DOI: 10.3390/chemosensors11010062

[25] А.М. Вервальд, Г.Н. Чугреева, К.А. Лаптинский, И.И. Власов, Т.А. Доленко. Опт. и спектр., **131** (11), 18 (2023). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24

[26] K. Mili, Z. Hsine, Y. Chevalier, S. Hbaieb, R. Mlika. Opt. Materials, **125**, 112103 (2022). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112103

[27] J. Zhou, F. Ma, K. Chen, W. Zhao, R. Yang, C. Qiao, H. Shen, W.-S. Su, M. Lu, Y. Zheng, R. Zhang, L. Chena, S. Wang. Nanoscale Adv., **5** (15), 3896 (2023). DOI: 10.1039/d3na00251a

[28] Z. Liu, C. Chang, W. Zhang, M. Yang, Q. Zhang. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **562** (1), 012067 (2019). DOI: 10.1088/1757-899X/562/1/012067

[29] F.O. Silva, M.S. Carvalho, R. Mendonça, W.A.A. Macedo, K. Balzuweit, P. Reiss, M.A. Schiavon. Nanoscale Research Lett., **7** (1), 536 (2012). DOI: 10.1186/1556-276X-7-536

[30] В.Л. Ермолаев. Опт. и спектр., **125** (2), 11 (2018). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24 [V.L. Ermolaev. Opt. Spectrosc., **125** (2), 256 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18080052].

[31] М.Ю. Хмелева, К.А. Лаптинский, Т.А. Доленко. Опт. и спектр., **131** (6), 20 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.06.55913.104-23

[32] M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov. J. Lumin., **227**, 117526 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117526

[33] O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, S.V. Aslanov, V.U. Khokhlov, E.P. Tatyanina, A.S. Matsukovich. Optical and Quantum Electronics, **52** (4), 198 (2020). DOI: 10.1007/s11082-020-02314-8

[34] T.S. Kondratenko, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, O. Erina, V. Khokhlov, B. Darinsky, E.P. Tatianina. Materials, **13** (4), 909 (2020). DOI: 10.3390/ma13040909

[35] I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov. Bulletin Rus. Acad. Sci.: Physics., **84** (5), 517 (2020). DOI:10.3103/s1062873820050111

[36] И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, В.Н. Дерепко, А.М.Х. Хуссейн, Н.Е. Егоров, Е.А. Возгорькова. Опт. и спектр., **130** (12), 1910 (2022). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24 [I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.M. Khysein, N.E. Egorov, E.A. Vozgorkova. Opt. Spectrosc., **130** (12), 1634 (2022). DOI:10.21883/os.2022.12.54100.4106-22].

[37] S.B. Hafiz, M.M.A. Mahfuz, M.R. Scimeca, S. Lee. Physica E, Low-dimensional Systems and Nanostructures, **124**, 114223 (2020). DOI: 10.1016/j.physe.2020.114223

[38] O.V. Ovchinnikov, A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, A.N. Latyshev, I.G. Grevtseva, R.B. Vasiliev, G.N. Goltsman, A.G. Vitukhnovsky. J. Lumin., **220**, 117008 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.117008

[39] S. Shen, Y. Zhang, L. Peng, Y. Du, Q. Wang. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **50** (31), 7115 (2011). DOI: 10.1002/anie.201101084

[40] M. Karimipour, N. Moradi, M. Molaei. J. Lumin., **182**, 91 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.09.063
[41] И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, А.М.Х. Хуссейн. Опт. и спектр., **130** (3), 455 (2022). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24 [M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin et al. Opt. Spectrosc., **130**, 224–231 (2022). DOI: 10.1134/S0030400X22030146].
[42] Y.V. Kuznetsova, S.V. Rempel, I.D. Popov, E. Gerasimov, A.A. Rempel. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **520**, 369 (2017). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.013
[43] П.С. Самохвалов, А.В. Караулов, И.Р. Набиев. Опт. и спектр., **131** (99), 18 (2023). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24
[44] E.D. Cosco, I. Lim, E.M. Sletten. ChemPhotoChem, **5** (8), 727 (2021). DOI: 10.1002/cptc.202100045
[45] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, AA. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (19), 12466 (2015). DOI: 10.1039/c5cp00650c
[46] C. Khurana, A.K. Vala, N. Andhariya, O.P. Pandey, B. Chudasama. IET Nanobiotechnol., **10** (2), 69 (2016). DOI: 10.1049/iet-nbt.2015.0005
[47] B. Carlotti, D. Fuoco, F. Elisei. Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (48), 15580 (2010). DOI: 10.1039/c0cp00044b
[48] O.G. Othersen, F.R Beierlein, H. Lanig, T. Clark. J. Phys. Chem. B, **107** (49), 13743 (2003). DOI: 10.1021/jp0364506
[49] G. Caminati, C. Focardi, G. Gabrielli, F. Gambinossi, B. Mecheri, M. Nocentini, M. Puggelli. Materials Science and Engineering C, **22**, 301 (2002). DOI: 10.1016/S0928-4931(02)00217-5