18

Люминесцентный сенсор окситетрациклина на основе коллоидных квантовых точек Ag_2S, пассивированных тиогликолевой кислотой, с легированными ионами Ni^{2+} интерфейсами

© Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, А.Н. Латышев

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

e-mail: optichka@yandex.ru

Поступила в редакцию
В окончательной редакции
Принята к публикации

Представлены результаты исследования люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек Ag_2S, пассивированых молекулами тиогликолевой кислоты, средним размером 2.5 ± 0.2 nm (Ag_2S/TGA), интерфейсы которых дополнительно легированы ионами Ni^{2+}. В результате легирования интерфейсов ионами Ni^{2+} обнаружено тушение рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S/TGA в области 1000 nm и ее разгорание в области 930 nm, возникающее за счет адсорбции ионов Ni^{2+} и их комплексообразования с молекулами пассиватора, в том числе входящих в состав центра люминесценции. Установлена возможность практического применения коллоидного раствора КТ Ag_2S/TGA : Ni^{2+} в качестве чувствительного элемента люминесцентного сенсора на присутствие в растворе окситетрациклина в воде по усилению люминесцентного сигнала в полосе 930 nm с ростом концентрации молекул антибиотика в линейном диапазоне концентраций $0-15\,\mu$M с пределом обнаружения LOD $= 0.72\,\mu$M.

Ключевые слова: люминесценция, сенсор, квантовые точки сульфида серебра, легирование интерфейсов ионами никеля.

DOI: 10.61011/OS.2026.01.62618.8801-25

Введение

Широкое распространение антибиотиков и их бесконтрольное использование в ряде случаев вызывает серьезные угрозы для окружающей среды и здоровья человека [1,2]. Поэтому возрастает актуальность разработки новых, простых и дешевых сенсоров, позволяющих легко и точно в следовых концентрациях определять содержание антибиотиков в окружающей среде, и особенно в продуктах питания. Сегодня сенсорные задачи подобного типа решают методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [3,4], масс-спектрометрии (МС) [3,5], иммуноферментного анализа [3,6]. Однако эти методы требуют дорогостоящего оборудования и специальной предварительной пробоподготовки. Эффективный экспресс-анализ может быть реализован с помощью люминесцентных сенсоров [7–26]. В последнее время все чаще признается перспективной разработка чувствительных элементов люминесцентных сенсоров на основе коллоидных квантовых точек (КТ) [7–16]. Благодаря развитому полифункциональному интерфейсу вероятна селективная реакция на присутствующий антибиотик в пробе, результатом которой станет активация безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения или фотопереноса носителей заряда (формирование или диссоциация нелюминесцирующего комплекса). Высокой концентрационной чувствительности в таком случае достигают при ассоциации молекулы антибиотика (аналита) с чувствительным элементом (рецептором) люминесцентного сенсора. Используемые обычно молекулы-пассиваторы интерфейса КТ для полярных сред (любые биологические жидкости, вода, молоко и т.д.) имеют заряженные концевые группы (COO^-, NH^+), препятствующие коагуляции КТ в растворе. Эти интерфейсные заряды могут препятствовать также присоединению антибиотика к КТ, создавая проблему нацеливания чувствительного элемента к аналиту. Увеличение силы связывания антибиотика с КТ достигают с помощью ионов металлов, способных к образованию координационных связей с интерфейсами КТ, включая покрывающие их молекулы-пассиваторы, а также с молекулами антибиотиков конкретной группы. В частности, функционализация интерфейсов полупроводниковых нанокристаллов, обладающих размерно-зависимыми абсорбционными и люминесцентными свойствами, ионами переходных и редкоземельных металлов, открывают новые возможности для люминесцентной сенсорики [17–25]. Для распознавания антибиотиков в воде и других гидрофильных средах используют коллоидные КТ различного состава: углеродные, кремниевые, соединений группы $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdTe, ZnO и др.), функционализированные ионами переходных и редкоземельных металлов [17–26]. При этом предел обнаружения чувствительных элементов люминесцентных сенсоров на основе КТ в присутствии ионов переходных

металлов (Zn^{2+}, Ni^{2+}) и редкоземельных ионов достигает 5 nM [17,18,22].

Важно отметить, что существенное влияние на структурные и люминесцентные свойства КТ оказывает встраивание примесных ионов металлов в решетку [27–29], а также легирование интерфейсов [28,30]. Для полупроводниковых КТ Ag_2S, отличающихся высокой нестехиометрией состава и зависимостью свойств рекомбинационной люминесценции от состояния интерфейса [31–34], в литературе известны отдельные исследования оптических свойств КТ, легированные ионами переходных металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+} и др.). Имеющиеся данные, как правило, противоречивы [35–37]. В работе [35] были исследованы структурные, оптические и фотолюминесцентные свойства нанокристаллов Ag_2S, легированных ионами Cu^{2+}, синтезированных методом химического соосаждения. По мере увеличения концентрации ионов Cu^{2+} наблюдали небольшой длинноволновый сдвиг (20 nm) и снижение интенсивности свечения нанокристаллов Ag_2S, расположенной вблизи 450 nm. В работе [36] представлено исследование влияния легирования наночастиц Ag_2S, синтезированных методом „мокрой“ химии, ионами Mg^{2+} и Ni^{2+}, и показан различный отклик люминесценции на присутствие ионов металла. Для ионов Mg^{2+} наблюдается разгорание свечения в полосе люминесценции КТ и смещение пика в длинноволновую сторону, а для Ni^{2+} — тушение и коротковолновый сдвиг пика люминесценции КТ. Наблюдаемые изменения объяснены встраиванием в решетку ионов металла, сопровождающимся изменением размера и энергетической структуры наночастиц Ag_2S. В работе [37] обнаружено селективное тушение люминесценции КТ Ag_2S ионами Fe^{3+}. Однако люминесцентно-сенсорные свойства таких конструкций не были исследованы, равно как обоснование механизма влияния ионов переходных металлов на рекомбинационную люминесценцию коллоидных КТ Ag_2S.

Настоящая работа частично восполняет данный пробел и направлена на выяснение механизма влияния Ni^{2+} на люминесцентные и люминесцентно-сенсорные свойства КТ сульфида серебра, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (КТ Ag_2S/TGA), средним размером 2.5 ± 0.2 nm (КТ Ag_2S/TGA), исследована возможность использования данных структур в качестве чувствительного элемента люминесцентного сенсора на присутствие антибиотика тетрациклинового ряда в воде на примере окситетрациклина (OTC).

Материалы и методы

Синтез коллоидных КТ Ag_2S/TGA и методика легирования Ni^{2+}

Для получения КТ Ag_2S/TGA в водном растворе использовали оригинальную методику синтеза [31,38,39], основанную на смешивании двух растворов прекурсоров Ag^+ и S^{2-}. В качестве первого прекурсора использовали смесь водных растворов $AgNO_3$ ($3 \cdot 10^{-2}$ M) и TGA ($1.5 \cdot 10^{-2}$ M) при значении pH 10. В качестве второго прекурсора — водный раствор сульфида натрия Na_2S ($2.6 \cdot 10^{-2}$ M). Второй прекурсор покапельно вводили в первый в условиях постоянного перемешивания и контроля pH среды на уровне 10. Полученную смесь выдерживали сутки при комнатной температуре. Для очистки коллоида от продуктов реакции его диспергировали в ацетоне в объемном соотношении 1 : 1, центрифугировали, освобождали от жидкости и растворяли полученную взвесь в дистиллированной воде. Полученный коллоидный раствор имел значение pH 8.

Легирование интерфейсов КТ Ag_2S/TGA ионами Ni^{2+} (КТ Ag_2S/TGA : Ni^{2+}) осуществляли путем добавлением прекурсора ионов никеля $NiCl_2$ (10^{-2} M) в коллоидный раствор, содержащий КТ Ag_2S/TGA ($5 \cdot 10^{-3}$ M, 10 mL), в объемах, обеспечивающих различные процентные соотношения по металлу: $w(\mathrm{Ni/Ag}) = 1$, 2, 5, 8, 10%.

Получение модельных образцов водных растворов OTC

Водные растворы OTC получали в различных концентрациях от $0.2 \cdot 10^{-6}$ M до 10^{-3} M. Приготовление смесей КТ Ag_2S/TGA : Ni^{2+} с молекулами антибиотика OTC осуществляли путем введения водного раствора OTC в различных концентрациях в объеме 100 μL в коллоидный раствор КТ, обеспечивая содержание OTC в растворе от $9.5 \cdot 10^{-9}$ M до $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Методики исследования

Исследования структурных свойств полученных образцов проводились методами просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) при помощи микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 120 kV и просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 kV в случае электронной микроскопии высокого разрешения, а также энергодисперсионного рентгеновского анализ (EDX) с использованием спектрометра, встроенного в просвечивающий электронный микроскоп Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Германия).

Исследование абсорбционных свойств осуществляли спектрометром USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics, USA).

Спектры стационарной люминесценции в области от 700 до 1400 nm регистрировали спектральным комплексом на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) и фотоприемника в ближней ИК области PDF10C/M (ThorlabsInc., USA). Возбуждение фотолюминесценции осуществляли лазерным диодом GH0782RA2C (Китай) с длиной волны 780 nm и оптической мощностью 200 mW.

Для регистрации спектров возбуждения люминесценции использовали тот же спектральный комплекс, только

в качестве источника возбуждения использовалась лампа накаливания мощностью 400 W и второй монохроматор с решеткой 1200 mm^{-1}, что позволяло получить область возбуждения от 500 до 1300 nm с шагом 1 nm.

Для исследования динамики затухания люминесценции в полосе КТ Ag_2S/TGA и структуры на их основе $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ была использована система 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 0.2 ns и ограничивалось характеристиками однофотонного детектора.

Регистрацию спектров ИК поглощения осуществляли на FTIR-спектрометре Tensor 37 (BrukerOptik GmbH, Германия). Для исследования ИК спектров поглощения коллоидные КТ Ag_2S/TGA и структуры на их основе $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ наносили на пластины из KCl и максимально быстро высушивали, предотвращая сильную деградацию подложек. Осажденные растворы имели равные объемы и температуру осаждения.

Результаты и обсуждение

Структурные характеристики образцов

По данным ПЭМ установлено, что синтезированные КТ Ag_2S/TGA имеют средний размер в ансамбле порядка 2.5 ± 0.2 nm с дисперсией по размеру 15–20% (рис. 1, *a,b*). ПЭМ-изображения высокого разрешения (HR-TEM) синтезированных образцов показали дифракцию электронов преимущественно от кристаллографической плоскости (121) (рис. 1, *c*), указывающей на формирование нанокристаллов Ag_2S с межатомными расстояниями 0.267 nm в моноклинной кристаллической решетке (пространственная группа $P21/c$). В случае легирования интерфейсов КТ Ag_2S ионами никеля Ni^{2+} не наблюдается изменения среднего размера и структуры нанокристаллов.

Анализ результатов EDX, выполненный для участков, с которых получены ПЭМ-изображения, показал наличие в спектрах образцов КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (помимо эмиссионных линий атомов Ag и S) интенсивных пиков от атомов O и C (рис. 1, *d*), присутствующих в составе молекул пассиваторов и используемой подложки из аморфного углерода, Ni в областях спектра 0.849, 7.480 и 8.264 keV, что свидетельствует о присутствии никеля в образце.

Спектральные закономерности наноструктур КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$

Для КТ Ag_2S/TGA, интерфейсы которых легированы ионами Ni^{2+}, были исследованы спектры оптического поглощения и люминесценции (рис. 2, *a*). В спектре оптического поглощения КТ Ag_2S/TGA и $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ наблюдали широкую бесструктурную полосу с краем в области 780–850 nm. Отсутствие ярко выраженной экситонной структуры в спектре оптического поглощения этих образцов, по-видимому, является следствием дисперсии КТ по размеру (15–20% согласно анализу ПЭМ-изображений) и нестехиометрии нанокристаллов Ag_2S [31,40]. Спектры возбуждения люминесценции более чувствительны к оптическим переходам в поглощении. В спектрах возбуждения люминесценции образцов наблюдали максимум в области 800 nm (1.55 eV) (рис. 2, *a*). При легировании ионами Ni^{2+} интерфейсов КТ Ag_2S/TGA максимум в спектре возбуждения люминесценции становился более выраженным и практически не испытывал спектрального сдвига.

Энергия основного экситонного перехода в поглощении, установленная из спектра возбуждения люминесценции для исследуемых образцов КТ Ag_2S/TGA ($E_g^{\mathrm{ef}} = 1.55$ eV), превышала ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической структурой на 0.46 eV (1.09 eV) [40], что обусловлено квантово-размерным эффектом. Оценка среднего размера КТ по формуле Брюсса [41]

$$E_g^{\mathrm{ef}} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2\mu} - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R}, \qquad (1)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, E_g^{ef} — значения эффективной ширины запрещенной зоны для КТ, E_g — запрещенная зона массивного кристалла (1.09 eV [40]),

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{e}}^* m_{\mathrm{h}}^*}{m_{\mathrm{e}}^* + m_{\mathrm{h}}^*}$$

— приведенная эффективная масса для соответствующего кристалла, $m_{\mathrm{e}} = 0.42m_0$, $m_{\mathrm{h}} = 0.81m_0$ [40], дала значение 2.5 nm, что коррелировало с данными ПЭМ.

Спектры люминесценции КТ Ag_2S/TGA претерпевали более существенные изменения при легировании ионами Ni^{2+} их интерфейсов. Широкая полоса люминесценции в области 1000 nm (ширина на полувысоте FWHM = 0.35 eV) для КТ Ag_2S/TGA (рис. 2, *b*) испытывала значительный стоксов сдвиг (порядка 0.4 eV) относительно положения наиболее вероятного перехода в оптическом поглощении. Значительный стоксов сдвиг, превышающий энергию связи экситона для КТ Ag_2S (порядка 0.16 eV), и существенная полуширина спектра люминесценции свидетельствуют о рекомбинационной природе наблюдаемого свечения [31]. Основным механизмом наблюдаемого свечения является рекомбинация свободной дырки с локализованным электроном на примесном уровне — центре люминесценции [31].

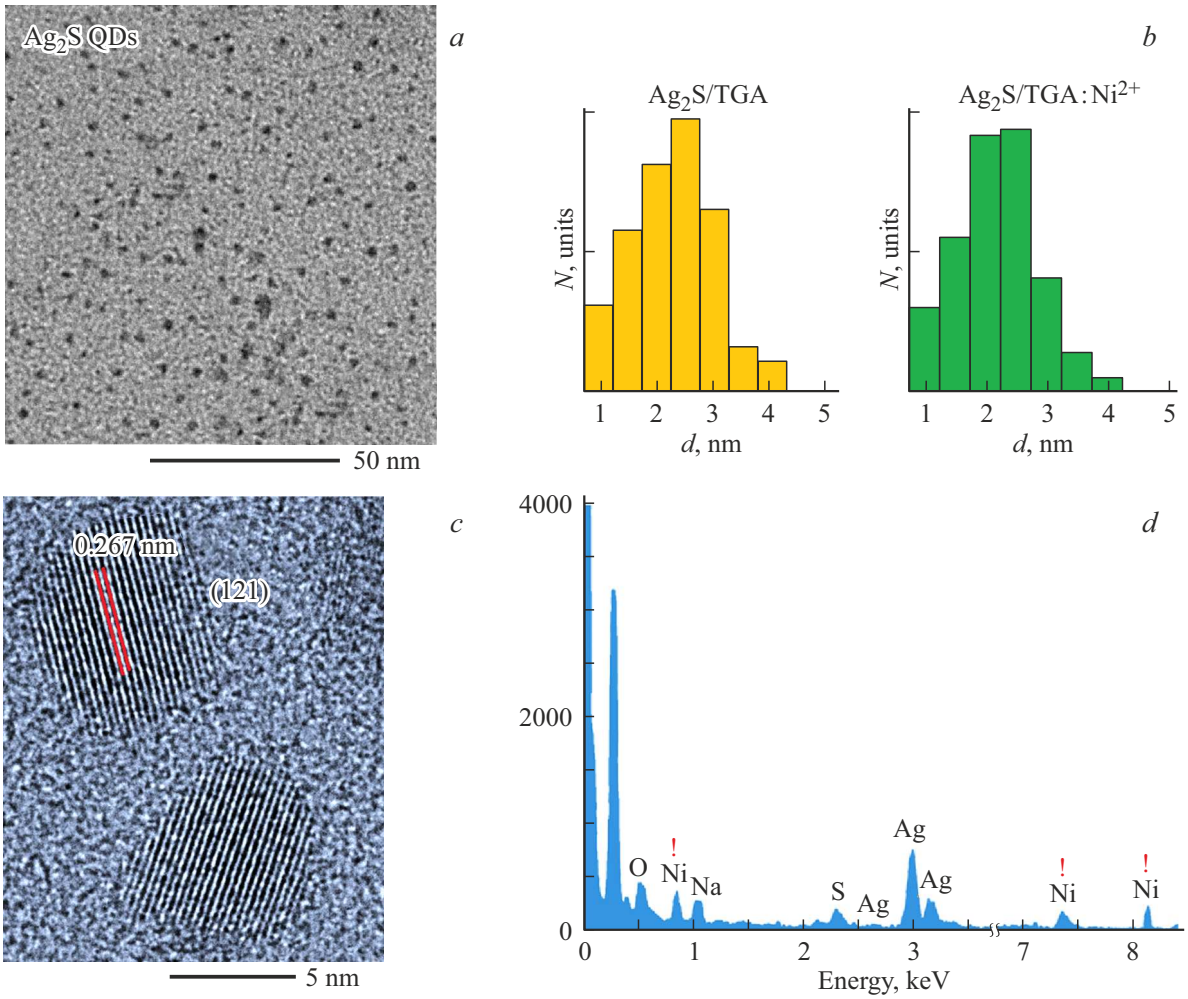

Рис. 1. ПЭМ-изображение ансамбля КТ Ag_2S/TGA (*a*), гистограммы распределения по размерам КТ Ag_2S/TGA и КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (*b*), ПЭМ-изображение высокого разрешения (HR–TEM) для ансамбля КТ Ag_2S/TGA (*c*), результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (*d*).

Параметры люминесцентных кривых

Образец	E_g^{ef}, eV	λ_{max}, nm (eV)	Стоксов сдвиг, eV	FWHM, eV	τ, ns
Ag_2S/TGA	1.55	1000 (1.24)	0.31	0.35	3.2
$Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (1%)	1.55	1000 (1.24)	0.31	0.32	3.8
$Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (2%)	1.55	930 (1.33)	0.22	0.37	4.7
$Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (5%)	1.55	930 (1.33)	0.22	0.38	5.2

При легировании интерфейсов КТ Ag_2S/TGA ионами Ni^{2+} из раствора в наименьшей концентрации (1%) наблюдали тушение люминесценции с пиком около 1000 nm на 50%. При увеличении концентрации раствора до 2% наблюдали коротковолновый сдвиг максимума свечения КТ Ag_2S/TGA к 930 nm и увеличение его интенсивности на 28%. Рост концентрации легирующих интерфейсы ионов Ni^{2+} в коллоидном растворе до 5% приводит к возрастанию интенсивности полосы люминесценции (930 nm) до значения, на 10% превышающего свечение исходного образца КТ Ag_2S/TGA в полосе 1000 nm. При этом полуширина спектра практически не изменяется: FWHM = 0.38 eV. Дальнейшее повышение концентрации Ni^{2+} до 8% приводит к полному тушению полосы (рис. 2, *b*). Отметим здесь, что полоса люминесценции для КТ Ag_2S/TGA в присутствии никеля, по-видимому, не элементарна. Особенно это заметно для образца с 5% внесенного никеля. В спектре люминесценции явно присутствует особенность в области 1100 nm, что обусловлено, по-видимому, существованием двух типов центров люминесценции. Один из них — центры рекомбинационной люминесценции, исходно сформированные в КТ Ag_2S/TGA, а другой содержит модифицированные ионами Ni^{2+} исходные центры рекомбинационной люминесценции (рис. 3, *b*). Таким образом, легирование интерфейсов КТ Ag_2S/TGA ионами Ni^{2+} полуширина полосы люминесценции изме-

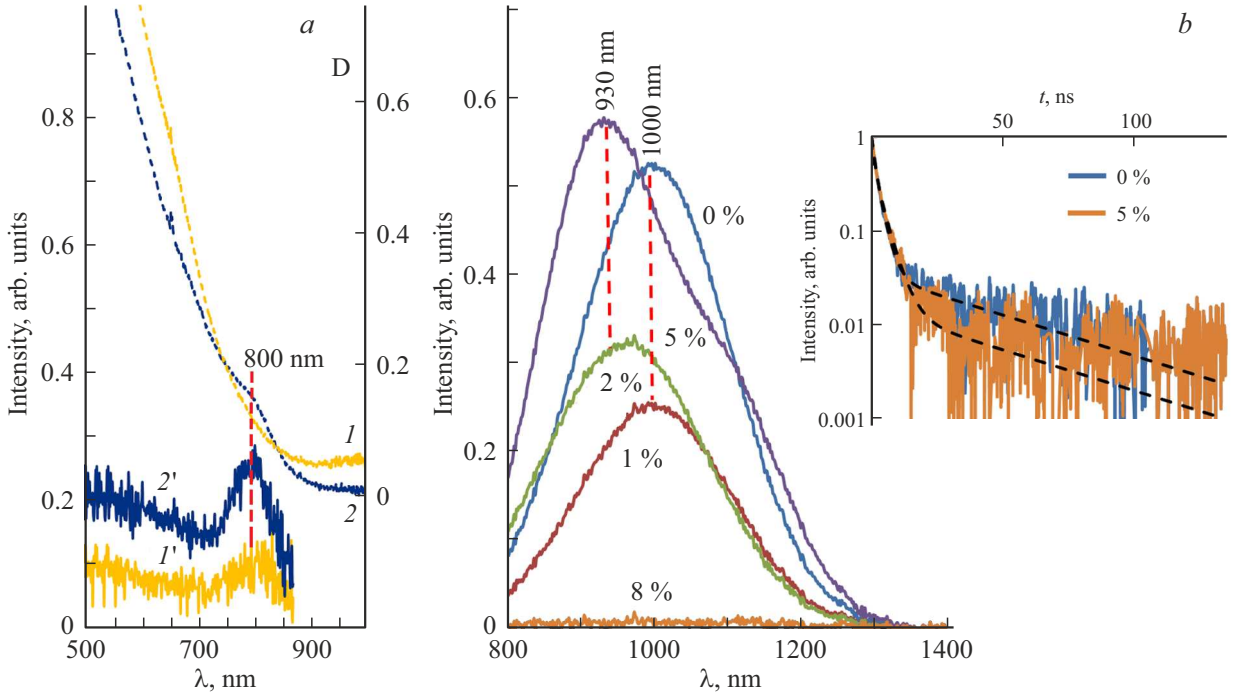

Рис. 2. Спектры поглощения (пунктирная линия), возбуждения люминесценции (сплошная линия) КТ Ag_2S/TGA (*1*, *1′*) и КТ Ag_2S/TGA : Ni^{2+} (*2*, *2′*) (a) и кинетика люминесценции КТ Ag_2S/TGA при различных концентрациях Ni^{2+} (*b*).

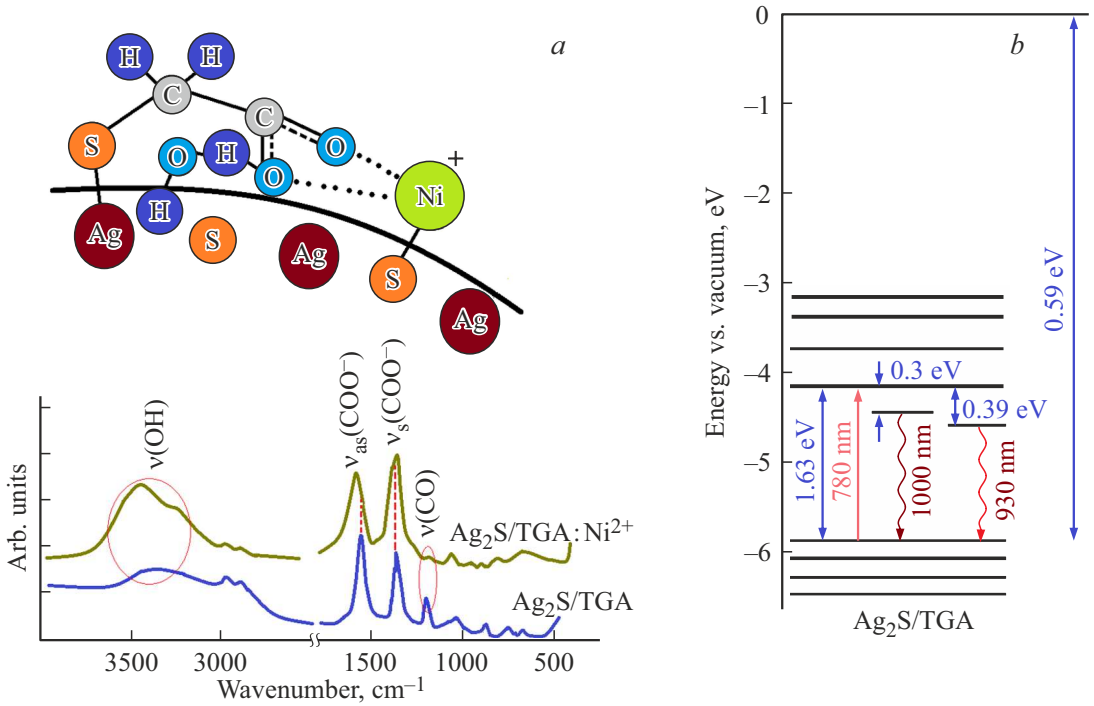

Рис. 3. ИК спектры поглощения исследуемых образцов (*a*) и схема фотопроцессов в КТ Ag_2S (*b*).

няется в пределах 0.03 eV, а стоксов сдвиг уменьшается на 0.09 eV (рис. 2, *b*, таблица).

При легировании интерфейсов КТ Ag_2S/TGA ионами Ni^{2+} изменялся не только спектральный состав свечения, но и кинетика люминесценции. Кривые затухания люминесценции в полосах 930 nm и 1000 nm представлены на рис. 2, *b* (врезка). Они оказались неэкспоненциальны. Значение среднего времени затухания люминесценции для КТ Ag_2S/TGA и структур КТ Ag_2S/TGA : Ni^{2+} получали аппроксимацией экспериментальных кривых

затухания люминесценции выражением

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

где a_i — амплитуда и τ_i — постоянная времени компоненты i в кривой затухания люминесценции. Наилучшее согласие данные о величинах a_i и τ_i получали в результате аппроксимации кривых затухания люминесценции суммой трех экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{2} a_i \exp[t/\tau_i]. \qquad (3)$$

Полученные значение среднего времени затухания люминесценции также представлены в таблице. По мере роста концентрации легирующих интерфейсы ионов время затухания люминесценции возрастало с 3.8 до 5.2 ns. Один и тот же порядок среднего времени затухание свидетельствует в пользу единой ее рекомбинационной природы, обусловленной переходами на уровнях интерфейсных дефектов КТ Ag_2S/TGA [31,33,38,39]. В свою очередь, увеличение среднего времени жизни указывает в пользу сопассивации интерфейсов КТ Ag_2S/TGA и снижения концентрации каналов тушения люминесценции [33,42].

Поскольку прекурсор никеля вносили в раствор уже завершивших формирование КТ Ag_2S/TGA, а средний размер нанокристаллов заметно не изменялся, можно предположить, что ионы Ni^{2+} не встраиваются в объем, а адсорбированы на интерфейсах. Взаимодействие может осуществляться как с оборванными связями КТ (S^{2-}), так и с молекулами пассиватора (функциональная группа COO^- в молекуле TGA).

На рис. 3, *a* представлены ИК спектры поглощения образцов КТ Ag_2S/TGA до и после легирования интерфейсов ионами Ni^{2+}. Для расшифровки наблюдающихся закономерностей в ИК спектрах поглощения воспользуемся данными работы [39]. Для КТ Ag_2S/TGA подробный анализ ИК спектров поглощения, как и в работе [39], показал, что молекулы TGA на интерфейсах нанокристаллов Ag_2S адсорбированы в виде конфигурации со свободным и активным к взаимодействию карбоксилат-анионом (COO^-) (рис. 3, *a*, кривая *1*), для которого характеристичными являются асимметричные ($1565\,cm^{-1}$) и симметричные ($1385\,cm^{-1}$) валентные колебания группировки COO^-, а также валентные C–O-колебания ($1489\,cm^{-1}$). При легировании интерфейсов КТ Ag_2S/TGA ионами Ni^{2+} в области этих колебаний наблюдаются наиболее заметные изменения. Отмечен сдвиг пиков, соответствующих асимметричным ($1565\,cm^{-1}$) и симметричным ($1385\,cm^{-1}$) валентным колебаниям группировки COO^-, снижение интенсивности полосы валентных C–O-колебаний ($1489\,cm^{-1}$). Кроме того, наблюдаются изменения в области колебаний OH-групп: смещение особенности, соответствующей валентным OH-колебаниям, включенным в водородные связи ($3200\,cm^{-1}$). Наблюдаемые изменения указывают на участие водородных связей во взаимодействии пассивирующего лиганда TGA с интерфейсами КТ, в том числе в условиях легирования ионами Ni^{2+}.

Таким образом, данные ИК спектроскопии поглощения подтверждают изменение структуры интерфейсов КТ Ag_2S/TGA при их легировании ионами Ni^{2+} (рис. 3, *a*). При этом помимо связывания с молекулами лиганда TGA ионы Ni^{2+} способны взаимодействовать с оборванными связями интерфейса нанокристаллов Ag_2S. Общая схема взаимодействия металла с интерфейсом КТ представлена на рис. 3, *a* (врезка).

Оценка глубины уровня иона Ni^{2+}, адсорбированного над анионом интерфейса КТ Ag_2S, была выполнена в рамках полуэмпирического метода определения энергетического состояния адсорбированного атома или иона на поверхности ионно-ковалентного кристалла, предложенного в [34,97,98]. Данная модель основана на предположении, что электрон, осуществляющий связь атома с решеткой, не проникает вглубь кристалла, а локализуется вблизи возникающей связи. Выражение для оптической глубины уровня, связанного с Ni^{2+}, адсорбированным над анионом поверхности, имеет вид

$$E_{\text{anion}} = \frac{E_g^{\text{exp}}}{2}\,\frac{\Gamma - \frac{1}{4Cz}\,\frac{n^2-1}{n^2+1}}{1-\mu}, \qquad (4)$$

где

$$\mu = \frac{I-A}{2Cze^2}\,n_0$$

$E_g^{\text{exp}} = 1.55\,\text{eV}$ — экспериментальное значение ширины запрещенной зоны, $n = 2.2$ [43–46] — высокочастотное значение показателя преломления, $\varepsilon = 7.77$ [47] — низкочастотное значение диэлектрической проницаемости, $\Gamma = 0.57$ — геометрический фактор, зависящий от индексов поверхности кристалла, рассчитанный для поверхности (031), $r_0 = 2.5\cdot10^{-8}\,\text{cm}$ [40] — расстояние между ближайшими ионами решетки, $C = 3.03$ — постоянная Маделунга, оцененная методом Эвальда [48], $z = 0.63$ — эффективный заряд ионов кристалла, учитывающий частичную ковалентность кристалла, оцененный в рамках модели Горского–Городецкого [49], $e = 4.8\cdot10^{-10}\,\text{erg}$ — заряд электрона, $I = 7.58\,\text{eV}$ [50] — ионизационный потенциал атома серебра решетки, $A = 2.077\,\text{eV}$ [50] — сродство к электрону атома серы, $d = 2.5\,\text{eV}$ [50] — энергия связи адсорбированного атома с кристаллом.

Глубина локализованного состояния оказалась равна $E_{\text{cation}} = 0.64\,\text{eV}$. Сопоставление глубины этой ловушки с глубиной уровня центра люминесценции, отсчитанной от минимального значения энергии состояния проводимости, демонстрирует их близость и указывает на сложность однозначного установления роли ионов Ni^{2+} в формировании люминесцентных свойств КТ Ag_2S/TGA, интерфейсы которых легированы ионами Ni^{2+}.

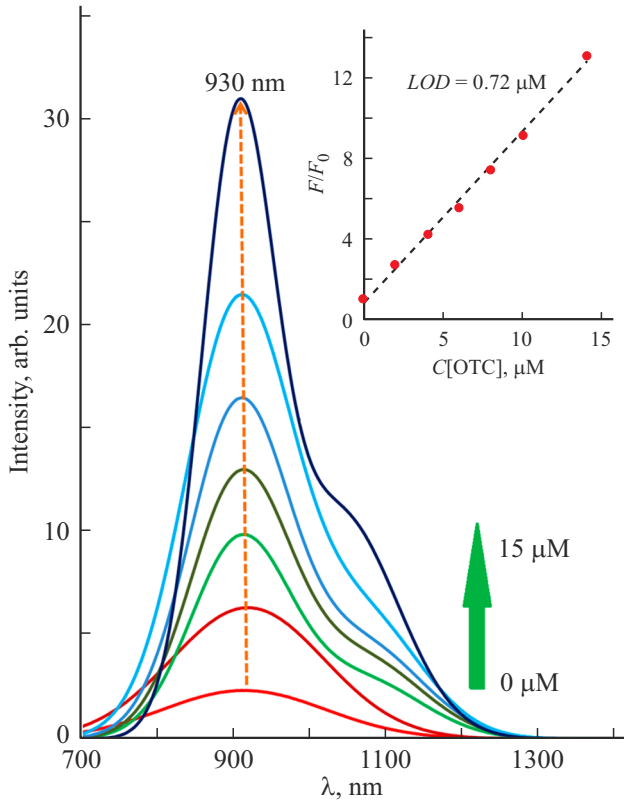

Рис. 4. Спектры люминесценции смесей КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ с OTC, записанные при различных концентрациях антибиотика в водном растворе. Врезка — зависимость между флуоресцентным откликом (F_0/F) и концентрацией OTC (C [OTC]).

КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ для люминесцентного детектирования OTC

Для образцов КТ Ag_2S/TGA, интерфейсы которых легированы ионами Ni^{2+}, были исследованы люминесцентные сенсорные свойства. Предполагалось, что при люминесцентном детектировании молекул антибиотика OTC в воде ионы Ni^{2+} должны выступать в качестве нацеливающего агента, образующего с ними координационные комплексы [51].

На рис. 4 представлены спектры люминесценции смесей КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ в присутствии OTC в водном растворе с их концентрацией, изменяющейся в пределах $0-15\,\mu$M. Видно, что интенсивность свечения в полосе вблизи 930 nm постепенно увеличивается с ростом концентрации OTC, добавляемого в коллоидный раствор КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$. Эффективность тушения оценивали из зависимости F_0/F от концентрации тушителя C [OTC] в соответствии с принципами уравнения Штерна–Фольмера [52]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}\,C[\mathrm{OTC}], \tag{5}$$

где F_0 — интенсивность свечения в полосе 930 nm в отсутствие OTC, F — интенсивность свечения смеси КТ + OTC в полосе 930 nm, K_{SV} — константа Штерна–Фольмера, C [OTC] — концентрация тушителя (антибиотика).

Зависимость F_0/F от концентрации антибиотика (C [OTC]) в смеси КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ с OTC представляет собой линейную функцию в интервале концентраций $0-15\,\mu$M, которая выражается как $F_0/F = 1 + 0.848C$ [OTC] ($R^2 = 0.992$) (рис. 4). Далее, в качестве градуировочной кривой люминесцентного сенсора использовали зависимость F_0/F от концентрации в диапазоне $0-15\,\mu$M. Для этого интервала были рассчитаны предел обнаружения OTC (LOD) и предел количественного определения (LOQ) (Limit of Detection (LOD) and Quantification (LOQ)), используя стандартные соотношения

$$\mathrm{LOD} = 3.3\,\frac{\sigma}{K}, \tag{6}$$

$$\mathrm{LOQ} = 10\,\frac{\sigma}{K}, \tag{7}$$

где σ — стандартное отклонение, K — наклон градировочной кривой. Предел обнаружения, рассчитанный по градировочной кривой (рис. 4, врезка), составил $0.72\,\mu$M, предел количественного детектирования $\mathrm{LOQ} = 1.36\,\mu$M.

Полученные результаты указывают на возможность практического применения коллоидного раствора КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ в качестве чувствительного элемента люминесцентного сенсора на присутствие в растворе OTC, работающего по усилению люминесцентного сигнала в полосе 930 nm с ростом концентрации молекул антибиотика в линейном диапазоне концентраций $0-15\,\mu$M, с пределом обнаружения $\mathrm{LOD} = 0.72\,\mu$M.

Заключение

В настоящей работе исследовано влияние ионов никеля на люминесцентные свойства коллоидных КТ Ag_2S, пассивированых молекулами тиогликолевой кислоты, средним размером 2.5 ± 0.2 nm (КТ Ag_2S/TGA) и сенсорные свойства структур КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ по отношению к окситетрациклину в воде. В результате легирования наблюдается тушение полосы рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S/TGA (1000 nm) и разгорание полосы 930 nm, которая также тушится при концентрациях w(Ni/Ag) более чем на 5%. Наблюдаемые закономерности в спектрах рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S/TGA объясняются сложным механизмом влияния ионов Ni^{2+} на структуру интерфейса КТ при их адсорбции, включающем образование нелюминесцирующих комплексов, сопассивацию интерфейса нанокристаллов и модификацию центра рекомбинационного свечения. Наблюдаемые эмпирические закономерности хорошо согласуются с теоретическими оценками для энергетических состояний уровней КТ в рамках полуэмпирического метода расчета модели адсорбированного атома (иона).

Экспериментально продемонстрировано, что КТ $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ являются перспективным чувствительным элементом люминесцентного сенсора окситетрациклина в воде, обеспечивающем предел детектирования антибиотика $LOD = 0.72\,\mu M$ в линейном диапазоне $0-15\,\mu M$.

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] Н.С. Антропова, О.В. Ушакова, О.Н. Савостикова, Е.И. Филимонова. Здоровье населения и среда обитания, **32** (3), 33 (2024). DOI: 10.35627/2219-5238/2024-32-3-33-43

[2] S. Sachi, J. Ferdous, M.H. Sikder, S.M.A.K. Hussani. JAVAR, **6** (3), 315 (2019). DOI: 10.5455/javar.2019.f350

[3] О.И. Лаврухина, В.Г. Амелин, Л.К. Киш, А.В. Третьяков, Т.Д. Пеньков. Журнал аналитической химии, **77** (11), 969 (2022). DOI: 10.31857/S004445022211007X

[4] P. Moudgil, J.S. Bedi, R.S. Aulakh, J.P.S. Gill, A. Kumar. Food Anal. Methods, **12**, 338 (2018). DOI: 10.1007/s12161-018-1365-0

[5] S.H. López, J. Dias, A. de Kok. Food Control, **115**, 1873 (2020). DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107289

[6] N.E.A. El Hassani, A. Baraket, S. Boudjaoui, E.T.T. Neto, J. Bausells, N. El Bari, B. Bouchikhi, A. Elaissari, A. Errachid, N. Zine. Bioelectron., **130**, 330 (2019) DOI: 10.1016/j.bios.2018.09.052

[7] X.-Y. Zhang, Y.-S. Yang, W. Wang, Q.-C. Jiao, H.-L. Zhu. Coordination Chem. Rev., **417**, 213367 (2020). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213367

[8] A. Loskutova, A. Seitkali, D. Aliyev, R. Bukasov. Int. J. Mol. Sci., **26**, 6674 (2025). DOI: 10.3390/ijms26146674

[9] F. Liu, C. Zhu, Y. Wang, Y. Zhang. J. Fluorescence, **34** (3), 1183 (2023). DOI: 10.1007/s10895-023-03360-7.

[10] Z. Zhang, H. Zhang, D. Tian, A. Phan, M. Seididamyeh, M. Alanazi, Z. Ping Xu, Y. Sultanbawa, R. Zhang. Coordination Chem. Rev., **498**, 215455 (2024). DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215455

[11] M.M. Sabzehmeidani, M. Kazemzad. Sci. Total Environment, **810**, 151997 (2022). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151997

[12] 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

[13] H. Elmizadeh, M. Soleimani, F. Faridbod, G. R. Bardajee. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **367**, 188 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.08.021

[14] W. Li, K. Luo, M. Lv, Y. Wen. J. Nanoparticle Research, **26** (4), 70 (2024). DOI: 10.1007/s11051-024-05977-6

[15] F. Liu, C. Zhu, Y. Wang, Y. Zhang. J. Fluorescence, **34** (3), 1183 (2023). DOI: 10.1007/s10895-023-03360-7

[16] Y. Fu, L. Huang, S. Zhao, X. Xing, M. Lan, X. Song. Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **246**, 1386 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2020.118947

[17] M. Khawla, H. Zouhour, C. Yves, H. Souhaira, M. Rym. Opt. Materials, **125**, 112103 (2022). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112103

[18] C. Wu, T. Zhou, Z. Gao, M. Li, Q. Zhou, W. Zhao. Microchem. J., **194**, 109283 (2023). DOI: 10.1016/j.microc.2023.109283

[19] L. Zhu, Q. Wu, X. Mei, Y. Li, J. Yang. Advanced Composites and Hybrid Materials, **6** (221), 6 (2023). DOI: 10.1007/s42114-023-00805-2

[20] J. Xu, S. Guo, L. Jia, T. Zhu, X. Chen, T. Zhao. Chem. Engineering J., **416**, 127741 (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2020.127741

[21] Q. Wang, X. Li, K. Yang, S. Zhao, S. Zhu, B. Wang, J. Yi, Y. Zhang, X. Song, M. Lan. Engineering Chemistry Research, **61** (17), 5825 (2022). DOI: 10.1021/acs.iecr.2c00307

[22] 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

[23] X. Li, H. Ma, M. Deng, A. Iqbal, X. Liu, B. Li, W. Liu, J. Li, W. Qin. J. Materials Chemistry C, **5** (8), 2149 (2017). DOI: 10.1039/c7tc00305f

[24] B.I. Salman, A.I. Hassan, A. Al-Harrasi, A.E. Ibrahim, R.E. Saraya. Anal. Chimica Acta, **1327**, 343175 (2024). DOI: 10.1016/j.aca.2024.343175

[25] J. Qi, P. Zhang, T. Zhang, R. Zhang, Q. Zhang, J. Wang, M. Zong, Y. Gong, X. Liu, X. Wu, B. Li. Helion, **10** (11), 31 (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e32133

[26] Z. Wang, L. Duan, D. Zhu, W. Chen. J. Zhejiang Univ-Sci A, **15** (8), 653 (2014). DOI: 10.1631/jzus.A1400108

[27] A.S. Dotsenko, S.G. Dorofeev, K.O. Znamenkov, D.V. Grigoriev. Mendeleev Commun., **22**, 292 (2012). DOI: 10.1016/j.mencom.2012.11.003

[28] T.D. Bui, Q.L. Nguyen, V.C. Nguyen, T.T. Nguyen, H.P. Dang. Bull. Chem. Reaction Engineering & Catalysis, **20** (2), 359 (2025). DOI: 10.9767/bcrec.20372

[29] M.C. Cao, L.M. Dong, S. Wang, X.X. Jin, X.Y. Zhang. Chalcogenide Lett., **15** (7), 371 (2018). DOI: 10.9767/bcrec.20372

[30] T. Pandey, A. Singh, R.S. Kaundalc, V. Pandey. New J. Chem., **48**, 1009 (2024). DOI: 10.1039/D3NJ05285K

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

[32] W.J. Mir, A. Swarnkar, R. Sharma, A. Katti, K.V. Adarsh, A. Nag. J. Phys. Chem. Lett., **6** (19), 3915 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b01692

[33] О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С.В. Асланов. Опт. и спектр., **128** (12), 1926 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.12.50331.206-20

[34] С.В. Асланов, И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко, A.M.H. Hussein, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев. Опт. и спектр., **133** (1), 82 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59883.7279-24

[35] A. Fakhri, M. Pourmand, R. Khakpour, S. Behrouz. J. Photochem. Photobiol. B, **149**, 78 (2015). DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2015.05.013

[36] E.S. Aazam. J. Industrial and Engineering Chemistry, **20**, 4033 (2014). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.106

[37] L. Liu, L. Ga, J. Ai. Sensing and Bio-Sensing Research, **43**, 25 (2024). DOI: 10.1016/j.sbsr.2024.100624

[38] 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
[39] 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
[40] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (19), 12466 (2015). DOI: 10.1039/c5cp00650c
[41] L.E. Brus. J. Chem. Phys., **80** (9), 4403 (1984). DOI: 10.1063/1.447218
[42] Т.С. Кондратенко. Опт. и спектр., **133** (1), 65 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59881.7262-24
[43] М.И. Молоцкий, А.Н. Латышев, К.В. Чибисов. Докл. АН СССР, **190** (2), 383 (1970).
[44] М.И. Молоцкий, А.Н. Латышев. Изв. АН СССР. Сер. Физ., **35** (2), 359 (1971).
[45] M.I. Molotskiy, A.N. Latyshev, K.V. Chibisov. J. Phot. Sci., **20** (5), 201 (1972).
[46] A. Haghighatzadeh, M. Kiani, B. Mazinani, J. Dutta. J. Materials Science: Materials in Electronics, **31**, 1283 (2020). DOI: 10.1007/s10854-019-02640-y
[47] C. Lu, S. Du, Y. Zhao, Q. Wang, K. Ren, C. Li, W. Dou. RSC Adv., **11**, 28211 (2021). DOI: 10.1039/d1ra04823f
[48] W.K. Winnett, C.P. Nash. Computers & Chemistry, **10** (3), 229 (1986). DOI: 10.1016/0097-8485(86)80016-X
[49] В.П. Горский, М.Г. Городецкий. ЖЭТФ, **48** (6), 1723 (1965).
[50] С.С. Бацанов. *Структурная химия. Факты и зависимости* (Диалог-МГУ, М., 2000).
[51] Zy. Wang, L. Duan, Dq. Zhu et al. J. Zhejiang Univ. Sci. A, **15**, 653 (2014). DOI: 10.1631/jzus.A1400108
[52] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).