

## Люминесцентный сенсор окситетрациклина на основе коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой, с легированными ионами $\text{Ni}^{2+}$ 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 26.11.2025 г.

В окончательной редакции 26.11.2025 г.

Принята к публикации 26.12.2025 г.

Представлены результаты исследования люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты, средним размером  $2.5 \pm 0.2 \text{ nm}$  ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ), интерфейсы которых дополнительно легированы ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . В результате легирования интерфейсов ионами  $\text{Ni}^{2+}$  обнаружено тушение рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в области  $1000 \text{ nm}$  и ее разгорание в области  $930 \text{ nm}$ , возникающее за счет адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и их комплексообразования с молекулами пассиватора, в том числе входящих в состав центра люминесценции. Установлена возможность практического применения коллоидного раствора КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  в качестве чувствительного элемента люминесцентного сенсора на присутствие в растворе окситетрациклина в воде по усилению люминесцентного сигнала в полосе  $930 \text{ nm}$  с ростом концентрации молекул антибиотика в линейном диапазоне концентраций  $0-15 \mu\text{M}$  с пределом обнаружения  $\text{LOD} = 0.72 \mu\text{M}$ .

**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 вероятно 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 ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}^+$ ), 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  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnO}$  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  $2.5 \pm 0.2$  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 (ОТС).

## 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  $AgNO_3$  ( $3 \cdot 10^{-2}$  М) и TGA ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  М) при значении pH 10. В качестве второго прекурсора — водный раствор сульфида натрия  $Na_2S$  ( $2.6 \cdot 10^{-2}$  М). Второй прекурсор по капельно 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  $NiCl_2$  ( $10^{-2}$  М) в коллоидный раствор, содержащий КТ  $Ag_2S/TGA$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  М, 10 mL), в объемах, обеспечивающих различные процентные соотношения по металлу:  $w(Ni/Ag) = 1, 2, 5, 8, 10\%$ .

### Получение модельных образцов водных растворов ОТС

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

### Методики исследования

Исследования структурных свойств полученных образцов проводились методами просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) при помощи микроскопа Libra 120 (Carl Zeiss, 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, США) 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 (ЛМО, Россия) и фотоприемника в ближней ИК области PDF10C/M (Thorlabs, Inc., США). 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  $1200 \text{ nm}^{-1}$ , что позволяло получить область возбуждения от 500 до 1300 nm с шагом 1 nm.

Для исследования динамики затухания люминесценции в полосе КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  и структуры на их основе  $\text{Ag}_2\text{S/TGA:Ni}^{2+}$  была использована система PicoSingleTCSPC время-коррелированного счета фотонов с однофотонным детектором InGaAsKIT-IF-25C (Micro Photon Devices, Италия) и дополнительным модулем ФЭУ PMC-100-20 с контроллером (Becker & Hickl, Германия), 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 (Bruker Optik GmbH, Германия). Для исследования ИК спектров поглощения коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  и структуры на их основе  $\text{Ag}_2\text{S/TGA:Ni}^{2+}$  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  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  имеют средний размер в ансамбле порядка  $2.5 \pm 0.2 \text{ nm}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  с межатомными расстояниями 0.267 nm в моноклинной кристаллической решетке (пространственная группа  $P21/c$ ). В случае легирования интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ионами никеля  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Ag}_2\text{S/TGA:Ni}^{2+}$  (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 $\text{Ag}_2\text{S/TGA:Ni}^{2+}$

Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ , интерфейсы которых легированы ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , были исследованы спектры оптического поглощения и люминесценции (рис. 2, *a*). В спектре оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S/TGA:Ni}^{2+}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  [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  $\text{Ni}^{2+}$  интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  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  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  ( $E_g^{\text{ef}} = 1.55 \text{ eV}$ ), превышала ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  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]

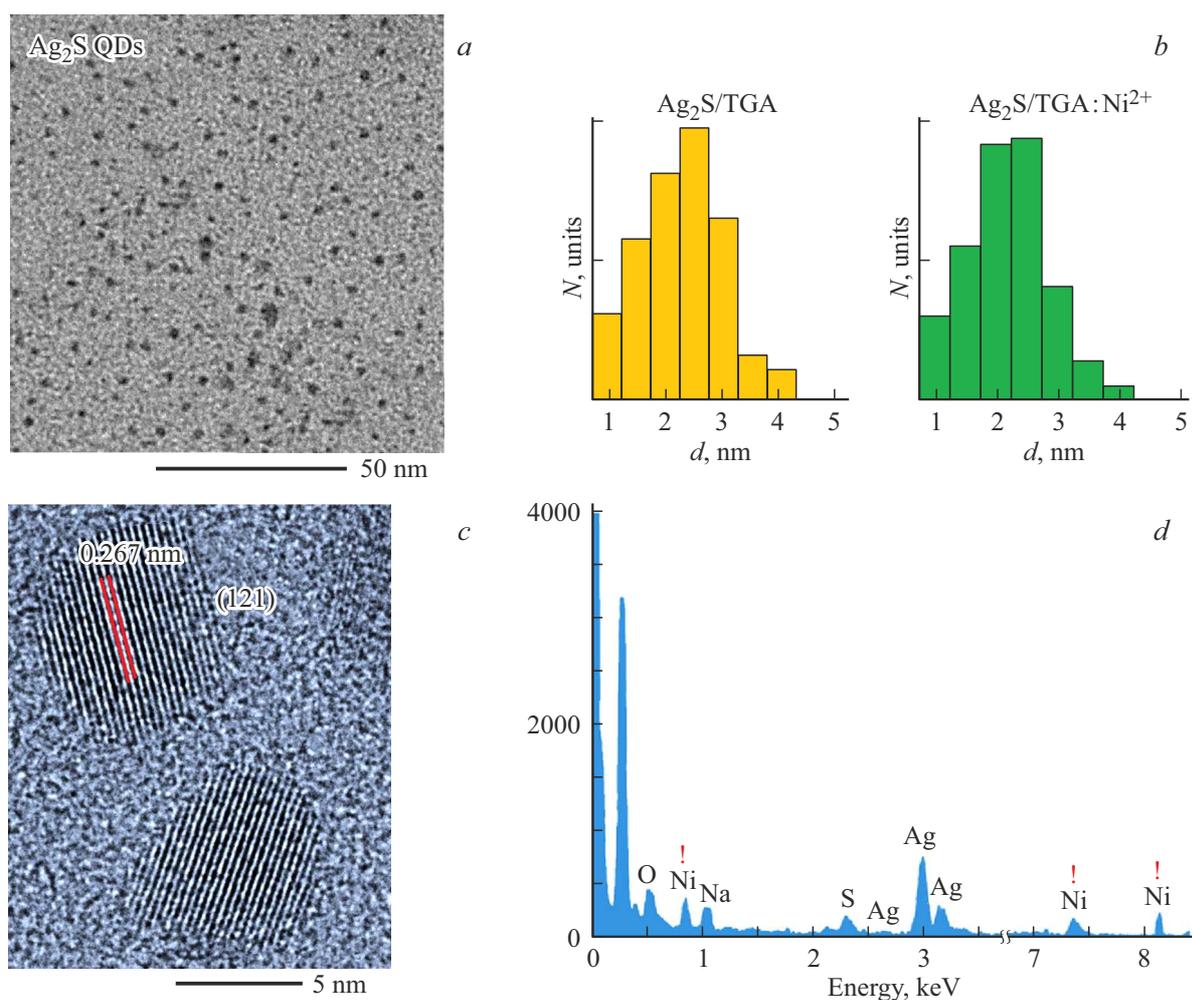
$$E_g^{\text{ef}} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \quad (1)$$

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

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

— приведенная эффективная масса для соответствующего кристалла,  $m_e = 0.42m_0$ ,  $m_h = 0.81m_0$  [40], дала значение 2.5 nm, что коррелировало с данными ПЭМ.

Спектры люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  претерпевали более существенные изменения при легировании ионами  $\text{Ni}^{2+}$  их интерфейсов. Широкая полоса люминесценции в области 1000 nm (ширина на полувысоте  $\text{FWHM} = 0.35 \text{ eV}$ ) для КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  (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  $\text{Ag}_2\text{S}$  (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].



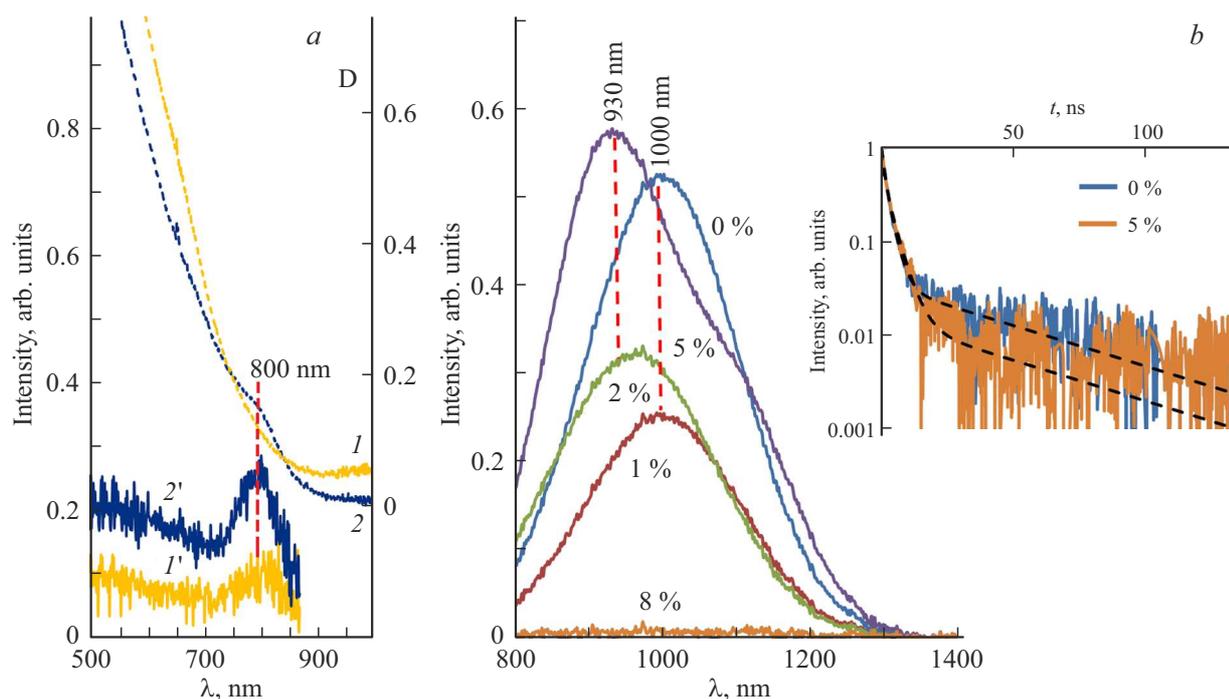
**Рис. 1.** ПЭМ-изображение ансамбля КТ  $Ag_2S/TGA$  (a), гистограммы распределения по размерам КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$  (b), ПЭМ-изображение высокого разрешения (HR-TEM) для ансамбля КТ  $Ag_2S/TGA$  (c), результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) КТ  $Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$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

Параметры люминесцентных кривых

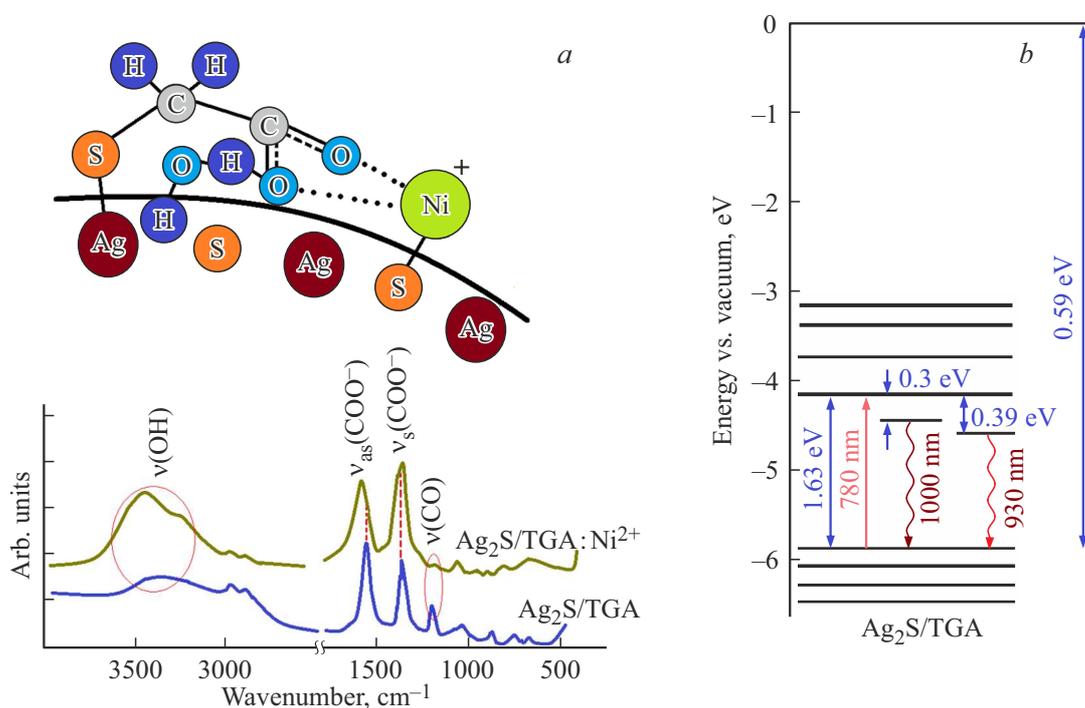
Образец	$E_g^{ef}$ , eV	$\lambda_{max}$ , nm (eV)	Стоксов сдвиг, eV	FWHM, eV	$\tau$ , ns
$Ag_2S/TGA$	1.55	1000 (1.24)	0.31	0.35	3.2
$Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (1%)	1.55	1000 (1.24)	0.31	0.32	3.8
$Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (2%)	1.55	930 (1.33)	0.22	0.37	4.7
$Ag_2S/TGA:Ni^{2+}$ (5%)	1.55	930 (1.33)	0.22	0.38	5.2

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  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ( $I$ ,  $I'$ ) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  ( $2$ ,  $2'$ ) (а) и кинетика люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  при различных концентрациях  $\text{Ni}^{2+}$  (b).



**Рис. 3.** ИК спектры поглощения исследуемых образцов (а) и схема фотопроцессов в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (b).

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

При легировании интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  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 неэкспоненциальными. Значение среднего времени затухания люминесценции для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и структур КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  получали аппроксимацией экспериментальных кривых

затухания люминесценции выражением

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

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

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

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<sub>2</sub>S/TGA [31,33,38,39]. В свою очередь, увеличение среднего времени жизни указывает в пользу сопассивации интерфейсов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA и снижения концентрации каналов тушения люминесценции [33,42].

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

На рис. 3, *a* представлены ИК спектры поглощения образцов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA до и после легирования интерфейсов ионами Ni<sup>2+</sup>. Для расшифровки наблюдающихся закономерностей в ИК спектрах поглощения воспользуемся данными работы [39]. Для КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA подробный анализ ИК спектров поглощения, как и в работе [39], показал, что молекулы TGA на интерфейсах нанокристаллов Ag<sub>2</sub>S адсорбированы в виде конфигурации со свободным и активным к взаимодействию карбоксилат-анионом (COO<sup>-</sup>) (рис. 3, *a*, кривая *I*), для которого характеристичными являются асимметричные (1565 см<sup>-1</sup>) и симметричные (1385 см<sup>-1</sup>) валентные колебания группировки COO<sup>-</sup>, а также валентные C—O-колебания (1489 см<sup>-1</sup>). При легировании интерфейсов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA ионами Ni<sup>2+</sup> в области этих колебаний наблюдаются наиболее заметные изменения. Отмечен сдвиг пиков, соответствующих асимметричным (1565 см<sup>-1</sup>) и симметричным (1385 см<sup>-1</sup>) валентным колебаниям группировки COO<sup>-</sup>, снижение интенсивности полосы валентных C—O-колебаний (1489 см<sup>-1</sup>).

Кроме того, наблюдаются изменения в области колебаний ОН-групп: смещение особенности, соответствующей валентным ОН-колебаниям, включенным в водородные связи (3200 см<sup>-1</sup>). Наблюдаемые изменения указывают на участие водородных связей во взаимодействии пассивирующего лиганда TGA с интерфейсами КТ, в том числе в условиях легирования ионами Ni<sup>2+</sup>.

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

Оценка глубины уровня иона Ni<sup>2+</sup>, адсорбированного над анионом интерфейса КТ Ag<sub>2</sub>S, 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<sup>2+</sup>, адсорбированным над анионом поверхности, имеет вид

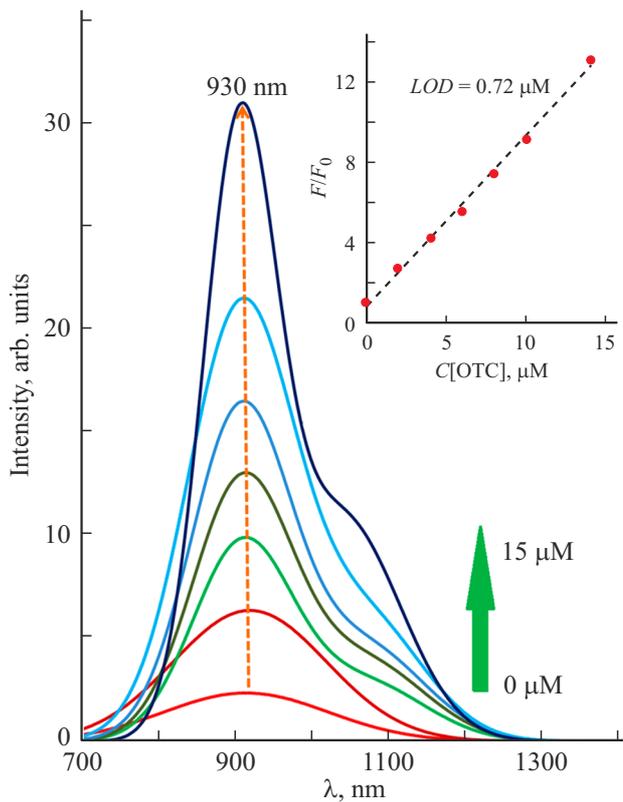
$$E_{\text{anion}} = \frac{E_g^{\text{exp}}}{2} \frac{\Gamma - \frac{1}{4Cz} \frac{n^2-1}{n^2+1}}{1-\mu}, \quad (4)$$

где

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

$E_g^{\text{exp}} = 1.55$  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),  $r_0 = 2.5 \cdot 10^{-8}$  см [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],  $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$  erg — заряд электрона,  $I = 7.58$  eV [50] — ионизационный потенциал атома серебра решетки,  $A = 2.077$  eV [50] — сродство к электрону атома серы,  $d = 2.5$  eV [50] — энергия связи адсорбированного атома с кристаллом.

Глубина локализованного состояния оказалась равна  $E_{\text{cation}} = 0.64$  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<sup>2+</sup> в формировании люминесцентных свойств КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA, интерфейсы которых легированы ионами Ni<sup>2+</sup>.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  с ОТС, записанные при различных концентрациях антибиотика в водном растворе. Врезка — зависимость между флуоресцентным откликом ( $F_0/F$ ) и концентрацией ОТС ( $C[\text{OTC}]$ ).

### КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$ для люминесцентного детектирования ОТС

Для образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , интерфейсы которых легированы ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , были исследованы люминесцентные сенсорные свойства. Предполагалось, что при люминесцентном детектировании молекул антибиотика ОТС в воде ионы  $\text{Ni}^{2+}$  должны выступать в качестве нацеливающего агента, образующего с ними координационные комплексы [51].

На рис. 4 представлены спектры люминесценции смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  в присутствии ОТС в водном растворе с их концентрацией, изменяющейся в пределах  $0\text{--}15\ \mu\text{M}$ . Видно, что интенсивность свечения в полосе вблизи  $930\ \text{nm}$  постепенно увеличивается с ростом концентрации ОТС, добавляемого в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$ . Эффективность тушения оценивали из зависимости  $F_0/F$  от концентрации тушителя  $C[\text{OTC}]$  в соответствии с принципами уравнения Штерна–Фольмера [52]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{\text{SV}} C[\text{OTC}], \quad (5)$$

где  $F_0$  — интенсивность свечения в полосе  $930\ \text{nm}$  в отсутствие ОТС,  $F$  — интенсивность свечения смеси КТ + ОТС в полосе  $930\ \text{nm}$ ,  $K_{\text{SV}}$  — константа

Штерна–Фольмера,  $C[\text{OTC}]$  — концентрация тушителя (антибиотика).

Зависимость  $F_0/F$  от концентрации антибиотика ( $C[\text{OTC}]$ ) в смеси КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  с ОТС представляет собой линейную функцию в интервале концентраций  $0\text{--}15\ \mu\text{M}$ , которая выражается как  $F_0/F = 1 + 0.848C[\text{OTC}]$  ( $R^2 = 0.992$ ) (рис. 4). Далее, в качестве градуировочной кривой люминесцентного сенсора использовали зависимость  $F_0/F$  от концентрации в диапазоне  $0\text{--}15\ \mu\text{M}$ . Для этого интервала были рассчитаны предел обнаружения ОТС (LOD) и предел количественного определения (LOQ) (Limit of Detection (LOD) and Quantification (LOQ)), используя стандартные соотношения

$$\text{LOD} = 3.3 \frac{\sigma}{K}, \quad (6)$$

$$\text{LOQ} = 10 \frac{\sigma}{K}, \quad (7)$$

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

Полученные результаты указывают на возможность практического применения коллоидного раствора КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  в качестве чувствительного элемента люминесцентного сенсора на присутствие в растворе ОТС, работающего по усилению люминесцентного сигнала в полосе  $930\ \text{nm}$  с ростом концентрации молекул антибиотика в линейном диапазоне концентраций  $0\text{--}15\ \mu\text{M}$ , с пределом обнаружения  $\text{LOD} = 0.72\ \mu\text{M}$ .

### Заключение

В настоящей работе исследовано влияние ионов никеля на люминесцентные свойства коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты, средним размером  $2.5 \pm 0.2\ \text{nm}$  (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) и сенсорные свойства структур КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}:\text{Ni}^{2+}$  по отношению к окситетрациклину в воде. В результате легирования наблюдается тушение полосы рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  ( $1000\ \text{nm}$ ) и разгорание полосы  $930\ \text{nm}$ , которая также тушится при концентрациях  $w(\text{Ni}/\text{Ag})$  более чем на 5%. Наблюдаемые закономерности в спектрах рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  объясняются сложным механизмом влияния ионов  $\text{Ni}^{2+}$  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<sub>2</sub>S/TGA:Ni<sup>2+</sup> являются перспективным чувствительным элементом люминесцентного сенсора окситетрациклина в воде, обеспечивающем предел детектирования антибиотика LOD = 0.72 μМ в линейном диапазоне 0–15 μМ.

### 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. Bardajec. 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.jpcclett.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, А.М.Н. 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.jphotochem.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. Tatyana, 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. Tatyana. *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. Haghghatzadeh, 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).