

## УПРАВЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ ИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ С МОЛЕКУЛАМИ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов  
 Воронежский государственный университет,  
 Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Россия, [tamara-shatskikh@rambler.ru](mailto:tamara-shatskikh@rambler.ru),  
[ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru), [grevtseva\\_ig@inbox.ru](mailto:grevtseva_ig@inbox.ru), [smirnov\\_m\\_s@mail.ru](mailto:smirnov_m_s@mail.ru)

Установлены возможности управления интенсивностью ИК люминесценции (1000-1300 нм) в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек (КТ)  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $d=2.5$  нм) с молекулами тиазиновых красителей, проявляющиеся в виде усиления или тушения люминесценции КТ при ассоциации. Для случая гибридной ассоциации КТ с молекулами тионина показано многократное усиление интенсивности люминесценции в полосе КТ, а для случая смесей КТ с молекулами метиленового голубого практически полное тушение интенсивности свечения КТ. Наблюдаемые эффекты определяются направлением переноса и природой фотофизических процессов в данных объектах, наличие которых зависит от расположения НОМО-LUMO уровней органической компоненты по отношению к уровням размерного квантования КТ.

### Введение

В последние годы растет интерес к гибридным ассоциатам, представляющим собой квантовые точки (КТ), сопряженные с органическими молекулами, что связано с перспективами их использования для различных приложений науки и техники, в том числе и в биомедицине для фотодинамической терапии тяжелых заболеваний человека, люминесцентного маркирования биообъектов и биосенсорики [1]. Имеются данные о возможности управления интенсивностью свечения в таких системах. Одним из основных инструментов управления интенсивностью является обмен электронными возбуждениями между компонентами. В литературе рассматривают несколько основных механизмов обмена возбуждениями: безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии (FRET) [2, 3], обменно-резонансный перенос энергии [4], фотоиндуцированный перенос носителей заряда (PET) [2], люминесцентный резонансный перенос энергии (LRET), основанный на реабсорбции люминесценции донора акцептором [5]. Выявление доминирующего канала передачи возбуждения в ассоциатах типа “КТ-молекула красителя”, требует подробного обоснования в каждом конкретном случае. Ввиду того, что сегодня сформировался особый интерес к использованию таких гибридных структур в качестве люминесцентных маркеров биообъектов, актуальным является исследование процессов обмена электронными возбуждениями в гибридных ассоциатах на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Данная работа посвящена исследованию установлению возможности управления интенсивностью ИК люминесценции (1000-1300 нм) в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек (КТ)  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $d=2.5$  нм) с молекулами метиленового голубого ( $\text{MB}^+$ ) и тионина ( $\text{Th}^+$ ) и закономерностей обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов. Методика синтеза образцов подробно описана в [6, 7]. В качестве органических молекул, в данном исследовании использовались молекулы органических красителей тиазинового ряда: тионин и метиленовый голубой ввиду их перспективного использования для биомедицинских приложений, таких как фотодинамическая терапия и люминес-

центное маркирование области фотодинамического эффекта.

### Основная часть

Спектральное проявление взаимодействия КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тионина сопровождается незначительным гипсохромным сдвигом мономерной полосы поглощения, увеличение концентрации красителя в смеси приводит к образованию димеров. Для случая ассоциации КТ с молекулами метиленового голубого зафиксирован незначительный гипсохромный сдвиг основной полосы поглощения и при высоких концентрациях красителя в смеси формируются Н-агрегаты. Существенные проявления взаимодействия гибридной ассоциации наблюдали в люминесцентных свойствах смесей возбуждаемой излучением 532 нм и 660 нм, приходящим как на область поглощения света красителями, так и возбуждения центров люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 1). Для случая гибридной ассоциации КТ с молекулами тионина показано многократное усиление интенсивности люминесценции в полосе КТ, а для случая смесей КТ с молекулами метиленового голубого практически полное тушение интенсивности свечения КТ.

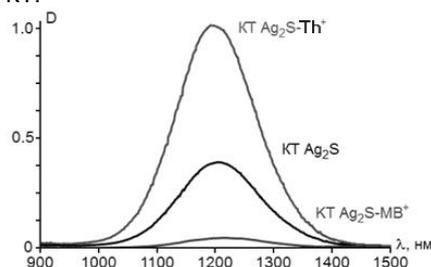


Рис. 1. Спектры люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тиазиновых красителей

С целью определения фотофизических процессов, приводящих к усилению или тушению люминесценции КТ, были исследованы кинетические закономерности процесса затухания люминесценции в полосах свечения красителя (рис. 2, 3). Сопряжение красителя тионина с КТ ведет к ускорению кинетики затухания люминесценции. Уменьшение постоянной времени затухания люминесценции донора – красителя, характерно для

систем с переносом электронного возбуждения в акцептор – КТ. Таким образом, сокращение среднего времени жизни люминесценции  $\text{Th}^+$  в случае гибридной ассоциации с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , показывает резонансный безызлучательный перенос энергии возбуждения от молекул  $\text{Th}^+$  к центрам рекомбинационной люминесценции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

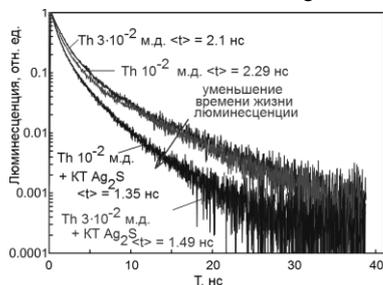


Рис. 2. Кинетика люминесценции молекул тионина в желатине и при сопряжении с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на длине волны 630 нм

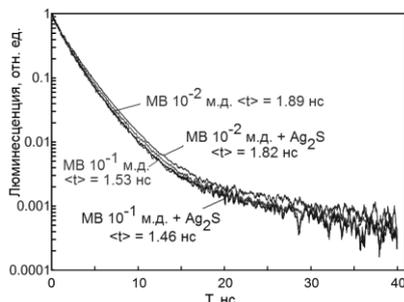


Рис. 3. Кинетика люминесценции молекул метиленового голубого в желатине и при сопряжении с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на длине волны 630 нм

Анализ кривых затухания, используя выражение, позволил оценить среднее время жизни. На длине волны 630 нм для красителя в желатине получили  $2.29 \pm 0.16$  нс, а для ассоциатов  $1.35 \pm 0.12$  нс. Случай ассоциации КТ с  $\text{MB}^+$  показывает отсутствие заметных изменений времен для молекул  $\text{MB}^+$ , косвенно подтверждая возможность обмена красителей электронными возбуждениями с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет переноса заряда за времена порядка  $10^{-12}$  с.

Установленные закономерности люминесценции определяются главным образом процессами обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциата и определяются взаимным расположением НОМО-LUMO уровней органической компоненты по отношению к уровням размерного квантования КТ. Многократное усиления ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , возбуждаемой в полосах поглощения, ассоциированных с КТ мо-

лекулами тионина, у которого уровни НОМО и LUMO лежат в пределах эффективной запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечивается за счет резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения. Деградация ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , возбуждаемой в полосах поглощения, ассоциированных с КТ молекулами метиленового голубого, у которых основное заполненное состояние (НОМО), расположено ниже основного размерно-квантованного состояния КТ (МВ) обеспечивается при фотопроцессе, сопровождающимся переносом электронов и дырок между компонентами гибридного ассоциата. Схемы, моделирующие указанные фотопроцессы в каждом конкретном случае представлены на рис. 4.

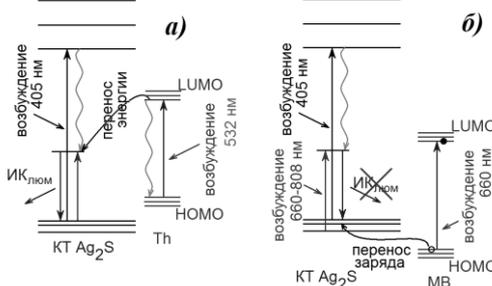


Рис. 4. Схемы обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тионина (а) и метиленового голубого (б)

## Заключение

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4 (исследования по части метиленового голубого) и гранта РФФИ №15-02-04280 (исследования по части тионина).

## Список литературы

1. Zhang Q., Atay T., Tischler J.R. et al. // Nature Nanotechnol. 2007. V. 2. P. 555-558.
2. Rakovich A., Savateeva D., Rakovich T. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 5-8.
3. Walker B.J., Bulović V., Bawendi M.G. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3995-4002.
4. Zhao M.-X., Su H., Mao Z.-W. et al. // J Lumin. 2012. V. 132. P. 16-23.
5. Nyk M., Palewska K., Kepinski L. et al. // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 2487-2498.
6. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И. и др. // ФТП. 2015. Т. 49. № 3 С. 385-391.
7. Ovchinnikov O.V., Kondratenko T.S., Grevtseva I.G. et al. // J. Nanophotonics. 2016. V. 10. № 3. P. 033505-033514.

## CONTROL OF INTENSITY OF IR LUMINESCENCE OF HYBRID ASSOCIATES OF COLLOIDAL $\text{Ag}_2\text{S}$ QUANTUM DOTS WITH MOLECULES OF THIAZINE DYES

T.S. Kondratenko, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia

tamara-shatskikh@rambler.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, grevtseva\_ig@inbox.ru, smirnov\_m\_s@mail.ru

The controlling of intensity of IR luminescence (1000-1300 nm) of hybrid associates of colloid  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots (QD) ( $d = 2.5$  nm) with molecules of thiazine dyes was determined. The control is manifested in the form of amplification or quenching of luminescence of QD in association. In the case of hybrid association of QDs with thionine molecules, the luminescence intensity in QD band (1000-1300 nm) repeatedly increases. And in the case of mixtures of QDs with methylene blue molecules, the luminescence intensity of QD is practically completely quenched. The observed effects are determined by the direction of transfer and the nature of the photophysical processes in these objects. These processes are determined by the location of HOMO-LUMO levels of organic component with respect to the quantization levels of QDs.