

сит величину $m_2 > 3m/v$, значение $\mu_1 - \mu_1^0$ снова начинает быстро убывать, что указывает на рост устойчивости вновь возникающего состояния системы, наиболее вероятно, уже кристаллического.

Таким образом, уравнение (1) позволяет теоретически оценить роль электролита в фазовой устойчивости системы вода-белок-соль и установить взаимосвязь между концентрациями компонентов m_2 и m_3 , зарядом белка z , числом адсорбированных ионов электролита и активностью электролита в реализации фазового перехода золь-гель.

Литература

1. Rozhkov S.P., Phase transitions and precrystallization processes in a water-protein-electrolyte system //J.Cryst.Growth.-2004.-Vol.273.-P.266-279.
2. Rozhkov S.P., Goryunov A.S., Thermodynamic study of protein phases formation and clustering in model water-protein-salt solutions //Biophys.Chem. – 2010.- Vol.151.- P. 22-28.
3. Arakawa T., Timasheff S.N. Mechanism of protein salting in and salting out by divalent salts: balance between hydration and salt binding //Biochemistry. - 1984.- Vol.23- P. 5912-5923.

МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КОМПЛЕКСАХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe/ZnS И КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ

¹Сагун Е.И., ¹Кнюкшто В.Н., ¹Ивашин Н.В., ¹Щупак Е.Е.,
²Жавнерко Г.К., ²Каратай Н.В., ²Агабеков В.Е.

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

В последние годы в связи с исследованием возможности использования биоконъюгатов, основанных на полупроводниковых нанокристаллах (НК) и биологических молекулах в медицинской практике и, в частности, для создания на их основе препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ), стала актуальной задача изучения процессов взаимодействия НК и тетрапиррольных соединений в водных средах.

В данной работе проведено теоретическое и экспериментальное изучение особенностей и механизмов тушения экситонной люминесценции водорастворимых комплексов, образованных при взаимодействии поверхностно-заряженных НК (CdSe/ZnS, $\lambda_{\text{люм.}} = 577$ нм), пассивирован-

ных меркаптокарбоновыми кислотами (тиогликолевая HSCH_2COOH , (ТГК) и меркаптоундекановая $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, (МУК)) и катионных порфиринов $\text{H}_2\text{TMPyrP}^{4+}$ и ZnTMPyrP^{4+} (Рисунок 1).

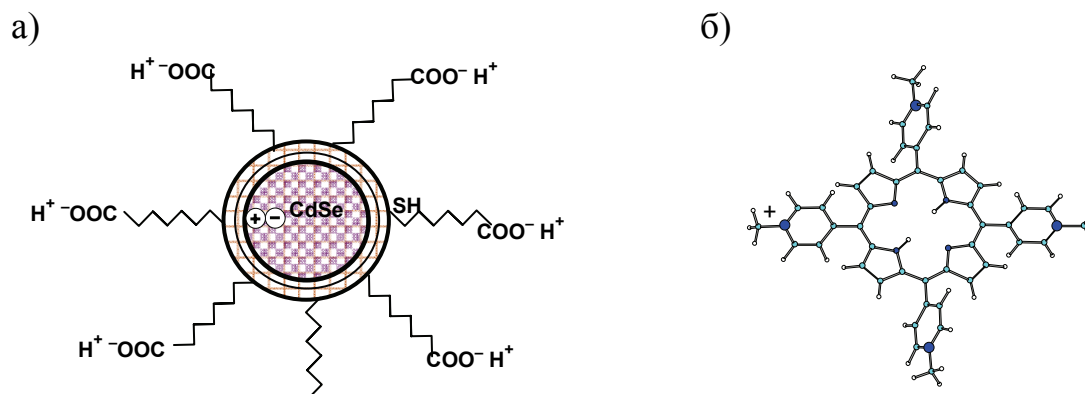


Рисунок 1 – Схематическое представление НК (CdSe/ZnS), пассивированного меркаптокарбоновой кислотой (а), и строение катионного порфирина ZnTMPyrP^{4+} (б)

Установлено, что в комплексах «CdSe/ZnS⊕Порфирин» имеет место дальноедействующий индуктивно-резонансный перенос энергии (ПЭ) электронного возбуждения от НК к порфиринам, сопровождаемый тушением экситонной люминесценции НК и ростом флуоресценции порфирина.

Для оценок межцентровых расстояний $R_{\text{ДА}}$ в гетероструктурах и последующих расчетов теоретических значений параметров ПЭ ($\Phi_{\text{теор.}}$, $k_{\text{ДА}}^{\text{теор.}}$, R_0) использовали структурные данные, полученные при оптимизации геометрии исследуемых комплексов. С учетом относительной ориентации бифункциональных тиолов к поверхности НК были получены значения $R_{\text{ДА}}$, которые составляют 39,1 и 30,1 Å для МУК и ТГК соответственно.

Показано, что в случае использования МУК в качестве оболочки НК эффективность тушения люминесценции НК порфиринами следует теории Ферстера-Галанина и зависит от интеграла перекрытия полосы люминесценции CdSe/ZnS и спектров поглощения свободного порфирина $\text{H}_2\text{TMPyrP}^{4+}$ и Zn-комплекса ZnTMPyrP^{4+} . Обнаружено, что с уменьшением межцентрового расстояния НК↔Zn-порфирин наблюдается значительное тушение люминесценции НК, однако эффективность ПЭ существенно падает с 55% в первом случае до 23% во втором (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные свойства НК (CdSe/ZnS, 2 монослоя ZnS) и параметры переноса энергии в комплексах (молярное отношение $[C_{\text{Порф.}}]/[C_{\text{НК}}]=1.7$, при $pH(H_2O)=5.5$, $n=1.333$, $T=295K$)

Комплекс	Φ_D^0	$\langle \tau_D^0 \rangle$, нс	R_0 , Å	k_{BH} , c^{-1}	$k_{DA}^{\text{теор.}}$, c^{-1}	k_q , c^{-1}	$\Phi_{\text{теор.}}$	$\Phi_{\text{эксп.}}$
НК(МУК)⊕ZnTMPyrP ⁴⁺	0.25	14.8	41.0	6.8×10^7	9.0×10^7	$(8.6 \pm 1.2) \times 10^7$	0.57	0.55 ± 0.05
НК(МУК)⊕H ₂ TMPrP ⁴⁺	0.25	14.8	37.2	6.8×10^7	5.1×10^7	$(5.6 \pm 1.0) \times 10^7$	0.43	0.44 ± 0.04
НК(ТГК)⊕ZnTMPyrP ⁴⁺	0.04	4.1	30.3	2.4×10^8	2.5×10^8	$(8.5 \pm 1.2) \times 10^8$	0.51	0.23 ± 0.02

Приведенные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что в случае комплексов НК, пассивированных МУК ($S^-(CH_2)_{10}COO^-$), основным процессом, приводящим к тушению фотolumинесценции НК, является перенос энергии электронного возбуждения на порфириновый лиганд.

Обнаружены значительные спектральные изменения у порфиринового лиганда H₂TMPrP⁴⁺ в комплексе с НК(ТГК). Для установления природы химических превращений H₂TMPrP⁴⁺ в этих условиях, были проведены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения H₂TMPrP⁴⁺, его протонированной (H₄²⁺TMPrP⁴⁺) и депротонированной (TMPrP²⁺) форм, а также Zn-комплексов ZnTMPyrP⁴⁺ и Na₂TMPrP⁴⁺. Установлено, что химическое изменение H₂TMPrP⁴⁺ в составе комплексов с НК CdSe/ZnS, пассивированных ТГК (за 2-3 минуты) или МУК (за 3-4 часа), обусловлено образованием Zn-комплекса ZnTMPyrP⁴⁺.

На основании квантово-химических расчётов редокс-свойств и оценки энергетического положения ВЗ- и НВ-молекулярных орбиталей компонентов комплексов было показано, что дополнительное к ПЭ тушение люминесценции НК в гетероструктурах «CdSe/ZnS(ТГК)⊕ZnTMPyrP⁴⁺» может быть связано с фотоиндуцированным переносом электрона (ФПЭЛ) с участием НВМО молекулы ZnTMPyrP⁴⁺ ($KT^* \Rightarrow ZnTMPyrP^{4+}$) (Рис. 2). Проведена оценка константы скорости ФПЭЛ в комплексе CdSe/ZnS(ТГК)⊕ZnTMPyrP⁴⁺. При значениях $k_q=(8.5 \pm 1.2) \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $k_{DA}^{\text{теор.}}=2.5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ константа скорости ФПЭЛ $k_{\text{ФПЭЛ}} \approx (6.0 \pm 1.0) \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ и процесс ФПЭЛ становится преобладающим в тушении экситонной люминесценции НК CdSe/ZnS, пассивированного тиогликолевой кислотой.

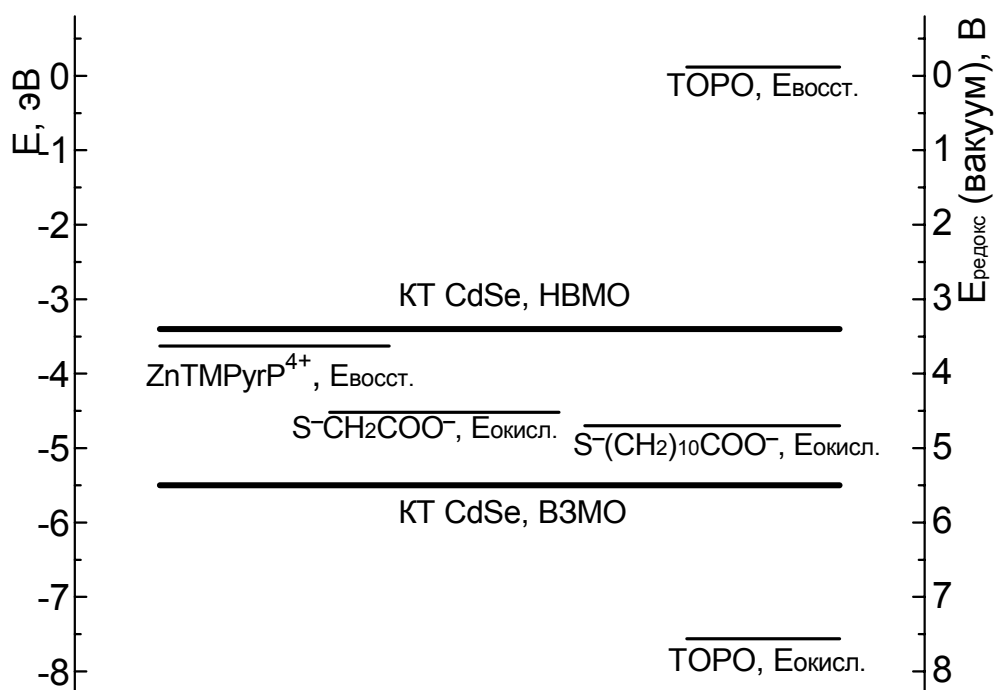


Рисунок 2 – Диаграмма взаимного расположения энергий HOMO и VMO НК CdSe и рассчитанных редокс-потенциалов пассивирующих молекул ТГК ($\text{S}^-\text{CH}_2\text{COO}^-$), МУК ($\text{S}^-(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$) и ТОРО

На основе расчетов редокс-потенциалов сделан вывод о том, что низкий квантовый выход люминесценции НК CdSe/ZnS, пассивированных остатками меркаптокарбоновых кислот $\text{S}^-(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, и его зависимость от количества CH_2 -групп связаны с возможностью фотоиндуцированного переноса электрона с VMO пассивирующих молекул на полупроводниковые нанокристаллы ($\text{НК}^* \leftarrow \text{S}^-(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, перенос «дырки»).

Полученные результаты следует иметь в виду при формировании и отборе комплексов водорастворимых нанокристаллов CdSe/ZnS и порфиринов, а также при анализе механизмов релаксационных процессов, обеспечивающих эффективный перенос энергии и/или электрона в таких многокомпонентных системах.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция», задания 3.2.08 и 3.2.03.