

ВЛИЯНИЕ pH И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AIS/ZnS В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И. Г. Мотевич¹, Э. И. Зенькевич², А. Л. Стройук³, А. Е. Раевская^{3,5},
О. М. Куликова⁴, В. Б. Шейнин⁴, О. И. Койфман⁴, Д. Р. Т. Цан⁵, Н. Д. Стрекаль^{1*}

УДК (535.37+535.34):539.2

¹ Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
230023, Гродно, Беларусь; e-mail: nat@grsu.by

² Белорусский национальный технический университет, 220013, Минск, Беларусь

³ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского, 03028, Киев, Украина

⁴ Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской АН, 153045, Иваново, Россия

⁵ Институт физики Технического университета Хемнитца,
D-09107, Хемниц, Германия

(Поступила 7 июня 2020)

Спектрально-кинетические параметры квантовых точек (КТ) на основе смеси полупроводников групп I-III-VI, а именно Ag-In-S, Ag-In-S₂ с оболочкой ZnS (КТ AIS/ZnS), в водных растворах проявляют специфическую зависимость от pH и локальной полярности, обусловленной взаимодействием с полиэлектролитами (спектральные сдвиги, гиперхромизм и гипохромизм в спектрах поглощения и фотолюминесценции, изменение среднего времени жизни фотолюминесценции). Обосновано, что изменение свойств КТ AIS/ZnS при вариации pH раствора обусловлено обратимой перезарядкой ионных групп амфолитов, изменяющей структуру двойного слоя Гельмгольца у поверхности КТ, покрытых слоем молекул глутатиона. Показано, что вторая производная спектров поглощения КТ как в кислой среде, так и при взаимодействии с полиэлектролитами соответствует линейному эффекту Штарка, вызванному формированием в КТ наведенного дипольного момента. Полученные результаты могут быть использованы в разработке на основе КТ AIS/ZnS селективных маркеров для тестирования значений локального pH и полярности в биомедицине.

Ключевые слова: полупроводниковые квантовые точки AIS/ZnS, поглощение, фотолюминесценция, кинетика затухания фотолюминесценции, pH растворов, полиэлектролиты.

In water solutions, spectral-kinetic parameters of quantum dots based on the mixture of semiconductors of I-III-VI groups, namely Ag-In-S, Ag-In-S₂ with ZnS layer (QD AIS/ZnS), show a specific dependence on pH and the local polarity caused by the interaction with polyelectrolytes (spectral shifts, hyperchromism and hypochromism in absorption and photoluminescence spectra, changes of the photoluminescence mean decay). It was argued that changes of QD AIS/ZnS upon variation of the solution pH are caused by the reversible recharging of ampholyte ion groups, which thus alters the structure of the Helmholtz binary layer at the QD surface covered by glutathione molecules. It is shown that the second derivative of QD absorption spectra both in an acid medium and upon interaction with polyelectrolytes corresponds to the Stark linear effect

INFLUENCE OF THE pH AND POLYELECTROLYTES ON THE SPECTRAL-KINETIC PROPERTIES OF THE AIS/ZnS SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS IN WATER SOLUTIONS

I. G. Motevich¹, E. I. Zenkevich², A. L. Stroyuk³, A. E. Raevskaya^{3,5}, O. M. Kulikova⁴, V. B. Sheinin⁴,
O. I. Koifman⁴, D. R. T. Zahn⁵, N. D. Strekal^{1*} (¹Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno,
230023, Belarus; e-mail: nat@grsu.by; ²Belarusian National Technical University, Minsk, 220013, Belarus;
³L. V. Piszarshevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,
03028, Ukraine; ⁴G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivano-
vo, 153045, Russia; ⁵Institute of Physics of the Chemnitz University of Technology, Chemnitz, D-09107,
Germany)

caused by the formation of the QD induced dipole moment. The results obtained and the corresponding conclusions on their basis may be used to develop selective markers for testing local pH and polarity in biomedicine using QD AIS/ZnS.

Keywords: semiconductor quantum dots AIS/ZnS, absorbance, photoluminescence, photoluminescence decay kinetics, solution pH, polyelectrolytes.

Введение. Как известно, коллоидные полупроводниковые квантовые точки (КТ) различной природы и морфологии, а также гетерогенные наноансамбли на основе КТ в комбинации с функциональными молекулами органических красителей широко исследуются и рассматриваются как перспективные наноматериалы для возможных применений в наносенсорике, фотовольтаике и нанобиомедицине [1—4]. Несмотря на определенные успехи в этом направлении, ряд вопросов фундаментального и прикладного характера еще требуют своего решения (например, детальная информация о структуре и свойствах поверхности КТ, специфика взаимодействия КТ с функциональными лигандами в растворах, влияние свойств растворителя на структуру энергетических уровней и процессы экситонной релаксации в КТ и др.) [5—8].

В последние годы интерес привлекают водорастворимые КТ на основе стехиометрической смеси полупроводников групп I-III-VI, а именно Ag-In-S, Ag-In-S₂ (AIS) и AIS/ZnS, а также Cu-In-S₂ (CIS) [9—17]. Этот интерес обусловлен несколькими отличительными свойствами КТ данного класса, которые можно направленно изменять, варьируя состав и размер КТ: КТ AIS и AIS/ZnS (с внешней оболочкой ZnS) обладают интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) (квантовые выходы ФЛ $\varphi = 40\text{—}70\%$); длительность ФЛ $\langle\tau\rangle \approx 400$ нс существенно больше по сравнению с известной для КТ CdSe или CdTe ($\langle\tau\rangle \approx 20$ нс [4, 6—8]); полуширина полосы ФЛ FWHM $\sim 200\text{—}400$ мэВ; стоков сдвиг ~ 1 эВ. В целом совокупность этих фотофизических и спектральных параметров с учетом водорастворимости КТ AIS и AIS/ZnS (за счет поверхностного стабилизатора глутатиона с выраженными свойствами биосовместимости [11]), а также низкой токсичности по сравнению с полупроводниковыми КТ групп II-IV существенно повышает потенциальные возможности использования КТ AIS, AIS/ZnS и нанокompозитов на их основе не только в технической нанотехнологии, но и в нанобиомедицине (флуоресцентные метки в биоимиджинге, биомедицинская тераностика, фотодинамическая терапия злокачественных новообразований и т. д.) [12—17].

В недавних исследованиях [18] с использованием КТ AIS и AIS/ZnS в качестве красителей для визуализации грибкового патогена *Candida albicans* показано, что эти КТ способны легко проникать внутрь клеток и не только действовать как контрастирующие агенты клеточных изображений, но и одновременно выполнять роль противогрибковых и фотодинамических агентов. В работе [19] методом флуоресцентного имиджинга и скрининга гематологических параметров исследованы биораспределение и биосовместимость КТ AIS/ZnS в органах подопытных крыс *in vivo*. Установлено, что при внутривенном введении и накоплении этих КТ в печени, легких, сердце и почках крыс в диапазоне доз от $2 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л значительного влияния на динамику массы тела и основные гематологические показатели не наблюдалось на протяжении 30 дней. Таким образом, рассматриваемые КТ AIS/ZnS могут быть использованы для визуализации тканей и органов при различных патологических процессах. Кроме того, возможность направленного поверхностного связывания с лекарственными препаратами открывает перспективы применения таких нанокompозитов для одновременной терапии и диагностики (тераностики).

Наконец, при использовании КТ различной природы и нанокompозитов на их основе в биомедицинских исследованиях следует учитывать еще один принципиальный экспериментальный фактор. Как известно [20], важным показателем роста и развития злокачественных клеток в опухоли являются внутри- и внеклеточные значения pH. Значительное снижение pH в раковой опухоли приводит к инвазивности и метастазированию, что может вызывать нежелательную устойчивость к химиотерапии и иммунотерапии. В свою очередь дисрегуляция pH солидных опухолей раковыми клетками способна создать уникальную среду, которая способствует их прогрессированию, инвазии и метастазированию. Вместе с тем не исключено воздействие изменяющихся свойств локального окружения *in vivo* (например, pH) на спектрально-кинетические параметры КТ, используемых для диагностики онкогенеза и терапии опухолей. Анализ литературы показывает, что этот вопрос является практически не исследованным. Недавно была продемонстрирована чувствительность спектрально-кинетических свойств КТ CdSe/ZnS к изменению локального микроокружения в модельных условиях [21, 22], а также в клетках толстого кишечника с различным уровнем патологии [23]. Результаты этих

работ показали, что гидрофильные катионные КТ CdSe/ZnS, сольбилизованные на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей хлороформ-вода, являются устойчивыми к агрегации как при взаимодействии с полиэлектролитами, так и при изменении pH, а также в буферных системах. Смещения полос ФЛ таких КТ при вариации pH интерпретированы как результат изменения локального электрического поля, вызванного сольватированными ионами у поверхности КТ при разных pH растворов. Обнаруженные спектральные закономерности для КТ CdSe/ZnS делают их перспективными нанозондами pH в биологических тканях.

Цель настоящей работы — изучение влияния pH среды на спектрально-кинетические параметры КТ AIS/ZnS в указанном направлении, а также анализ взаимодействия этих КТ с полиэлектролитами в водных средах при комнатной температуре.

Методика эксперимента. Коллоидные КТ с ядром Ag-In-S, покрытые оболочкой ZnS (AIS/ZnS КТ диаметром 2—3 нм) и стабилизированные поверхностным лигандом глутатионом (GSH), синтезированы в водных растворах при взаимодействии GSH комплексов Ag(I) и In(III) с сульфидом натрия по методике [14—17]. Покрытие AIS-КТ оболочкой ZnS осуществлялось в ходе разложения комплекса Zn(II)-GSH при 96—98 °С (взятого в избытке). Полученные КТ осаждены добавлением этанола, отделены от супернатанта и повторно диспергированы в деионизированной воде (рис. 1). Использование глутатиона как типичного амфолита, имеющего в своей структуре ионогенные группы с противоположным зарядом, а именно две карбоксильные анионные группы COO⁻ и одну аминную катионную группу NH₃⁺ в качестве стабилизирующего лиганда, обеспечивает растворимость КТ в водных средах. Известно [24], что при вариации pH раствора происходит перезарядка или переключение анионных групп амфолитов на катионные и обратно. При этом изменяется структура двойного слоя Гельмгольца у поверхности КТ, покрытых слоем глутатиона. Перезарядка двойного слоя Гельмгольца у поверхности является существенным фактором, влияющим на спектрально-кинетические свойства КТ, весьма чувствительных к приповерхностным электронным процессам. Такое переключение придает КТ AIS/ZnS свойство макромолекулярного амфолита и потенциального нанозонда для биообъектов с различной полярностью микроокружения, что и является возможной практической перспективой данной работы.

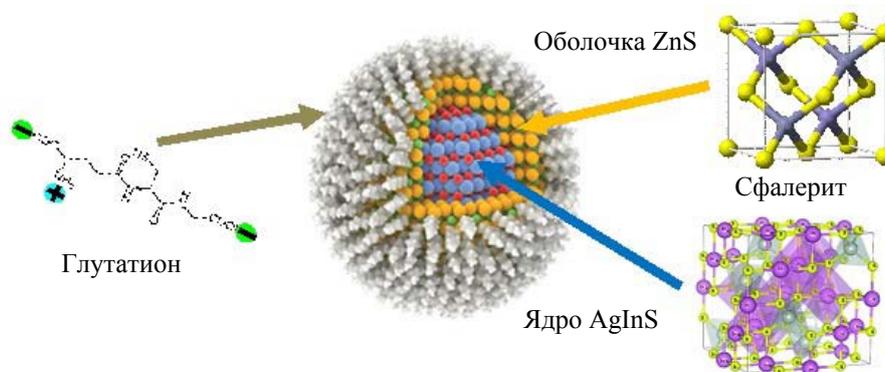


Рис. 1. Схематическое представление КТ AIS/ZnS и ее основных структурных компонентов

Спектры поглощения и ФЛ КТ в водных растворах при комнатной температуре измерены на спектрометре SOLAR SFL-1211A (Минск, Беларусь). Кинетика флуоресценции с временным разрешением зарегистрирована с использованием метода время-коррелированного счета одиночных фотонов на лабораторной экспериментальной установке, описанной в [25]. В качестве источника импульсного возбуждения использован диодный лазер PDL 800B (Picoquant, Германия), $\lambda_{\text{возб}} = 407$ нм, длительность 70 пс, частота повторения импульсов 2.5 МГц. Анализ кривых затухания флуоресценции выполнен с помощью программного обеспечения [25], созданного в Гродненском госуниверситете на основе метода наименьших квадратов с использованием алгоритма Марквардта [26]. Как известно [15, 16], кинетика ФЛ КТ AIS/ZnS носит неэкспоненциальный характер. Мультиэкспоненциальные кинетики затухания ФЛ $A(t)$ аппроксимированы тремя компонентами в виде $A(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_i)$. Средние времена жизни ФЛ рассчитаны по формуле $\langle \tau \rangle = (\sum A_i \tau_i^2) / (\sum A_i \tau_i)$.

В качестве параметра корректности аппроксимации кинетики ФЛ использован функционал χ^2 .

Полистиролсульфонат натрия (ПСС, MW = 70000), полиаллиламин гидрохлорид (ПАА, MW = 17500) приобретены у фирмы Sigma-Aldrich:



Изменение pH растворов КТ AIS/ZnS осуществляли путем добавления хлороводородной кислоты или гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение. *Спектрально-кинетические свойства КТ AIS/ZnS при вариации pH.* При рассмотрении влияния кислотно-основных свойств водных растворов на параметры поглощения и ФЛ КТ, стабилизированных глутатионом (GSH), следует учитывать протолитические равновесия между четырьмя ионными формами GSH, связанного через тиолатную якорную группу с поверхностью КТ AIS/ZnS [27] (рис. 2). В pH-нейтральном водном растворе 93 % лигандов GSH находятся в ионизированной форме $(\text{COO}^-)(\text{COO}^-)(\text{NH}_3^+)$, которая имеет результирующий отрицательный заряд -1 . Квантово-химические расчеты [27] показывают, что при pH 7.5 для КТ AIS/ZnS диаметром 2—3 нм результирующая поверхностная плотность молекул лиганда GSH с учетом стерических взаимодействий составляет 2.3 молек./ nm^2 , что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными для других КТ аналогичных размеров [29]. Кроме того, в водных растворах отрицательно заряженные КТ могут иметь собственную ионосферу как результат частичного растворения оболочки ZnS ($K_{\text{sp}} = 1.6 \cdot 10^{-24}$, 25 °C [30]). Отметим, что стабильность коллоидных водных растворов рассматриваемых КТ AIS/ZnS реализуется в диапазоне pH 7.0—7.5, при этом дзета-потенциал составляет $\theta = -23.8 \pm 0.2$ мВ, что обусловлено депротонированными карбоксильными группами GSH [27].

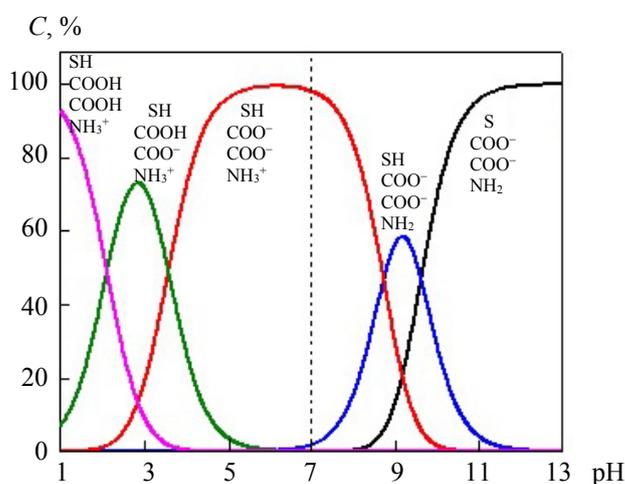


Рис. 2. Протолитические равновесия между ионными формами глутатиона-лиганда, связанного через тиолатную якорную группу с поверхностью КТ AIS/ZnS, по данным [28], $pK_1 = 2.12/\text{COOH}$, $pK_2 = 3.59/\text{COOH}$, $pK_3 = 8.75/\text{NH}_3^+$

При понижении кислотности среды изменяется результирующий заряд на поверхности КТ, что может повлиять на стабильность водных растворов КТ в целом и на их спектрально-кинетические параметры. С учетом этих факторов рассмотрим экспериментальные данные, полученные для КТ AIS/ZnS при изменении кислотно-основного равновесия в диапазоне pH от 2.0 до 8.0.

На рис. 3 приведены бесструктурные спектры поглощения КТ при различных pH. Как известно [15], в отличие от бинарных КТ типа CdX и PbX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в спектрах поглощения КТ AIS/ZnS отсутствуют выраженные полосы в области первого экситонного перехода, а характерный длинноволновый край можно описать в рамках модели Урбаха. Как видно из рис. 3, а, спектры поглощения

не претерпевают принципиальных изменений при вариации рН от 7 до 8. Как отмечено выше (см. рис. 2), в этой области рН каждая молекула GSH, связанная с поверхностью КТ AIS/ZnS, имеет преимущественно результирующий отрицательный заряд -1 , т. е. коллоидный раствор КТ остается стабильным.

При уменьшении рН от 7 до 5 и далее до 2 наблюдается значительный гиперхромизм (повышение оптической плотности раствора КТ), сопровождаемый заметными изменениями на длинноволновом крае спектра поглощения (рис. 3, *a*). Поскольку КТ, покрытые глутатионом, при нейтральных рН являются анионами, а число протонов H^+ с уменьшением рН возрастает, то зарядовое окружение вблизи поверхности КТ нейтрализуется. В соответствии с [31, 32] такое изменение зарядового окружения приводит к увеличению перекрытия волновых функций неравновесных носителей заряда. Увеличение оптической плотности и силы осциллятора перехода происходит в результате нейтрализации зарядового окружения КТ, что проявляется как гиперхромный эффект в спектрах поглощения.

Для дополнительного анализа этих изменений в поглощении получены спектральные зависимости вторых производных спектра поглощения КТ при рН 8 и 2 в области длинноволнового края спектра поглощения (рис. 3, *б*). Как видно, минимумы вторых производных края спектров поглощения, которые можно интерпретировать как положение точки перегиба в этой спектральной области, находятся при 450 нм (2.76 эВ в шкале энергий) и 430 нм (2.89 эВ) при рН 2 и 7. Это означает, что длинноволновый край спектра поглощения КТ AIS/ZnS также изменяется с рН.

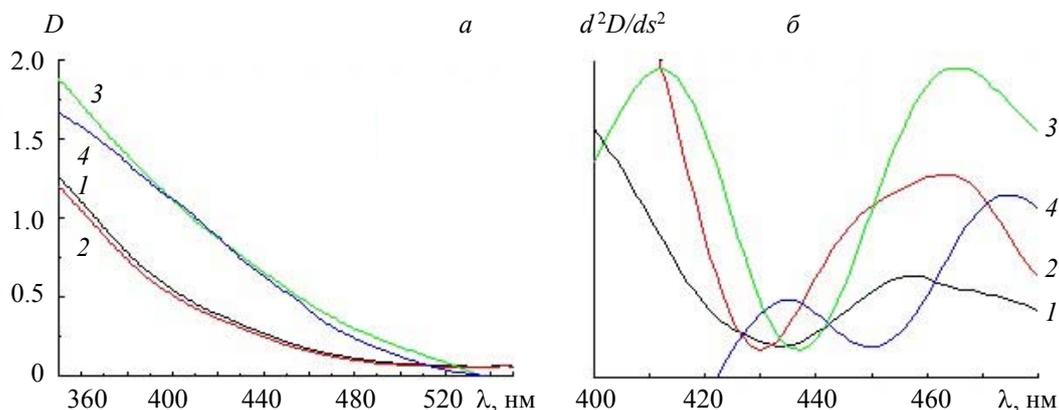


Рис. 3. Спектры поглощения (*a*) и вторые производные спектров поглощения (*б*) КТ AIS/ZnS в воде при рН 8 (1), 7 (2), 4 (3) и 2 (4)

На рис. 4, *a* приведены спектры ФЛ КТ при различных рН, полученные для растворов одинаковой оптической плотности при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм. Как видно, при нейтральных рН максимум полосы ФЛ наблюдается при $\lambda_{\text{макс}} = 550$ нм. При переходе в щелочную среду имеет место батохромное смещение полосы ФЛ на 4 нм, сопровождающееся незначительным тушением флуоресценции. В кислой среде (рН 5) отмечается такая же тенденция: сдвиг на 16 нм и уменьшение интенсивности ФЛ в три раза. При дальнейшем переходе в более кислую среду (рН 2) максимум ФЛ испытывает батохромный сдвиг, который сопровождается заметным гипохромизмом. При рН 1 свечение ФЛ КТ AIS/ZnS практически не детектируется. В качестве одной из причин можно рассмотреть деградацию КТ. Так, в сильно кислой среде глутатион не может координировать с Zn^{2+} на поверхности точек, и ядра КТ могут быть растворены в растворе кислоты. Однако если такой процесс сопровождается агрегацией и выпадением осадка КТ, то в спектрах поглощения не наблюдается гиперхромизма. Поэтому очевидно, что гиперхромизм в спектрах поглощения (рис. 3) и гипохромизм в спектрах ФЛ (рис. 4) не могут быть связаны с деградацией КТ, а являются следствием перераспределения электронной плотности у поверхности и в КТ.

Дополнительная экспериментальная информация получена при исследовании кинетики затухания ФЛ рассматриваемых КТ. Как видно из рис. 4, *б* и табл. 1, среднее время жизни ФЛ КТ AIS/ZnS существенно зависит от длины волны регистрации, заметно уменьшаясь при переходе к коротковолновой области полосы ФЛ. Как известно [33], такая тенденция в изменениях $\langle \tau \rangle$ интерпретируется в терминах более высокой вероятности излучательной рекомбинации вследствие увеличения перекрытия орбиталей фотовозбужденных носителей заряда. При уменьшении расстояния между захва-

ченными носителями заряда энергия испускаемых квантов флуоресценции выше для более близких пар носителей заряда. Из табл. 1 следует, что при уменьшении длины волны регистрации ФЛ изменяются как величины отдельных компонент затухания τ_i , так и их относительные вклады α_i . Это подтверждает, что формирование полосы ФЛ КТ AIS/ZnS может быть обусловлено несколькими релаксационными процессами различной природы (экситонной релаксацией за счет рекомбинации электронно-дырочной пары, излучательной дезактивацией различных поверхностных ловушечных состояний [4, 5, 8]). Для КТ AIS/ZnS также обнаруживается чувствительность затухания ФЛ в зависимости от pH водных растворов (табл. 2).

Совокупность полученных результатов показывает, что кинетика затухания ФЛ КТ в водных растворах при изменении pH не моноэкспоненциальная. Она хорошо описывается суммой двух экспонент $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. При нейтральных pH время жизни медленной компоненты 390.7 нс с вкладом 96.5 %, время жизни быстрой компоненты 31.64 нс и вкладом 3.5 %. На примере КТ CdSe показано [34], что быструю составляющую можно связывать с рекомбинацией на поверхностных состояниях, обусловленных дефектами, а медленную компоненту — с затуханием флуоресценции по каналу межзонной рекомбинации. Можно полагать, что и в КТ AIS/ZnS быстрая компонента затухания ФЛ также обусловлена релаксацией возбуждения через центры захвата заряда поверхностными ловушками. Вопрос об отнесении медленной компоненты к межзональному каналу релаксации остается открытым, поскольку ядро КТ AIS/ZnS представляет собой стехиометрическую

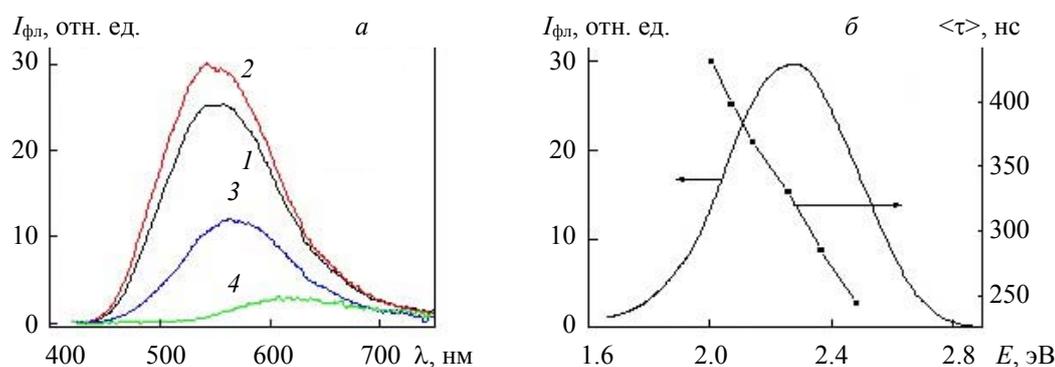


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции при pH 8 (1), 7 (2), 5 (3) и 2 (4), $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм (а); зависимость среднего времени затухания фотолуминесценции $\langle \tau \rangle$ от энергии испускаемых фотонов, $\lambda_{\text{возб}} = 407$ нм (б) для КТ AIS/ZnS в воде

Т а б л и ц а 1. Параметры кинетики затухания ФЛ квантовых точек AIS/ZnS в воде при различных длинах волн регистрации

$\lambda_{\text{рег}}, \text{нм}$	α_1	$\tau_1, \text{нс}$	$S_1, \%$	α_2	$\tau_2, \text{нс}$	$S_2, \%$	$\langle \tau \rangle, \text{нс}$	χ^2
500	0.521±0.008	34.50±0.84	12.1	0.479±0.003	272.36±1.30	87.9	243.60±1.45	1.89
525	0.272±0.012	30.53±1.49	6.2	0.442±0.002	301.69±1.18	93.7	284.55±1.62	1.90
550	0.255±0.023	31.64±3.13	3.5	0.664±0.004	341.26±1.68	96.5	330.30±3.04	1.39
580	1.000±0.004	367.95±1.85	100.0				367.95±1.85	1.21
600	0.108±0.021	38.01±12.00	1.1	0.892±0.008	401.79±3.35	98.9	397.67±5.00	1.09
620	0.121±0.035	27.55±11.93	0.9	0.879±0.008	434.69±4.86	99.1	431.16±6.36	1.01

Т а б л и ц а 2. Параметры кинетики затухания ФЛ квантовых точек AIS/ZnS в воде при различных pH (регистрация в максимуме полосы ФЛ)

pH	$\lambda_{\text{рег}}, \text{нм}$	α_1	$\tau_1, \text{нс}$	$S_1, \%$	α_2	$\tau_2, \text{нс}$	$S_2, \%$	$\langle \tau \rangle, \text{нс}$	χ^2
2	620	0.025±0.045	10.86±2.96	0.1	0.975±0.005	419.24±2.46	99.9	418.96±4.64	1.14
5	550	0.073±0.021	19.09±7.52	0.4	0.927±0.004	390.78±1.52	99.6	389.35±2.51	1.21
7	550	0.255±0.023	31.64±3.13	3.5	0.664±0.004	341.26±1.68	96.5	330.30±3.04	1.19
8	550	0.240±0.014	29.00±2.67	2.5	0.760±0.004	355.73±1.81	97.5	347.51±2.25	1.11

смесь полупроводников различных типов со своим возможным набором экситонных состояний разной природы. На основании данных табл. 1 считаем медленную компоненту затухания доминирующей, а быструю связываем с ловушками зарядов. В рамках этого предположения можно объяснить изменение среднего времени затухания ФЛ КТ AIS/ZnS при переходе как в кислую, так и в щелочную среду. Действительно, это возрастание обусловлено ростом долгоживущей доминирующей компоненты и ее вкладом (табл. 2), а также уменьшением величины и вклада быстрой компоненты. Уменьшение вероятности “быстрого” затухания через поверхностные ловушки заряда можно связать с тем, что благодаря электростатическим взаимодействиям между ионами H^+ и карбоксильными группами (в кислых средах) или ионами OH^- с аминными группами (в щелочной среде) создаются преимущественные условия для нейтрализации поверхностных зарядов-ловушек, что приводит к уменьшению эффективности безызлучательной релаксации экситона на неактивных поверхностных ловушках.

Спектрально-кинетические свойства КТ AIS/ZnS при взаимодействии с полиэлектролитами. На основании полученных результатов и их обсуждения исследуемые КТ AIS/ZnS, покрытые амфолитом, можно рассматривать как макроамфолиты. Действительно, такие КТ реагируют на изменение зарядового состояния амфолита на их поверхности и очень чувствительны к зарядовому окружению, а именно наличию протонов H^+ (в кислой среде) и гидроксил-ионов OH^- (в щелочной среде). В этом плане представляет интерес исследовать взаимодействие КТ AIS/ZnS как амфолитов с синтетическими полиэлектролитами. В качестве исследуемых выбраны катионный полиэлектролит полиаллиламин (ПАА), в структуру которого входят положительно заряженные аминогруппы NH_3^+ , и анионный полиэлектролит полистиролсульфонат (ПСС), в структуру которого входят отрицательно заряженные группы SO_3^- .

Эксперименты показывают, что при добавлении ПСС спектр поглощения КТ AIS/ZnS остается практически неизменным, а максимум полосы флуоресценции испытывает малый (~2 нм) батохромный сдвиг, сопровождающийся незначительным тушением флуоресценции. Аналогичная ситуация наблюдается и при взаимодействии этих КТ с гидроксил-ионами в щелочной среде (рис. 3). Вместе с тем взаимодействие КТ AIS/ZnS с ПАА проявляется в более существенных трансформациях в спектрах поглощения и ФЛ (рис. 5).

Различия в спектральных эффектах, регистрируемых для КТ AIS/ZnS при их взаимодействии с ПСС и ПАА, можно объяснить следующим образом. Поскольку при нейтральных pH КТ имеют поверхностный отрицательный заряд (за счет стабилизирующих молекул глутатиона), при их взаимодействии за счет кулоновских сил с положительно заряженными мономерными единицами ПАА образуются совместные комплексы КТ+ПАА. Этот процесс хорошо демонстрируют спектры поглощения наночастиц при добавлении ПАА (рис. 5, а). В спектрах комплексов КТ+ПАА увеличивается оптическая плотность (как и в случае КТ при кислых pH, рис. 3, а). При увеличении числа мономерных единиц ПАА регистрируется тушение ФЛ КТ, сопровождающееся батохромным сдвигом максимума полосы ФЛ. Аналогичная ситуация наблюдается и при внесении наночастиц AIS/ZnS в кислую среду (рис. 3, б).

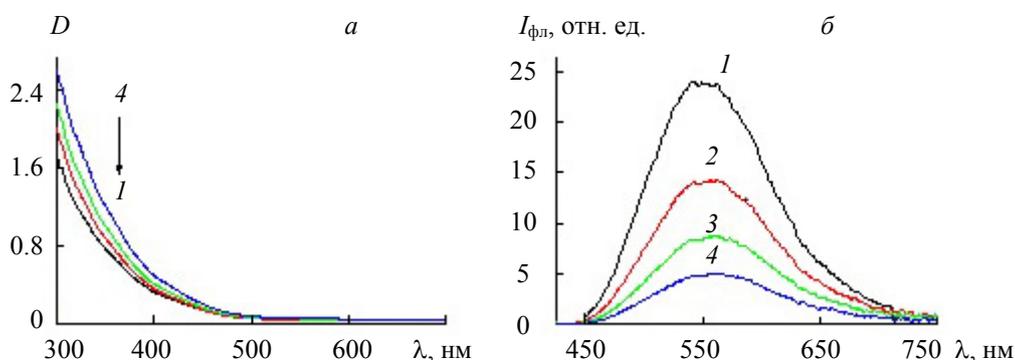


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) КТ AIS/ZnS при взаимодействии с ПАА; $C_{ПАА} = 0$ (1), 2.2 (2), 3.2 (3), 4.3 мкМ/л (4); $\lambda_{возб} = 400$ нм, pH 7

Результаты для растворов КТ показывают, что изменение pH среды (повышение кислотности) и добавление катионного полиэлектролита ПАА приводят к одним и тем же спектральным эффектам. Следовательно, они обусловлены наличием или изменением зарядового состояния в ближайшем микроокружении у поверхности КТ. Это дает основание проанализировать спектральные изменения в рамках эффекта Штарка [35, 36], т. е. эффекта влияния внешнего электрического поля, обусловленного ближайшими зарядами, на электронные состояния AIS ядра КТ. Как известно [35, 36], следствием существования электростатического заряда и/или постоянного (собственного) дипольного момента в КТ CdSe/ZnS является наличие в них внутреннего локального электрического поля. В экспериментах с одиночными КТ показано, что полоса ФЛ испытывает спонтанный обратимый сдвиг в сторону как больших, так и меньших энергий, причем величина и периодичность появления этого сдвига зависят от интенсивности возбуждения [37]. Эти изменения, названные спектральной диффузией, объяснены проявлением самоиндуцированного эффекта Штарка, т. е. эффекта Штарка, индуцированного электрическим полем одного (или нескольких в зависимости от интенсивности возбуждения) фотовозбужденных носителей заряда, локализованных (захваченных) поверхностными ловушками. Кроме того, как показано в [37] для одиночных КТ CdSe, наличие локального внутреннего электрического поля влияет на результаты измерений квантоворазмерного эффекта Штарка, регистрируемого во внешнем электрическом поле. С помощью метода штарковской спектроскопии авторы [37] обосновали, что состояния фотовозбужденных носителей заряда в этих КТ характеризуются значительной поляризуемостью и в то же время имеют дипольный момент, который изменяется со временем, поскольку эти состояния периодически оказываются в поле локализованных зарядов, захваченных поверхностными ловушками.

Методология штарковской спектроскопии ранее была успешно использована нами для объяснения аномально большого низкочастотного смещения полос оптической плотности и ФЛ КТ CdSe/ZnS после солубилизации в гетерогенных средах [38, 39]. В общем случае если КТ имеет дипольный момент, то при наличии дополнительного электростатического поля происходит снятие вырождения за счет ориентации этого момента вдоль направления поля. Энергия взаимодействия системы с полем определяется как $\Delta E = \mu F$. При этом в зависимости от направления проекции момента относительно дополнительного электростатического поля ΔE принимает как положительные, так и отрицательные значения, т. е. уровни энергии КТ смещаются на величину ΔE как вверх, так и вниз в шкале энергий. Это означает, что при наличии дополнительного электростатического поля полосы экситонного поглощения КТ также должны смещаться в сторону как больших, так и меньших энергий. В этом случае форма полосы в спектре Штарка представляет собой вторую производную от спектра поглощения (линейный эффект Штарка) и несет информацию об изменении дипольного момента между начальным и конечным состояниями в КТ.

Анализ результатов для КТ AIS/ZnS (рис. 6) показывает, что спектр Штарка может быть представлен суперпозицией спектра поглощения, его первой и второй производных.

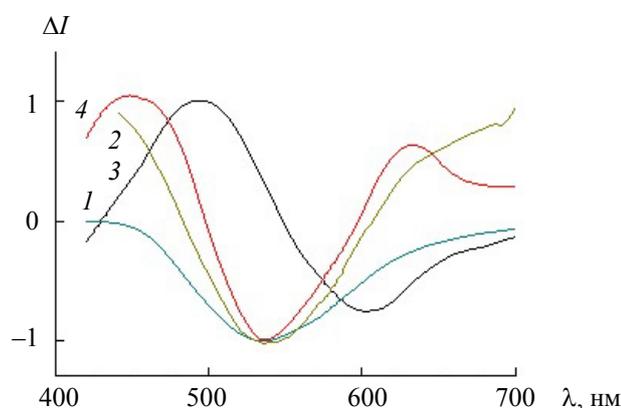


Рис. 6. Анализ спектральных эффектов для КТ AIS/ZnS в водных растворах: 1 — спектр Штарка, полученный как разность спектров ФЛ КТ при pH 4 и 7; 2 — спектр Штарка, полученный как разность спектров ФЛ КТ в присутствии ПАА (КТ+ПАА) и без ПАА (КТ); 3 — первая производная спектра ФЛ КТ при pH 7 в отсутствие ПАА; 4 — вторая производная спектра ФЛ КТ при pH 7 в отсутствие ПАА

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для КТ AIS/ZnS спектр Штарка как в кислой среде, так и при взаимодействии с ПАА хорошо описывается второй производной спектра поглощения этих КТ. В соответствии с [39] это означает, что спектральные изменения для рассматриваемых нами КТ в кислых водных растворах, а также при взаимодействии с ПАА описываются линейным эффектом Штарка, обусловленным изменением дипольного момента КТ в этих условиях. В данном случае положительно заряженные группы ПАА либо протоны H^+ , которые присутствуют в растворах, являются центрами притяжения неравновесных электронов в КТ, увеличивая вероятность локализации неравновесных носителей заряда на поверхностных ловушках [39]. Это вызывает формирование в КТ наведенного дипольного момента, приводящего к проявлению линейного эффекта Штарка. Анализ результатов по кинетикам затухания ФЛ КТ AIS/ZnS при их взаимодействии с ПАА показывает, что для всех образцов они достаточно хорошо аппроксимируются двумя экспонентами (табл. 3), как и в случае этих же КТ в кислой среде (табл. 2). При этом с ростом числа мономерных единиц ПАА среднее время затухания ФЛ КТ увеличивается от 330 до 408 нс, что связано как с возрастанием времени жизни долгоживущего экситона, так и с его относительным вкладом в общую кинетику затухания.

Т а б л и ц а 3. Параметры кинетики затухания ФЛ квантовых точек AIS/ZnS в воде при добавлении полиаллиламина при различных рН

Образец	α_1	τ_1 , нс	S_1 , %	α_2	τ_2 , нс	S_2 , %	$\langle \tau \rangle$, нс	χ^2
1	0.255±0.023	31.64±3.13	3.5	0.664±0.004	341.26±1.68	96.5	330.30±3.04	1.19
2	0.173±0.013	36.25±4.42	2.0	0.827±0.005	376.32±1.94	98.0	369.60±2.63	1.23
3	0.167±0.019	33.66±6.10	1.8	0.833±0.006	378.75±3.03	98.2	372.69±3.88	1.07
4	0.552±0.238	1.53±0.65	0.5	0.448±0.002	409.95±2.38	99.5	408.08±2.49	1.05

Пр и м е ч а н и е. $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм, концентрации ПАА в образцах 1—4 указаны в подписи к рис. 5.

З а к л ю ч е н и е. Методами стационарной и времяразрешенной спектроскопии установлено, что в водных растворах гидрофильных квантовых точек на основе смеси полупроводников групп I-III-VI, а именно Ag-In-S, Ag-In-S₂, с оболочкой ZnS (квантовые точки AIS/ZnS, стабилизированные глутатионом) спектрально-кинетические параметры (спектральные сдвиги, гиперхромизм и гипохромизм в спектрах поглощения и фотолюминесценции, а также изменение среднего времени жизни фотолюминесценции) проявляют специфическую зависимость от рН и локальной полярности, обусловленной взаимодействием с полиэлектролитами. Изменение свойств квантовых точек AIS/ZnS при вариации рН раствора обусловлено обратимой перезарядкой ионных групп амфолитов, изменяющей структуру двойного слоя Гельмгольца у поверхности квантовых точек, покрытых слоем молекул глутатиона. Как и в случае квантовых точек CdSe, для исследуемых квантовых точек AIS/ZnS быструю составляющую кинетики затухания можно связать с релаксацией экситонного возбуждения через центры захвата заряда поверхностными ловушками (рекомбинация на поверхностных состояниях, обусловленных дефектами).

Для квантовых точек AIS/ZnS спектр Штарка как в кислой среде, так и при взаимодействии с полиаллиламином хорошо описывается второй производной спектра поглощения этих квантовых точек. Спектральные изменения для рассматриваемых нами квантовых точек в кислых водных растворах, а также при взаимодействии с полиаллиламином можно связать с проявлением линейного эффекта Штарка, обусловленного изменением дипольного момента квантовых точек. В этих условиях положительно заряженные группы полиаллиламина либо протоны H^+ , которые присутствуют в растворах, являются центрами притяжения неравновесных электронов в квантовой точке, увеличивая вероятность локализации неравновесных носителей заряда на поверхностных ловушках.

Полученные результаты и сделанные на их основе выводы могут быть использованы при разработке на основе квантовых точек AIS/ZnS селективных маркеров для тестирования значений локального рН и полярности в биомедицине. Работы в этом направлении начаты в нашей группе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № 18P-314 (Беларусь–Россия), гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-53-00035 (Россия–Беларусь), ГПНИ “Конвергенция-2020 3.03” (Беларусь), DFG Grant ZA 146/45-1 “Environment-friendly 0D/2D nanocomposites for broadband UV-Vis-NIR-sensitive photodetectors”, а также гранта Президента Республики Беларусь в науке на 2020 г.

- [1] **B. Ji, S. Koley, I. Slobodkin, S. Remennik, U. Banin.** *Nano Lett.*, **20**, N 4 (2020) 2387—2395
- [2] **K. Pal.** *Hybrid Nanocomposites: Fundamentals, Synthesis, and Applications*, Jenny Stanford Publishing, USA (2019)
- [3] **S. V. Gaponenko, H. V. Demir.** *Applied Nanophotonics*, Cambridge University Press: Cambridge (2018)
- [4] **E. Zenkevich, C. Von Borczyskowski.** *Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2016)
- [5] **S. V. Kilina, P. K. Tamukong, D. S. Kilin.** *Acc. Chem. Res.*, **49** (2016) 2127—2135
- [6] **R. Wang, Y. Shang, P. Kanjanaboos, W. Zhou, Z. Ning, E. H. Sargent.** *Energy Environ. Sci.*, **9** (2016) 1130—1143
- [7] **R. C. Pleus, V. Murashov.** *Physico-Chemical Properties of Nanomaterials* Pan Stanford, USA (2018) 338
- [8] **M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin.** *Nat. Mater.*, **2** (2016) 141—153
- [9] **H. Zhong, Z. Bai, B. Zou.** *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (2012) 3167—3175
- [10] **S. Chen, M. Ahmadiantehrani, N.G. Publicover, K.W. Hunter Jr., X. Zhu.** *RSC Adv.*, **5** (2015) 60612—60620
- [11] **S. R. Thomas, C. W. Chen, M. Date, Y. C. Wang, H. W. Tsai, Z. M. Wang, Y. L. Chueh.** *RSC Adv.*, **6** (2016) 60643—60656
- [12] **M. D. Regulacio, M. Y. Han.** *Acc. Chem. Res.*, **49** (2016) 511—519
- [13] **A. S. Baimuratov, I. V. Martynenko, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, I. D. Rukhlenko, S. Y. Kruchinin.** *J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 16430—16438
- [14] **A. Raevskaya, O. Rosovik, A. Kozytskiy, O. Stroyuk, V. Dzhagan, D. R. T. Zahn.** *RSC Adv.*, **6** (2016) 100145—100157
- [15] **A. Raevskaya, V. Lesnyak, D. Haubold, V. Dzhagan, O. Stroyuk, N. Gaponik, D. R. T. Zahn, A. Eychmüller.** *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 9032—9042
- [16] **O. Stroyuk, F. Weigert, A. Raevskaya, F. Spranger, C. Würth, U. Resch-Genger, N. Gaponik, D. R. T. Zahn.** *J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 2632—2641
- [17] **O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, N. Gaponik, D. R. T. Zahn.** *Chem. Phys. Chem.*, **20** (2019) 1640—1648
- [18] **I. A. Mir, V. S. Radhakrishanan, K. Rawat, T. Prasad, H. B. Bohidar.** *Sci. Rep.*, **8** (2018) 9322—9334
- [19] **М. С. Истомина, Н. А. Печникова, Д. В. Королев, Е. И. Почкаева, Д. С. Мазинг, М. М. Галагудза, В. А. Мошников, Е. В. Шляхто.** *Вестн. РГМУ*, **6** (2018) 103—110
- [20] **J. Barar, Y. Omid.** *BioImpacts*, **3**, N 4 (2013) 149—162
- [21] **И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, Н. М. Попко, С. А. Маскевич.** *Опт. и спектр.*, **122**, № 3 (2017) 459—463
- [22] **И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, С. А. Маскевич.** *Опт. и спектр.*, **124**, № 6 (2018) 766—769
- [23] **И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, С. А. Маскевич.** *Опт. и спектр.*, **124**, № 5 (2018) 605—611
- [24] **A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinsyein.** *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.*, **42** (2004) 3513—3538
- [25] **В. И. Степуро.** *Вестн. Гродн. гос. ун-та*, № 5 (2001) 52
- [26] **D. W. Marquardt.** *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11** (1963) 431
- [27] **E. Zenkevich, V. Sheinin, O. Kulikova, O. Selyshchev, V. Dzhagan, A. Stroyuk, A. Raevskaya, O. Koifman, C. von Borczyskowski, D. R. T. Zahn.** *Сб. ст. междунар. конф. “Супрамолекулярные системы на поверхности раздела”*, 22—26 сентября 2019 г., Туапсе, Москва, Ин-т физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (2019) 35—40
- [28] **R. M. C. Dawson.** *Data for Biochemical Research*, 3rd ed., Oxford University Press, New York (1987) 16—17
- [29] **F. Knittel, E. Gravel, E. Cassette, T. Pons, F. Pillon, B. Dubertret, E. Doris.** *Nano Lett.*, **13** (2013) 5075—5078
- [30] **J. W. Ball, D. K. Nordstrom.** *Open-File Report* (1991) 90—129
- [31] **B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi.** *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9463—9475
- [32] **N. Strekal.** *Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, N 1 (2014) 16—21
- [33] **A. A. P. Mansur, H. S. Mansur, C. Tabare, A. Paiva, N. S. V. Capanema.** *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30** (2019) 16702—16717
- [34] **A. Javier, D. Magana, T. Jennings, G. F. Strouse.** *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 1423—1425
- [35] **С. И. Покутний.** *ФТП*, **34** (2000) 1120—1124
- [36] **G. U. Bublitz, St. G. Boxer.** *Ann. Rev.*, **48** (1997) 213—243
- [37] **S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi.** *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3873—3876
- [38] **Н. Д. Стрекаль, С. А. Маскевич.** *Наука и инновации*, **129**, № 11 (2013) 62—65
- [39] **Н. Д. Стрекаль.** *Фотофизические процессы в ансамблях полупроводниковых наночастиц CdSe/ZnS*, Гродно, ГрГУ (2014) 152