

УДК 538.9+538.958

## УСЛОВИЯ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСА ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА/ОРГАНИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛА В ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Ю.А. Топорова, А.О. Орлова, В.Г. Маслов, А.В. Баранов, А.В. Федоров

Приведены результаты спектрального исследования комплекса квантовая точка (КТ) / молекула органического красителя 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) в гидрофобных растворах и тонких полимерных пленках в присутствии ионов металлов. На основе полученных данных сделаны выводы об условиях формирования комплекса КТ/ПАН в растворах и пленках и его диссоциации в присутствии ионов металлов. Сделан вывод о перспективности использования данного комплекса в качестве чувствительного элемента диссоциативного люминесцентного сенсора.

**Ключевые слова:** квантовая точка, органический краситель, диссоциация, ионы металлов.

### Введение

В настоящее время пристальное внимание уделяется исследованиям гибридных наноструктур, состоящих из полупроводниковых нанокристаллов или квантовых точек (КТ) и органических молекул, и их применениям в различных приложениях. Использование полупроводниковых нанокристаллов создает уникальную возможность изменением геометрических параметров менять физические, химические, оптические и другие свойства как КТ, так и комплексов и систем, в состав которых они входят [1]. На основе таких систем в настоящее время, в частности, разрабатывается новое поколение сверхчувствительных люминесцентных сенсоров для использования в биологии, медицине и экологии [2].

Данная работа посвящена исследованию процессов образования комплексов квантовая точка/молекула органического красителя и их диссоциации при взаимодействии с ионами различных металлов в гидрофобных растворителях и в тонкой полимерной пленке. Часто при исследовании таких процессов анализируемым сигналом служит изменение (уменьшение или увеличение) интенсивности люминесценции КТ, что в ряде случаев обуславливается безызлучательным резонансным переносом энергии (Fluorescence Resonant Energy Transfer, FRET) от донора (КТ) к акцептору (органической молекуле) [3]. Чтобы в системе был возможен перенос энергии по механизму FRET, необходимо одновременное выполнение двух условий: расстояние между донором и акцептором не должно превышать 10 нм, а спектр поглощения акцептора должен перекрываться со спектром люминесценции донора.

Для исследований были использованы гидрофобные квантовые точки CdSe/ZnS, а в качестве органической молекулы нами был выбран азокраситель 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), который, являясь металлоиндикатором, может создавать комплекс с КТ посредством координационной связи с ионами цинка на поверхности оболочки КТ. В созданном комплексе выполняются все условия для эффективного переноса энергии между нанокристаллом и органической молекулой: расстояние между координационно связанными КТ и молекулой много меньше 10 нм, а перекрытие спектра люминесценции КТ со спектром поглощения молекулы легко обеспечить, выбрав наночастицу нужного размера. Поэтому люминесценция КТ в составе комплекса может быть полностью потушена.

Комплекс КТ/ПАН был получен в разных гидрофобных растворителях и внедрен в тонкие полимерные пленки толщиной 1–3 мкм. Мы ожидали, что в присутствии ионов других металлов будет происходить диссоциация комплекса КТ/ПАН с образованием комплекса ПАН/ион металла, что может быть обнаружено по появлению люминесценции КТ.

### Объекты исследования

В данной работе при создании комплексов были использованы гидрофобные квантовые точки CdSe/ZnS с диаметром 2,5 нм, коэффициентом экстинкции  $5,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [4], максимумом полосы люминесценции на длине волны 530 нм, полушириной 27 нм и стоксовым сдвигом 14 нм. Для придания растворимости в гидрофобных растворителях КТ покрыты молекулярной оболочкой ТОРО (триоктилфосфиноксид).

В качестве молекулы органического красителя использовался 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), обладающий индикаторными свойствами на изменение pH и ионы некоторых металлов [5]. ПАН в зависимости от величины pH и присоединенных ионов способен находиться в трех формах: нейтральной (желтая), кислой (желто-зеленая) и щелочной (сиреневая). На рис. 1 и 2 приведена структура ПАН в различных формах, а также спектры поглощения ПАН в основной форме и в комплексе с цинком. Известно, что при образовании комплекса ПАН/ $\text{Zn}^{2+}$  молекула ПАН переходит в щелочную форму.

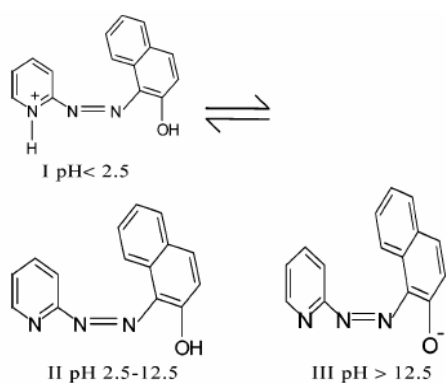


Рис. 1. Структура ПАН при различных значениях pH [7]

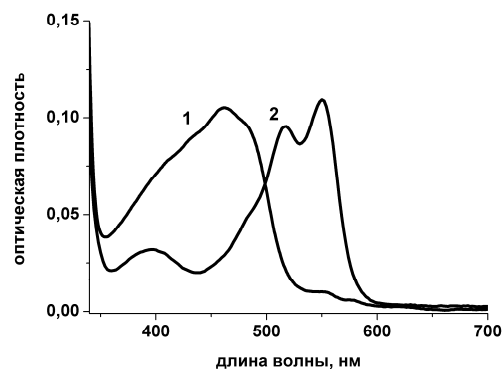


Рис. 2. Спектры поглощения основной формы ПАН (1) и комплекса ПАН/ $\text{Zn}^{2+}$  в ацетоне (2)

Для проведения спектрально-люминесцентных измерений использовался спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама» («Люмекс», Россия), с помощью которого измерялись спектры люминесценции и, в некоторых случаях, спектры пропускания, а также спектрофотометр «UV-Probe 3600» («Shimadzu»).

При изучении процесса комплексообразования и выбора оптимального растворителя нами были проведены эксперименты по смешиванию растворов КТ и ПАН известных концентраций в различных гидрофобных растворителях с последующим наблюдением за изменениями спектров поглощения и люминесценции растворов.

При смешивании растворов квантовых точек и молекул ПАН в четыреххлористом углероде наблюдалось эффективное тушение люминесценции КТ, которое сопровождалось параллельным появлением и дальнейшим увеличением интенсивности полосы с максимумом на 560 нм в спектрах поглощения смеси растворов КТ и ПАН. На рис. 3 и 4 приведены спектры поглощения и люминесценции смеси КТ и органического красителя в четыреххлористом углероде (к раствору КТ объемом 3 мл с концентрацией  $2 \times 10^{-7} \text{ M}$  добавлялось 20 мкл раствора ПАН с концентрацией  $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ ). Предварительные исследования показали, что наиболее эффективное взаимодействие КТ и ПАН наблюдается при соотношении КТ к ПАН 1:10. При таком соотношении концентраций наблюдается практически полное тушение люминесценции КТ (рис. 4). В соответствии с нашими экспериментальными данными (рис. 2, спектр 2) и по литературным данным [6] полоса поглощения с максимумом 560 нм относится к комплексу органического красителя с ионами Zn.

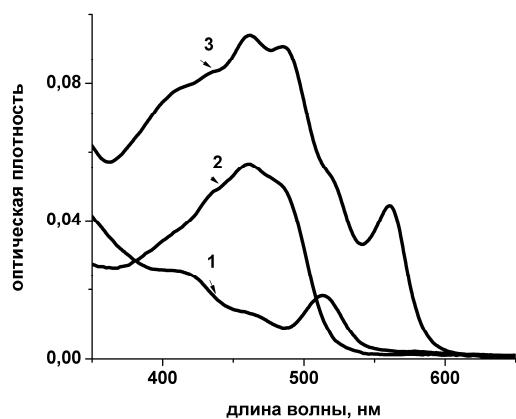


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 – КТ в  $\text{CCl}_4$ , 2 – ПАН в  $\text{CCl}_4$ , 3 – смеси КТ и ПАН в  $\text{CCl}_4$

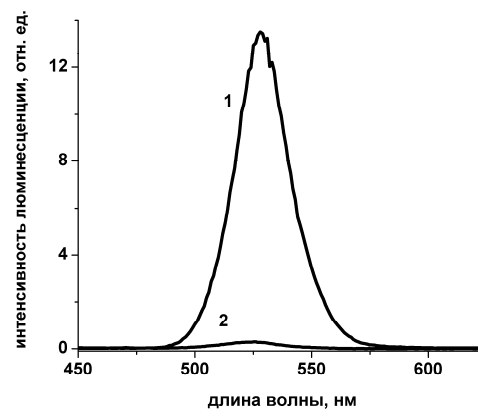


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ: 1 – в  $\text{CCl}_4$ , 2 – после добавления раствора ПАНа в  $\text{CCl}_4$ . Длина волны возбуждающего излучения 360 нм

Нами также были получены комплексы КТ/ПАН в других растворителях (толуоле, гексане, хлороформе). Об этом свидетельствует наблюдающееся увеличение оптической плотности раствора на длине волны 560 нм с параллельным тушением люминесценции квантовых точек при добавлении микроколичеств раствора ПАНа в раствор КТ. В качестве примера на рис. 5 и 6 приведены спектры поглощения и люминесценции толуольных растворов смеси квантовых точек и молекул пиридилазонафтола (20 мкл раствора ПАНа концентрации  $2,9 \times 10^{-3}$  М и 3 мл раствора КТ концентрации  $1 \times 10^{-7}$  М).

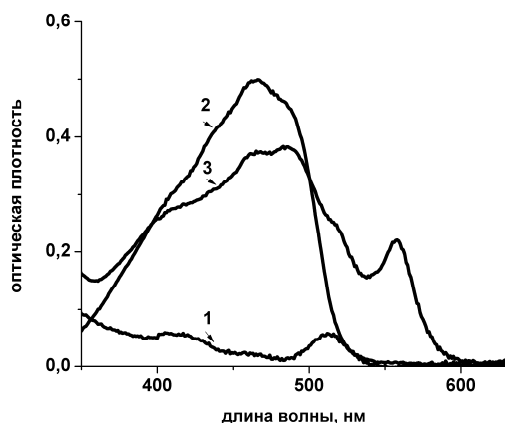


Рис. 5. Спектр поглощения: 1 – КТ в толуоле, 2 – ПАН в толуоле, 3 – смеси КТ и ПАН в толуоле

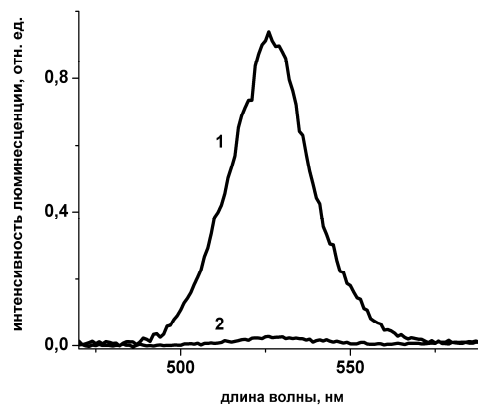


Рис. 6. Спектры люминесценции КТ: 1 – в толуоле, 2 – после добавления в толуол раствора ПАНа. Длина волны возбуждающего излучения 360 нм

Несмотря на то, что при смешивании в толуоле, гексане и других растворителях квантовых точек и молекул мы наблюдали параллельное тушение люминесценции КТ и увеличение полосы поглощения на 560 нм, вопрос о том, происходит ли образование комплекса КТ/ПАН посредством координационной связи ПАНа с поверхностными ионами цинка или молекулы ПАНа образуют комплексы с ионами цинка, отрывая их с поверхности оболочки КТ, оставался невыясненным. Для ответа на него мы провели эксперимент по получению комплексов КТ/ПАН в ацетоне. Следует отметить, что в ацетоне КТ нерастворимы. Поэтому раствор КТ с концентрацией  $8 \times 10^{-5}$  М был получен в

четырёххлористом углероде, затем порциями по 50 мкл наносился на стеклянную подложку, испарялся и смывался с подложки раствором ПАН концентрации  $1 \times 10^{-6}$  М в ацетоне. Спектры поглощения КТ в  $CCl_4$  и ПАН в ацетоне приведены на рис. 7.

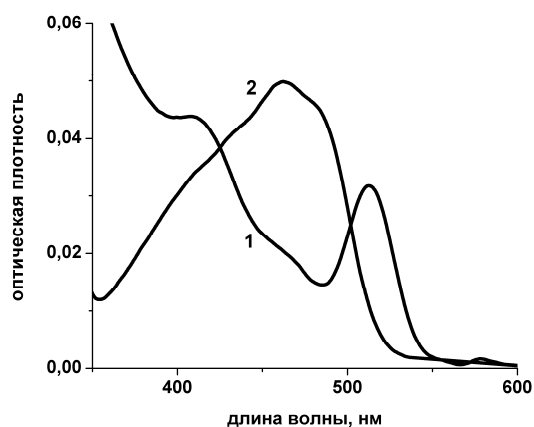


Рис. 7. Спектры поглощения: 1 – КТ в  $CCl_4$ , 2 – ПАН в ацетоне

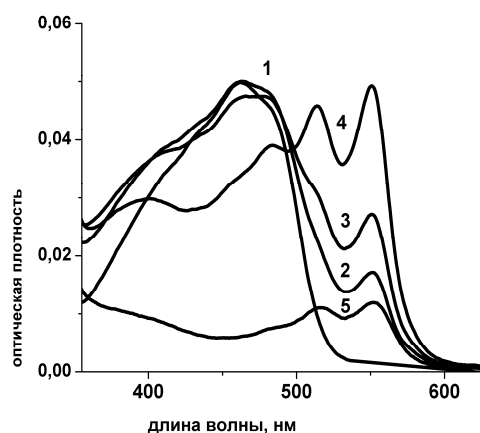


Рис. 8. Спектры поглощения: 1 – раствора ПАН в ацетоне, 2–4 – раствора ПАН после добавления в ацетон последовательно одной, двух, трех и четырех порций КТ, 5 – раствора (4) через 3 дня после приготовления раствора

На рис. 8 показано, что при последовательном добавлении квантовых точек к раствору ПАН в ацетоне наблюдался постепенный переход красителя в форму, соответствующую комплексу с ионами Zn, при полном тушении люминесценции КТ. При максимальной концентрации КТ мы наблюдали практически полное исчезновение полосы на 460 нм, соответствующей исходной форме ПАН, с параллельным увеличением оптической плотности на полосе 560 нм. Важно, что через несколько дней хранения наблюдалось существенное уменьшение оптической плотности в спектре поглощения ПАН (рис. 8, спектр 5), что свидетельствует об уменьшении концентрации органических молекул в растворе. ПАН, образовавший комплекс с ионами металлов, находится в устойчивом состоянии, поэтому его выпадение в таком случае кажется невозможным. Следовательно, факт выпадения ПАН указывает на образование комплексов КТ/ПАН.

Анализ полученных спектров поглощения и люминесценции позволяет сделать вывод о том, что ПАН, координационно присоединяясь к ионам цинка на поверхности оболочки нанокристалла и замещая при этом ТОРО, создает комплекс КТ/ПАН вне зависимости от растворителя.

Полученные нами комплексы квантовых точек с молекулами пиридилазонафтола были внедрены в полимерную среду. Данный технологический прием позволил нам проводить эксперименты по изучению условий диссоциации комплекса КТ/ПАН в полимерной среде при воздействии на него ионами металлов, просто помещая пленочный образец в водный раствор соли определенного металла. Полимерные пленки были приготовлены путем нанесения на лавсановую подложку полиуретанового двухкомпонентного клея с введенным в него толуольным раствором комплексов КТ/ПАН в соотношении 1:10. При толщине полимерной пленки 3 мкм средняя поверхностная концентрация КТ составляла  $4 \times 10^{-4}$  М, а ПАН соответственно  $4 \times 10^{-3}$  М. В полимерных пленках люминесценция нанокристаллов была полностью потушена, и в спектре поглощения пленочных образцов присутствовали полосы, соответствующие комплексу красителя с ионами цинка. Регистрация спектров поглощения проводилась на спектрофото-

метре «UV-Probe 3600» («Shimadzu») с использованием интегральной сферы. Спектры люминесценции регистрировались в кюветном отделении спектрофлуориметра «Флюорат – 02 – Панорама» под углом  $45^\circ$  к направлениям возбуждения и регистрации люминесценции.

Образцы пленок с комплексами КТ/ПАН на несколько часов помещались в водные растворы солей металлов. После этого регистрировались спектры поглощения и люминесценции пленок. Нами были проведены эксперименты с водными растворами азотнокислого кобальта, серноокислого никеля и уксуснокислого хрома.

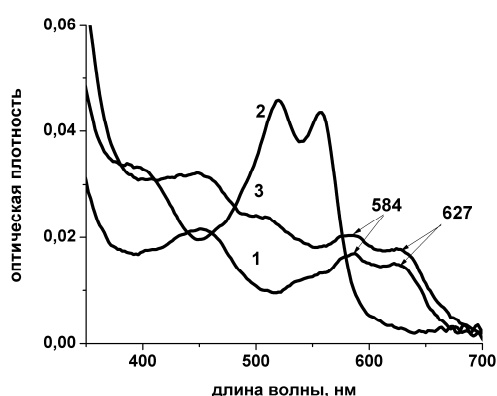


Рис. 9. Спектры поглощения полимерной пленки: 1 – с ПАН после обработки ионами кобальта; 2 – с комплексом КТ/ПАН до обработки ионами кобальта; 3 – с комплексом КТ/ПАН после обработки ионами кобальта

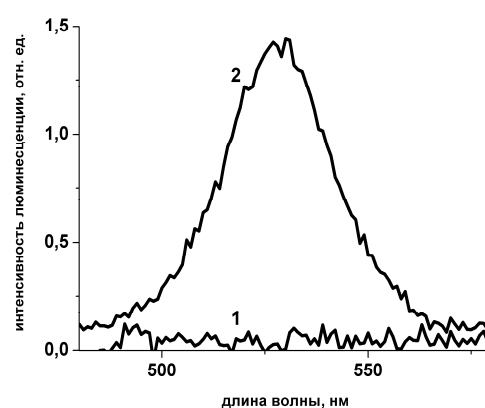


Рис. 10. Спектры люминесценции полимерной пленки: 1 – с комплексом КТ/ПАН, 2 – с комплексом КТ/ПАН после обработки ионами кобальта. Длина волны возбуждающего излучения 360 нм

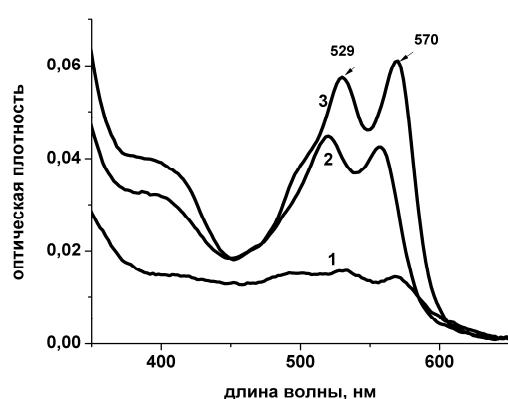


Рис. 11. Спектры поглощения полимерной пленки: 1 – с ПАН в после обработки ионами никеля; 2 – с комплексом КТ/ПАН; 3 – с комплексом КТ/ПАН в присутствии ионов никеля

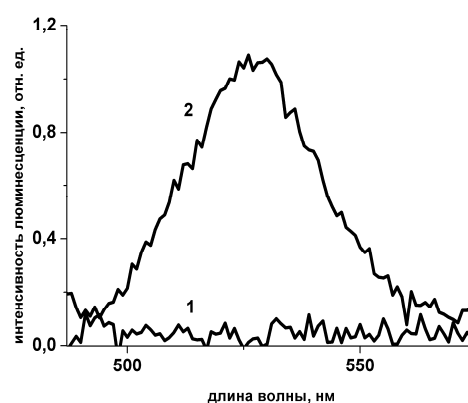


Рис. 12. Спектр люминесценции полимерной пленки: 1 – с комплексом КТ/ПАН; 2 – с комплексом КТ/ПАН в присутствии ионов никеля. Длина волны возбуждающего излучения 360 нм

В случае раствора хрома с концентрацией ионов вплоть до  $5 \times 10^{-4}$  М люминесценции квантовых точек в данных образцах зарегистрировано не было. Изменений в спектре поглощения образцов также не наблюдалось. Из этого можно сделать вывод о том, что, находясь в полимерной среде, ПАН не образует комплексов с ионами хрома, и соответственно диссоциации комплексов КТ/ПАН не происходит. В то же время для раствора, содержащего ионы кобальта с концентрацией  $\sim 10^{-5}$  М (рис. 9 и 10), в полимерных пленках наблюдалось возгорание люминес-

ценции КТ и одновременное появление полос поглощения на 584 нм и 627 нм, которые, согласно литературным данным [7], соответствует комплексу азокрасителя с ионами кобальта.

Для раствора с ионами никеля ( $C = 2,3 \times 10^{-5}$  М) также наблюдалось возгорание люминесценции КТ одновременно с появлением полос поглощения на длинах волн 529 нм и 570 нм, соответствующих полосам поглощения комплекса ПАНа с ионами никеля. На рис. 11 и 12 соответственно приведены спектры поглощения и люминесценции пленочных образцов с комплексами КТ/ПАН в присутствии в растворе ионов никеля.

### Заключение

В работе было исследовано образование комплексов КТ/ПАН в различных гидрофобных растворителях. Показано, что во всех случаях смешивание растворов КТ и органических молекул приводит к появлению полосы поглощения с максимумом 560 нм и увеличению ее интенсивности с параллельным тушением люминесценции квантовых точек. Основываясь на этих фактах, мы сделали вывод об образовании комплекса КТ/ПАН путем координационного присоединения молекул ПАНа к ионам  $Zn^{2+}$ , находящимся на оболочке КТ.

На основе полученных в толуольном растворе комплексов КТ/ПАН были приготовлены полимерные пленки, содержащие эти комплексы. В образцах пленок, обработанных ионами никеля и кобальта, было зарегистрировано появление полосы люминесценции, по положению, форме и полуширине соответствующей полосе люминесценции используемых в работе КТ. В спектре поглощения пленок было зарегистрировано появление новых полос, соответствующих комплексу ПАНа с ионом металла, которым обрабатывался образец. При этом наблюдалось значительное уменьшение оптической плотности в полосе на 560 нм. Следовательно, за время нахождения полимерных пленок с комплексом КТ/ПАН в водном растворе, содержащем ионы никеля или кобальта, происходит диффузия ионов в слой полимера, которая приводит к образованию комплекса азокрасителя с соответствующим ионом металла.

Появление люминесценции КТ и изменения в спектре поглощения пленочного образца указывают на диссоциацию комплекса КТ/ПАН. В то же время сигнал люминесценции КТ, появляющийся в результате диссоциации комплекса квантовых точек с красителем, оказывается несколько ниже ожидаемого, что может свидетельствовать о наличии тушащих факторов в самой полимерной среде. Для решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования в области поиска оптимальной полимерной среды для внедрения полученных нами комплексов. Факт отсутствия люминесценции в комплексе и ее появление в результате диссоциации при появлении в анализируемой пробе ионов металлов открывает широкие перспективы для использования данного комплекса в качестве чувствительного элемента диссоциативного тонкопленочного наносенсора.

### Литература

1. Федоров А.В., Баранов А.В. Оптика квантовых точек. // В кн. Оптика наноструктур / Под ред. Федорова А.В. – СПб: Недра, 2005. – 181 с.
2. Schroder G.F., Grubmuller H. FRETsg. Biomolecular structure model building from multiple FRET experiments // *Comput. Phys. Commun.* – 2004. – V. 158. № 3. – P. 150–157.
3. Goldman E.R., Medintz I.L., Whitley J.L., Hayhurst A., Clapp A.R., Mattoussi H.A. Hybrid Quantum Dot-Antibody Fragment Fluorescence Resonance Energy Transfer-Based TNT Sensor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – № 18. – P. 6744–6751.
4. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. // *Nature.* – 2000. – V. 59. – P. 404.

5. Cheng K.L. Complexometric Titration of Copper and Other Metals in Mixture 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (Dye) as Indicator // Anal. Chem. – 1958. – V. 30. – № 2. – P. 243–245.
6. Kumar M., Sharma V., Rao L.J. Column Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Ziram and Zineb in Commercial Samples and Foodstuffs Using (1,2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)-Naphthalene as Adsorbate // Food Chem. – 2004. – V. 52. – P. 7763–7767.
7. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения – М.: Наука, 1982. – 270 с.

- Топорова Юлия Александровна** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, [topulyiya@yandex.ru](mailto:topulyiya@yandex.ru)
- Орлова Анна Олеговна** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, старший научный сотрудник, [udifa@mail.ru](mailto:udifa@mail.ru)
- Маслов Владимир Григорьевич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, ведущий научный сотрудник, [maslov@sp.ru](mailto:maslov@sp.ru)
- Баранов Александр Васильевич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, начальник отдела, [a\\_v\\_baranov@yahoo.com](mailto:a_v_baranov@yahoo.com)
- Федоров Анатолий Валентинович** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, заведующий кафедрой, [a\\_v\\_fedorov@inbox.ru](mailto:a_v_fedorov@inbox.ru)