

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФЁРСТЕРОВСКОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСАХ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТРОЙНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ AG-IN-S С
МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ**

Осипова В. А. (Университет ИТМО), **Ткач А.П.** (Университет ИТМО), **Миропольцев М.П.**
(Университет ИТМО)

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Баранов А. В. (Университет ИТМО)

Данная работа посвящена исследованию Фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) между системой, созданной методом послойного осаждения и состоящей из полимерных микросфер (ПМС), кодированных квантовыми точками (КТ) AIS / ZnS, в качестве донора и двумя различными цианиновыми красителями в качестве акцепторов. Разработанная система позволяет регистрировать спектрально разные полосы индуцированной FRET люминесценции красителя с разным временем затухания и, таким образом, позволяет осуществлять мультиплексирование по длине волны и времени жизни фотолюминесценции красителя.

Введение. Квантовые точки (КТ) — это полупроводниковые наночастицы, в которых движение электронов ограничено во всех трех пространственных измерениях. КТ хорошо известны настраиваемыми полосами фотолюминесценции (ФЛ), широкими спектрами поглощения, высокой фотостабильностью по сравнению с органическими красителями и высокими квантовыми выходами ФЛ. Эти уникальные характеристики делают их особенно интересными как для фундаментальных исследований, так и для коммерческих приложений. КТ уже применяются в областях фотоники и биомедицины, включая системы преобразования энергии, светоизлучающие устройства, инструменты биовизуализации, сенсорные платформы и, с недавнего времени, в мультиплексном анализе. Оптоэлектронные и спектроскопические свойства квантовых точек сильно зависят от их химического состава, размера, формы и химии поверхности, которые можно контролировать, применяя различные стратегии синтеза и методы модификации.

КТ обычно синтезируются из бинарных полупроводниковых соединений, таких как элементы II – IV и IV – VI. Наиболее известные примеры включают КТ на основе Cd и Pb. Эти квантовые точки широко исследовались в последние несколько десятилетий и остаются перспективными материалами благодаря хорошо изученным химическим и оптическим свойствам и простым технологиям производства. Однако токсичность кадмия и свинца препятствует дальнейшему применению этих квантовых точек в биомедицине и биомедицине с учетом последних экологических норм. Нетоксичные КТ тройного состава, такие как AgInS₂ (AIS) или CuInS₂ (CIS), являются отличной альтернативой традиционным квантовым точкам из-за отсутствия токсичных тяжелых металлов в их структуре.

Квантовые точки тройных соединений, AIS или CIS, отличаются от двойных квантовых точек оптическими и электронными свойствами. Полосы поглощения тройных КТ гораздо шире и не имеют ярко выраженных экситонных пиков. Полная ширина полосы люминесценции на полувысоте и стоксов сдвиг во многих случаях превышают сотни нанометров. Такие квантовые точки также известны временем жизни фотолюминесценции в сотни наносекунд, которое зависит от размера и состава частиц. Время жизни фотолюминесценции тройных квантовых точек, измеренное внутри полосы фотолюминесценции (ФЛ), зависит от длины волны излучения: чем длиннее длина волны, тем больше времени затухания.

Низкая токсичность и длительное время затухания фотолюминесценции, зависящее от длины волны, делают тройные квантовые точки многообещающими кандидатами для систем биологической визуализации и зондирования с временным и спектральным разрешением. Было показано, что большая продолжительность жизни флуорофора приводит к значительному подавлению фона автофлуоресценции и, как следствие, к общему повышению

чувствительности. Широкая полоса пропускания и длительное время жизни тройных квантовых точек также полезны для приложений с резонансным переносом энергии Фёрстера (FRET), где квантовые точки могут использоваться в качестве эффективных доноров энергии. В связи с этим, целью нашего исследования было исследование резонансного переноса энергии в системе взаимодействующих водорастворимых тройных квантовых точек AgInS₂ / ZnS на поверхности полимерных микросфер и органических красителей с помощью спектрально-люминесцентных методов.

Основная часть. Водорастворимые квантовые точки тройного состава AgInS₂/ZnS загружали на поверхность полимерных микросфер, использование которых может значительно повысить универсальность и возможности сенсорной платформы на основе механизма переноса энергии. Микросферы обычно имеют размер несколько микрон и могут быть кодированы органическими красителями или квантовыми точками и функционализированы различными биологически активными молекулами. ПМС в качестве носителей повышают стабильность системы за счет изоляции тройных КТ от окружающей среды и наоборот, и приводят к сильному увеличению интенсивности сигнала без потери пространственного разрешения за счет концентрации большого количества используемых КТ в объеме ПМС.

Далее полученный образец ПМС – AgInS₂/ZnS делили на пять одинаковых по объему образцов и на каждый из них методом послойного осаждения наносили от одной до пяти пар слоев положительного (РААН) и отрицательного (PSS) полимера соответственно. После характеризации полученной системы, предварительно разделив каждый раствор напополам, на поверхность с отрицательным полимером добавляли краситель Cu₃ (3,3'-диэтилтиакарбоцианина йодид) и Cu₅ (3,3'-диэтилтиадикарбоцианин йодид) и проводили повторные измерения.

Спектры поглощения UV-VIS регистрировали с использованием спектрофотометра UV-Probe 3600 (Shimadzu, Kyoto, Japan). Спектры ФЛ получали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, Санта-Клара, Калифорния, США). Измерения флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением выполнялись с использованием флуоресцентного микроскопа с коррелированным временем счета одиночных фотонов (TCSPC) MicroTime 100 (PicoQuant, Inc., Берлин, Германия), оснащенного импульсным лазером 405 нм. Сигнал собирался однофотонным фотоэлектронным умножителем-детектором; различные длины волн детектирования выбирались с помощью голографического полосового фильтра с полосой пропускания 10 нм, настраиваемой в спектральном диапазоне 430–780 нм. Флуоресцентные изображения получали с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LSM 710 (Carl Zeiss, Оберкохен, Германия). Для возбуждения люминесценции использовался диодный лазер с длиной волны 405 нм.

Выводы. В результате работы была сформирована система, состоящая из полимерных микросфер с загруженными на их поверхность КТ AIS / ZnS, и исследовано взаимодействие данной системы с красителями Cu₃ и Cu₅, излучающими в разных спектральных областях. Исследования показали, что тушение ФЛ КТ неуклонно возрастает с уменьшением количества слоев полиэлектролита между КТ и красителями. Измерения ФЛ с временным разрешением систем ПМС-AIS и ПМС-AIS-краситель показали, что из-за FRET время жизни фотолюминесценции уменьшается для квантовых точек и увеличивается для красителей. Исследование ясно демонстрирует потенциал предложенной модели для регистрации спектрально разделенных полос FRET-индуцированной люминесценции для красителей с разным временем затухания.