

18 Методика оценки функциональности многослойных гибридных структур TiO_2 /квантовая точка по генерации активных форм кислорода

© Е.П. Колесова¹, В.Г. Маслов¹, Ю.К. Гунько^{1,2}, А.О. Орлова¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Trinity College,
D02 PN40 Dublin, Ireland

e-mail:kolesova@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2019 г.

В окончательной редакции 01.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Представлена новая методика оценки эффективности переноса электрона от квантовой точки (КТ) CdSe/ZnS к наночастицам TiO_2 по генерации активных форм кислорода гибридными структурами. Продемонстрировано, что в сформированных многослойных гибридных структурах TiO_2 /КТ фотоиндуцированный перенос электрона реализуется с эффективностью 26%.

Ключевые слова: полупроводниковые квантовые точки, наночастицы диоксида титана, гибридные структуры, фотоиндуцированный перенос электрона, активные формы кислорода.

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48050.111-19

Введение

Первый коллоидный синтез ярко люминесцирующих CdSe/ZnS квантовых точек (КТ), выполненный группой Бавенди (Bawendi) [1,2], ознаменовал эпоху широкого применения КТ в области фотовольтаики, сенсорики и тераностики заболеваний [3–5]. Благодаря своим уникальным свойствам КТ используются в качестве донора энергии [6] или носителя заряда [7,8] в гибридных структурах. Гибридные структуры на основе коллоидных CdSe/ZnS КТ и наночастиц диоксида титана (НЧ TiO_2) являются ярким примером систем, которые имеют огромный потенциал применения в тераностике бактериальных инфекций. Диоксид титана, и в особенности его наноструктурированная форма, демонстрируют ярко выраженный антибактериальный эффект [9], который обычно связывают со способностью TiO_2 эффективно генерировать активные формы кислорода (АФК) [10]. Фактором, ограничивающим широкое применение диоксида титана в качестве антибактериального агента, является его способность проявлять фотокаталитическую активность только под действием УФ излучения [11], которое небезопасно для живых систем. Соединение НЧ диоксида титана с CdSe/ZnS КТ в одной структуре позволяет снять это ограничение за счет поглощения света видимого диапазона квантовыми точками и переноса электрона от них к НЧ диоксида титана [12]. Благодаря эффективному переносу электрона данные структуры будут демонстрировать антибактериальную активность под излучением видимого диапазона. Очевидно, что для разработки нового типа антибактериальных систем необходимо подобрать параметры гибридных

структур TiO_2 /КТ, при которых перенос электрона будет проходить с высокой эффективностью. Таким образом, разработка методики, позволяющей корректно оценивать эффективность переноса электрона в гибридных структурах TiO_2 /КТ, является актуальной задачей.

Как правило, эффективность переноса электрона в данных системах оценивается по скорости восстановления заселенности основного состояния КТ с применением спектроскопии накачки-зондирования (pump-probe) [13]. Данный метод не является прямым для оценки эффективности переноса заряда в структурах с КТ. Из экспериментальных данных может быть получена информация о скорости процессов релаксации электронного возбуждения в КТ, которая, строго говоря, напрямую не является верификацией именно переноса электрона от КТ к НЧ диоксида титана. В работе [14] был продемонстрирован подход, позволяющий регистрировать электроны в зоне проводимости TiO_2 . Данный метод является корректным, но требует сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того, ни один из существующих методов не позволит спрогнозировать дальнейшее поведение электрона после переноса в зону проводимости TiO_2 . Эффективность переноса электрона от КТ к НЧ TiO_2 может быть корректно оценена по эффективности сенсibilизированной генерации АФК гибридными структурами. Следует отметить, что данный подход к оценке эффективности фотоиндуцированного переноса электрона применен впервые и позволяет оценить перспективность использования данных структур в качестве нового класса систем для терапии бактериальных инфекций.

Материалы и методы

Для формирования структур использовались сферические наночастицы TiO_2 с диаметром 2 nm, стабилизированные молекулами олеиновой кислоты [15]. Коллоидные полупроводниковые КТ I типа CdSe/ZnS со средним диаметром ядра 5.5 nm были получены высокотемпературным металлоорганическим синтезом [16]. Поверхность КТ в результате синтеза стабилизирована молекулами триоктилфосфиноксида (trioctylphosphine oxide, TOPO). Для формирования слоев более высокого качества было проведено удаление избытка молекул стабилизатора с поверхности компонентов гибридных структур.

Формирование многослойных гибридных структур осуществлялось с применением модифицированной технологии Ленгмюра-Блоджетт. Коллоидный раствор наночастиц TiO_2 и КТ раскатывался на поверхность воды, после испарения растворителя слой наночастиц с границы раздела вода-воздух переносился на диэлектрическую подложку. Компоненты гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ последовательно наносились на подложку. Сформированные гибридные структуры представляют собой 3 слоя КТ и 3 слоя наночастиц TiO_2 . Исследование слоев с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что толщина каждого слоя соответствует толщине 1–2 монослоев КТ и наночастиц TiO_2 [17].

Генерация АФК регистрировалась с помощью химического сенсора *p*-нитрозодиметиланилин (*p*-nitroso-N,N-dimethylaniline, известный как RNO), который традиционно используется при изучении фотокаталитических свойств наночастиц диоксида титана и гибридных структур с его участием [18]. При взаимодействии сенсора с АФК происходит уменьшение оптической плотности в его полосе поглощения на 440 nm [19]. Для исследования генерации АФК гибридные структуры наносились на стенки разборной кюветы, внутрь которой помещается раствор сенсора. Такой подход позволил оптимизировать концентрацию химического сенсора и увеличить активную площадь гибридной структуры, которая вступает во взаимодействие с сенсором. В качестве референтных образцов использовались слои НЧ TiO_2 и слои КТ. В качестве источников внешнего излучения использовались ртутная лампа с выделенной длиной волны излучения 365 nm и светодиод с длиной волны излучения 460 nm.

Результаты

Ранее нами были исследованы люминесцентные свойства многослойных гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ [20], было продемонстрировано тушение люминесценции КТ в составе гибридных структур по сравнению со слоями свободных КТ, которое свидетельствует о появлении нового канала релаксации электронного возбуждения в КТ. Таким каналом может быть фотоиндуцированный перенос электрона от КТ к наночастице TiO_2 . Однако

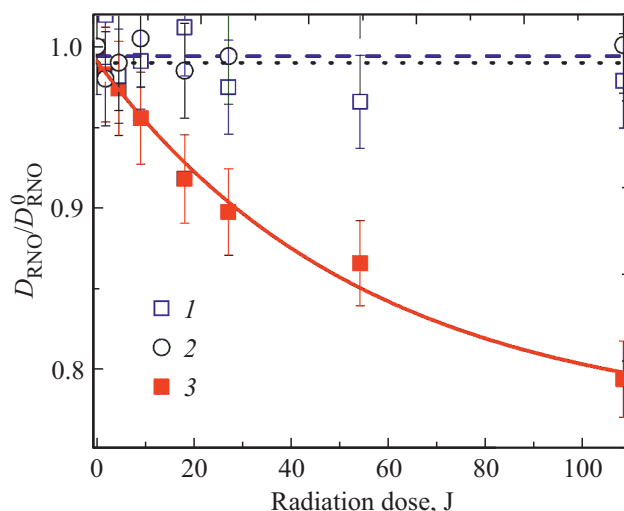


Рис. 1. Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO ($D_{\text{RNO}}/D_{\text{RNO}}^0$, где D_{RNO} — оптическая плотность сенсора на 440 nm, а D_{RNO}^0 — его исходная оптическая плотность) от дозы падающего излучения видимого диапазона (460 nm) для наночастиц TiO_2 (1), КТ (2) и гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ (3). Линии приведены для удобства восприятия.

формирование гибридных структур на основе КТ может сопровождаться появлением новых безызлучательных каналов релаксации возбужденного состояния КТ, связанных с поверхностными состояниями КТ [21]. Поэтому тушение люминесценции КТ в составе гибридных структур не может рассматриваться как убедительное доказательство реализации эффективного переноса электрона.

Оценка эффективности переноса электрона в гибридных структурах данного типа по эффективности генерации ими АФК представляется более корректной по сравнению с оценкой по тушению люминесценции КТ. НЧ TiO_2 способны поглощать излучение с $\lambda < 400$ nm, а взаимное расположение энергетических уровней КТ и НЧ TiO_2 обеспечивает реализацию эффективного переноса электрона из зоны проводимости КТ в зону проводимости НЧ TiO_2 . С учетом этих фактов генерация АФК гибридными структурами под действием излучения видимого диапазона однозначно свидетельствует об эффективном переносе электрона в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$.

На рис. 1 представлены зависимости оптической плотности в полосе поглощения химического сенсора (440 nm) от дозы внешнего излучения (460 nm) для гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, слоев КТ и НЧ TiO_2 .

Как видно из рис. 1, при облучении НЧ TiO_2 (кривая 1) и свободных КТ (кривая 2) не наблюдается эффективного фотообесцвечивания сенсора. Следует отметить, что излучение с длиной волны 460 nm лежит в области прозрачности TiO_2 и поглощается исключительно КТ. В присутствии гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ наблюдается заметное уменьшение оптической плотности в полосе

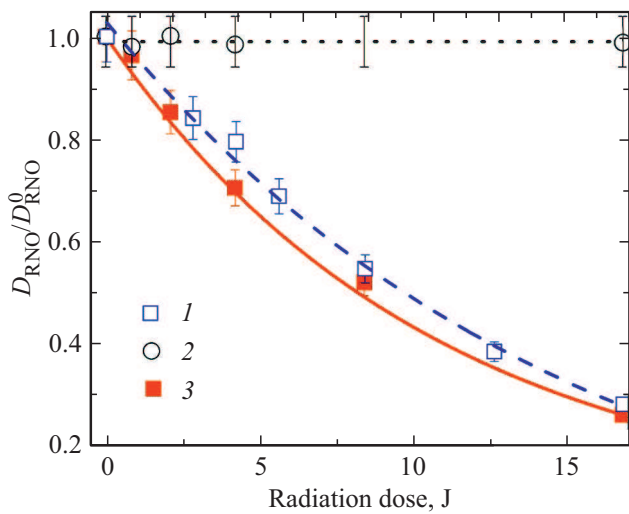


Рис. 2. Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO (D_{RNO}/D_{RNO}^0 , где D_{RNO} — оптическая плотность сенсора на 440 nm, а D_{RNO}^0 — его исходная оптическая плотность) от дозы падающего излучения УФ диапазона (365 nm) для наночастиц TiO₂ (1), КТ (2) и гибридных структур TiO₂/КТ (3). Линии приведены для удобства восприятия.

поглощения сенсора (кривая 3). Это демонстрирует достижение синергетического эффекта при использовании гибридных структур TiO₂/КТ в качестве фотокатализатора под действием света видимого диапазона и свидетельствует об эффективном переносе электрона в данных структурах.

В случае воздействия УФ излучения на НЧ TiO₂ будет наблюдаться генерация АФК за счет прямого поглощения внешнего излучения наночастицами TiO₂. На рис. 2 приведены зависимости оптической плотности в полосе поглощения химического сенсора (440 nm) от дозы внешнего излучения (365 nm) для гибридных структур TiO₂/КТ, слоев КТ и НЧ TiO₂.

Как видно из рис. 2, облучение наночастиц TiO₂ УФ излучением приводит к эффективному фотообесцвечиванию сенсора. Это свидетельствует о генерации АФК за счет прямого поглощения внешнего излучения (кривая 1). КТ не проявляют фотокаталитической активности под действием УФ излучения (кривая 2). Гибридные структуры TiO₂/КТ проявляют большую по сравнению со свободными НЧ TiO₂ фотокаталитическую активность под действием УФ излучения (кривая 3) за счет вклада сенсibilизированной генерации АФК НЧ TiO₂ в результате переноса электрона от КТ.

Концентрация АФК, генерируемых наночастицами TiO₂ при прямом поглощении внешнего УФ излучения, может быть выражена следующим образом:

$$C_{ROS}^{direct} \sim (C_{H_2O} + C_{O_2})W^{direct} \epsilon_{TiO_2} C_{TiO_2} E_{ROS}^{TiO_2}, \quad (1)$$

где C_{H_2O} и C_{O_2} — концентрация молекул H₂O и O₂ в окружении НЧ TiO₂, W^{direct} — доза внешнего УФ излучения, ϵ_{TiO_2} — коэффициент экстинкции наночастиц

TiO₂ на длине волны внешнего излучения, C_{TiO_2} — концентрация наночастиц TiO₂, $E_{ROS}^{TiO_2}$ — эффективность генерации АФК наночастицами TiO₂.

В случае гибридных структур TiO₂/КТ концентрация АФК, генерируемых TiO₂ за счет переноса электрона от КТ, будет определяться как

$$C_{ROS}^{sens} \sim (C_{H_2O} + C_{O_2})W^{sens} \epsilon_{QDs} C_{QDs} E_{ET} E_{ROS}^{TiO_2}, \quad (2)$$

где W^{sens} — доза внешнего излучения, поглощаемого КТ, ϵ_{QDs} — коэффициент экстинкции КТ на длине волны внешнего излучения, C_{QDs} — концентрация КТ, E_{ET} — эффективность переноса электрона от КТ к TiO₂.

При взаимодействии АФК с сенсором RNO концентрация сгенерированных АФК в образцах пропорциональна изменению оптической плотности сенсора в полосе его поглощения

$$C_{ROS}^{direct} \sim \Delta D_{RNO}^{direct}; \quad C_{ROS}^{sens} \sim \Delta D_{RNO}^{sens}. \quad (3)$$

С учетом формул (1)–(3) может быть получено следующее отношение изменения оптической плотности сенсора при прямом поглощении внешнего излучения наночастицами TiO₂ и за счет переноса электрона от КТ к TiO₂:

$$\frac{\Delta D_{RNO}^{sens}}{\Delta D_{RNO}^{direct}} = \frac{(C_{H_2O} + C_{O_2})W^{sens} \epsilon_{QDs} C_{QDs} E_{ET} E_{ROS}^{TiO_2}}{(C_{H_2O} + C_{O_2})W^{direct} \epsilon_{TiO_2} C_{TiO_2} E_{ET} E_{ROS}^{TiO_2}}, \quad (4)$$

которое позволяет оценить эффективность переноса электрона от КТ к НЧ TiO₂

$$E_{ET} = \frac{\Delta D_{RNO}^{sens} W^{direct} \epsilon_{TiO_2} C_{TiO_2}}{\Delta D_{RNO}^{direct} W^{sens} \epsilon_{QDs} C_{QDs}}, \quad (5)$$

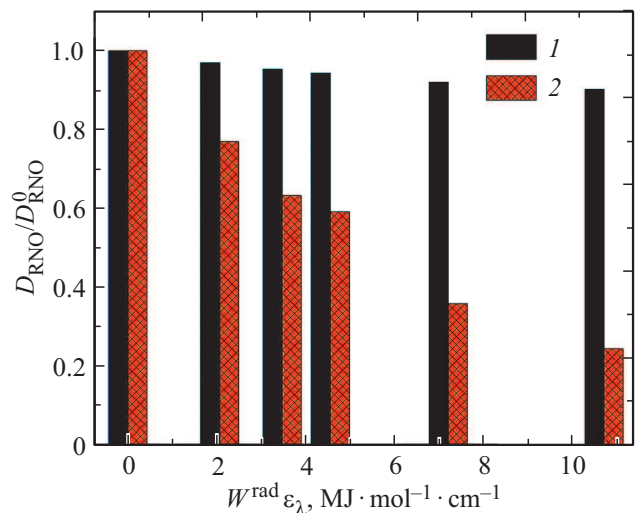


Рис. 3. Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO (D_{RNO}/D_{RNO}^0 , где D_{RNO} — текущая, а D_{RNO}^0 — исходная оптическая плотность сенсора на 440 nm) от произведения энергетической дозы излучения 460 (1) и 365 nm (2) на коэффициент экстинкции КТ на 460 nm для гибридных структур TiO₂/КТ (1) и НЧ TiO₂ на 365 nm для НЧ (2).

Параметры, используемые для оценки эффективности переноса электрона в гибридных структурах по генерации ими АФК

$W^{\text{rad}} \epsilon_{\lambda}$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\Delta D_{\text{RNO}}^{\text{direct}}$, rel. units	$\Delta D_{\text{RNO}}^{\text{sens}}$, rel. units	$E_{\text{ET}}, \%$	$\langle E_{\text{ET}} \rangle, \%$
$7.3 \cdot 10^5$	0.12	0.02	25 ± 2	26.2
$2.1 \cdot 10^6$	0.23	0.03	27 ± 2	
$3.5 \cdot 10^6$	0.37	0.05	26 ± 2	
$4.5 \cdot 10^6$	0.41	0.06	28 ± 2	
$7.2 \cdot 10^6$	0.64	0.08	25 ± 2	
$1.1 \cdot 10^7$	0.75	0.1	26 ± 2	

при условии, что в обоих случаях одинаковы концентрации молекул воды и кислорода в ближайшем окружении гибридных структур, а также концентрация сенсора.

На рис. 3 приведены зависимости оптической плотности в полосе поглощения химического сенсора (440 nm) от величины, пропорциональной дозе излучения, поглощенного НЧ TiO_2 (365 nm) и КТ в составе гибридных структур (460 nm), с учетом фиксированного отношения концентрации НЧ и КТ. Оценка эффективности переноса электрона в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ была проведена с учетом того, что на одну КТ в среднем приходится 2 TiO_2 НЧ. Соотношение компонентов в образцах гибридных структур было получено с учетом метода формирования гибридных структур, их размера и исходных концентраций (раздел Материалы и методы). Экспериментальные результаты, используемые для оценки эффективности переноса электрона, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, эффективность переноса электрона в сформированных гибридных структурах составила $26 \pm 2\%$. С учетом того, что средний квантовый выход люминесценции ансамбля КТ составляет 39%, полученные результаты позволяют оценить минимальную константу скорости переноса электрона, которая в нашей системе составила $k_{\text{et}} \geq 3.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Выводы

В работе предложена новая методика оценки эффективности переноса электрона от КТ к наночастице TiO_2 по сенсibilизированной генерации АФК гибридными структурами $\text{TiO}_2/\text{КТ}$. Оценки, сделанные с использованием данной методики, продемонстрировали, что сформированные гибридные структуры характеризуются эффективностью переноса электрона 26.2%. Данная методика позволит проводить оценки функциональности гибридных структур с низким квантовым выходом люминесценции КТ и с низкой концентрацией компонентов, когда оценки по люминесцентным свойствам КТ невозможны.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Murray C., Norris D.J., Bawendi M.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 19. P. 8706.
- [2] Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 46. P. 9463.
- [3] Kamat P.V. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. N 6. P. 908.
- [4] Ho Y.-P., Leong K.W. // Nanoscale. 2010. V. 2. N 1. P. 60.
- [5] Ma Q., Su X. // Analyst. 2011. V. 136. N 23. P. 4883.
- [6] Field L.D., Walper S.A., Susumu K., Oh E., Medintz I.L., Delehanty J.B. // Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XII. — International Society for Optics and Photonics. 2017. P. 100780N.
- [7] Arvani M., Virkki K., Abou-Chahine F., Efimov A., Schramm A., Tkachenko N., Lupo D. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. V. 18. N 39. P. 27414.
- [8] Wang H.I., Infante I., Brinck S.T., Cánovas E., Bonn M. // Nano Lett. 2018. V. 18. N 8. P. 5111.
- [9] Dizaj S.M., Lotfipour F., Barzegar-Jalali M., Zarrintan M.H., Adibkia K. // Materials Science and Engineering. C. 2014. V. 44. P. 278.
- [10] Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. // ACS Nano. 2012. V. 6. N 6. P. 5164.
- [11] Sang L., Zhao Y., Burda C. // Chem. Rev. 2014. V. 114. N 19. P. 9283.
- [12] Jin S., Lian T. // Nano Lett. 2009. V. 9. N 6. P. 2448.
- [13] Zidek K., Zheng K., Ponseca C.S., Jr, Messing M.E., Wallenberg L.R., Chábera P., Abdellah M., Sundström V., Pullerits T.N. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. N 29. P. 12110.
- [14] Abdellah M., El-Zohry A.M., Antila L.J., Windle C.D., Reisner E., Hammarström L. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. N 3. P. 1226.
- [15] Niederberger M., Bartl M.H., Stucky G.D. // Chemistry of Materials. 2002. V. 14. N 10. P. 4364.
- [16] Sukhanova A., Even-Desrumeaux K., Chames P., Baty D., Artemyev M., Oleinikov V., Nabiev I. // Protocol Exchange. 2012. doi 10.1038/protex.2012.042
- [17] Parfenov P., Litvin A., Ushakova E., Kolesova E., Fedorov A., Baranov A. // J. Optical Technology. 2016. V. 83. N 3. P. 143.
- [18] Fernández-Castro P., Vallejo M., San Román M.F., Ortiz I. // J. Chemical Technology & Biotechnology. 2015. V. 90. N 5. P. 796.
- [19] Burns J.M., Cooper W.J., Ferry J.L., King D.W., DiMento B.P., McNeill K., Miller C.J., Miller W.L., Peake B.M., Rusak S.A. // Aquatic Sciences. 2012. V. 74. N 4. P. 683.
- [20] Kolesova E., Cleary O., Gun'ko Y., Maslov V., Orlova A. // J. Phys.: Confer. Ser., IOP Publishing. 2018. V. 1092. N 1. P. 012057.
- [21] Dutta P., Beaulac R.M. // Chemistry of Materials. 2016. V. 28. N 4. P. 1076.