

08

## Гибридная структура на основе коллоидных квантовых точек $\text{CuInS}_2$ и металлофталоцианина

© О.А. Корепанов<sup>1</sup>, П.С. Лемешко<sup>1</sup>, В.А. Мошников<sup>1</sup>, И.В. Москаленко<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: okrpnv@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 июля 2024 г.

В окончательной редакции 19 августа 2024 г.

Принято к публикации 20 августа 2024 г.

Представлена наноразмерная гибридная структура на основе коллоидных квантовых точек  $\text{CuInS}_2$  и металлофталоцианина. В этой структуре происходит диполь-дипольный перенос энергии. Показано, что данная структура способна образовывать синглетный кислород при облучении в широком диапазоне длин волн.

**Ключевые слова:** квантовые точки, фталоцианины, фотокатализ, синглетный кислород.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59517.20047

Активные формы кислорода, такие как синглетный кислород, гидроксильный, гидропероксильный и супероксидный радикалы, а также перекись водорода играют важную роль в фотокаталитических процессах. С образованием синглетного кислорода или супероксидного радикала связана первая стадия фотокаталитических процессов [1]. Материалы, способствующие образованию синглетного кислорода, находят широкое применение в фотокатализе, фотодинамической терапии, а также при изготовлении антимикробных покрытий и др. [2–4]. В качестве образующего синглетный кислород материала могут применяться металлофталоцианины (МРС), для которых в качестве металла-комплексообразователя могут быть использованы катионы, например, кобальта, цинка и др. [5]. В настоящей работе использовался цинкзамещенный МРС. Образование синглетного кислорода происходит в процессе флуоресценции МРС, которая возникает при облучении МРС на длинах волн в диапазонах их характерного поглощения. Соединения характеризуются широкой полосой поглощения в области около 350 nm (*B*-полоса) и основными интенсивными полосами в области 600–750 nm (*Q*-полоса), возникающими преимущественно за счет переходов типа  $\pi-\pi^*$  [6].

Целью настоящей работы является расширение оптического диапазона поглощения МРС в видимой области спектра. Это возможно осуществить путем передачи энергии от материала, активно поглощающего энергию в требуемой области, к МРС. Одним из эффективных способов передачи энергии является диполь-дипольный механизм, при котором донор возбуждается на одной длине волны и передает полученную энергию акцептору без образования промежуточного фотона [7]. Данный эффект наблюдается на расстоянии между донором и акцептором от 10 до 60 Å.

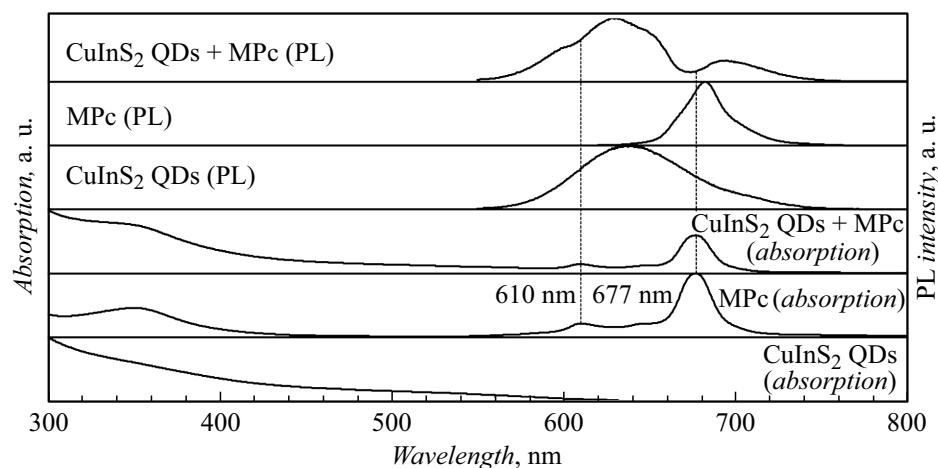
Измерения спектров поглощения образцов осуществлялись на спектрофотометре PE-5400UV (ООО „ЭКРОСХИМ“, Санкт-Петербург, Россия) в кварцевых кюветках.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены с помощью спектрофлуориметра HITACHI F-2700 (Hitachi High-Tech, Токио, Япония).

Измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) производились на спектрометре ЭПР SPINSCAN X (Адвин, Минск, Беларусь) с задаваемой модулирующей частотой 100 kHz, центром поля 336 mT и разверткой 15 mT.

В качестве материала донора были использованы коллоидные квантовые точки (КТ, QDs)  $\text{CuInS}_2$ , полученные по методу [8]. Спектр ФЛ  $\text{CuInS}_2$  представлен куполообразным распределением шириной 75 nm с максимумом при 636 nm (рис. 1). Зафиксированный спектр поглощения проявляет общие для КТ тройных халькогенидных соединений системы I–III–VI (I — Ag, Cu; III — Al, In, Ga; VI — S, Se, Te) черты, такие как широкая кривая поглощения без особенностей с длинным хвостом поглощения, уходящая в низкоэнергетическую область без четко выраженных экситонных максимумов [9–11].

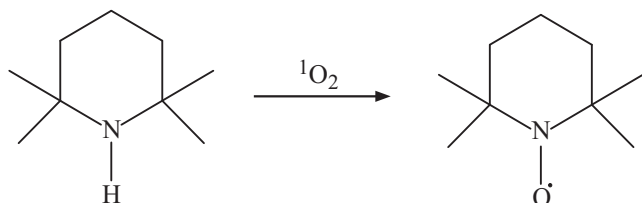
В качестве материала акцептора был использован 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-[4-(2,4-дихлорфенокси)]фталоцианинат цинка (II), полученный по методу [12]. Используемые в настоящей работе МРС имеют отрицательный заряд на хлорзамещенных радикалах, в то время как поверхность КТ  $\text{CuInS}_2$  имеет положительный заряд на поверхности. Таким образом, при смешивании двух веществ образуется система, в которой в центре располагается КТ, а по периметру — МРС. КТ имеет размер около 2.97 nm [8]. Учитывая распределение эмиссионных центров меди по всему объему КТ, можно утверждать, что расстояние между донором и акцептором составляет сумму длины



**Рис. 1.** Спектры поглощения и ФЛ КТ  $\text{CuInS}_2$ , МРс и смеси на их основе. Для измерения спектров ФЛ КТ и КТ + МРс использовалось лазерное облучение на длине волны 532 нм.

молекулы МРс (1.29 нм) и расстояния от края поверхности КТ до ее геометрического центра.

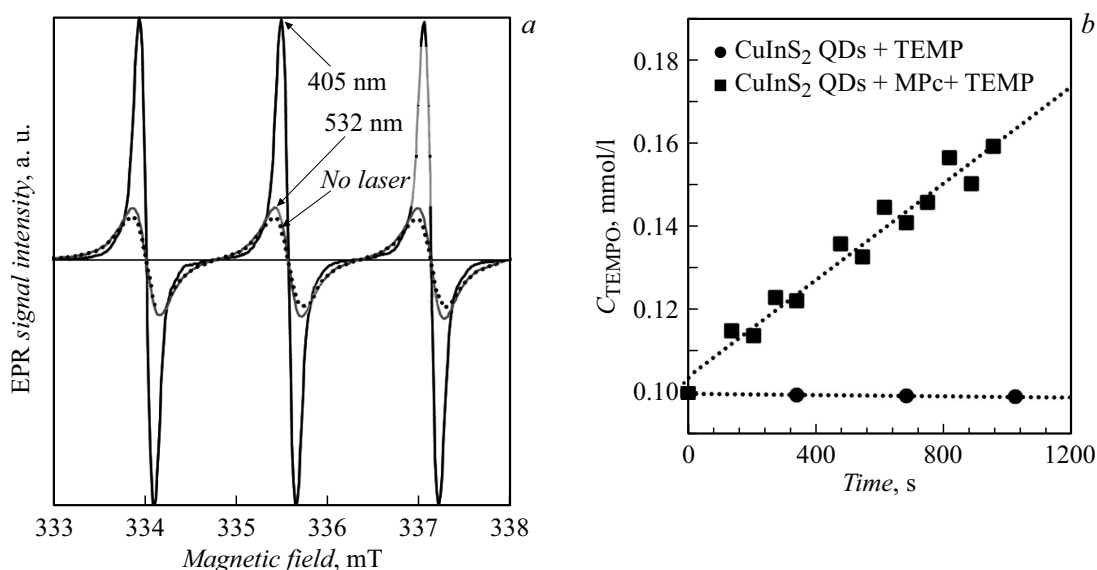
На спектрах поглощения полученной системы наблюдается значительное поглощение в окне пропускания МРс, что позволяет предположить, что возбуждение в



**Рис. 2.** Схема реакции образования TEMPO.

диапазоне 450–550 нм может быть использовано для возбуждения МРс за счет поглощения донором (КТ  $\text{CuInS}_2$ ) с последующей передачей энергии.

Для доказательства передачи энергии между КТ и МРс был применен метод спиновых меток. При облучении МРс лазером с длиной волны 405 нм в областях активного оптического поглощения 300–450 и 580–720 нм наблюдается ФЛ МРс, сопровождающаяся образованием синглетного кислорода. Методом ЭПР-спектроскопии можно определить наличие синглетного кислорода в ходе его реакции с 2,2,6,6-тетраметилпиперидином (ТЕМР) (J&H СЕМ, Ханчжоу, Китай), в результате чего образуется нитроксильный радикал (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМРО)



**Рис. 3.** *a* — ЭПР-спектр TEMPO в растворе МРс + ТЕМР при лазерном облучении. Пунктирная линия — в отсутствие облучения, серая сплошная линия — при облучении лазером с длиной волны 532 нм в течение 680 с, черная сплошная линия — при облучении лазером с длиной волны 405 нм в течение 680 с. *b* — кинетика накопления TEMPO при лазерном облучении на длине волны 532 нм.

(рис. 2), ЭПР-спектр которого представляет собой триплет с  $g$ -фактором центрального пика, равным 2.0036 [13].

Поскольку в исходном растворе ТЕМР присутствует остаточная примесь ТЕМРО ( $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l), для достоверного определения синглетного кислорода наблюдалась кинетика образования ТЕМРО. На рис. 3, *b* приведена кинетика накопления ТЕМРО в растворе МРс+ТЕМР при лазерном облучении с длиной волны 532 nm.

При лазерном облучении с длиной волны 532 nm раствора МРс+ТЕМР не наблюдается существенного изменения в интенсивности пиков ЭПР. При использовании в качестве источника оптического возбуждения лазера с длиной волны 405 nm происходит резкое возрастание интенсивности пиков ЭПР (рис. 3, *a*), что является доказательством формирования ТЕМРО в результате реакции между синглетным кислородом и ТЕМР.

Облучение раствора КТ CuInS<sub>2</sub>+ТЕМР на длине волны 532 nm не приводит к существенному изменению интенсивности ЭПР-пика нитроксильного радикала. Это отражается на графике кинетики накопления ТЕМРО (рис. 3, *b*), где с увеличением времени облучения концентрация ТЕМРО остается практически неизменной. При этом при лазерном облучении смеси КТ CuInS<sub>2</sub>+МРс+ТЕМР на длине волны 532 nm наблюдается рост концентрации ТЕМРО (рис. 3, *b*), что свидетельствует об эффективном образовании синглетного кислорода.

Таким образом, в гибридной структуре на основе коллоидных квантовых точек CuInS<sub>2</sub> и металлофталоцианина протекает процесс взаимодействия между КТ и МРс по механизму диполь-дипольного переноса энергии, обеспечивающий повышение образования синглетного кислорода в видимой части спектра.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Chem. Rev., **117** (17), 11302 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161
- [2] H. Hu, X. Wang, Y. Zhao, J. Yan, S. Li, C. Li, X. Zhao, K.P.C. Sekhar, M. Xia, J. Jiao, M. Zhao, G. Zhang, ACS Appl. Nano Mater., **7** (7), 7966 (2024). DOI: 10.1021/acsnm.4c00579
- [3] Y. Sun, D. Wang, Y. Zhu, Chem. Eng. J., **438**, 135667 (2022). DOI: 10.1016/j.ccej.2022.135667
- [4] L. Khomutinnikova, S. Evstropiev, I. Meshkovskii, I. Bagrov, V. Kiselev, Ceramics, **6** (2), 886 (2023). DOI: 10.3390/ceramics6020051
- [5] M.-S. Liao, S. Scheiner, J. Chem. Phys., **114** (22), 9780 (2001). DOI: 10.1063/1.1367374
- [6] M. Novotny, J. Bulir, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, P. Fitl, M. Vrnata, J. Lancok, B. Moine, Appl. Phys. A., **117** (1), 377 (2014). DOI: 10.1007/s00339-014-8474-4
- [7] Th. Förster, Ann. Phys., **437** (1-2), 55 (1948). DOI: 10.1002/andp.19484370105
- [8] C. Xia, L. Cao, W. Liu, G. Su, R. Gao, H. Qu, L. Shia, G. He, CrystEngComm, **16** (32), 7469 (2014). DOI: 10.1039/C4CE00889H
- [9] O. Korepanov, O. Aleksandrova, D. Firsov, Z. Kalazhokov, D. Kirilenko, D. Kozodaev, V. Matveev, D. Mazing, V. Moshnikov, Nanomaterials, **12** (14), 2357 (2022). DOI: 10.3390/nano12142357
- [10] O. Korepanov, D. Kozodaev, O. Aleksandrova, A. Bugrov, D. Firsov, D. Kirilenko, D. Mazing, V. Moshnikov, Z. Shomakhov, Nanomaterials, **13** (21), 2892 (2023). DOI: 10.3390/nano13212892
- [11] Д.С. Мазинг, Н.М. Романов, В.А. Мошников, О.А. Александрова, О.А. Корепанов, Письма в ЖТФ, **45** (21), 34 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48471.17948 [D.S. Mazing, N.M. Romanov, V.A. Moshnikov, O.A. Aleksandrova, O.A. Korepanov, Tech. Phys. Lett., **45** (11), 1097 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019110087].
- [12] Т.В. Тихомирова, А.А. Чеснов, А.А. Смирнов, А.С. Ватулин, Г.П. Шапошников, Тетра-4-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианин меди, патент РФ № 2667915 (заявл. 20.12.2017, опубл. 25.09.2018).
- [13] É. Hideg, Z. Deák, M. Hakala-Yatkin, M. Karonen, A.W. Rutherford, E. Tuustjärvi, I. Vass, A. Krieger-Liszka, Biochim. Biophys. Acta, **1807** (12), 1658 (2011). DOI: 10.1016/j.bbabo.2011.09.009