

ВЛИЯНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕНОГО

Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова
Воронежский государственный университет,
Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Россия,
optichka@yandex.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru, grevtseva_ig@inbox.ru, tamara@ukt.net

В работе установлены спектрально-люминесцентные проявления взаимодействия наностержней золота длиной порядка 40 нм с молекулами органического красителя Индоцианина зеленого. Показано наличие нескольких процессов, обеспечивающих тушение люминесценции красителя вблизи металла и ее разгорание при наличии оболочки SiO₂ на поверхности золотых наностержней толщиной порядка 15-20 нм. Тушение вблизи металлической наночастицы является следствием переноса электронного возбуждения от молекулы красителя в металл. Усиление люминесценции при наращивании диэлектрической оболочки обеспечивается за счет двух основных механизмов: блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG вследствие взаимодействия красителя с молекулами СТАВ и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как резонатор (эффект Парселла).

Ключевые слова: люминесценция; Индоцианин зеленый; золотые наностержни; эффект Парселла.

INFLUENCE OF GOLD NANORODES ON LUMINESCENT PROPERTIES OF INDOCIANINE GREEN DYE MOLECULES

T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, T.A. Chevychelova
Voronezh State University, 1 University Sq., 394018 Voronezh, Russia,
optichka@yandex.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru, grevtseva_ig@inbox.ru, tamara@ukt.net,

The spectral-luminescent manifestations of the interaction of gold nanorods with a length of about 40 nm with molecules of Indocyanine green organic dye were found in the work. The presence of several processes has been shown that ensure the dye luminescence quenching near the metal and increase in the luminescence intensity in the presence of a SiO₂ shell on the surface of gold nanorods with a thickness of about 15-20 nm. Quenching near a metal nanoparticle is a consequence of the transfer of electronic excitation from the dye molecule to metal. The enhancement of luminescence during the growth of the dielectric shell is provided by two main mechanisms. They are blocking of non-radiative processes, caused by steric transformations of the ICG polymethine chain due to the dye interaction with cetyltrimethylammonium bromide molecules and enhancement in the field of a metal nanoparticle acting as a resonator (Purcell effect).

Keywords: luminescence; Indocyanine green; gold nanorods; Purcell effect.

Введение

Разработка устойчивых мультифункциональных комплексов, обеспечивающих направление и локализацию действующих и люминесцентных агентов *in vivo*, в настоящее время является актуальной проблемой для диагностики онкологических заболеваний [1]. Одним из перспективных материалов в области современной медицины являются комплексы на основе красителя индоцианина зеленого (ICG), поглощение и люминесценция которых лежат в ближней ИК области (780-

910 нм), совпадающей с терапевтическим окном прозрачности биотканей [2]. Основными проблемами его использования являются сравнительно невысокий квантовый выход его ИК люминесценции (~0.14), заметное фотообесцвечивание, выход триплетов (~0.25).

Одним из вариантов улучшения люминесцентных характеристик красителя может быть его сопряжение с наночастицами металлов. Действие металлических наночастиц на свойства красителя может быть очень разнообразным: возможно из-

менение типа и вероятности самоассоциации красителя, тушение флуоресценции красителя, например, за счет резонансного безызлучательного переноса энергии, так ее разгорание. В последнем случае, наряду с эффектом Парселла [3], демонстрирующим влияние плазмонной наночастицы (нанорезонатора) на вероятность спонтанной эмиссии молекулы, находящейся в условиях плазмон-экситонного взаимодействия, вероятно также уменьшение числа степеней свободы и достижения жесткости молекулярного каркаса молекулы при ее адсорбции на поверхности плазмонной наночастицы. При этом крайне важной и актуальной задачей является управление фотопроцессами в молекулах красителя ICG, обеспечивающими оптимальные ИК люминесцентные свойства. Данная работа посвящена решению **актуальной** проблемы установления спектральных закономерностей процесса сенсibilизации/десенсibilизации люминесценции Индоцианина зеленого в присутствии наночастиц золота.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования были смеси красителя ICG с наностержнями золота без оболочки (Au NRs) и с оболочкой SiO_2 (Au NRs/ SiO_2). Наночастицы золота цилиндрической геометрии (наностержни, нанопалочки, NRs), полученными в рамках коллоидного синтеза в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромида (СТАВ). Процедура получения золотых цилиндров Au является многостадийной и заключается в последовательном приготовлении и смешивании затравочного и ростового растворов. В качестве затравочного раствора используют раствор сферических НЧ Au (3 нм), полученного в результате химического восстановления HAuCl_4 (7 мкл, 0.36 М) раствором NaBH_4 (1.0 мл, 5ММ) в присутствии СТАВ (20 мл, 0.02 мМ). Ростовый раствор получали в результате смешивания HAuCl_4 (28 мкл, 0.36 М), СТАВ (50 мл, 0.1 мМ) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

(5 мл, 0.05 мМ). Добавление, в ростовой раствор 60 мкл AgNO_3 (0.02 М) позволяет получать золотые наночастицы с отношением длины к диаметру цилиндра Au от $35 \div 9$ нм (рис. 1) с пиком продольного плазмонного резонанса от 820-850 нм (рис. 2), что обеспечивает спектральное перекрытие со спектром люминесценции мономера ICG (820 нм). Размеры наночастиц Au определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Libra 120, CarlZeiss, Германия).

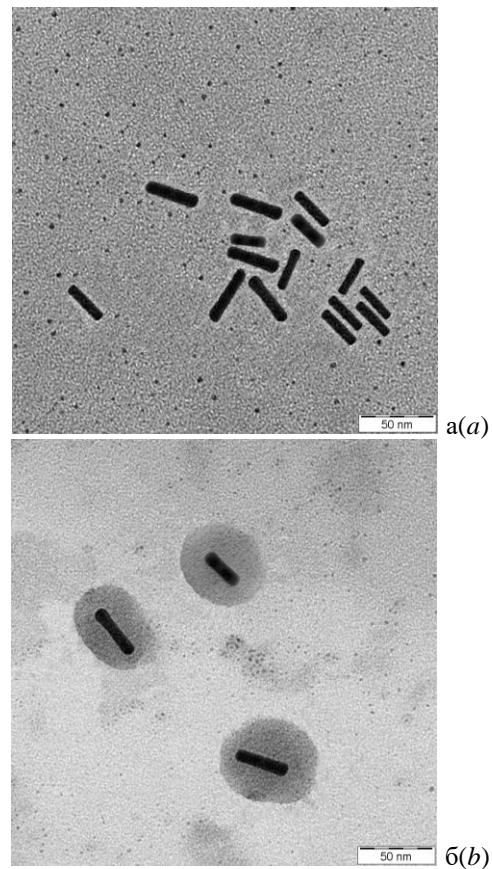


Рис. 1. ПЭМ изображения Au NRs (a) и Au NRs/ SiO_2 (b)

Fig. 1. TEM images Au NRs (a); Au NRs/ SiO_2 (b)

Полученные коллоидные растворы наночастиц Au очищали от продуктов реакции путем многократного центрифугирования и повторного диспергирования осадка в дистиллированной воде.

Наращивание оболочки из диоксида кремния обеспечивали стандартной методикой с использованием (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (3-MPTMS) в качестве источника оксида

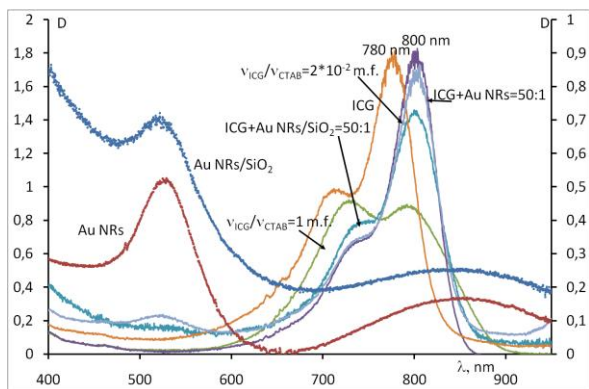


Рис. 2. Спектры экстинкции исследуемых образцов
Fig. 2. Extinction spectra of the studied samples

кремния, толщину оболочки увеличивали с использованием метасиликата натрия. На рис. 1б представлено ПЭМ-изображение структур Au NRs/SiO₂, толщина оболочки порядка 20-30 нм.

Смеси молекул органического красителя с наностержнями Au получали путем внесения водного раствора ICG (10⁻⁵ моль/л) в коллоидный раствор наночастиц (НЧ) в соотношении [n(Кр)]:[n(НЧ)] 1000:1, 500:1, 100:1, 50:1.

Для образования мицелл СТАВ В растворяли в воде в концентрации 5·10⁻² моль/л и подогревали до температуры 40°C. Инкапсуляцию ICG осуществляли введением водного раствора красителя в раствор СТАВ в соотношении 2·10⁻² м.д. (моль красителя/моль СТАВ) при температуре 30°C, что в дальнейшем служило образцом сравнения для смесей с наностержнями Au.

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методов. Спектры стационарного поглощения и люминесценции приготовленных образцов исследовались с помощью спектрофотометра USB2000+ (Ocean Optics, USA). Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером LPC-836 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 660 нм с мощностью 300 мВт. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения водного раствора

красителя в концентрации 10⁻⁵ моль/л (рис. 2) представляет собой кривую с максимумом в области 780 нм, который соответствует поглощению мономера ICG и с особенностью в области 700 нм, которая соответствует колебательной структуре π→π перехода мономера. В спектре люминесценции при возбуждении 660 нм наблюдается пик с максимумом 820 нм, соответствующий свечению мономера красителя (рис. 3).

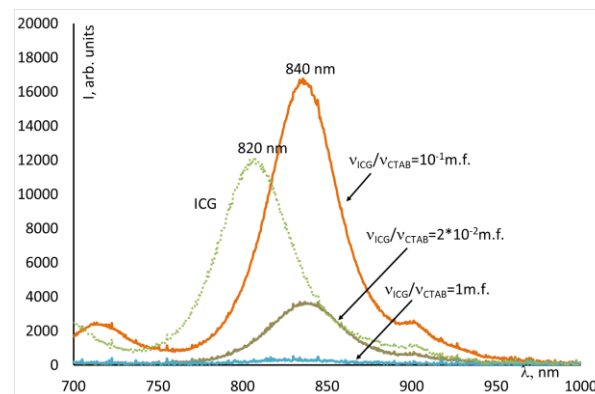


Рис. 3. Спектры люминесценции ICG в СТАВ мицеллах, λ_{возб.}=660 нм

Fig. 3. ICG luminescence spectra in CTAB micelles, λ_{exc} = 660 nm

Хорошо известно, что СТАВ, используемый для получения Au NRs, может формировать мицеллы и влиять на спектральные и структурные свойства красителей [4], поэтому были исследованы спектральные свойства красителя в присутствии СТАВ. При добавлении в раствор СТАВ мицелл спектры поглощения существенно трансформируются. Максимум сдвигается в длинноволновую область к 800 нм, что обусловлено электростатическим взаимодействием катионных СТАВ мицелл с хромофорными группами красителя. При малой концентрации СТАВ в растворе наблюдается снижение плотности поглощения в области 800 нм, соответствующей поглощению мономера и увеличивается оптическая плотность в области поглощения димера. Т.е. в таких концентрациях СТАВ способствует димеризации красителя, что отражается в спектрах люминесценции как резкое падение интенсивности свечения. С повышением

концентрации спектр поглощения снова имеет максимальную оптическую плотность в области поглощения мономера, а интенсивность свечения увеличивается в 4 раза, что обусловлено блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ.

При смешивании водного раствора красителя с раствором Au NRs, плазмонный пик которых расположен в области свечения мономера ICG (рис. 4), спектры поглощения имели максимум в области 800 нм, соответствующий поглощению мономеров красителя и сдвиг относительно положения пика в водном растворе аналогичный образцам в СТАВ мицеллах. При этом в спектрах люминесценции наблюдали тушение свечения с увеличением концентрации Au NRs в растворе. Такая картина характерна для металлических наночастиц и молекул красителей и обусловлена процессами переноса электронного возбуждения (перенос заряда, перенос электрона) от молекулы красителя в металлическую наночастицу.

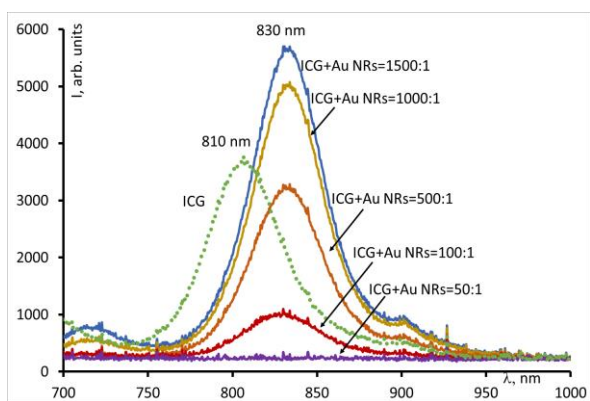


Рис. 4. Спектры люминесценции ICG в смесях с Au NRs, $\lambda_{\text{возб.}}=660$ нм

Fig. 4. ICG luminescence spectra in mixtures with Au NRs, $\lambda_{\text{exc.}}=660$ nm

Наращивание оболочки из оксида кремния на Au NRs приводит к увеличению расстояния между наночастицей и молекулой красителя. Для смесей таких наночастиц с молекулами ICG в различном молярном соотношении в спектрах поглощения наблюдается пик, соответ-

ствующий поглощению мономера красителя (рис. 2). А в спектрах люминесценции наблюдается рост интенсивности свечения с увеличением концентрации наночастиц в смеси (рис. 5).

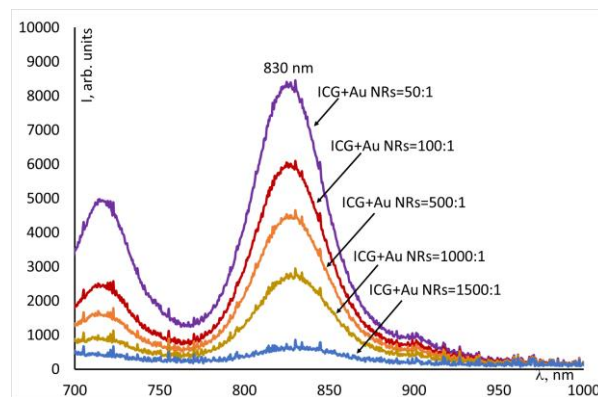


Рис. 5. Спектры люминесценции ICG в смесях с Au NRs/SiO₂, $\lambda_{\text{возб.}}=660$ нм

Fig. 5. ICG luminescence spectra in mixtures with Au NRs/SiO₂, $\lambda_{\text{exc.}}=660$ nm

Возможны два механизма такого увеличения интенсивности свечения: блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как резонатор.

Заключение

В работе выполнен анализ влияния наностержней золота длиной порядка 15-20 нм и плазмонным пиком 830 нм, полученных с использованием координатора роста цетилтриметиламмония бромид, на спектральные свойства молекул органического красителя Индоцианина зеленого. Выделены следующие основные закономерности:

- показано влияние СТАВ на спектральные свойства ICG. Обнаружен сдвиг полос поглощения и люминесценции красителя в условиях инкапсуляции на 20 нм, обусловленный электростатическим взаимодействием катионных СТАВ мицелл с хромоформными группами красителя, и увеличение интенсивности люминесценции, которое обусловлено блокированием

безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ;

- сопряжение молекул ICG с наностержнями золота приводит к тушению люминесценции в полосе мономера красителя, которое можно объяснить переносом электронного возбуждения (перенос заряда или перенос электрона) от красителя в металл.

- наращивание оболочки из диоксида кремния на наночастицы Au в смесях с молекулами красителя приводит к увеличению интенсивности свечения последнего за счет двух основных механизмов: блокированием безызлучательных процессов, обусловленных стерическими трансформациями полиметиновой цепи ICG, за счет взаимодействия с молекулами СТАВ

и усиление в поле металлической наночастицы, действующей как резонатор.

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3411.2021.1.2.

Библиографические ссылки/ References

1. Zhao J., Chen J., Ma Sh., et al. Recent developments in multimodality fluorescence imaging probes. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2018; 8(3): 320-338.
2. Philip R., Penzkofer A., Bäiumler W., Szeimies R.M., Abels C. Absorption and fluorescence spectroscopic investigation of indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996; 96: 137-148.
3. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.* 1946; 69: 681.
4. Kirchherr A.-K., Briel A., Mader K. Stabilization of Indocyanine Green by Encapsulation within Micellar Systems. *Molecular pharmaceutics* 2009; 6(2): 480-491.