

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 535.37

**А.А. Масалов¹, А.В. Сорокин¹, С.Л. Ефимова¹,
И.Ю. Курильченко², Ю.В. Малюкин¹**

¹Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов» НАН України
г. Харьков, пр-т Ленина, 60, Украина, 61001

²Славянский государственный педагогический университет
г. Славянск, ул. Батюка, 19, Украина, 84116

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ключевые слова: наночастицы, люминесценция, нанотехнологии, люминесцентные зонды

В работе представлен ряд перспективных классов люминесцирующих нанодисперсных материалов. Проанализированы механизмы формирования оптических и люминесцентных свойств наночастиц и продемонстрировано их конкретное применение в технических разработках, а также приведены примеры использования наночастиц в качестве люминесцентных меток и зондов для визуализации и диагностики важных биологических объектов.

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий, в частности методов синтеза нанодисперсных материалов, появился большой выбор люминесцирующих нанокластеров различного химического состава и строения, которые имеют потенциально широкий диапазон применения [1–5]. Они могут быть использованы в системах глобального радиационного и экологического мониторинга (порталах радиационного мониторинга, спектроскопических порталах), медицинской диагностики и долговременного мониторинга состояния биологических объектов, в технологиях применения стволовых клеток, при создании источников энергии, работающих на основе фотовольтаического эффекта, при разработке принципиально новых элементов и узлов оптических и квантовых компьютеров, в дисплейной технике (в системах отображения видеoinформации, рентгеновских экранах) и технологиях получения метаматериалов. Люминесценцией обладают некоторые типы наночастиц, которые существенно различаются по своей структуре и свойствам, а также по механизму формирования люминесценции. С определенной степенью условности к люминесцирующим наночастицам можно отнести полупроводниковые и диэлектрические неорганические нанокристаллы, активированные нанокристаллы диэлектриков,

© А.А. МАСАЛОВ, А.В. СОРОКИН,
С.Л. ЕФИМОВА,
И.Ю. КУРИЛЬЧЕНКО,
Ю.В. МАЛЮКИН, 2011

органические кластеры разного строения (J-агрегаты, мицеллы, липосомы, дендримеры, полимерные наночастицы) [1–5].

Уникальные свойства люминесцирующих наночастиц связаны прежде всего с проявлением квантово-размерного эффекта [6, 7], который может существенно модифицировать спектр их электронных, экситонных и фононных состояний [1–5]. В связи с этим существенно могут меняться оптические и люминесцентные свойства наночастиц, а также релаксационные процессы, определяющие их люминесцентную динамику [1–5]. Ниже будут продемонстрированы некоторые особые механизмы формирования оптических и люминесцентных свойств в нанодисперсных материалах и проанализированы люминесцентные характеристики нескольких типов наночастиц, интересных с точки зрения развития и применения нанотехнологий и обладающих наибольшим потенциалом применения.

Люминесцирующие неорганические нанокристаллы диэлектриков и полупроводников

В настоящее время известен целый ряд неорганических диэлектрических (оксидов, силикатов, фосфатов, сульфатов и т. д.) и полупроводниковых (AII-BVI, AIII-BV) кристаллов [8, 9]. В отличие от металлических, полупроводниковые и диэлектрические кристаллы обладают достаточно широкой зоной запрещенных энергий (1–12 эВ) [8, 9], что позволяет наблюдать их люминесценцию. Кристаллы полупроводников и диэлектриков могут обладать собственной (экситонной) люминесценцией, а также активированной люминесценцией, которая обусловлена свечением примесных ионов, специально введенных в кристаллическую матрицу. Далее будут подробно проанализированы нанокристаллы диэлектриков и менее детально – полупроводников.

Активированные нанокристаллы диэлектриков

Используя многочисленные методы современной химии, можно получить нанодисперсные порошковые или коллоидные ансамбли нано-

кристаллов диэлектриков, которые в большинстве случаев имеют объемный аналог [10, 11]. Так, неорганический нанофосфор на основе активированных нанокристаллов диэлектриков и полупроводников, обладая уникальными свойствами (неограниченной фотостабильностью, широким диапазоном вариации времени высвечивания, узостью спектральных линий), способен заменить органические люминофоры в некоторых сферах традиционного применения, а также обеспечить принципиально новые возможности использования.

Пространственное ограничение и развитая поверхность нанокристаллов являются причиной появления в люминесценции и люминесцентной динамике примесных ионов значительных эффектов, которые не наблюдаются при исследовании микронных аналогов. Действительно, вопрос о влиянии квантово-размерного эффекта на оптические и люминесцентные свойства активированных нанокристаллов является главным при изучении свойств нанокристаллов. Прямое проявление квантово-размерного эффекта на электронных состояниях примесных ионов невозможно в силу значительной локализации их волновых функций, которая составляет $\sim 1,0 \text{ \AA}$, что значительно меньше постоянной решетки любого кристалла. Однако примесный ион способен «чувствовать» размер нанокристалла через электрон-фононное взаимодействие, которое может существенно модифицироваться в результате действия квантово-размерного эффекта в фононной подсистеме нанокристалла. Причем из-за изменения плотности фононных состояний и появления щели запрещенных энергий в низкочастотной области фононного спектра нанокристалла модифицируется как линейное, так и квадратичное электрон-фононное взаимодействие примесного иона. Линейное взаимодействие отвечает за безызлучательную релаксацию возбужденных электронных состояний примесного иона, а квадратичное – за температурное уширение бесфононных спектральных линий.

Оба проявления квантово-размерного эффекта через электрон-фононное взаимодействие исследовали экспериментально в работах [12, 13].

Наиболее яркие и убедительные результаты получены при использовании техники одно-молекулярной спектроскопии (SMS) [14], которая позволяет снимать спектры люминесценции, спектры возбуждения и кривые затухания люминесценции одиночного нанокристалла [15]. В работе [16] была описана сильно замедленная релаксация электронных возбуждений по штарковским компонентам расщепленного терма 1D_2 примесного иона Pr^{3+} в нанокристалле $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$. В результате этого наблюдали люминесценцию при переходе с возбужденных штарковских компонент расщепленного терма 1D_2 (рис. 1), что невозможно в случае объемных кристаллов [16].

Развитая поверхность нанокристалла определяет принципиально иную термодинамику вхождения примесных ионов, а именно имеет место их неравномерное распределение по объему [17, 18]. Обычно в кристаллах замеще-

ние регулярных ионов примесными осуществляется случайным образом с равномерным распределением по всему объему кристалла [19]. Практическое применение активированных кристаллов всегда требует их интенсивной люминесценции, которую можно увеличивать до определенного предела за счет повышения концентрации ионов активатора. Однако существует порог концентрационного тушения, выше которого увеличение концентрации становится бесполезным. В частности, для редкоземельных ионов существует специфический механизм концентрационного тушения, который связан с кросс-релаксацией электронных возбуждений и осуществляется между двумя и более одноподобными ионами, один из которых находится в возбужденном состоянии [20, 21]. Как правило, в нанокристаллах нет удовлетворительного совпадения по энергиям уровней ионов, участвующих в кросс-релаксации, что требует наличия фононов [20, 21], поэтому в нанокристаллах следует ожидать более высокого порога концентрационного тушения люминесценции примесных ионов. Это было продемонстрировано

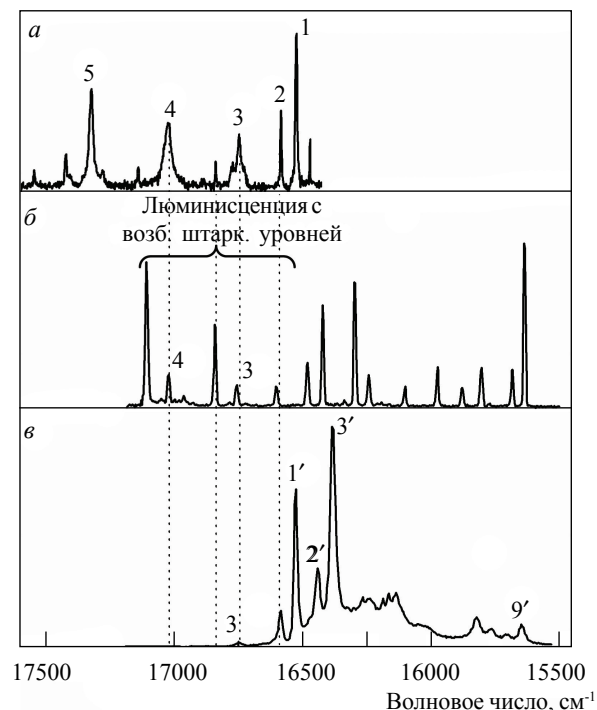


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ (а); спектр люминесценции нанокристалла $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ (б); спектр люминесценции кристалла $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ (в)

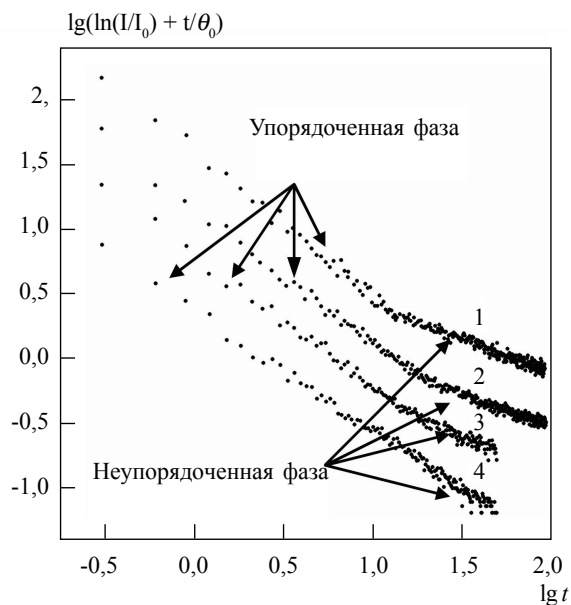


Рис. 2. Кривые затухания $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -люминесценции в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ при концентрации активатора 1 ат.% (1), 2 ат.% (2), 4 ат.% (3), 10 ат.% (4)

для нанокристаллов $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ [22]. Однако для ионов Pr^{3+} в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ обнаружена обратная закономерность [18]. В нанокристаллах был установлен порог концентрационного тушения люминесценции ионов Pr^{3+} , который оказался существенно ниже по сравнению с кристаллами $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ [23]. Более того, на кривых затухания Pr^{3+} -люминесценции наблюдалась так называемая упорядоченная фаза (рис. 2), что означает образование пар ионов Pr^{3+} [18]. При концентрациях ионов Pr^{3+} , исследованных в работе [18], это невозможно. Для объяснения наблюдаемой особенности в вышеупомянутой работе высказано предположение о неравномерном распределении ионов Pr^{3+} в объеме нанокристалла за счет проявления эффекта Горского [24].

При уменьшении размера нанокристалла иногда можно наблюдать сдвиг спектральных линий и изменение структуры расщепления термов редкоземельных ионов [15, 16]. Следует иметь в виду, что это не является проявлением квантово-размерного эффекта. В работе [15] описано изменение расщепления терма 1D_2

ионов Pr^{3+} в нанокристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ с размером $\sim 5,0$ нм. Эта особенность обусловлена другим типом атомной упаковки «малого» нанокристалла, так как в нанокристалле $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ с размером $\sim 20,0$ нм расщепление терма 1D_2 такое же, как и в объемном кристалле [15].

У нанофосфора на основе активированных редкоземельными ионами и ионами переходных металлов нанокристаллов диэлектриков многоцелевое применение, прежде всего в качестве спектросдвигающих композиций в современных светотехнических приборах и люминесцентных материалов в экранах разного назначения, в сцинтилляционной и лазерной технике, в элементах оптической памяти и оптических компьютерах и т. д.

Дешевые технологии получения люминесцирующих нанодисперсных композиций позволяют значительно изменить концепцию поиска эффективных материалов на основе монокристаллов. Так, например, хорошо известный коммерческий сцинтиллятор $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$, который широко используется в детекторах позитронно-эмиссионных томографов [25, 26], обладает существенным недостатком, а именно эффектом запаса-

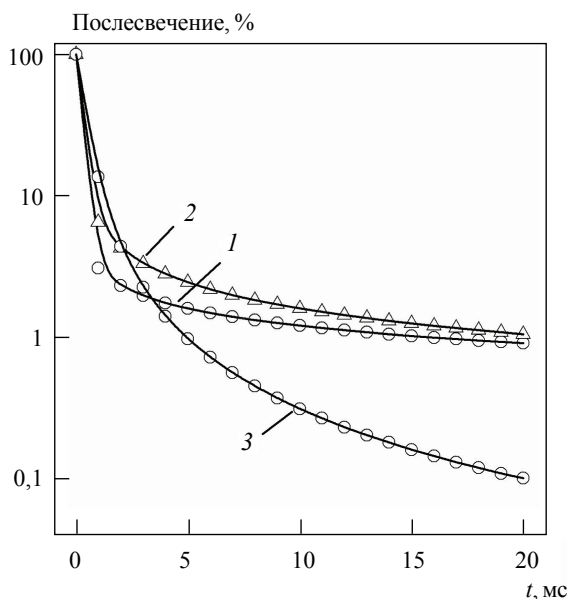


Рис. 3. Кривые послесвечения кристаллов при рентгеновском возбуждении, $U = 150$ кВ. LSO: Ce (1), LSO: Ce, Dy (5 ат.%) (2), LSO: Ce, Yb (0,1 ат.%) (3)

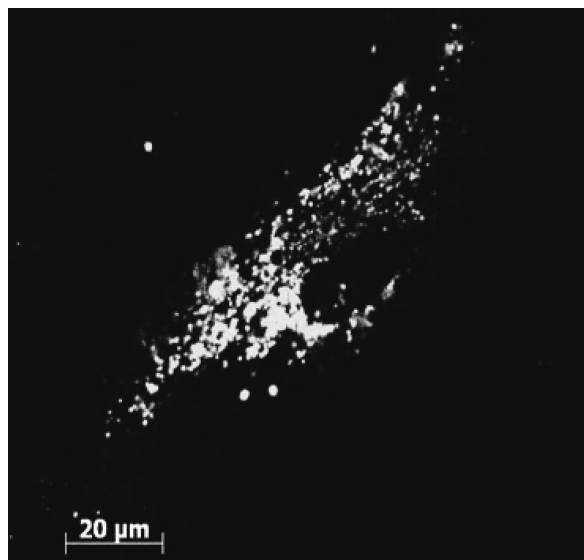


Рис. 4. Люминесцентное изображение клеток фибробластов, меченных наночастицами Eu_2O_3

Таблица. Сравнение характеристик традиционных органических люминофоров и нанофосфора

Органические люминофоры	Нанофосфор
Легкое получение (низкая температура синтеза, относительно дешевые компоненты)	Легко получают при помощи нанотехнологий – «мокрыми» методами (низкая температура синтеза, дешевые компоненты)
Большие значения дипольных моментов перехода и высокий коэффициент экстинкции (~100 000 см ⁻¹ · М ⁻¹ и выше)	Малые величины дипольных моментов перехода и низкий коэффициент экстинкции (~40 000 см ⁻¹ · М ⁻¹ и ниже)
Короткие времена затухания люминесценции (~1,0 нс)	Значительные времена затухания люминесценции (~100 мкс) (возможна временная дискриминация автофлуоресценции)
Широкие полосы поглощения и люминесценции (~1000 см ⁻¹) (мультицветное мечение затруднено)	Очень узкие полосы поглощения и люминесценции (~10,0 см ⁻¹) (мультицветное мечение реализуется легко)
Очень низкая фотостабильность (невозможно долговременное детектирование одиночных молекул)	Неограниченная фотостабильность (возможно долговременное детектирование одиночных молекул)
Возможно двухфотонное ИК-возбуждение	Возможна ап-конверсия ИК-фотонами
Ограниченное число центров связывания (многоцентровая биоактивация затруднена)	Очень большое число центров связывания (многоцентровая биоактивация возможна)

ния энергии и, как следствие, интенсивным послесвечением и термолюминесценцией. В работе [27] дано объяснение механизма запасания энергии в данном кристалле, и на этом основании для подавления послесвечения было предложено применить дополнительное допирование другими редкоземельными ионами. Реализовать эту идею в рамках традиционной монокристаллической технологии не представлялось возможным, так как выращивание кристаллов Lu₂SiO₅:Ce³⁺ (температура плавления ~2300 °C) является дорогостоящей технологией с применением иридия [28]. С целью поиска необходимых редкоземельных ионов для содопирования были использованы нанокристаллы Lu₂SiO₅:Ce³⁺, полученные с использованием дешевых «мокрых» технологий [29]. Следует отметить, что в нанокристаллах с размером ~20,0 нм наблюдается эффект запасания энергии аналогично объемным кристаллам [27]. В результате исследований для содопирования предложены ионы Yb³⁺ и Dy³⁺, которые, соответственно, подавляли или увеличивали послесвечение кристаллов Lu₂SiO₅:Ce³⁺(Yb³⁺ или Dy³⁺) (рис. 3).

Отдельные образцы нанофосфора могут быть использованы в качестве люминесцентных меток

для долговременного мечения и мониторинга состояния различных биологических объектов [30, 31]. В таблице сравниваются основные характеристики нанофосфора и традиционных органических люминофоров. Видно, что по сравнению с последними нанофосфор обладает рядом неоспоримых преимуществ, что в будущем гарантирует его широкое применение. Надо, однако, заметить, что механизм влияния наночастиц на биологические объекты, как и механизм взаимодействия их, остается малоизученным и продолжает служить объектом научной дискуссии [30, 31]. Тем не менее, с помощью нанофосфора вполне возможно получить люминесцентное изображение клеток, как следует из результатов совместной работы с сотрудниками Института проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины Е.И. Гончарук, О.В. Павлович (рис. 4).

Полупроводниковые нанокристаллы

К полупроводниковым кристаллам относятся прежде всего квантовые точки (quantum dots, QD) [1–5, 32–35]. QD, как правило, состоят из полупроводников групп АII–BVI и АIII–BV и обладают собственной экситонной люминесценцией. Благодаря квантово-размер-

ному эффекту спектральное положение полосы поглощения и люминесценции QD зависит от их размера, что позволяет варьировать оптические свойства в широком диапазоне длины волн без изменения химического состава [1–5, 32–39]. QD имеют ряд привлекательных характеристик – это огромный коэффициент экстинкции ($\sim 500\,000\text{ см}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}$), высокий квантовый выход люминесценции (до 0,7), плавная перестройка спектрального положения полос поглощения и люминесценции во всем видимом диапазоне, отсутствие фотохимических превращений, возможность биоактивации поверхности QD [1–5, 32–40]. В работе [41] было высказано предположение, что квантовые точки найдут широкое применение в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине, однако обнаружился их существенный недостаток. Люминесценция квантовых точек может случайно исчезать и так же случайно появляться в результате «залипания» электронов на ловушечных уровнях, обусловленных самим фактом наличия поверхности QD [32–36]. Попытки побороть это негативное свойство QD не принесли убедительного успеха [32–36]. В связи с этим следует сказать, что использование одиночных QD для мечения биологических объектов с целью долговременного мониторинга их локализации, перемещения, функционального состояния и т. д. представляется затруднительным, однако флуоресцентные изображения биологических объектов и тканей при массовом введении QD вполне доступны [42]. Некоторые технические приложения QD связаны с созданием люминесцентных экранов и сцинтилляторов с большой площадью [32–35].

Люминесцирующие нанокластеры органических молекул

Люминесцирующие нанодисперсные материалы, построенные из органических молекул, представлены широким набором наночастиц – это J-агрегаты, мицеллы, липосомы, полимерные наночастицы, дендримеры [4, 5]. Как и в случае нанокристаллов, ниже будут проанализированы люминесцентные свойства и области

применения только ограниченного круга наночастиц, которые представляют интерес для авторов.

J-агрегаты полиметиновых красителей

J-агрегаты представляют собой нанокластеры нековалентно связанных молекул мономеров полиметиновых красителей, ограниченных сольватной оболочкой [43–45]. В зависимости от структуры мономеров J-агрегаты могут иметь различное строение; их электронное возбуждение хорошо описывается в рамках модели экситонов Френкеля [46]. Узкая экситонная полоса в спектре поглощения J-агрегатов, сдвинутая в длинноволновую область по отношению к полосе поглощения мономеров, является их отличительным признаком [43–46].

На основе современных представлений можно выделить два главных фактора, которые определяют оптические и люминесцентные свойства J-агрегатов. Эти материалы характеризуются значительным статическим (топологическим и энергетическим) беспорядком, который диктуется структурой сольватной оболочки [46–48]. Кроме того, часто реализуется случай сильной экситон-фононной связи [49–56].

Статический беспорядок J-агрегатов является причиной сильной локализации экситонов, что наиболее отчетливо проявляется на длинноволновом краю полосы поглощения (рис. 5) [47, 48, 57]. В этой области образуются локализованные экситоны, лишенные подвижности [46–48, 57], и наоборот, в максимуме полосы поглощения J-агрегатов возбуждаются подвижные экситоны со средним пробегом ~ 100 мономеров [57–59]. Таким образом, статический беспорядок значительно влияет на экситонный транспорт в подобных материалах.

Сильное экситон-фононное взаимодействие приводит к автолокализации (динамической локализации) экситонов в J-агрегатах [49–52]. Это явление можно наблюдать по появлению полосы свечения автолокализованных экситонов (рис. 6). Одновременное наблюдение полосы свечения свободных и автолокализованных экситонов свидетельствует о наличии

барьера автолокализации, что необычно для систем с одномерным экситонным транспортом [49–52, 60–62]. Объяснить это противоречие удалось в рамках модели, которая рассматривает одномерный экситонный транспорт и двухмерную деформацию [52, 55]. Видимо, автолокализация экситонов – распространенное явление для J-агрегатов и именно она является причиной малого квантового выхода люминесценции [63].

Важно отметить, что для J-агрегатов впервые продемонстрирована возможность управ-

ления беспорядком за счет изменения структуры сольватной оболочки [47, 48, 52, 56]. Закономерными оказались два результата: у более совершенных J-агрегатов исчезает сильная локализация экситонов на длинноволновом краю полосы поглощения и подавляется эффект автолокализации экситонов [47, 48, 52, 56].

В силу больших коэффициентов экстинкции ($\sim 200\,000\text{ см}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}$) J-агрегаты традиционно используются в качестве сенсibilизаторов различных фотоматериалов [55] (отметим, что речь идет о коэффициенте экстинкции по отношению к мономерам, так как концентрация J-агрегатов в растворе чаще всего неизвестна; если учесть, что обычно длина делокализации экситонов в J-агрегатах, определяющая их оптические свойства, составляет 10 и более мономеров, то коэффициенты экстинкции оказываются огромными). По той же причине данные материалы перспективны для применения в фотовольтаических ячейках [64, 65].

J-агрегаты представляют значительный интерес при использовании в качестве люминес-

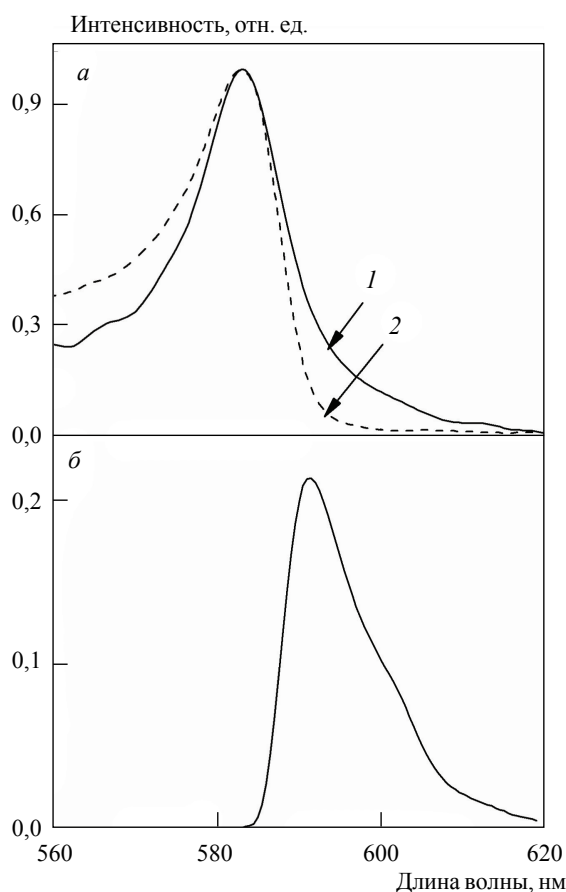


Рис. 5. Сравнение полосы поглощения J-агрегатов *amphi*-P1C (J-полосы) (кривая 1) с полосой в спектре возбуждения люминесценции ловушки (кривая 2, $\lambda_{\text{рег}} = 680\text{ нм}$) для J-агрегатов в растворе с содержанием воды 50% при 80 К (а); полоса поглощения локализованных экситонов, полученная при вычитании кривой 2 из кривой 1 (б)

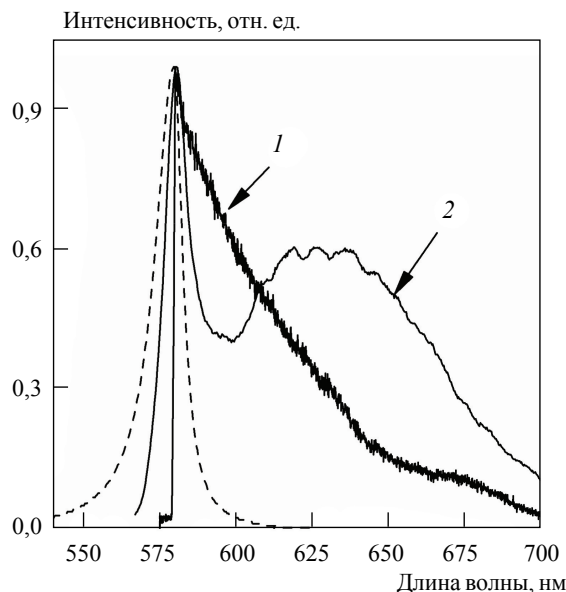
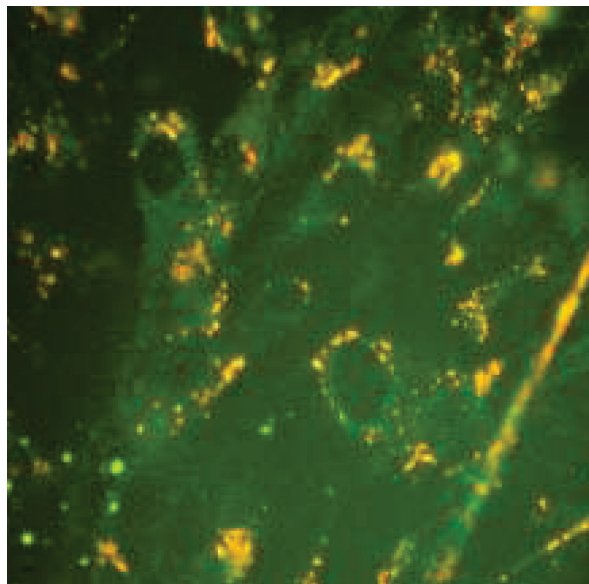
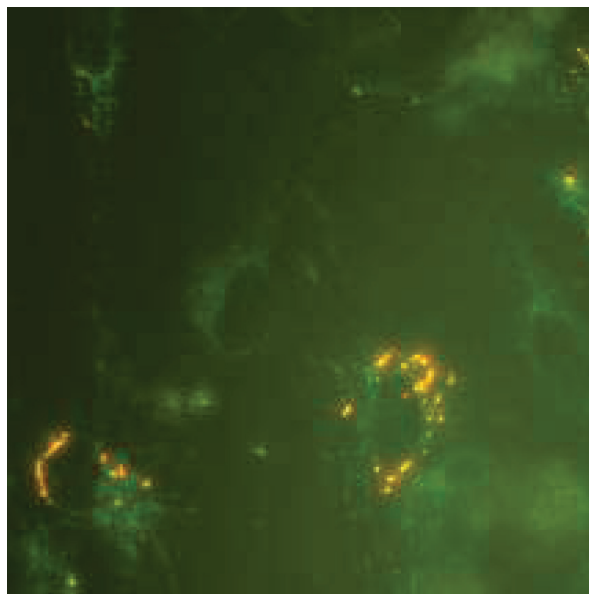


Рис. 6. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 532\text{ нм}$) J-агрегатов *amphi*-P1C при 1,5 К (1) и при 80 К (2). Пунктиром показана J-полоса при 1,5 К. Содержание воды в бинарном растворе ДМФА/вода – 50%

центных зондов в биологии и медицине [66, 67]. Так, например, J-агрегаты молекул JC-1 обладают уникальным свойством образовываться на мембранах митохондрий живых клеток [66, 67],



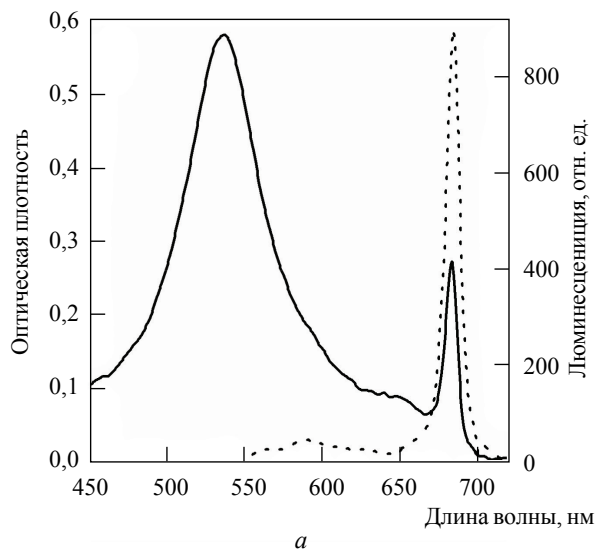
a



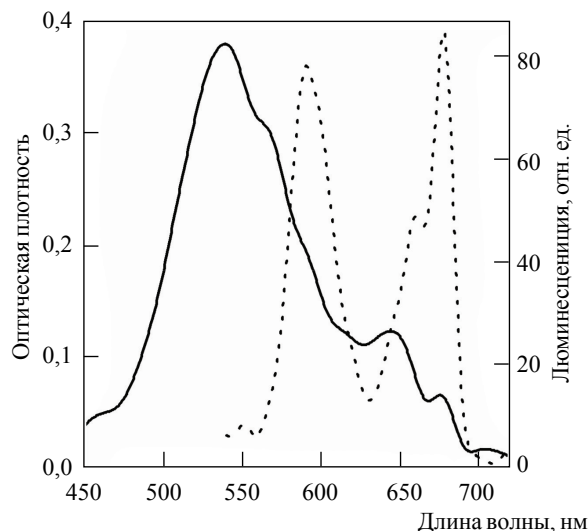
б

Рис. 7. Флуоресцентное изображение культуры клеток фибробластов человека, окрашенных зондом JC-1 до (*a*) и после (*б*) криоконсервации и последующего культивирования в течение 24 ч

причем физиологическое состояние митохондрий, зависящее от величины мембранного потенциала, напрямую связано с самим существованием J-агрегатов и их люминесценцией [66, 67]. Совместно с сотрудниками Института проблем криобиологии и криомедицины НАНУ Е.И. Гончарук, О.В. Павлович авторы продемонстрировали перспективность применения



a



б

Рис. 8. Спектры поглощения (сплошная кривая) и люминесценции (пунктирная кривая) ($\lambda_{возб} = 530$ нм) Суап-βTh (0,1 мМ) в присутствии ДНК ($0,6 \cdot 10^{-4}$ моль пар оснований/л) (*a*), РНК ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моль оснований/л) (*б*)

J-агрегатов для оперативного контроля состояния клеточного материала после криоконсервации (рис. 7) [68]. Кроме того, эти материалы специфически взаимодействуют с важными биологическими объектами, такими как ДНК и РНК (рис. 8) [69, 70].

Благодаря сходным экситонным свойствам J-агрегаты полиметиновых красителей могут рассматриваться в качестве модельных систем, имитирующих светособирающие антенны в фотосинтезирующих комплексах [71–73].

Мицеллы

поверхностно-активных веществ

Организованные ансамбли молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), так называемые мицеллы, сами по себе не люминесцируют [74]. Однако они обладают уникальным свойством – способностью сольubilизировать органические и неорганические люминофоры и, таким образом, приобретать люминесцентные свойства [74–76]. Мицеллы ПАВ как своеобразные наноконтейнеры могут быть использованы для получения люминесцентных нанодисперсных материалов с аномально большим сдвигом спектра люминесценции по отношению к спектру поглощения [77–83]. Для этого был использован двухкаскадный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между тремя люминофорами DiO, DiI и DiD, сольubilизированными в мицеллах додецилсульфата натрия (рис. 9) [81]. Добиться переноса энергии в нанобъемле мицелл удается при низкой исходной концентрации ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} моль/л) люминофоров в исходном растворителе без добавления поверхностно-активного вещества [81]. При увеличении числа молекул в нанобъемле мицеллы между ними иногда возникают различного рода взаимодействия, которые способны приводить к выталкиванию молекул одного типа молекулами другого типа [84, 85].

Липосомы

Липосомы так же, как и мицеллы, представляют собой молекулярные кластеры, которые образуются из молекул, содержащих полярную головку и неполярный углеводородный фраг-

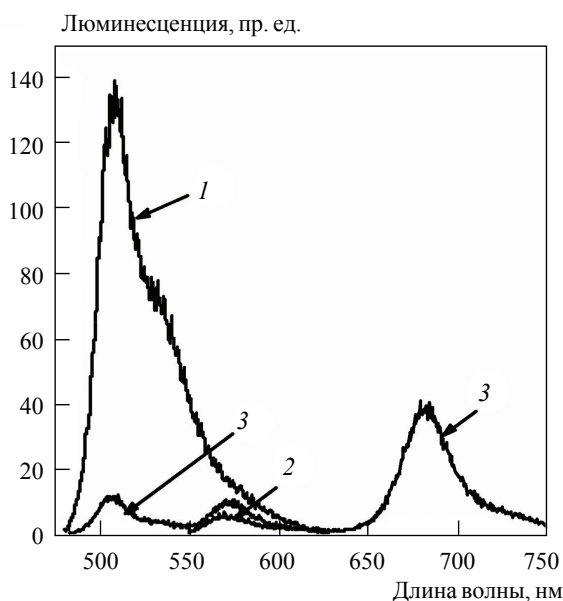


Рис. 9. Спектры люминесценции водных растворов с мицеллами, содержащими молекулы DiO ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (1), молекулы DiI ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (2), молекулы DiO ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), DiI ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и DiD ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (1:1:1) (3)

мент [86]. Липосомы состоят из двойных слоев и, в отличие от мицелл, являются биосовместимыми, т. е. при взаимодействии с живыми клетками не приводят к их гибели [87–89]. Это уникальное свойство липосом позволяет использовать их в качестве «контейнеров» для доставки лекарственных форм и других веществ внутрь клетки [87–89].

С помощью эффекта накопления органических красителей в двойном липидном слое липосомы был создан «контейнер» с сигнальной системой, которая дает возможность отследить взаимодействие липосомы с клеткой и доставку внутрь клетки активного вещества. Для этого использовали перенос энергии электронного возбуждения между двумя специально подобранными люминофорами DiO и DiI (рис. 10). При взаимодействии липосомы с клеткой и выходе люминофоров в клетку люминесцентный сигнал, соответствующий безызлучательному переносу энергии от одного люминофора к другому, исчезает, поскольку этот процесс напрямую связан с расстоянием между взаимодей-

ствующими молекулами [90]. Липосомы, снабженные подобной сигнальной системой, могут быть использованы в фармакокинетике для изу-

чения процессов, которые связаны со взаимодействием различных веществ, в том числе лекарственных средств, с живыми клетками в реальном времени [88, 89].

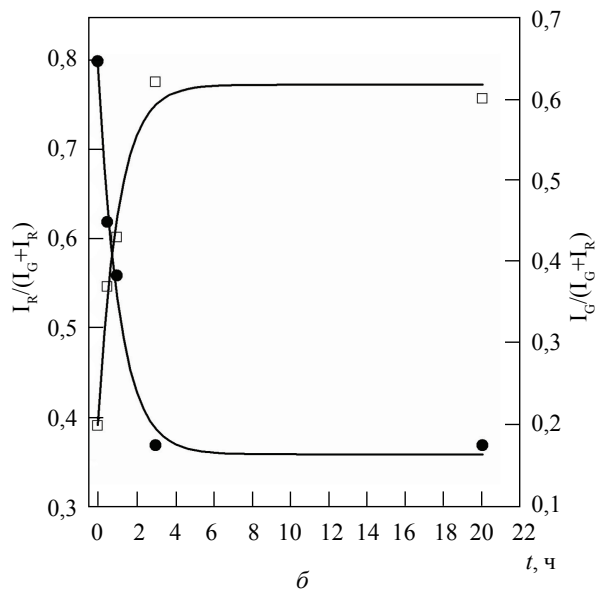
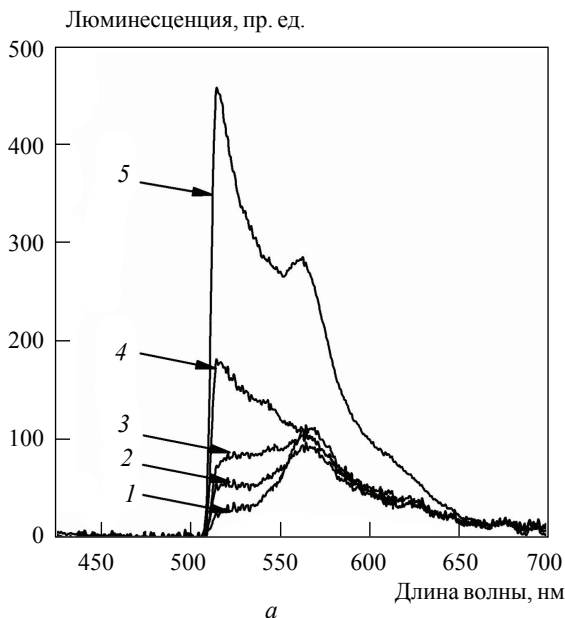


Рис. 10. Спектры люминесценции клеток гепатоцитов крыс: FRET-липосомы без клеток (1), клетки, инкубированные с FRET-липосомами в течение 0 ч (2), 1 ч (3), 3 ч (4), 20 ч (5) (а); изменение во времени относительного сигнала люминесценции DiO, $I_G/(I_G + I_R)$ и DiI, $I_R/(I_G + I_R)$ (б)

Выводы

Данная работа содержит анализ некоторых перспективных классов люминесцирующих наночастиц различного строения и химического состава – активированных диэлектрических нанокристаллов, полупроводниковых нанокристаллов, J-агрегатов полиметиновых красителей, мицелл ПАВ и липосом, содержащих органические люминофоры. Показаны различия между свойствами наночастиц и соответствующих объемных материалов. Квантово-размерный эффект в фононной подсистеме нанокристалла приводит к появлению люминесценции при переходе с возбужденных штатковских компонент расщепленных термов примесных редкоземельных ионов. Кроме того, развитая поверхность нанокристаллов изменяет их физико-химические свойства и приводит к неоднородному распределению примесных ионов по объему, а также к изменению атомной упаковки для «малых» нанокристаллов. Установлено, что величина экситон-фононного взаимодействия оказывает существенное влияние на формирование люминесценции молекулярных нанокластеров – J-агрегатов полиметиновых красителей. Обнаружено, что создание в липосомах каскадов безизлучательного переноса энергии между полиметиновыми красителями позволяет контролировать взаимодействие липосом с клетками. Приведены примеры практического применения люминесцентных наночастиц в различных областях науки и техники, в частности в медицинской и биологической сферах.

У роботі представлено низку перспективних класів люмінесціовальних нанодисперсних матеріалів. Проаналізовано механізми формування оптичних та люмінесцентних властивостей наночастинок і продемонстровано конкретне застосування їх у технічних розробках, а також наведено приклади використання наночастинок як люмінесцентних міток та зондів для візуалізації й діагностики важливих біологічних об'єктів.

Ключові слова: наночастинки, люмінесценція, нанотехнології, люмінесцентні зонди

There is an analysis of several perspective classes of luminescent nanodispersed materials presented in the work. Mechanisms of optical and luminescent properties formation for nanoparticles have been analyzed and their definite applications in technical developments have been demonstrated along with some examples of nanoparticles application as luminescent labels and probes for important biological objects visualization and diagnostics.

Key words: nanoparticles, luminescence, nanotechnologies, luminescent probes

1. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. Di Ventra M., Evoy S., Heflin J.R. Introduction to Nanoscale Science and Technology. – New-York: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 611 p.
4. Nabok A. Organic and inorganic nanostructures. – Boston: Artech House, 2005. – 268 p.
5. Prasad P.N. Nanophotonics. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004. – 415 p.
6. Fröhlich H. Die Spezifische Wärme Kleiner Metallteilchen // Physica. – 1937. – 4, N 5. – P. 406–412.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – 4-е изд. – М.: Наука, 1989. – 768 с.
8. Von Hippel A.R. Dielectric Materials and Applications. – London: Artech House, 1995. – 436 p.
9. Yu P.Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. – Berlin: Springer, 2010. – 775 p.
10. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications / K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna. – New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2008. – 364 p.
11. Rodriguez A., Fernandez-Garcia M. Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. – Wiley: New York, 2007. – 717 p.
12. Malyukin Yu.V., Masalov A.A. Control of electron-phonon dynamics by quantum confinement in isolated $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocrystal // Optical Materials. – 2009. – 31. – P. 1849–1852.
13. Evidence for long range interactions between rare-earth impurity ions in nanocrystals embedded in amorphous matrices with the two level systems of the matrix / Meltzer R.S., Yen W.M., Zheng H. et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – 64. – P. 100201(R).
14. Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy / T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild. – New York: Wiley, 1997. – 250 p.
15. Malyukin Yu.V., Masalov A.A., Zhmurin P.N. Single-ion luminescence spectroscopy of a $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocluster // Phys. Lett. A. – 2003. – 316. – P. 147–152.
16. Malyukin Yu.V., Masalov A.A., Zhmurin P.N. New fluorescence dynamics of a single $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocrystal // Opt. Commun. – 2004. – 239. – P. 409–414.
17. Tissue B.M. Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts // Chem. Mater. – 1998. – 10. – P. 2837–2845.
18. Strong quenching of praseodymium f-f luminescence induced by a surface of $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocrystal / A. Masalov, O. Viagin, I. Ganina, Yu. Malyukin // J. Lumin. – 2009. – 129. – P. 1695–1967.
19. Kaplyanskii A.A., Macfarlane R.M. (eds.) Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. – Amsterdam: North-Holland, 1987. – 754 p.
20. Lempicki A. Concentration quenching in Nd^{3+} stoichiometric materials // Opt. Commun. – 1977. – 23, № 3. – P. 376–380.
21. Fay D., Huber G., Lenth W. Linear concentration quenching of luminescence in rareearth laser materials // Opt. Commun. – 1979. – 28, N 1. – P. 117–122.
22. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline $Y_2SiO_5:Eu$ / Zhang W., Xie P., Duan C. et al. / Chem. Phys. Lett. – 1998. – 292. – P. 133–137.
23. Strong quenching of $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ nanocrystal luminescence by praseodymium nonuniform distribution / P.N. Zhmurin, Yu.V. Malyukin, N.V. Znamenskii, T.G. Yukina // Phys. Stat. Sol. B. – 2007. – 244, N 9. – P. 3325–3332.
24. Gorsky W.S. Theory of Elastic Aftereffect in Unordered Mixed Crystals (Elastic Aftereffect of the Second Kind) // Zeit. Phys. Soviet. U. – 1935. – 8. – P. 457–471.
25. Melcher C.L., Schweizer J.S. Cerium doped lutetium oxyorthosilicate: a fast efficient new scintillator // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1992. – 39. – P. 502–513.
26. Scintillation and thermoluminescence properties of $Lu_2SiO_5:Ce$ fast scintillation crystals / P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.J. Bos, C.L. Melcher // J. Lumin. – 1994. – 60–61. – P. 979–982.
27. Effect of coactivation with Dy^{3+} and Yb^{3+} ions on the efficiency of energy storage in $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ crystals / Масалов А.А., Вягин О.Г., Ганина И.И. и др. // ПЖТФ. – 2009. – 35, № 4. – С. 6–13.
28. Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals / C.L. Melcher, R.A. Manete, C.A. Peterson, J.S. Schweizer // J. Crystal Growth. – 1993. – 128. – P. 1001–1007.
29. Control of energy storage of $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ nanocrystals by co-activation / Masalov A.A., Vyagin O.G., Ganina I.I. et al. // Functional materials. – 2007. – 14, N 3. – P. 313–316.

30. *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels* / Bruchez J.R.M., Morone M., Gin P. et al. // *Science*. – 1998. – **281**. – P. 2013–2016.
31. *Yuan J., Wang G.* Lanthanide-based luminescence probes and time-resolved luminescence bioassays // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2006. – **25**. – P. 490–497.
32. *Gaponenko S.V.* Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. – 260 p.
33. *Alivisatos A.P.* Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**. – P. 13226–13239.
34. *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes* / C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed // *Chem. Rev.* – 2005. – **105**. – P. 1025–1102.
35. *Bimberg D., Grundman M., Ledentsov N.N.* Quantum Dot Heterostructures. – Wiley: Chichester, 1999. – 328 p.
36. *Yoffe A.D.* Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems // *Adv. Phys.* – 2001. – **50**. – P. 1–208.
37. *Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots* / Micic O.I., Cheong H.M., Fu H. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – **101**. – P. 4904–4912.
38. *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals* / W.W. Yu, L.H. Qu, W.Z. Guo, X.G. Peng // *Chem. Mater.* – 2003. – **15**. – P. 2854–2860.
39. *Scholes G.D., Rumbles G.* Excitons in nanoscale systems // *Nature Mat.* – 2006. – **5**. – P. 683–696.
40. *Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties* / Grabolle M., Spieles M., Lesnyak V. et al. // *Anal. Chem.* – 2009. – **81**, N 15. – P. 6285–6294.
41. *Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics* / Michalet X., Pinaud F.F., Bentolila L.A. et al. // *Science*. – 2005. – **307**, N 5709. – P. 538–544.
42. *Noninvasive Imaging of Quantum Dots in Mice* / Ballou B., Lagerholm B.C., Ernst L.A. et al. // *Bioconjugate Chem.* – 2004. – **15**, N 1. – P. 79–86.
43. *Mobius D.* Scheibe aggregates // *Adv. Matter.* – 1995. – **7**, N 5. – P. 437–444.
44. *Kobayashi T.* (ed.) J-aggregates. – Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1996. – 596 p.
45. *Шануро Б.И.* Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии*. – 2006. – **75**, № 5. – С. 484–510.
46. *Knoester J., Agranovich V.M.* Frenkel and charge-transfer excitons in organic solids / V.M. Agranovich, G.F. Bassani (Eds.). *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*, **31**. – Oxford: Elsevier Academic Press, 2003. – P. 1–96.
47. *Низкотемпературная спектроскопия беспорядка в 1Д-системах (J-агрегатах)* / Ю.В. Малюкин, О.Г. Товмаченко, Г.С. Катрич, К. Кемнитц / *Физика низких температур*. – 1998. – **24**, № 12. – С. 1171–1180.
48. *Malyukin Yu.V., Katrich G.S., Kemnitz K.* Optical absorption spectroscopy of strongly disordered J-aggregates: control of off-diagonal disorder // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2000. – **348**. – P. 15–26.
49. *Малюкин Ю.В., Товмаченко О.Г.* Автолокализация экситонных возбуждений в J-агрегатах // *Письма в ЖЭТФ*. – 1993. – **58**, № 5. – С. 385–388.
50. *Малюкин Ю.В., Семиноженко В.П., Товмаченко О.Г.* Проявление автолокализации экситонных возбуждений в J-агрегатах // *ЖЭТФ*. – 1995. – **107**, № 3. – С. 812–824.
51. *Distinctive features of exciton self-trapping in quasi-one-dimensional molecular chains (J-aggregates)* / G.S. Katrich, K. Kemnitz, Yu.V. Malyukin, A.M. Ratner // *J. of Luminescence*. – 2000. – **90**. – P. 55–71.
52. *Malyukin Yu.V.* Coexistence of free and self-trapped excitons in disordered J-aggregates // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2006. – **3**. – P. 3386–3393.
53. *Topical questions in the photophysics of J aggregates* // D. Embriaco, D.V. Balagurov, G.C. La Rocca, V.M. Agranovich // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2004. – **1**, N 6. – P. 1429–1438.
54. *Yamaguchi A., Kometani N., Yonezawa Y.* Spectroscopic properties of the mixed J-aggregate of unsymmetric merocyanine dyes in wide temperature range // *Thin Solid Films*. – 2006. – **513**. – P. 125–135.
55. *Ratner A.M., Globus M.E.* Threshold properties of quasi-one-dimensional self-trapping // *Phys. Lett. A.* – 1998. – **249**. – P. 335–341.
56. *Control of Polaron Formation in J-aggregates* / I.K. Katrunov, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin, Yu.V. Malyukin // *Func. Materials*. – 2010. – **17**, № 1. – P. 52–58.
57. *Coherent mechanism of exciton transport in disordered J-aggregates* / Lebedenko A.N., Grynyov R.S., Guralchuk G.Ya. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 29. – P. 12883–12887.
58. *Control of Exciton Migration Efficiency in Disordered J-Aggregates* / Sorokin A.V., Filimonova I.I., Grynyov R.S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – **114**, N 2. – P. 1299–1305.
59. *Tuszynski J.A., Jurgensen M.F., Möbius D.* Mechanisms of exciton energy transfer in Scheibe aggregates // *Phys. Rev. E.* – 1999. – **59**. – P. 4374–4383.
60. *Раиба Э.И.* Теория сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки в молекулярных кристаллах // *Оптика и спектроскопия*. – 1957. – **2**, № 1. – С. 75–98.
61. *Раиба Э.И., Стредж М.Д. (Ред.).* Экситоны. – М.: Наука, 1985. – 534 с.

62. *Song K.S., Williams R.T.* Self-trapped excitons. – 2nd Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996. – 360 p.
63. *Anomalous* surfactant-induced enhancement of luminescence quantum yield of cyanine dye J-aggregates / Guralchuk G.Ya., Katrunov I.K., Grynyov R.S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – **112**, N 38. – P. 14762–14768.
64. *Merocyanine* Aggregation in Mesoporous Networks / F. Nüesch, J.E. Moser, V. Shklover, M. Grätzel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – **118**. – P. 5420–431.
65. *Efficient Dye-Sensitized Solar Cell Based on oxo-Bacteriochlorin Sensitizers with Broadband Absorption Capability* / Wang X.-F., Kitao O., Zhou H. et al. // *J. Phys. Chem.* – 2009. – **113**. – P. 7954–7961.
66. *Intracellular* heterogeneity in mitochondrial membrane potentials revealed by a J-aggregate-forming lipophilic cation JC-1 / Smiley S.T., Reers M., Mottola-Hartshorn C. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1991. – **88**. – P. 3671–3675.
67. JC-1, but not DiOC₆(3) or rhodamine 123, is a reliable fluorescent probe to assess $\Delta\psi$ changes in intact cells: implications for studies on mitochondrial functionality during apoptosis / S. Salvioli, A. Ardizzoni, C. Franceschi, A. Cossarizza // *FEBS Letters.* – 1997. – **411**. – P. 77–82.
68. *Применение* карбоцианиновых флуоресцентных зондов для оценки функционального состояния культивируемых клеток после криоконсервации / Гончарук Е.И., Онищенко Е.В., Тимон В.В. и др. // *Биополимеры и клетка.* – 2008. – **24**, № 3. – С. 225–231.
69. *Specificity* of cyanine dye L-21 aggregation in solutions with nucleic acids / Guralchuk G.Ya., Sorokin A.V., Katrunov I.K. et al. // *J. Fluorescence.* – 2007. – **17**, N 4. – P. 370–376.
70. *Применение* агрегатов цианиновых красителей для детекции нуклеиновых кислот / Гуральчук Г.Я., Гринев Р.С., Катрунов И.К. и др. // *Биофиз. вестник.* – 2007. – **18**, № 1. – P. 102–107.
71. *Van Amerongen H., Valkunas L., van Grondelle R.* Photosynthetic excitons. – World Scientific Publishing, Singapore, 2000. – 604 p.
72. *Kirstein S., Döhne S.* J-Aggregates of Amphiphilic Cyanine Dyes: Self-Organization of Artificial Light Harvesting Complexes // *Int. J. Photoenergy.* – 2006. – **2006**. – P. 1–21.
73. *Supramolecular* Device for Artificial Photosynthetic Mimics As Helix-Mediated Antenna / O.-K. Kim, J. Melinger, S.-J. Chung, M. Pepitone // *Reaction Center Ensemble Org. Lett.* – 2008. – **10**. – P. 1625–1628.
74. *Colloidal* Surfactants, Some Physicochemical Properties / K. Shinoda, T. Nakagawa, H. Tamamushi, T.I. Semura. – New York and London: Academic Press, 1963. – 365 p.
75. *Surfactants* and polymers in aqueous solution, 2nd edition / K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003. – 587 p.
76. *Meyer D.* Surfactant Science and Technology, 2nd edition. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006. – 393 p.
77. *Wang L., Tan W.* Multicolor FRET silica nanoparticles by single wavelength excitation // *Nano Letters.* – 2006. – **6**, N 1. – P. 84–88.
78. *Dye-doped* nanoparticles for bioanalysis / Yan J., Estevez M.C., Smith J.E. et al. // *Nano Today.* – 2010. – **2**, N 3. – P. 44–50.
79. *Zhao X., Bagwe R.P., Tan W.* Development of Organic-Dye-Doped Silica Nanoparticles in a Reverse Microemulsion // *Advanced Materials.* – 2004. – **16**, N 2. – P. 173–176.
80. *The fluorescence* resonance energy transfer between dye compounds in micellar media / B.M. Aydin, M. Acar, M. Arik, Y. Onganer // *Dyes and Pigments.* – 2009. – **81**. – P. 156–160.
81. *Nano-scale* control of energy transfer in the system «donor-acceptor» / Malyukin Yu.V., Yefimova S.L., Lebedenko A.N. et al. // *J. Lumin.* – 2005. – **112**. – P. 439–443.
82. *Fluorescence* resonance energy transfer from serum albumins to 1-anthracene sulphonate entrapped in reverse micellar nanocavities / Dhar S., Rana D.K., Sarkar A. et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – **369**. – P. 57–64.
83. *Безызлучательный* перенос энергии в каскадных композициях карбоцианиновых красителей в нанообъеме мицеллы ПАВ // Ефимова С.Л., Сорокин А.В., Лебедево А.Н. и др. // *Журнал прикладной спектроскопии.* – **73**, № 2. – С. 152–157.
84. *Взаимодействие* органических молекул в «наноконтейнере» мицеллы поверхностно-активного вещества: влияние гидрофобности / Ефимова С.Л., Гуральчук Г.Я., Сорокин А.В. и др. // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2008. – **75**, № 5. – С. 646–652.
85. *Effects* of surfactants on the molecular aggregation of squaraine dye SQ-2Me in aqueous solutions // Yefimova S.L., Guralchuk G.Ya., Lebed A.S. et al. // *Functional Materials.* – 2009. – **16**, N 4. – P. 460–465.
86. *Torchilin V., Weissig V. (eds.)* Liposomes: a practical approach (Practical Approach Series 264), second edition. – Oxford: Oxford Univ Press, 2003. – 420 p.
87. *Липосомы* и другие наночастицы как средство доставки лекарственных веществ / А.П. Каплун, Ле Банг Шон, Ю.М. Краснопольский, В.И. Швец // *Вопросы медицинской химии.* – 1999. – **1**, № 45. – С. 1–11.
88. *Liposomal* drug delivery, a novel approach: PLARosomes / A. Kozubek, J. Gubernator, E. Przeworska, M. Stasiuk // *Acta Biochimica Polonica.* – 2000. – **47**, N 3. – P. 639–649.
89. *Liposomal* drug delivery systems – clinical applications / Goval P., Goval K., Kumar S.G.V. et al. // *Acta Pharm.* – 2005. – **55**. – P. 1–25.
90. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy, second ed. – New York: Plenum Publishers, 1999. – 698 p.