

УДК 535, 539.2

ОДНОФОТОННАЯ И ДВУХФОТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПЕПТИДНЫХ НАНОТРУБКАХ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛАЛАНИНА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Кудрявцев А.В., инженер, Email: oldousavk@yandex.ru
МГТУ МИРЭА, Москва, Россия

Аннотация. Работа посвящена исследованию однофотонной (ОФЛ) и двухфотонной (ДФЛ) люминесценции в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина (FF-ПНТ), отожжённых в различных газах. Отжиг проводился как в потоке газа, так и в запаянных ампулах с газом. На основе представленных результатов объяснён механизм появления люминесценции в FF-ПНТ при фазовом переходе.

Ключевые слова: пептидные наноструктуры; люминесценция; нелинейная оптика

SINGLE-PHOTON AND TWO-PHOTON LUMINESCENCE IN PEPTIDE DIPHENYLALANINE NANOTUBES AT THE PHASE TRANSITION

Kudryavtsev A.V., engineer, E-mail: oldousavk@yandex.ru
MSTU MIREA, Moscow, Russia

Abstract. The paper is devoted to the study of single-photon (SFL) and two-photon (TFL) luminescence in diphenylalanine peptide nanotubes (FF-PNT), annealed in various gases. The samples was annealed in a gas flow or in sealed ampoules with gas. On the basis on these results, the mechanism of appearance of luminescence in FF-PNT is explained.

Key words: peptide nanostructures; luminescence; nonlinear optics

Многие самоорганизованные пептидные наноструктуры в последнее время активно исследуются в качестве перспективных материалов для различных областей нанотехнологии: бионаномедицины [1], бионанотехнологии [2,3], электроники [4], оптики [5], создания биосовместимых микроэлектромеханических систем и оптоэлектронных устройств. Такое внимание к данным материалам обусловлено их физическими, химическими и биологическими свойствами. Кроме того, подобные структуры являются биофункциональным материалом и могут существовать в организме. Так, активно ведутся исследования, в том числе нашей научной группой, самоорганизованных пептидных микро- и нанотрубок (ПМТ и ПНТ) на основе дифенилаланина (FF) [6]. В них был обнаружен пьезоэлектрический эффект [6] (для нанотрубок диаметром 200 нм величина эффективного пьезоэлектрического коэффициента составляет $60 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$), квантоворазмерный эффект [7], обуславливающий их специфические излучательные свойства, а также нелинейно-оптический эффект [8]. Эти и другие физические свойства обусловлены структурой пептидных нанотрубок. ПНТ состоят из элементарных строительных блоков,

обладающих свойствами квантовых точек [7]. Наличие пьезоэлектрического и нелинейно-оптического эффектов обусловлено нецентросимметричной кристаллической структурой ПНТ. Установлено, что дифенилаланиновые ПНТ обладают гексагональной симметрией с пространственной группой $P6_1$ [9].

Значительные величины нелинейных восприимчивостей и пьезокоэффициента делают ПНТ перспективным материалом для биосовместимых экологически чистых нелинейно-оптических преобразователей и элементов МЭМС.

Актуальной задачей с теоретической и прикладной точек зрения является в том числе исследование люминесценции в данных структурах. Понимание механизма появления люминесценции в FF-ПНТ может быть использовано при разработке излучательных устройств на основе данного материала.

Методика изготовления образцов

Для изготовления ПНТ на основе дифенилаланина (FF) порошок линейного дифенилаланина (L-FF) (Vachem) растворили в 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол (HFIP) (Sigma Aldrich) в исходной концентрации 100 мг/мл, после чего разбавили дистиллированной водой до концентрации 2 мг/мл. Приведённые концентрации обеспечивают формирование нанотрубок, ориентированных в плоскости подложки, с достаточно низкой концентрацией, что позволяет впоследствии выделить для исследования единичные нанотрубки.

Результаты и обсуждение

Фазовый переход в FF-ПНТ изучался ранее в нескольких работах. Так, известно, что в процессе отжига нанотрубок их структура меняется с нецентросимметричной на центросимметричную, следствием чего является исчезновение сигнала ВГ [10]. Из работы [10] известно также, что ДФЛ в ПНТ на основе дифенилаланина появляется при их отжиге на воздухе. Так как воздух представляет собой смесь нескольких газов, для лучшего понимания природы люминесценции в данном случае необходимо установить, оказывает ли какой-либо из газов, входящих в состав воздуха, наибольшее влияние на появление люминесценции. Для этой цели изготовленные образцы FF-ПНТ подверглись отжигу в различных газовых средах. Часть образцов отжигалась на воздухе. Часть образцов была отожжена в откачанных ампулах с кислородом или аргоном. Другая часть образцов отжигалась в печи в потоке одного из газов: аргона или азота. Отжиг всех образцов проводился в течение 1 часа при температуре 150°C.

Экспериментальное исследование ДФЛ и ОФЛ в FF-ПНТ проводилось с помощью ближнепольного оптического микроскопа WITec с функцией сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Для каждого из образцов были получены

микроскопические изображения на длинах волн второй гармоники (до отжига) и ДФЛ (после отжига) одного и того же участка образца. В точках с наиболее интенсивным сигналом ВГ или ДФЛ снимался спектр излучения. Длина волны накачки при этом была равна 800 нм, мощность излучения накачки составляла 100 мВт. При измерении ОФЛ использовалось излучение накачки на длине волны 400 нм.

Были измерены спектры ВГ для длины волны накачки 800 нм. Как и ожидалось, для каждого из образцов спектр излучения представляет собой узкий интенсивный пик на длине волны ВГ (400 нм), ДФЛ отсутствует.

На рисунке 1 представлены микроскопические изображения участков образцов после отжига, полученные для спектрального диапазона волн, соответствующих спектру ДФЛ данных образцов. В наиболее интенсивных точках на изображениях были измерены спектры излучения. Спектры представляют собой низкоинтенсивные широкие пики ДФЛ, сигнал ВГ на всех спектрах полностью отсутствует. Эти результаты подтверждают результаты, полученные в работе [10].

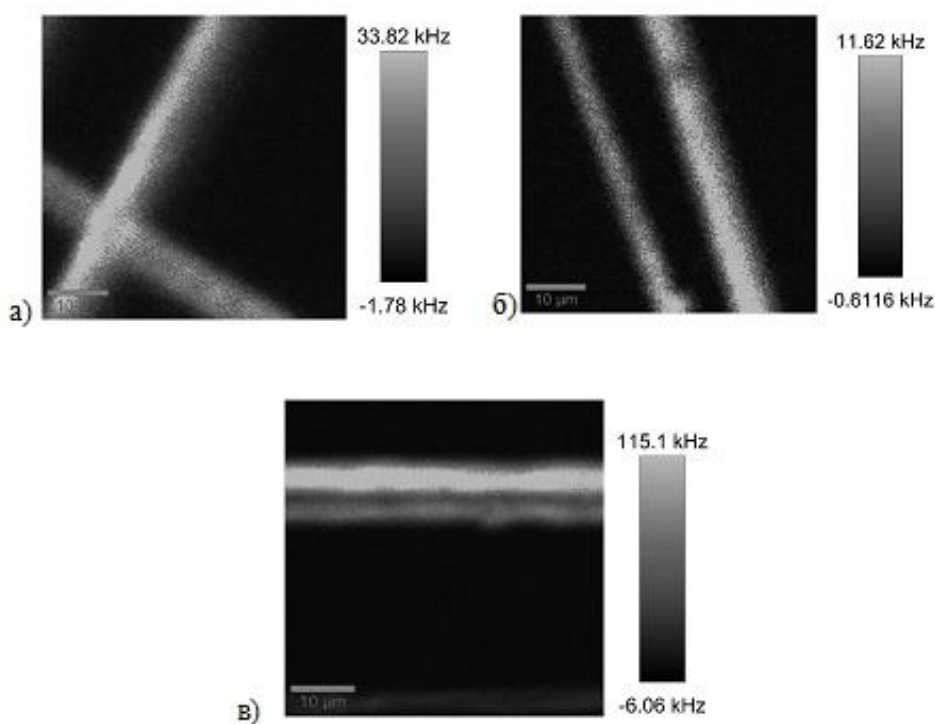


Рисунок 1 - Микроскопические изображения областей, выделенных на рисунке 37, полученные на длине волны ДФЛ. Представлены изображения образцов ФФ-ПНТ, отожжённых в воздухе (а), азоте (б) и аргоне (в).

Для сравнения интенсивности ДФЛ после отжига в различных газах были сделаны также сечения интенсивности спектров ДФЛ вдоль трубок. Для выявления

влияния каждого из газов на интенсивность ДФЛ необходимо учесть, что представленные ДФЛ была измерена от трубок разных размеров. Таким образом, интенсивности ДФЛ необходимо нормировать на единицу объёма трубки, для которой они были измерены. Для грубой оценки данной величины можно использовать квадрат диаметра трубки. На рисунке 2 представлены зависимости интенсивности ДФЛ от координаты участка трубки, нормированные на квадрат диаметра трубки.

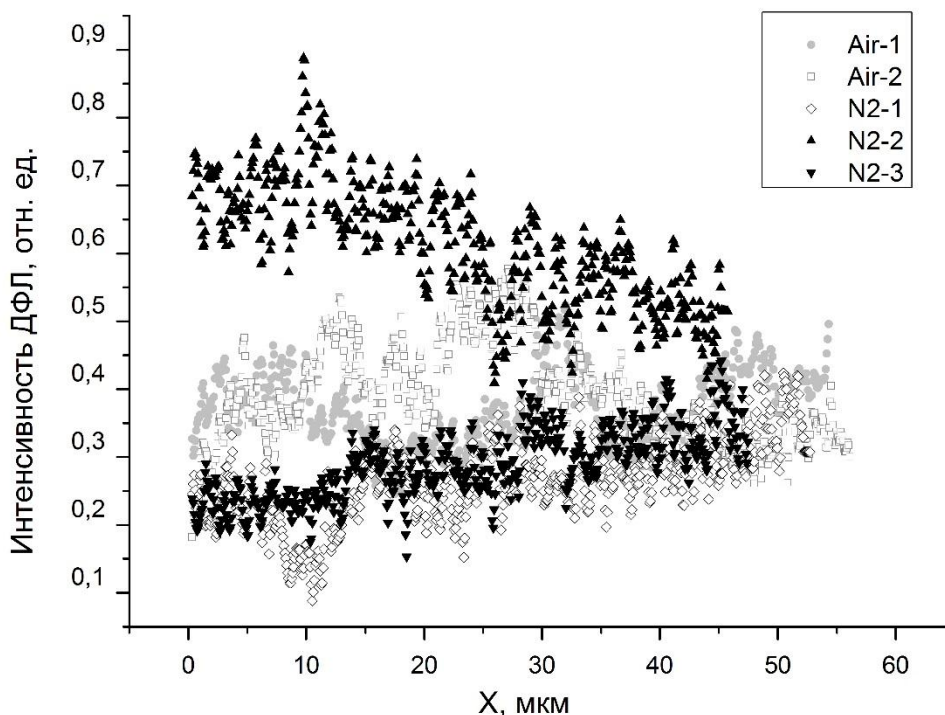


Рисунок 2 - Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты X вдоль оси дифенилаланиновых трубок, отожжённых в потоке в воздухе и азоте. Интенсивности нормированы на квадраты диаметров трубок.

Длина волны накачки составляла 800 нм, мощность – 100 мВт.

Результаты представлены для двух трубок, отожжённых в воздухе, и трёх трубок, отожжённых в азоте. Заметно выделяется кривая для одной из трубок, отожжённых в азоте (зелёная кривая), которая лежит выше остальных кривых. Интенсивности ДФЛ от остальных четырёх трубок примерно совпадают друг с другом. Если предположить, что определяющее влияние на возникновение ДФЛ в FF-ПНТ оказывает именно азот, то совпадение между собой значений интенсивности ДФЛ для случаев отжига в воздухе и азоте не противоречит этому предположению, так как содержание азота в воздухе составляет до 70% по объёму.

Отжиг в потоке газа обладает определёнными недостатками. Так, печь, в которой проводился отжиг подобным методом, не была герметичной, в связи с чем на спектр ДФЛ трубок неизбежно оказывает влияние воздух, в атмосфере которого

находился каждый образец. Кроме того, поток воздуха, проходящий в непосредственной близости от поверхности образца, может приводить к его охлаждению. В результате отличие температур отжига различных образцов может быть существенным.

Принимая во внимание приведённые выше соображения, дополнительно был проведён отжиг другой серии образцов в откачанных ампулах с различными газами: воздухом, кислородом и аргоном. Отжиг этой серии образцов также проводился в течение часа при температуре 150°C. Кроме того, для данных образцов были измерены однофотонной люминесценции.

На рисунке 3 представлены микроскопические изображения на длине волны ДФЛ для трубок, отожжённых в воздухе, кислороде и аргоне соответственно.

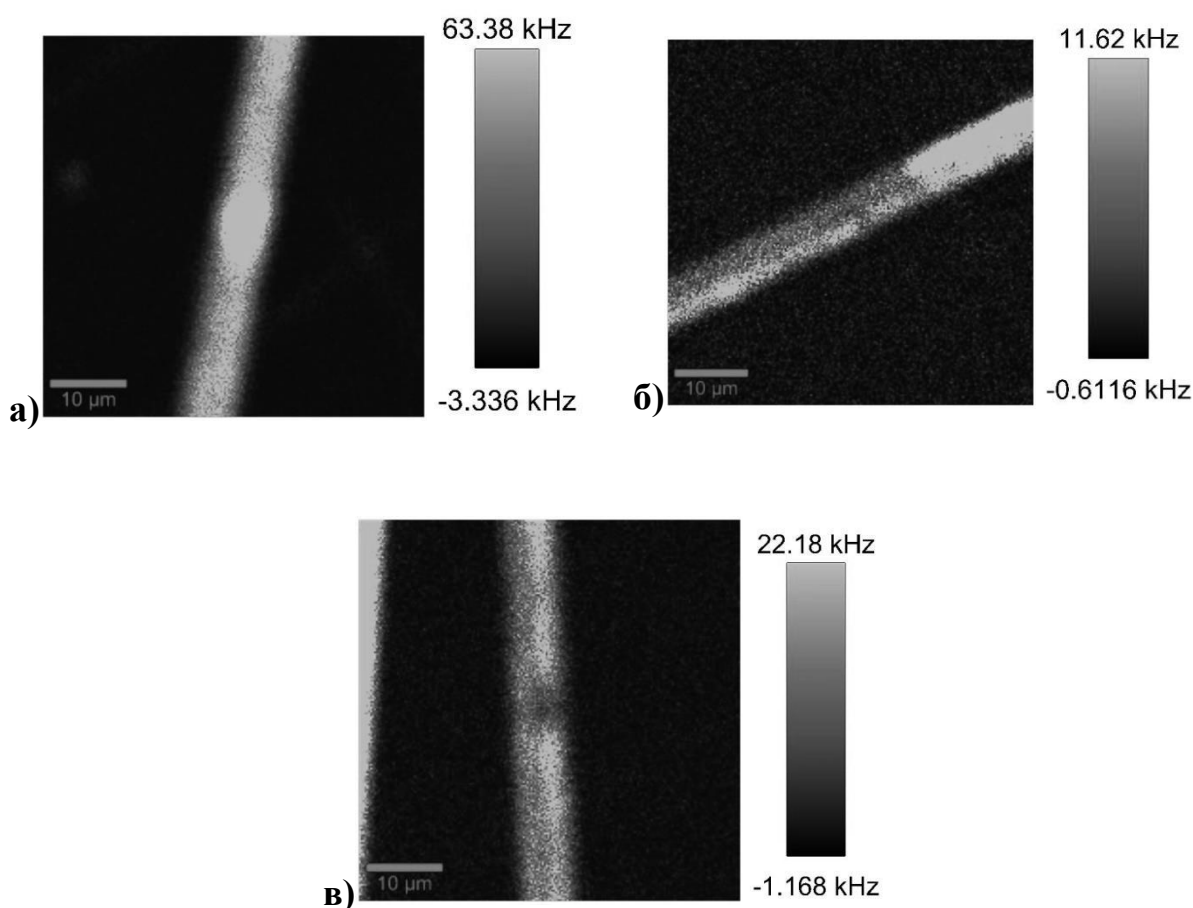


Рисунок 3 - Микроскопические изображения областей FF-ПНТ, отожжённых в ампулах в течение 1 часа при температуре 150°C, полученные на длине волны ДФЛ. Представлены изображения образцов FF-ПНТ, отожжённых в воздухе (а), кислороде (б) и аргоне (в).

Для данной серии образцов также были измерены зависимости интенсивности ДФЛ вдоль трубок. Так же, как и в предыдущем случае, они были нормированы на квадраты диаметров трубок. Полученные результаты представлены на рисунке 4.

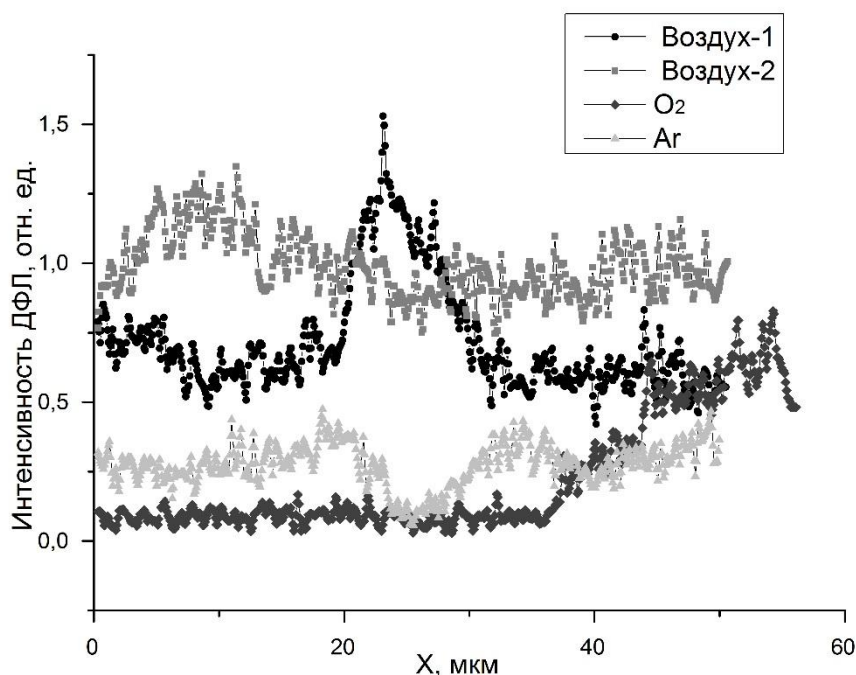


Рисунок 4 - Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты X вдоль оси дифенилаланиновых трубок, отожженных в ампулах в воздухе, кислороде и аргоне. Интенсивности нормированы на квадраты толщин трубок. Длина волны накачки составляла 800 нм, мощность – 100 мВт.

На представленных графиках заметно, что наиболее интенсивной является ДФЛ от образцов, отожженных в воздухе. Так, кривая воздух-1 лежит заметно выше кривых интенсивностей для случаев аргона и кислорода, а для кривой воздух-2 минимальное значение интенсивности ДФЛ примерно совпадает с максимальным значением интенсивности ДФЛ для случая отжига в кислороде. Поскольку кислород и аргон входят в состав воздуха, но не оказывают существенного влияния на интенсивность ДФЛ, то на основе приведенных зависимостей можно делать вывод о том, что на природу ДФЛ в FF-ПНТ существенное влияние оказывает газ, входящий в состав воздуха, но не использованный в данном конкретном эксперименте, а именно азот. Данный вывод совпадает с выводом, сделанным на основе результатов по отжигу FF-ПНТ в потоке газа.

На рисунке 5 представлены спектры однофотонной люминесценции, полученные от второй серии образцов пептидных нанотрубок. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности люминесценции, достигнутое в эксперименте. Нормировка на квадрат диаметров трубок в данном случае не проводилась, так как для данного эксперимента были выбраны трубки одинаковой толщины.

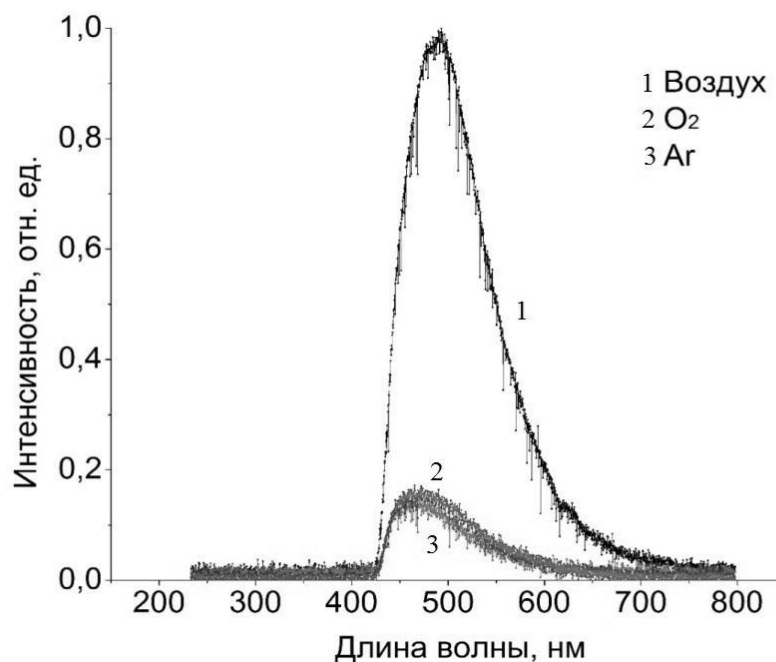


Рисунок 5 - Спектры ОФЛ FF-ПНТ, отожжённых на воздухе (кривая 1), а также в кислороде и аргоне (кривые 2 и 3, соответственно). Спектры получены при длине накачки 400 нм.

На рисунке 5 хорошо заметно, что максимум спектра интенсивности люминесценции образца, отожжённого в воздухе, приблизительно в 5 раз превышает максимумы спектров люминесценции образцов, отожжённых в аргоне и кислороде. При этом интенсивности ОФЛ последних двух образцов равны по порядку величины. На основе данных результатов можно сделать вывод о том, что аргон и кислород не оказывают существенного влияния на появление ОФЛ в FF-ПНТ в результате отжига.

На основе обобщения всех представленных в данной главе экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что с наибольшей вероятностью на усиление ОФЛ и появление ДФЛ в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина в процессе термического отжига наибольшее влияние из всех исследовавшихся газов оказывает азот, содержащийся в воздухе.

В работе [10] делается предположение о том, что ДФЛ и ОФЛ возникают из-за образования дефектов в трубках в процессе отжига. Действительно, в органических кристаллах могут образовываться дефекты различных типов [11]. К таким дефектам относятся фотоиндуцированные поляроны [12] и дефекты молекулярных уровней внутри энергетических полос [13]. Последние при этом можно рассматривать как центры окраски. Известно, например, что центры окраски могут образовываться под действием электронного излучения в кристаллах аланина [14]. Следствием этого

процесса является широкополосный спектр люминесценции. Вполне возможно, что такой же процесс имеет место на молекулярном уровне в дифенилаланиновых пептидных нано- и нанотрубках во время термической обработки. В процессе образования центров окраски в структуре FF-ПНТ определяющую роль мог бы играть азот. Однако каких-либо экспериментальных и теоретических подтверждений подобного процесса обнаружить не удалось.

В работе [15] на основе экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что отжиг дифенилаланиновых ПНТ происходит в два этапа, каждый из которых характеризуется потерями воды. Известно, что в гидрофильных каналах внутри ПНТ могут находиться молекулы воды, связанные с молекулами дифенилаланина посредством водородных связей (рисунок 6). Удалению этих молекул воды из каналов и соответствует первый этап отжига нанотрубок. Второй этап отжига соответствует потере молекулами дифенилаланина воды в результате циклизации. Вода играет существенную роль при отжиге и с точки зрения влияния на люминесцентные свойства: как в FF-ПНТ, отжигаемых в вакууме [15], так и в трубках, непосредственно самоорганизованных из циклических молекул дифенилаланина, люминесценция не наблюдается [10].

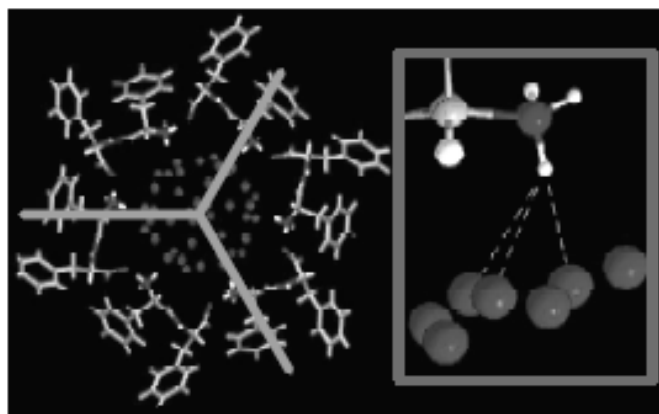


Рисунок 6 – поперечное сечение внутреннего гидрофильного канала в FF-ПНТ: показано взаимное расположение молекул дифенилаланина и молекул воды, содержащихся в канале (из работы [16]).

Кроме того, прямое влияние количества молекул воды во внутренних каналах на люминесцентные свойства дифенилаланиновых нанотрубок было установлено в работе [16]. Также в данной работе было установлено, что процесс заполнения/удаления молекул воды из гидрофильных каналов является обратимым: при выдерживании «высушенных» ПНТ при высокой температуре в насыщенном водяном паре количество

молекул воды во внутренних каналах увеличивается.

Вероятно, подобный процесс имеет место и в случае молекул газов. Как указывалось выше, на некоторых линейных изображениях отожжённых трубок заметны выбросы вещества трубок, произошедшие, очевидно, в процессе отжига. Таким образом, можно предположить, что интеркаляция – включение молекул газа в структуру трубок – может происходить не только за счёт заполнения молекулами газа гидрофильных каналов, но и за счёт их включения в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига. Тот факт, что наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в случае отжига в азоте, который является наиболее лёгким из всех использованных в эксперименте газов, делает данное предположение весьма правдоподобным.

Список литературы:

1. Matsona J.B., Stupp S.I. Self-assembling peptide scaffolds for regenerative medicine // *Chemical Communications*. - 2012. – Vol.48. – P.26-33;
2. Zhang Z. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly // *Nature Biotechnology*. - 2003. –Vol. 21. – P.1171-1178;
3. Gao X., Matsui H. Peptide-Based Nanotubes and Their Applications in Bionanotechnology // *Advanced Materials*. - 2005. – Vol.17. – P.2037-2050;
4. Ulijn R.V., Smith A.M. Designing peptide based nanomaterials. // *Chemical Society Reviews*. - 2008. – Vol.37. – P.664-675;
5. Handelman A., Beker P., Admursky N., Rosenman G. Physics and engineering of peptide supramolecular nanostructures. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol.14. – P.6391-6408;
6. Kholkin A., Admursky N., Bdikin I., Gazit E. Strong Piezoelectricity in Bioinspired Peptide nanotubes.// *ACS Nano*. – 2010. – P.610-614;
7. Admursky N., Molotskii M., Aronov D., Alder-Abramovich L., Gazit E., Rosenman G. Blue Luminescence Based on Quantum Confinement at Peptide nanotubes // *Nano Letters*. – 2009. – Vol.9. – P.3111-3115;
8. Мишина Е.Д., Сёмин С.В., Швырков К.В., Кудрявцев А.В., Ильин Н.А., Шерстюк Н.Э., Мухортов В.М. Нелинейно-оптическая микроскопия и спектроскопия сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов. // *V.2012. – т.54, вып.5. – сс.836-842;*
9. Gorbitz C. The structure of nanotubes formed by diphenylalanine, the core recognition motif of Alzheimer's β -amyloid polypeptide // *Chemical Communications*. –

2006. – P.2332-2334;

10. Semin S., A. van Etteger, Cattaneo L., Admursky N., Kulyuk L., Lavrov S., Sigov A., Mishina E., Rosenman G., Rasing T. Strong Thermo-Induced Single and Two-Photon Green Luminescence in Self-Organized Peptide Microtubes. // 2014. - Small. - Published online. Doi: 10.1002/sml.201401602.

11. Ostapenko N.I., Sugakov V.I., and Shpak M.T. Spectroscopy of defects in organic crystals. // 1993. - Dordrecht Boston: Kluwer Academic Publishers. - viii, P 261.

12. Hicks J.C. and Mele E.J. Continuum Model for Vibrational Excitations of Conjugated Polymers. // Physical Review B. - 1986. - V.34. - P. 1091-1100.

13. Wojciechowski A., Alzayed L., Kityk I., Berdowski J., Tylczynski Z. Laser induced phenomena in gamma-glycine crystals. // Optica Applicata. - 2010. - V.40. – P.1007-1012.

14. Winkler E., Etchegoin P., Fainstein A., Fainstein C. Luminescence and resonant Raman scattering of color centers in irradiated crystalline L-alanine. // Physical Review B. - 1998. V.57. - P. 13477-13484.

15. Jaworska M., Jeziorna A., Drabik E., and Potrzebowski M.J. Solid State NMR Study of Thermal Processes in Nanoassemblies Formed by Dipeptides. // J. Phys. Chem. C. - 2012. - V.116. - P. 12330-12338.

16. Wang M., Xiong S., Wu X., Chu P.K. Effects of water molecules on photoluminescence from hierarchical peptide nanotubes and water probing capability. // Small. - 2011. - V.7. - P.2801-2807.