

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Коллоидная и фото- стабильность квантовых точек
состава CdZnSeS/ZnS в водных средах

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Мошкова Александра Сергеевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
старший преподаватель
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Д. Дрозд
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева
инициалы, фамилия

Саратов 2023

Введение

Актуальность работы. Квантовые точки (КТ) – перспективный фотолюминесцентный (ФЛ) полупроводниковый наноматериал, обладающий, за счет размера кристаллов уникальными оптическими свойствами. Исследования в этой области позволили значительно повысить эффективность работы солнечных панелей, увеличить диапазон спектра экранов (QLED) [1]. Однако основной интерес КТ могут представлять для решения задач биотехнологии и аналитической химии [2,3].

КТ имеют ряд преимуществ перед органическими ФЛ красителями при применении их в аналитических целях. Они имеют значительно более узкий пик ФЛ (органические красители в основном имеют полную ширину на уровне половины высоты 70–100 нм, в то время как КТ в среднем 30–90) [4], а также существует возможность изменять длину волны пика ФЛ за счет изменения строения и/или размера нанокристалла. Благодаря этому можно создавать КТ с длиной волны ФЛ в диапазоне практически всего видимого, и ближнего ИК спектра [5]. КТ обладают высокой фотостабильностью и термостабильностью, а также, в случае отдельных видов КТ, повышенной химической устойчивостью [6]. Вышеперечисленные факторы демонстрируют перспективу упрощения химического анализа и разработки новых методик с применением КТ в качестве ФЛ-меток [7]. Значение квантового выхода люминесценции (КВ) коллоидных КТ может значительно варьироваться в зависимости от методики синтеза (в том числе от материала самих КТ), внутренней структуры, поверхностных дефектов нанокристалла, используемого стабилизатора и условий среды [8].

Со временем КВ КТ снижается, что может являться ограничивающим фактором как при изучении свойств самих КТ, так и в анализах, проводимых с их использованием. Основной причиной потери КВ и коллоидной стабильности являются реакции на поверхностях КТ с участием стабилизирующих лигандов.

Цель работы: оценка факторов, влияющих на свойства КТ гидрофилизированных тиольными молекулами (ТГК, МПК, МЭТ, ДЛК) состава CdZnSeS/ZnS в водных средах, а также краткосрочные эффекты, наблюдаемые при применении их в анализе биологических сред и объектов.

Задачи:

- Изучить влияние структуры стабилизирующего тиольного лиганда на оптические и коллоидные свойства КТ;
- Исследовать влияние количества вводимого при гидрофизации стабилизирующего тиольного лиганда;
- Изучить влияние температурного режима и заморозки на оптические и коллоидные свойства гидрофилизированных КТ;
- Изучить фотостабильность КТ, стабилизированных различными тиольными молекулами.

Научная новизна данной работы заключается в комплексной сопоставительной оценке ряда факторов, влияющих на свойства КТ, стабилизированных в водных коллоидах молекулами тиолингантов. Также исследованы свойства КТ при разбавлениях и при пониженных температурах на долгосрочных и краткосрочных периодах времени, что имеет практическое значение для применения КТ в области био- и химического анализа водных сред. Представленное исследование включает изучение влияния обработки водных коллоидных растворов КТ электромагнитным излучением ближнего ультрафиолетового диапазона.

Объект исследования: коллоид КТ на основе твердых растворов состава CdZnSeS/ZnS полученный методом высокотемпературного металлоорганического синтеза.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждений, заключения и списка литературы. Работа изложена на 45 страницах и содержит в себе 22 иллюстрации.

Основное содержание работы

Использованные в данной работе КТ синтезированы на основе метода инъекционного органометаллического высокотемпературного синтеза [9]. Подобного рода методы синтеза [10] позволяют получить КТ с высоким КВ и узким пиком ФЛ. При модификации методик подобного синтеза можно получать КТ со сложным составом, например КТ на основе твердых растворов или многослойные КТ. Помимо органометаллического высокотемпературного существуют варианты синтеза в водной фазе [11,12]. Водные синтезы КТ соответствуют принципам «зеленой химии», поскольку не предполагают применение органических растворителей, но поскольку синтез осуществляется при меньшей температуре, КТ обладают большей дисперсией по размерам и, как следствие, пик ФЛ значительно уширен [13].

КТ применяют для повышения эффективности солнечных панелей [14,15] за счет большего коэффициента экстинкции солнечного света, наличия регулируемого спектра поглощения и возможностью множественной экситонной генерацией по сравнению с органическими красителями. Применение углеродных КТ в фотокатализе [16,17] позволило значительно увеличить выходы реакций. Активно исследуют применение коллоидных КТ в лазерах [18]. Значительная доля исследования КТ посвящена их синтезу и применению в химическом и биоанализе. Существует большое количество работ, посвященных использованию КТ в качестве биологических меток [4]. Огромное преимущество КТ в отношении органических красителей дает возможность путем связывания их с антителами получать узкоспециализированные метки, для отдельного вида клеток, например в клетках глиобластомы пересаженных мышам [19,20]. Использование эффекта Фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) модифицированных КТ совместно с комплексом тербия позволило визуализировать взаимодействия между белками [21].

Коллоидные КТ любой структуры и любого состава должны быть стабилизированы в растворе лигандами чтобы предотвратить агрегацию и

осаждение КТ. Стабилизатор КТ добавляется во время синтеза и, в случае необходимости модификации или перевода в другой растворитель, может быть заменен на стабилизатор другого вида.

Выделяют стабилизацию лигандами, стерически блокирующими подход к поверхности наночастицы и стабилизацию молекулами, сорбировавшимися на поверхности наночастицы и придающими ей заряд [22]. Существуют методики перевода коллоидных КТ из одного растворителя в другой. Процесс перевода гидрофобных КТ из раствора неполярного растворителя в воду называется гидрофилизацией.

Проведение гидрофилизации позволяет обеспечить стабильность коллоида КТ в водных растворах. Данный процесс необходим для применения КТ в области биоанализа и визуализации живых тканей [2]. Важной характеристикой стабилизирующего слоя гидрофильных КТ является их влияние на оптимальный рН, и другие условия среды [23].

Для данных КТ обнаружили повышение КВ после проведения гидрофилизации меркаптопропионовой (МПК), тиогликолевой (ТГК) и дигидролипоевой (ДЛК) кислотами. Наибольшее повышение КВ наблюдали при гидрофилизации с использованием 2-меркаптоэтанола (МЭТ). Для анализа влияния количества гидрофилизирующего агента на данное явление проведена гидрофилизация серии образцов КТ с применением различного количества гидрофилизирующего агента МЭТ. С увеличением количества гидрофилизирующего агента МЭТ усиливается эффект повышения КВ, однако спустя некоторое время произошло выравнивание его по сравнению с другими образцами. Аналогичная серия гидрофилизаций для анализа КВ при варьировании количества ТГК, однако наблюдали обратную зависимость КВ от количества гидрофилизирующего агента.

Увеличение концентрации МЭТ при гидрофилизации позволяет, увеличив степень покрытия КТ уменьшить количество безызлучательных переходов и увеличить КВ. Спустя некоторое время устанавливаются равновесия в растворах, что приводит к уравниванию КВ. При большей

концентрации в растворе ТГК процессы димеризации лигандов, в том числе и находящихся на поверхности КТ, вызывают уменьшение КВ.

Одним из распространенных приемов сохранения свойств аналитических препаратов является заморозка, однако не всегда компоненты препаратов сохраняют требуемые свойства даже при однократном фазовом переходе. Для гидрофильных КТ осуществляли изучение оптической и коллоидной стабильности при длительном нахождении в условиях заморозки. Для этого КТ, стабилизированные лигандами МЭТ, МПК, и ДЛК. Полученные растворы разбавили в 8, 16 и 32 раз для изучения влияния концентрации КТ на стабильность при хранении. После подготовки образцов провели измерение оптических свойств: интенсивности ФЛ и оптической плотности.

Образцы разделили на две группы, одну из которых хранили в замороженном состоянии, а другую при комнатной температуре. Повторную регистрацию спектров проводили через 7 и 37 дней. Получили данные для всех образцов кроме образцов гидрофилизированных МЭТ, большая часть которых теряла коллоидную стабильность на 7 день.

Являясь бидентантным лигандом и связываясь с двумя сайтами нанокристалла, ДЛК покрывает КТ наихудшим образом, что негативно влияет на КВ. Однако за счет более крепкой связи лиганд-нанокристалл коллоидная стабильность меняется незначительно.

МПК отличается от ТГК размером лиганда. МПК, являясь большим гомологом ТГК, обладает большим разделением зарядов.

Для образцов, потерявших коллоидную стабильность, был найден способ её восстановления. К раствору добавляли дополнительное количество гидрофилизующего агента (МЭТ), в результате чего после активного перемешивания обнаруживали кратковременное восстановление коллоидной стабильности раствора КТ.

В рамках экспериментов наблюдали, что при разбавлении значительно ухудшается коллоидная стабильность и снижается КВ. В случае анализа с использованием КТ в качестве люминофора при анализе тушением

люминесценции важно проанализировать возможное кратковременное влияние эффекта разбавления КТ и рассмотреть прочие возможные наблюдаемые эффекты, связанные с используемыми буферными растворами. ФСБ часто используют для создания рН и ионной силы близких к биологическим средам (в частности, человеческой крови).

Провели гидрофилизацию двух образцов КТ с использованием МПК и ТГК в качестве гидрофилизирующего агента. Параллельно с основными образцами, разбавляемыми водой, были подготовлены образцы, разбавляемые раствором ФСБ. Все исследуемые образцы в течение времени теряли интенсивность ФЛ, однако образцы, находящиеся в ФСБ, подвергались эффекту тушения ФЛ в значительно большей степени. Это может быть обусловлено тем, что вещества, находящиеся в буферном растворе, влияют на стабилизирующие лиганды, вызывая их десорбцию или уменьшение заряда поверхности.

В составе буферного раствора находятся средние и кислые фосфаты, создающие необходимый рН, а также хлориды натрия и калия, создающие необходимую ионную силу в растворе. Проведена вторая серия экспериментов, с разделенными компонентами содержащимися в буфере. Далее КТ гидрофилизированные аналогично предыдущему опыту на микропланшете разбавляли с шагом в 2 раза от 1/4 до 1/64. Разбавление проводили как бидистиллированной водой, так и отдельно солевым, и фосфатным растворами. Использование буферного раствора предпочтительно для исследований тушения люминесценции гидрофилизированных КТ, поскольку каждый компонент ФСБ, хотя и вызывает тушащий эффект, однако позволяет получать более достоверные результаты. Увеличение ионной силы раствора влияет на интенсивность ФЛ сильнее чем создаваемая фосфатными ионами среда.

Органические красители обладают чрезвычайно малой фотостабильностью. Для проверки влияния гидрофилизации на фотостабильность КТ провели гидрофилизацию КТ с помощью МПК.

Используя ртутную лампу и светофильтр УФС-6 на 360 нм, облучали водные растворы образцов в течение 10–50 минут. Далее проводили сравнение оптических плотностей (как характеристики концентрации коллоидных КТ) и спектров ФЛ.

Исследованные КТ показали значительную фотостабильность, поскольку после 50 минут под УФ-излучением не произошло ни смещения пика ФЛ в следствие изменения структуры, ни изменения в оптической плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что максимальным эффектом увеличения ФЛ обладают КТ, стабилизированные МЭТ. Однако КТ, стабилизированные МЭТ обладают низким периодом коллоидной стабильности. Это является следствием склонности данных КТ к агрегации, что предположительно связано с недостаточной величиной поверхностного потенциала по сравнению с тиокислотами. При гидрофиллизации ТГК происходит уменьшение КВ при увеличении концентрации гидрофиллизующего агента. Заморозка применима для сохранения оптических свойств КТ стабилизированных тиокислотами, однако неэффективна в случае применения МЭТ. При сравнении КТ, стабилизированных лигандами МПК и ТГК, первые показывают значительное преимущество в КВ и стабильности при долгосрочном наблюдении. В среде, имитирующей биологическую (ФСБ) на оптические свойства КТ оказывает влияние как ионная сила, так и рН, однако вклад ионной силы преобладает. Суммарные потери интенсивности люминесценции на временном промежутке 3 часа не превышает 30% от исходного. КТ стабилизированные тиольными лигандами обладают высокой фотостабильностью, поэтому данным фактором можно пренебречь при учете параметров аналитической системы в водных средах

Список использованной литературы

1. Pidluzhna и др. Multi-channel electroluminescence of CdTe/CdS core-shell quantum dots implemented into a QLED device // *Dye. Pigment. Elsevier*, 2019. Т. 162, № November 2018. С. 647–653.
2. Kargozar S. и др. Quantum Dots: A Review from Concept to Clinic // *Biotechnol. J.* 2020. Т. 15, № 12. С. 1–18.
3. Frigerio C. и др. Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: A review // *Anal. Chim. Acta. Elsevier B.V.*, 2012. Т. 735. С. 9–22.
4. Resch-Genger U. и др. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels // *Nat. Methods.* 2008. Т. 5, № 9. С. 763–775.
5. Lu H. и др. Infrared quantum dots: Progress, challenges, and opportunities: review-article // *ACS Nano. American Chemical Society*, 2019. Т. 13, № 2. С. 939–953.
6. Hu X., Gao X. Silica-polymer dual layer-encapsulated quantum dots with remarkable stability // *ACS Nano.* 2010. Т. 4, № 10. С. 6080–6086.
7. Lin C.A.J. и др. Bioanalytics and biolabeling with semiconductor nanoparticles (quantum dots) // *J. Mater. Chem.* 2007. Т. 17, № 14. С. 1343–1346.
8. Peterson M.D. и др. The role of ligands in determining the exciton relaxation dynamics in semiconductor quantum dots // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014. Т. 65. С. 317–339.
9. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Т. 115, № 19. С. 8706–8715.
10. Ouyang J. и др. Noninjection, one-pot synthesis of photoluminescent colloidal homogeneously alloyed CdSeS quantum dots // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Т. 113, № 13. С. 5193–5200.
11. Yong K.T. и др. Aqueous phase synthesis of CdTe quantum dots for biophotonics // *J. Biophotonics.* 2011. Т. 4, № 1–2. С. 9–20.

12. Wang C. и др. Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots // *J. Mater. Chem.* 2009. Т. 19, № 38. С. 7016–7022.
13. Brichkin S.B., Razumov V.F. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Т. 85, № 12. С. 1297–1312.
14. Lin M.C., Lee M.W. Cu_{2-x}S quantum dot-sensitized solar cells // *Electrochem. commun. Elsevier B.V.*, 2011. Т. 13, № 12. С. 1376–1378.
15. Taylor R.A., Ramasamy K. Colloidal quantum dots solar cells // *SPR Nanosci.* Nature Publishing Group, 2017. Т. 4, № March. С. 142–168.
16. Zhang Z. и др. Progress of Carbon Quantum Dots in Photocatalysis Applications // *Part. Part. Syst. Charact.* 2016. Т. 33, № 8. С. 457–472.
17. Zeng Z. и др. Graphene quantum dots (GQDs) and its derivatives for multifarious photocatalysis and photoelectrocatalysis // *Catal. Today.* Elsevier, 2018. Т. 315, № January. С. 171–183.
18. Park Y.S. и др. Colloidal quantum dot lasers // *Nat. Rev. Mater.* Springer US, 2021. Т. 6, № 5. С. 382–401.
19. Pathak S., Davidson M.C., Silva G.A. Characterization of the functional binding properties of antibody conjugated quantum dots // *Nano Lett.* 2007. Т. 7, № 7. С. 1839–1845.
20. Liu B. и др. Semiconductor quantum dots in tumor research // *J. Lumin.* Elsevier B.V., 2019. Т. 209, № August 2018. С. 61–68.
21. Afsari H.S. и др. Time-gated FRET nanoassemblies for rapid and sensitive intra- and extracellular fluorescence imaging // *Sci. Adv.* 2016. Т. 2, № 6.
22. Boles M.A. и др. Erratum: The surface science of nanocrystals (*Nature Materials* (2016) 15 (141-153)) // *Nat. Mater.* 2016. Т. 15, № 3. С. 364.
23. Kaur G., Tripathi S.K. Size tuning of MAA capped CdSe and CdSe/CdS quantum dots and their stability in different pH environments // *Mater. Chem. Phys.* Elsevier B.V, 2014. Т. 143, № 2. С. 514–523.