

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

Коллоидные квантовые точки AgInS/ZNS: получение, физико-химические свойства и применение в анализе

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Дрозд Арины Вадмовна

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель:

доцент, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

А.М. Абрамова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Квантовые точки (КТ) – общее название целого ряда люминесцентных полупроводниковых нанокристаллов, различающихся между собой по составу, структуре и свойствам. Впервые КТ были получены в 1981 году Алексеем Екимовым в стекле. История квантовых точек AgInS тесно связана с общим развитием исследований в области квантовых точек, которые начались в 1980-х годах. В то время как первые квантовые точки были синтезированы из других материалов, таких как CuCl и др. более целенаправленно, получение квантовых точек AgInS связано с развитием нетоксичных альтернатив для квантовых точек, содержащих ионы тяжелых металлов в своем составе. КТ содержащие элементы I, III, VI групп, такие как AgInS и CuInS , способны люминесцировать в широком диапазоне от видимой до ближней ИК-области спектра за счет настраиваемой эмиссии.

Полупроводниковые КТ состава AgInS/ZnS , являются уникальными по своей структуре и свойствам и набирают популярность среди ученых, как альтернативные полупроводники, не содержащие кадмий и свинец в своем составе. Растущий интерес к наноматериалам и их применению в высоких технологиях, подчеркивает важность и актуальность данной темы. Благодаря настраиваемой эмиссии длины волны, за счет изменения размера, высокой фотостабильностью и низкотоксичным химическим составом, используются в фотонике, биохимии, биофизике и других актуальных научных направлений, таких как биоанализ, конструирование солнечных батарей, биовизуализация и квантовые вычисления.

Целью работы является синтез коллоидных квантовых точек состава AgInS/ZnS , определение физико-химических свойств и применение в анализе.

Задачи исследования включали: синтез и характеристика фракций КТ состава AgInS/ZnS , покрытых меркаптопропионовой (МПК) и тиогликолевой кислотой (ТГК); сравнение полученных фракций КТ и выбор оптимальных для аналитического применения; определение возможности применения КТ в

системах тушения аналитом, на примере доксорубицина; определение возможности применения в качестве компонентов субстрата глюкозооксидазы в реакциях ферментативного тушения.

Материалы и методы исследования. Основным чувствительным элементом аналитической системы выступают фракции КТ в качестве наносенсорного элемента. В качестве аналита для анализа прямого тушения фотолюминесценции (ФЛ) был выбран антибиотик антрациклинового ряда – доксорубин, для проверки фермента генерируемого тушителем была выбрана глюкозооксидаза.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа (ВКР) состоит из раздела обозначений и сокращений, введения, трех глав («Литературный обзор», «Экспериментальная часть», «Результаты и обсуждения»), выводов и списка использованных источников. В тексте работы содержатся таблицы, уравнения и графические иллюстрации. Общий объем ВКР составляет 52 страниц, включая 9 рисунка и 3 таблицы.

Основное содержание работы.

В главе 1 представлен обзор литературы, в котором обсуждаются, коллоидные КТ их свойства и методы их получения, а также механизмы тушения фотолюминесценции, а также потенциальные применения.

В главе 2 описаны материалы и методы, используемые в работе.

В главе 3 обсуждаются физико-химические характеристики КТ и два основных принципа реализующих применение КТ в качестве наносенсорного элемента, основанного на тушении ФЛ.

Квантовые точки.

КТ — это полупроводниковые нанокристаллы (обычно диаметром 2-10 нм), которые обладают оптическими свойствами, такими как поглощение и ФЛ, зависящими от размера частицы. КТ доказали свою эффективность во многих областях биофотоники и наномедицины, включая визуализацию и

сенсорику [1]. КТ разного размера или состава могут возбуждаться одним источником света, излучая свет отдельных цветов в широком спектральном диапазоне с минимальным спектральным перекрытием, что делает их особенно привлекательными для мультиплексной визуализации.

Среди этих тройных КТ особо интересны CuInS и AgInS (AIS) КТ [2]. Их привлекательные ФЛ свойства включают высокий квантовый выход ФЛ $(\text{KB}) \geq 50\%$ во всем диапазоне от видимого до ближнего инфракрасного излучения от примерно 400 нм до примерно 1000 нм после нанесения оболочки содержащий ZnS [3-5]. Другими особенностями этих тройных квантовых точек [6] являются широкие полосы ФЛ с полной шириной на половине максимума более 100 нм в этом диапазоне длин волн, которые лишь незначительно перекрываются с неструктурированным спектром поглощения. Кроме того, они демонстрируют длительное время жизни ФЛ в несколько сотен наносекунд.

Синтез КТ.

Методы синтеза КТ играют ключевую роль в определении их оптических характеристик, таких как длина волны излучения, квантовый выход и интенсивность ФЛ. Выбор метода синтеза влияет на размер, форму, пассивацию поверхности и состав КТ, которые, в свою очередь, влияют на их оптические свойства. Разные подходы обеспечивают точный контроль над размером и пассивацией поверхности. Оптимизация параметров синтеза и использование структуры ядро-оболочка, может дополнительно улучшить оптические свойства КТ, давая возможность для широкого спектра применений в оптике, электронике и биомедицине.

Особенность синтеза нанокристаллов AIS заключается в различной реакционной способности ионов металлов, это связано с тем, что Ag^+ является мягкой кислотой Льюиса, а In^{3+} — жесткой, поэтому они различаются по своей

реакционной способности по отношению к соединениям серы, которая всегда является мягким основанием Льюиса [7].

Водный синтез КТ, который все чаще предпочитают из соображений экологичности, представляет собой необходимость участия стабилизатора коллоидной системы. Обычно используются небольшие водорастворимые тиольные лиганды, например МПК и ТГК, образующие комплексы с Ag(I) , In(III) и Zn(II) , причем стехиометрия комплекса зависит от концентрации лиганда [9-12].

Поскольку МПК и ТГК содержат меркапто- группу, они были выбраны в качестве стабилизатора для фиксации лиганда на поверхности КТ, а наличие карбоксильных групп на другой стороне молекулы обеспечило гидрофильность получаемых КТ. В случае тройных КТ считается, что стабильность коллоидной системы обусловлена электростатическим отталкиванием, достигаемого за счет депротонирования свободных карбоксильных групп на поверхности лиганда. Добавление в раствор КТ изопропанола может сместить кислотно-основное равновесие в сторону незаряженной формы $-\text{COOH}$ что приводит к агрегации КТ, которая тем сильнее, чем больше размер нанокристалла. В результате, при поэтапном добавлении осадителя с последующим центрифугированием, фракции, отобранные по размеру, могут быть получены из первоначального раствора КТ, при этом средний размер КТ уменьшается по мере фракционирования, а распределение по размерам сужается.

В результате данной процедуры были получены фракции КТ в диапазоне свечения от красного до зеленого цвета. Для сравнения свойств КТ AIS/ZnS@МПК и AIS/ZnS@ТГК обладали следующими характеристиками, приведенными в таблице 1. С увеличением номера фракции КТ AIS/ZnS полоса ФЛ КТ смещается в коротковолновую область, это явление связано с пассивацией поверхностных дефектных состояний, участвующих в

безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации и диффузии ионов Zn^{2+} в решетку КТ.

Как видно из представленных зависимостей, максимум длины волны ФЛ уменьшается с увеличением номера фракций. Это связано с увеличением ширины запрещенной зоны, а следовательно с уменьшением размера наночастиц КТ, и последующим сдвигом полосы максимума ФЛ в коротковолновую область.

Таблица 1. Характеристика КТ AIS/ZnS покрытые различными стабилизаторами.

	AIS/ZnS@МПК			AIS/ZnS@ТГК		
	λ_{max} , нм	КВ ФЛ, %	ВЖ ФЛ, нс	λ_{max} , нм	КВ ФЛ, %	ВЖ ФЛ, нс
Фракция 2	627	25	665	608	33	739
Фракция 3	603	32	604	578	42	617
Фракция 4	597	38	545	557	51	495
Фракция 5	570	41	493	544	39	315
Фракция 6	560	22	334	528	20	250

Фракции показали куполообразную зависимость ФЛ и КВ от номера фракции с максимальным значением 41% и 51% для промежуточной фракции, излучающей в желтой области спектра (фракция № 5 AIS/ZnS@МПК и фракция № 4 AIS/ZnS@ТГК).

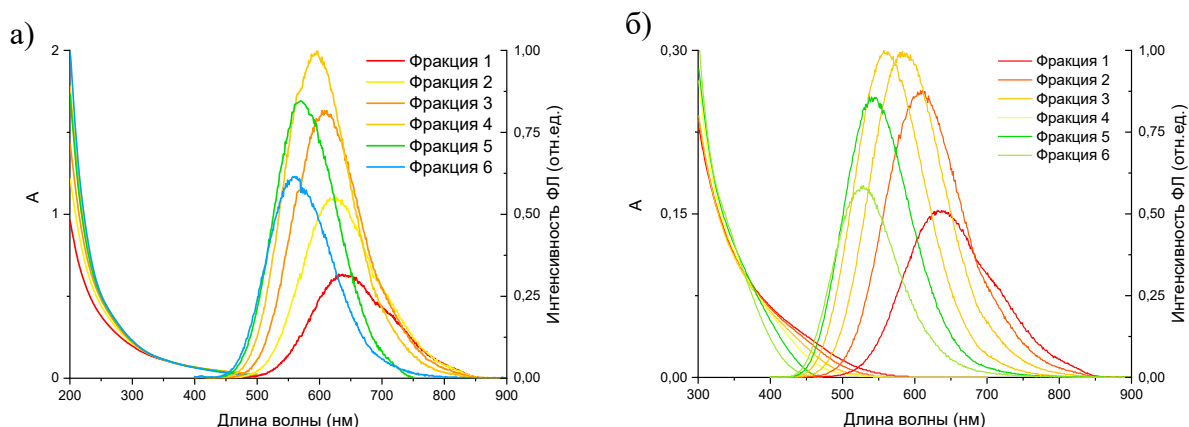


Рисунок 1 - Спектры поглощения и ФЛ ($A=0,1$, $\lambda_{\text{возб.}}=360$ нм) КТ AIS/ZnS, стабилизированных МПК (а) и ТГК (б)

Существует два основных принципа реализующих применение КТ в качестве наносенсорного элемента, основанного на тушении ФЛ. Первое

реализуется за счет прямого взаимодействия КТ с аналитом, второе подразумевает тушение за счет ферментативной реакции, при взаимодействии аналита с рецептором. Для проверки первого пути выбран антрациклиновый антибиотик – доксорубин (**Докс**), в качестве фермента, генерирующего тушитель применяли глюкозооксидазу (**GO_x**).

В присутствии Докс наблюдали снижении ФЛ пропорциональное увеличению концентрации в диапазоне от 0,2 мкМ до 8,6 мкМ, по полученным данным построенные градуировочные кривые (рисунок 2).

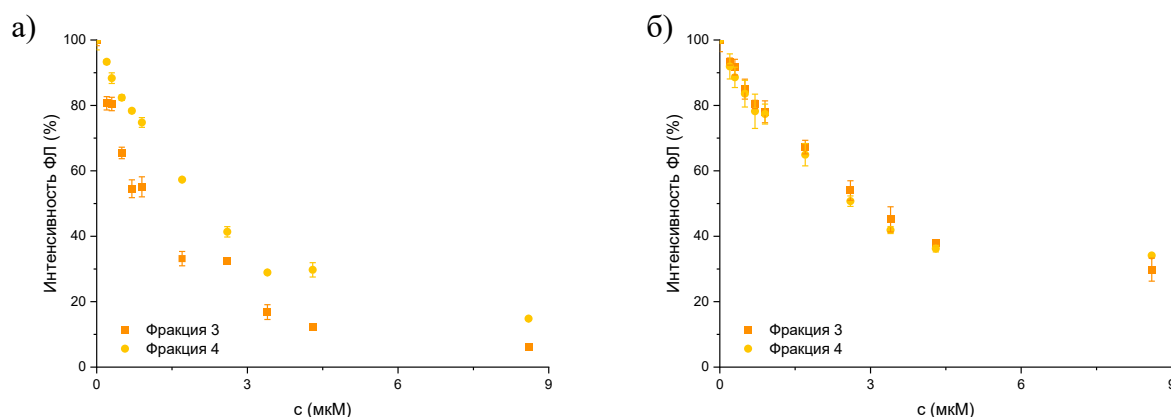


Рисунок 2 - Профили тушения ФЛ смеси фракций КТ AIS/ZnS@МПК (а) и фракций КТ AIS/ZnS@ТГК (б)

Из графика зависимости мы можем заметить, что фракция 4 AIS/ZnS@МПК и фракция 3 КТ AIS/ZnS@ТГК имеют более линейный диапазон в интервале концентраций от 0,9 мкМ до 0 мкМ, которая является контрольной точкой КТ в отсутствие тушителя.

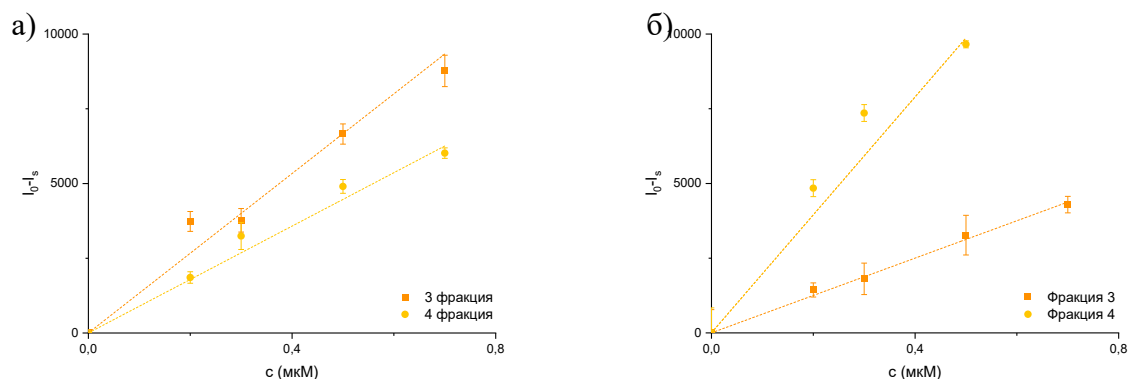


Рисунок 3 - График зависимости $\Delta I = I_0 - I_s$ от концентрации Докс для смеси фракций КТ AIS/ZnS@МПК (а) и фракций КТ AIS/ZnS@ТГК (б)

А также определен предел обнаружения для данного метода, который составил 0,19 и 0,34 мкМ для фракции 3, 4 КТ AIS/ZnS@МПК и 0,09 и 0,11 мкМ для фракций КТ AIS/ZnS@ТГК (табл. 2)

Таблица 2. Предел обнаружения Докс фракций КТ AIS/ZnS@МПК и AIS/ZnS@ТГК

	AIS/ZnS@МПК		AIS/ZnS@ТГК	
	Фракция 3	Фракция 4	Фракция 3	Фракция 4
Предел обнаружения, мкМ	0,19 $R^2=0,99$	0,31 $R^2=0,99$	0,09 $R^2=0,99$	0,11 $R^2=0,99$

Предварительные результаты серии экспериментов показали, что КТ покрытые ТГК, дают лучший результат, поэтому они были выбраны для дальнейшего исследования.

В качестве модели ферментативной системы использовали GO_x в концентрации от $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $5,5 \cdot 10^2$ мкМ в качестве ФЛ субстрата применяли фракции №2, №3 AIS/ZnS@ТГК с добавлением глюкозы с 1 мг/мл.

Кинетические кривые затухания представлены на рисунке 4, концентрация увеличивалась $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $5,5 \cdot 10^2$ мкМ, из представленных графиков можно наблюдать постепенное снижение ФЛ КТ от времени реакции. На графиках наблюдается поэтапное снижение интенсивности, доказывающее эффект тушения.

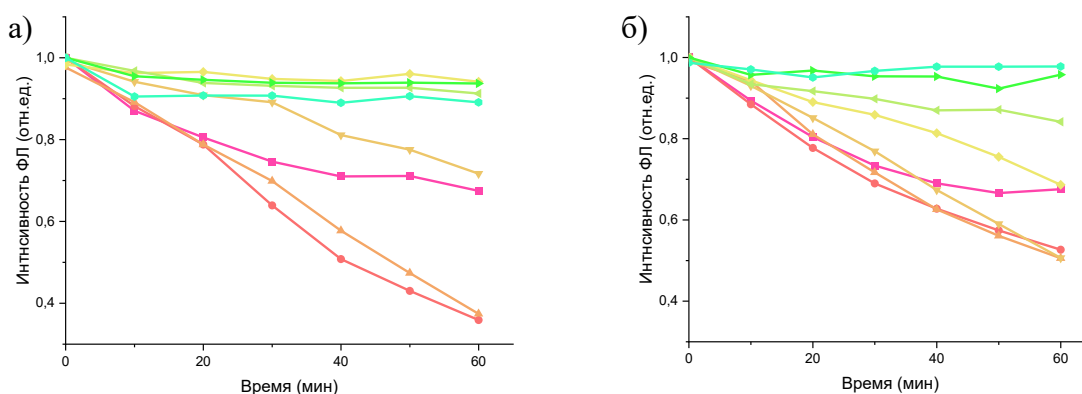


Рисунок 4 – Кинетические кривые затухания ФЛ фракций №2 (а) и №3 (б) КТ AIS/ZnS@ТГК

На представленном графике зависимости интенсивности от логарифма концентрации GO_x на 60 минуте видно (рис. 5), что данную систему можно использовать в широком диапазоне концентраций, за счет изменения времени анализа.

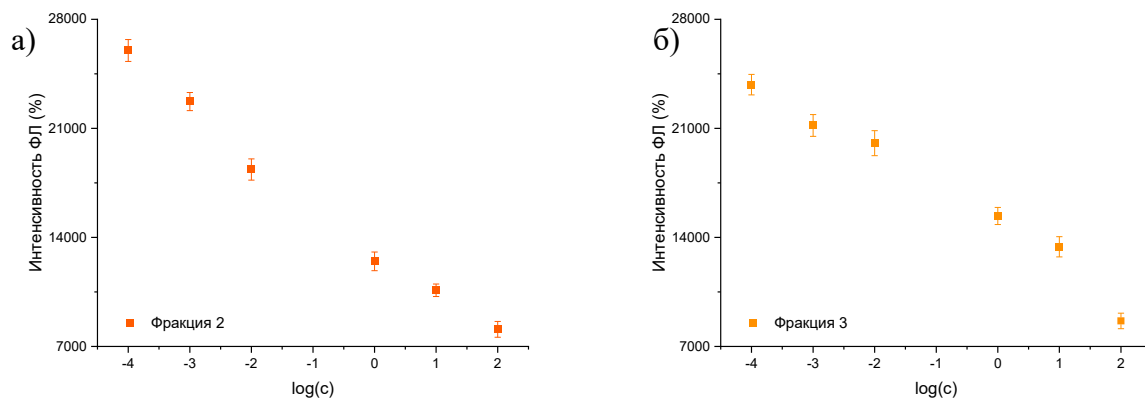


Рисунок 5 – График зависимости интенсивности ФЛ от концентрации GO_x фракций №2 (а) и №3 (б) КТ AIS/ZnS@TГК

Из графика зависимости мы можем отметить, что фракции КТ AIS/ZnS@TГК имеют линейный диапазон в интервале концентраций от $5,5 \cdot 10^{-4}$ мкМ до $5,5 \cdot 10^2$ мкМ.

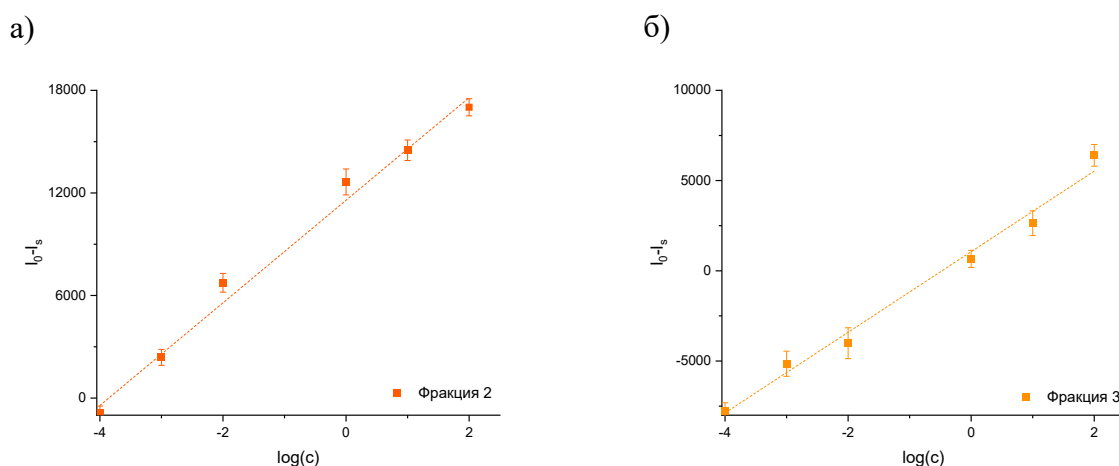


Рисунок 6 – График зависимости $\Delta I = I_0 - I_s$ от концентрации GO_x на ФЛ фракций №2 (а) и №3 (б) КТ AIS/ZnS@TГК

Рассчитанные значения предела обнаружения представлены в таблице 3. Минимально рассчитанный предел обнаружения составил 0,09 мкМ и 0,04 мкМ для 2 и 3 фракции КТ, соответственно. Данный метод может

являться универсальным для широкого ряда аналитов, в которой механизм взаимодействия детекторной системы и КТ не изменяется в зависимости от определяемого вещества.

Таблица 3. Предел обнаружения ГОх фракции КТ AIS/ZnS@ТГК

AgInS/ZnS@ТГК	ПрО, мкМ	R ²
Фракция 2	0,09	0,98
Фракция 3	0,04	0,99

Заключение

1. Получены и охарактеризованы наборы фракции КТ AgInS/ZnS@МПК и AgInS/ZnS@ ТГК, с длиной волны максимума ФЛ в диапазоне 530 – 670 нм, максимальный квантовый выход составил 41% и 51% для фракции 4 ($\lambda_{\text{макс}} = 590$ нм) КТ AgInS/ZnS@МПК и 4 ($\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм) AgInS/ZnS@ ТГК, соответственно.
2. Полученные КТ применены в качестве наносенсорного элемента для определения антрациклинового антибиотика доксорубина путем прямого взаимодействия с аналитом. Минимальный предел обнаружения составил 0,19 мкМ для КТ AgInS/ZnS@МПК и 0,09 мкМ для AgInS/ZnS@ ТГК.
3. КТ AgInS/ZnS@ ТГК применены в модельной системе с ферментативной генерацией тушителя для определения глюкозооксидазы. Предел обнаружения составил 0,04 мкМ для фракции номер 3

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Xu G. et al. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 19. P. 12234–12327.
2. Kolny-Olesiak J., Weller H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS₂ Semiconductor Nanocrystals // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5, № 23. P. 12221–12237.
3. Dai M. et al. Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS₂ nanoparticles // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 25. P. 12851.
4. Chen B. et al. Highly Emissive and Color-Tunable CuInS₂ -Based Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Off-Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance // Adv Funct Materials. 2012. Vol. 22, № 10. P. 2081–2088.
5. Ko M. et al. Highly Efficient Green ZnAgInS/ZnInS/ZnS QDs by a Strong Exothermic Reaction for Down-Converted Green and Tripackage White LEDs // Adv Funct Materials. 2017. Vol. 27, № 4. P. 1602638.
6. Raevskaya A. et al. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 16. P. 9032–9042.
7. Regulacio M.D. et al. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂–ZnS quantum dots and their biological applications // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 5, № 6. P. 2322–2327.
8. Deng D. et al. High-Quality CuInS₂ /ZnS Quantum Dots for In vitro and In vivo Bioimaging // Chem. Mater. 2012. Vol. 24, № 15. P. 3029–3037.
9. Tan S.J. et al. Surface-Ligand-Dependent Cellular Interaction, Subcellular Localization, and Cytotoxicity of Polymer-Coated Quantum Dots // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, № 7. P. 2239–2247.

10. Hussain S. et al. One-Pot Fabrication of High-Quality InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots and Their Application to Cellular Imaging // ChemPhysChem. 2009. Vol. 10, № 9–10. P. 1466–1470.
11. Gary D.C., Glassy B.A., Cossairt B.M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors // Chem. Mater. 2014. Vol. 26, № 4. P. 1734–1744.
12. Erogbogbo F. et al. In vivo targeted cancer imaging, sentinel lymph node mapping and multi-channel imaging with biocompatible silicon nanocrystals // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 1. P. 413–423.