

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Слюсаренко Нина Викторовна

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ САМОСБОРКОЙ
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
И РАЗНОЗАРЯЖЕННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ**

01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., доцент Слюсарева Е. А.

Красноярск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	11
1.1. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы	11
1.1.1 Квантово-размерные свойства квантовых точек	11
1.1.2. Оптические свойства квантовых точек	16
1.2. Органо-неорганические гибридные материалы.....	19
1.3. Композиты на основе квантовых точек, внедренных в полимерные частицы	22
1.4. Фотоиндуцированные процессы в композитах	26
1.4.1. Перенос электрона.....	26
1.4.2. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения	27
1.5. Оптические сенсоры на основе квантовых точек	29
Выводы к главе 1	33
Глава 2 Материалы и методы. Самосборка, морфологические и спектральные свойства композитов	34
2.1. Материалы	34
2.1.1. Коллоидные полупроводниковые квантовые точки.....	34
2.1.2. Биополимеры и другие реагенты	36
2.2. Экспериментальные методы	38
2.2.1. Абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия.....	38
2.2.2. Фотонная корреляционная спектроскопия.....	40
2.2.3. Электрофоретическое рассеяние света.....	40
2.2.4. Микроскопия.....	41
2.3. Численные методы	42
2.4. Самосборка композитов	42
2.4.1. Метод самосборки	42
2.4.2. Протокол самосборки композитов	45
2.4.3. Определение концентраций флуорофоров	46

2.5. Спектральные и морфологически свойства композитов.....	48
2.5.1. Морфология и дзета-потенциал композитов	48
2.5.2. Абсорбционные и фотолюминесцентные свойства.....	50
2.5.3. Время жизни и квантовый выход фотолюминесценции	51
2.5.4. Обсуждение механизмов изменения положения максимума фотолюминесценции квантовых точек в составе композита.....	54
Выводы к главе 2	59
Глава 3 Факторы, влияющие на фотолюминесцентные свойства квантовых точек в составе композита	60
3.1. Время после самосборки.....	60
3.2. Добавление кислоты.....	65
3.3. Обсуждение механизмов, приводящих к изменению положения максимума фотолюминесценции во времени и при добавлении кислоты.....	69
3.4. Изменение температуры	72
3.5. Обсуждение механизмов, приводящих к изменению положения максимума и интенсивности фотолюминесценции при изменении температуры окружения	79
Выводы к главе 3	88
Глава 4 Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от квантовых точек к красителю в составе композита	90
4.1. Реализация механизма.....	90
4.2. Расчет констант безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения	94
4.3. Предпосылки применения композита в качестве оптического сенсора.....	98
Выводы к главе 4	100
Заключение	101
Список сокращений и условных обозначений	103
Благодарности	107
Список цитируемой литературы	108

Введение

Коллоидные квантовые точки (КТ) – это полупроводниковые нанокристаллы, движение носителей заряда которых ограничено во всех трех измерениях. Для большей коллоидной стабильности и пассивации поверхности в процессе синтеза их часто покрывают слоем органических молекул (лигандом). Благодаря зависимости ширины запрещенной зоны от размера нанокристалла возможно настраивание оптических свойств КТ, которое позволяет изготавливать высокоэффективные фотостабильные люминесцентные материалы, охватывающие широкий спектральный диапазон. Так, использование КТ в качестве люминофоров для иммунологических исследований вместо традиционных органических красителей значительно повышает чувствительность метода [1], узкий спектр фотолюминесценции (ФЛ) расширяет цветовую гамму светодиодных дисплеев на основе КТ [2] и т.д.

Гибридные фотолюминесцирующие материалы на основе квантовых точек и природных полимеров являются предметом интенсивного изучения в течение последних десятилетий. Полимерная оболочка обеспечивает дополнительную коллоидную стабильность и биосовместимость композитов. Композиты, содержащие КТ, привлекают большое внимание благодаря реализации в них безызлучательного переноса энергии [3,4], а также возможности их применения в спектроскопии одиночных молекул [5,6].

В биомедицине квантовые точки используются в качестве маркеров и сенсоров на различные изменения макроскопических параметров среды, а также на присутствие различных анализаторов (газов, тяжелых металлов и т.д.). Применимость КТ ограничена в силу того, что параметры физиологических сред (например, pH, ионная сила) могут значительно отличаться от оптимальных параметров для КТ. Создание композитов способствует решению этой проблемы. В частности, сопряжение КТ с полимерами позволяет использовать их в качестве флуорофоров для внутреклеточной визуализации [7], в гастроэнтерологических исследованиях в сильно-кислых условиях (pH 1-2) [8].

Таким образом, исследование фотолюминесцирующих композитов, получаемых «экологическим» методом без дополнительной химической сшивки, способных расширять границы применимости КТ в одном или сразу нескольких направлениях, является, несомненно, перспективным как для понимания фундаментальных свойств гибридных материалов, так и для развития их биотехнологических применений. В настоящей диссертации для создания нового гибридного материала используются водно-диспергируемые квантовые точки типа A_2B_6 («ядро» и «ядро-оболочка»), далеко не исчерпавшие своих прикладных возможностей, а также биополимеры хитозан и хондроитин сульфат, известные своей уникальной биосовместимостью.

Цель работы

Реализация самосборки оригинальных фотолюминесцирующих композитов на основе коллоидных квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS, полимеров хитозана и хондроитин сульфата, измерение и анализ их оптико-спектральных характеристик, изменяющихся со временем, с температурой, при добавлении кислоты, а также обнаружение новых, по сравнению с КТ в воде, ФЛ свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. подбор оптимальных параметров и реализация самосборки стабильных коллоидных композитов на основе квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS и разнозаряженных полимеров (хитозан и хондроитин сульфат);

2. исследование оптико-спектральных (абсорбция и фотолюминесценция) и морфологических свойств созданных композитов со временем, при изменении температуры (283-353 K), а также в кислых растворах (до pH 3), моделирующих физиологические условия, и их сравнение со свойствами КТ в воде;

3. обсуждение возможных механизмов спектральных сдвигов фотолюминесценции квантовых точек в составе композита со временем, при изменении температуры, а также в кислых растворах;

4. подбор условий (донорно-акцепторная пара, условия возбуждения и регистрация) для эффективного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от квантовых точек в композите по диполь-дипольному механизму и экспериментальная проверка реализуемости переноса энергии.

Методы исследования

В работе применялись оптико-спектральные методы: абсорбционная и флуоресцентная (в том числе разрешенная во времени) спектроскопия, динамическое светорассеяние (фотонно-корреляционная спектроскопия). В качестве дополнительных методов применялись сканирующая, флуоресцентная, просвечивающая электронная микроскопии, электрофоретический метод измерения дзета-потенциала коллоидных частиц. Метод самосборки [9], основанный на принципе электростатического связывания поликатиона хитозана с анионными соединениями (в нашем случае хондроитин сульфатом и лигандом квантовых точек), был использован для синтеза композитов.

Положения, выносимые на защиту

1. Самосборка фотолюминесцирующих биополимерных композитов с размерами $\sim 0,3\text{-}0,5$ мкм, содержащих квантовые точки CdTe и CdSe/ZnS, осуществима при выполнении условий, обеспечивающих необходимое соотношение заряженных групп хитозана, хондроитин сульфата и тиольного лиганда квантовых точек при минимальном экранировании зарядов (рН 5,6 и ионная сила 0,15 М). При этом композиты с КТ CdSe/ZnS имеют стабильную интенсивность фотолюминесценции в течение не менее 25 дней (Глава 2, 3).

2. Интенсивность фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS и CdTe в составе композита сохраняется при концентрациях соляной кислоты в растворе до 5×10^{-3} и $1,6 \times 10^{-3}$ М, соответственно, что в 3 и 20 раз превышает аналогичные значения для КТ в воде (Глава 3).

3. Обратимый после первого нагревания (в диапазоне 283-353 К) сдвиг положения максимума спектра ФЛ квантовых точек в составе композита характеризуется коэффициентами температурной чувствительности $0,110 \pm 0,004$ (CdTe) и $0,062 \pm 0,003$ нм/К (CdSe/ZnS), сравнимыми со значениями для КТ в воде (Глава 3).

4. В композите обеспечиваются условия сближения флуорофоров для реализации безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от квантовых точек CdTe к красителю с константой скорости переноса энергии $\sim 10^8$ с⁻¹, сравнимой по эффективности с излучательным переходом в КТ (Глава 4).

Научная новизна

Впервые в качестве полимерной составляющей стабильных фотолюминесцирующих композитов с квантовыми точками CdTe и CdSe/ZnS использованы два противоположно заряженных полиэлектролита: полисахариды хитозан (катион) и хондроитин сульфат (анион).

Впервые измерены и проанализированы морфологические, оптико-спектральные характеристики (форма и амплитуда спектра поглощения и ФЛ, квантовый выход, время жизни ФЛ) квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в составе композита.

Впервые оценены коэффициенты температурной чувствительности квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в составе композита и константа безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от квантовых точек (CdTe) к красителю (эритрозин В) в составе композита.

Личный вклад автора

Все исследуемые образцы были синтезированы автором лично. Вклад автора заключается также в выполнении основного объема экспериментальных исследований, обработке и систематизации полученных данных. Научным руководителем д.ф.-м.н. Е.А. Слюсаревой была поставлена задача и осуществлялось общее руко-

водство исследованием. В проведении экспериментов, обсуждении и анализе результатов, подготовке публикаций вместе с автором и научным руководителем принимала участие старший преподаватель кафедры общей физики СФУ М. А. Герасимова. Результаты также обсуждались совместно с профессорами Н. Гапоником и А. Эйхмюллером (Технический Университет Дрездена, Германия), с профессором кафедры фотоники и лазерных технологий СФУ В.В. Слабко.

Исследования на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (КЛСМ) были выполнены И.Н. Лапиным в ТРЦКП ТГУ г. Томска. Исследования на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) были выполнены в ЦКП КНЦ СО РАН г. Красноярска М. Волочаевым. Исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) были выполнены в Техническом университете г. Дрездена С. Голдберг. Моделирование эффективной диэлектрической проницаемости полученных композитов было выполнено Р. Г. Бикбаевым.

Практическая значимость работы

1. Установлен протокол самосборки частиц из разнозаряженных хитозана и хондроитин сульфата с квантовыми точками, который может быть адаптирован для получения композитов на основе широкого ряда других комбинаций полимеров и КТ.
2. Композиты могут быть использованы в качестве оптических биомаркеров благодаря сохранению фотолюминесцентных свойств в расширенном (по сравнению с КТ в воде) диапазоне концентрации соляной кислоты.
3. Результаты работы могут быть использованы для разработки реверсивных температурных оптических сенсоров на основе квантовых точек, использующих спектральный сдвиг ФЛ в качестве аналитического сигнала.
4. Композиты могут быть использованы в качестве оптического динамического сенсора на изменение расстояния между флуорофорами, работающего по механизму безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

Достоверность полученных результатов обусловлена:

использованием не менее трех партий квантовых точек каждого типа и рас- смотрением эффектов, независимых от партии; использованием спектральных при- боров признанных мировых брендов (Jobin Ivon, Perkin Elmer, Malvern Instrument, DelsaNano, Zeiss) и стандартных методик; воспроизводимостью морфологических, оптико-спектральных и хроноскопических измерений; использованием перекре- стных экспериментальных методов (квантовый выход ФЛ был измерен с использова- нием интегрирующей сферы и рассчитан относительным методом, размер частиц определялся методами микроскопии и динамического светорассеяния, константы скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения оценены методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии, оценка расстояний между флуорофорами осуществлялась ПЭМ-микроскопией и методом безызлуча- тельного переноса энергии электронного возбуждения); использованием общепри- нятых моделей; сходимостью в частных случаях оригинальных результатов и ре- зультатов других авторов.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы лично представлялись и обсуждались автором на XII и XIII Международных конференциях "Импульсные лазеры на пе- реходах атомов и молекул" (г. Томск, 2015 и 2017 гг.); Международных конферен- циях студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: Проспект Свободный», (г. Красноярск, 2016 и 2017 гг.); XIV, XV и XVI Международных моло- дежных конференциях по «Люминесценции и Лазерной Физике», (п. Аршан, р. Бу- рятия, 2014, 2016 и 2018 гг.); Международной летней школе В. и Э. Гераусов «Пер- спективные наноструктуры: изучение и управление электронными свойствами про- странственно-ограниченных систем» (Бад-Хоннеф, Германия, 2017 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 5 [10-14] статей в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 9 работ в сборниках тезисов международных конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 149 наименований. Содержание работы изложено на 123 страницах, которые включают 48 рисунков и 4 таблицы.

Глава 1 Литературный обзор

1.1. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы

1.1.1 Квантово-размерные свойства квантовых точек

Квантовые точки можно охарактеризовать как полупроводниковые нанокристаллы, движение носителей заряда в которых ограничено по всем трем измерениям. Квантовые эффекты проявляются в том случае, когда физический размер нанокристалла меньше радиуса экситона Бора, поэтому размер квантовой точки варьируется в диапазоне от 2 до 10 нм. Обычно коллоидные квантовые точки состоят из 10^3 - 10^5 атомов, покрытых слоем молекул органического стабилизатора [15]. В таких системах ключевую роль играют квантово-размерные эффекты, которые и определяют оптоэлектронные свойства квантовых точек [16].

Квантовые точки впервые были синтезированы в диэлектрической матрице [17] А. Екимовым в 1981 году, в коллоидных растворах Л.Е. Брюсом [18] в 1985 году, в водных растворах в 2002 году [19]. Термин «квантовая точка» был предложен М. Ридом в 1988 году [20] и теперь широко используется в научной среде. Существует два основных подхода описания формирования энергетической структуры квантовых точек «сверху» и «снизу» [16]. Рассмотрим каждый из них подробнее.

Квантово-размерные структуры классифицируют по числу измерений, в которых движение носителей заряда ограничено: 3D-структуры (объемный материал), 2D-структуры (квантовые ямы), 1D-структуры (квантовые проволоки) и 0D-структуры (квантовые точки) [15]. На рисунке 1 схематично показаны типы квантово-размерных структур и плотности состояний по мере уменьшения размерности системы.

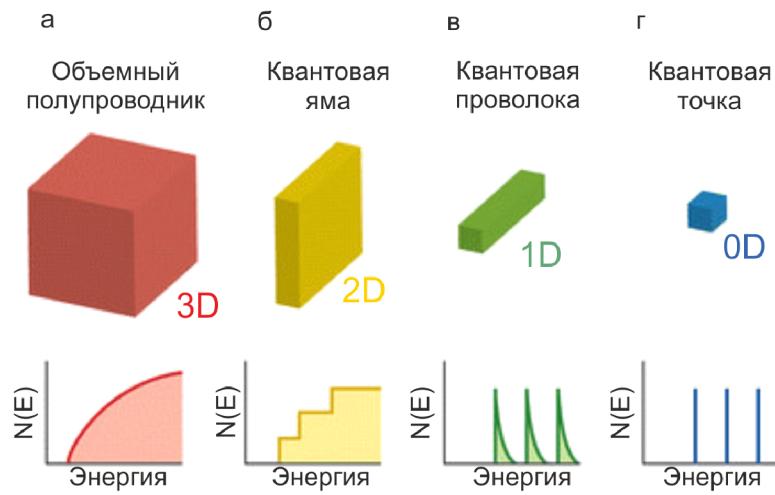


Рисунок 1 – Подход к формированию энергетической структуры квантовой точки «сверху». Плотности состояний $N(E)$ по мере уменьшения размерности системы. (а) Объемный полупроводник, (б) квантовая яма, (в) квантовая проволока, (г) квантовая точка. Адаптировано из [15].

Ограничение движения носителей заряда приводит к дискретности энергетического спектра. В связи с этим, квантовую точку можно охарактеризовать как трехмерную потенциальную яму, заполненную полупроводниковым материалом, с размерами порядка боровского радиуса экситона, в которой пространственно ограничено движение электронов, дырок и экситонов [21]. В данном случае энергетический спектр квантовой точки подобен атомарному спектру, поэтому данные объекты также называют «искусственными атомами» [22].

Второй подход рассматривает квантовую точку как многоатомную молекулу (рисунок 2). С увеличением количества атомов происходит рост количества молекулярных орбиталей (МО) и сближение между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). Плотность состояний увеличивается, что приводит к формированию энергетической структуры КТ. При дальнейшем увеличении размера квантовых точек молекулярные орбитали сливаются, формируя валентную зону и зону проводимости объемного полупроводника.

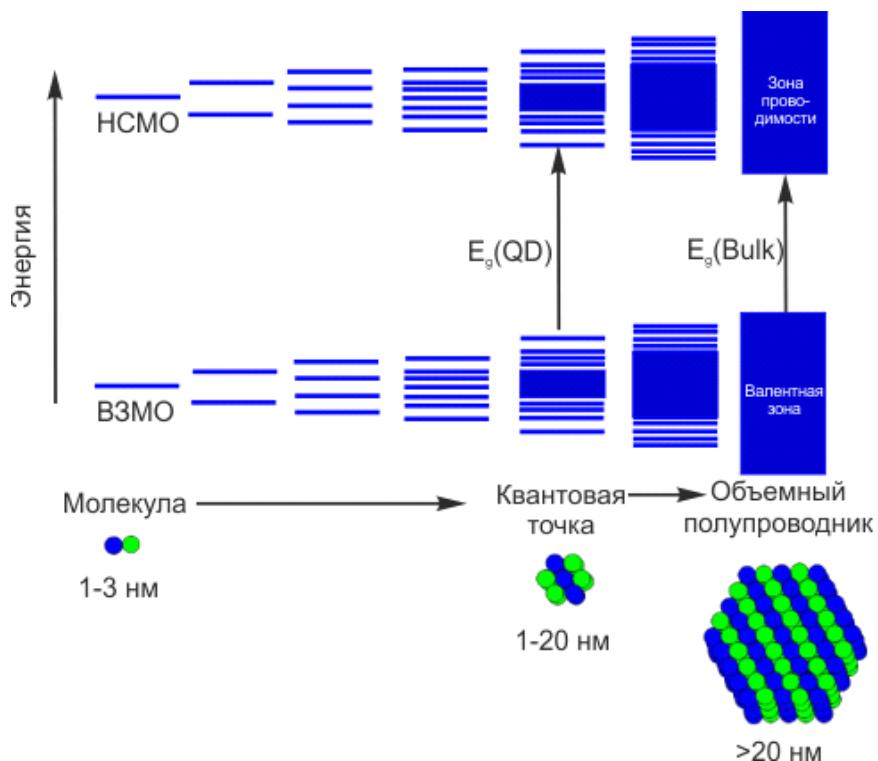


Рисунок 2 – Подход к формированию энергетической структуры квантовой точки «снизу». Адаптировано из [23].

Пространственное ограничение приводит не только к дискретности энергетических уровней, но и к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны (рисунок 2). Ширина запрещенной зоны в материале представляет собой энергию, необходимую для создания электрона и дырки в состоянии покоя (т. е. с нулевой кинетической энергией) на достаточно большом расстоянии, где их кулоновское притяжение пренебрежимо мало. Если носители заряда сближаются, они могут образовывать связанную электронно-дырочную пару, т. е. экситон [24], энергия которого на несколько мэВ ниже ширины запрещенной зоны. Экситон ведет себя как атом водорода, за исключением того, что ядро образует дырка, а не протон. Очевидно, что масса дырки намного меньше, чем у протона, что влияет на результат решения волнового уравнения Шредингера. Радиус экситона Бора может быть выражен как:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (1)$$

где \hbar – постоянная Планка, ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника, e – заряд электрона, m_e^* и m_h^* – эффективные массы электрона и дырки.

Радиус экситона Бора может изменяться в диапазоне от 1 до 100 нм в зависимости от материала [25]. Например, для квантовых точек CdTe радиус экситона Бора составляет 7,3 нм [26]. Если радиус КТ приближается к r_B , т. е. $R \approx r_B$ или $R < r_B$, движение электронов и дырок пространственно ограничено размером квантовой точки, что приводит к увеличению энергии экситонного перехода, и наблюдается синий сдвиг в ширине запрещенной зоны КТ и фотолюминесценции. Эффект удержания становится важным, когда радиус квантовых точек становится меньше радиуса экситона Бора, являющегося пороговым значением. Для малых квантовых точек энергия связи экситона и энергия связи биэкситона (энергия взаимодействия экситон-экситон) намного больше, чем для объемных полупроводников [27].

Для лучшего прогнозирования экситонных свойств используют модели приближения эффективной массы и молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО). Рассмотрим каждую из теорий подробней.

Модель приближения эффективной массы, основанная на модели «яма с бесконечными стенками», является наиболее широко используемой моделью для прогнозирования квантового ограничения. Она была впервые предложена Алексеем и Александром Эфросами [28] в 1982 году, а затем изменена Л. Брюсом [29]. Соотношение между энергией частицы в потенциальной яме (E) и волновым вектором (k) задается следующим уравнением:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2)$$

Предполагая, что в приближении эффективной массы это соотношение выполняется для электрона или дырки в полупроводнике, энергетическая зона является параболической вблизи края полосы. Сдвиг энергии запрещенной зоны $\Delta E_g (QD)$ из-за удержания экситона в квантовой точке с радиусом R может быть выражен следующим образом:

$$\Delta E_g (QD) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,78e^2}{\epsilon R} - 0,248E_{R_y}^*, \quad (3)$$

где m_e^* и m_h^* – эффективные массы электрона и дырки, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника, $E_{R_y}^*$ – постоянная Ридберга, выраженная в единицах энергии.

Первый член уравнения (3) представляет собой соотношение между энергией квантовой локализации «частица в яме» или энергией конфайнмента и радиусом квантовой точки, тогда как второе слагаемое показывает энергию кулоновского взаимодействия с зависимостью R^{-1} . Третий член не зависит от размера и обычно пренебрежимо мал, за исключением полупроводников с малой диэлектрической проницаемостью [30]. На основе уравнения (3) первый экситонный переход (т. е. эффективная ширина запрещенной зоны) увеличивается с уменьшением радиуса квантовой точки. Для малых размеров КТ модель эффективной массы не пригодна, [30,31] поскольку отношение $E-k$ больше не может быть приближено к параболическому.

МО ЛКАО дает более подробную основу для прогнозирования эволюции электронной структуры кластеров от атомов и/или молекул до квантовых точек и объемного полупроводника, а также прогнозирования зависимости ширины запрещенной зоны от размера кристаллов. По сравнению с приближением эффективной массы, модель МО ЛКАО обеспечивает методологию расчета электронной структуры гораздо меньших квантовых точек. Однако этот метод не может использоваться для вычисления уровней энергии больших квантовых точек из-за математической сложности и ограничений вычислительных систем. Тем не менее, степень

квантового удержания определяется отношением радиуса квантовой точки к объемному боровскому радиусу экситона. При размерах кристаллов, больших чем диаметр экситона Бора ($2r_B$), полупроводниковые кристаллы проявляют трансляционное ограничение движения полностью связанного экситона из-за сильного кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (иногда называемое режимом сильного удержания).

1.1.2. Оптические свойства квантовых точек

На рисунке 3 показана схема оптических и электронных процессов, происходящих в полупроводниковом нанокристалле (квантовой точке).

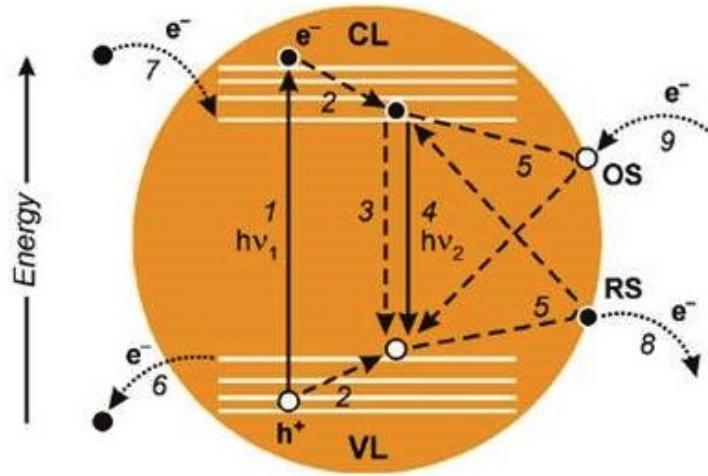


Рисунок 3 – Оптические и электронные процессы в полупроводниковом нанокристалле: 1 – оптическое возбуждение (поглощение фотона); 2 – термическая релаксация возбужденных электронов и дырок; 3 – безызлучательная рекомбинация экситонов; 4 – излучательная рекомбинация экситонов (люминесценция); 5 – безызлучательная рекомбинация поверхностных состояний (ловушек); 6 – окисление с участием электронов валентной зоны; 7 – восстановление электрона на уровень проводимости; 8 – окисление с использованием ловушек; 9 – восстановление с использованием ловушек. VL – уровни валентной зоны; CL – уровни зоны проводимости; OS – окислительные ловушки; RS – восстановительные ловушки [32].

В прямозонных полупроводниках, таких как CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, GaAs и InP, рекомбинация экситона приводит к испусканию фотона (процесс 4 на рисунке 3).

Фотолюминесценция квантовых точек очень интенсивна и происходит с достаточно узким спектральным профилем: полная ширина спектра на полувысоте обычно менее 40 нм [33]. Благодаря выбору химического состава (т.е. ширины запрещенной зоны объемного материала) и размера нанокристаллов можно настроить энергию излучения так, чтобы она попадала в спектральную область от УФ до ИК. На рисунке 4 а [34] показаны спектры ФЛ квантовых точек в воде типа A_2B_6 .

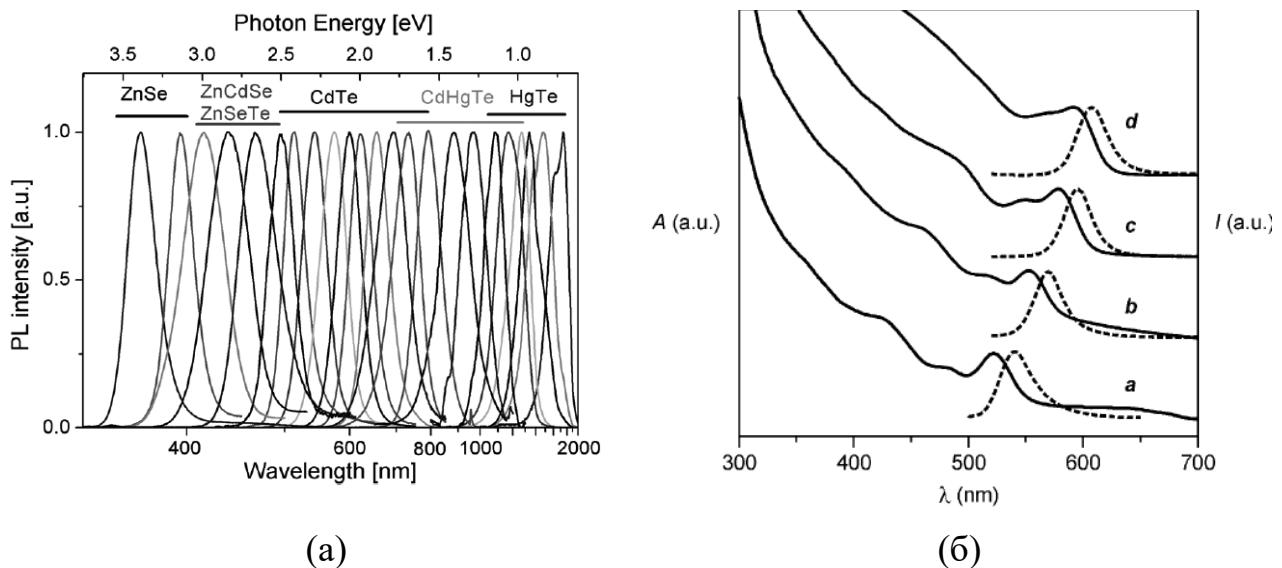


Рисунок 4 – (а) Нормированные спектры фотолюминесценции квантовых точек в воде [34]. (б) Спектры поглощения (сплошные линии) и фотолюминесценции (пунктирные линии) КТ CdSe с диаметрами (а) 2,6 нм, (б) 3,1 нм, (с) 3,8 нм и (д) 4,3 нм [32].

CdSe является одним из наиболее часто используемых полупроводников для получения КТ (рисунок 4 б). Максимум фотолюминесценции (ФЛ) и первый экситонный пик в спектре поглощения сдвинуты по шкале энергий друг относительно друга на величину стоксова сдвига. Соответствующий спектр поглощения характеризуется резкой полосой на стороне низких энергий, соответствующей населенности первого экситонного состояния, демонстрирующего сильную силу осциллятора. Его положение и интенсивность зависят от размера частиц, а его ширина и форма отражают распределение размеров КТ. В целом, квантовые точки характеризуются большими молярными коэффициентами экстинкции в УФ-видимой области спектра, поэтому они могут эффективно возбуждаться в широкой области

спектра и при низкой интенсивности света. В работе Пенга [35] разработана эмпирическая модель, которая связывает средний размер и молярный коэффициент экстинкции квантовых точек. Например, для КТ CdTe и CdSe средний размер квантовых точек определяется как:

$$R = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - 194,84 \text{ (CdTe),} \quad (4)$$

$$R = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^6)\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41,57 \text{ (CdSe),} \quad (5)$$

где λ – длина волны в первом экситонном пике поглощения.

Молярный коэффициент экстинкции связан с размером КТ следующим выражением:

$$\varepsilon_\lambda = 10043 (R)^{2,12} \text{ (CdTe),} \quad (6)$$

$$\varepsilon_\lambda = 5857 (R)^{2,65} \text{ (CdSe).} \quad (7)$$

Следует отметить, что поверхность нанокристаллов обычно пассивируется органическими молекулами. В противном случае носители заряда будут захвачены в поверхностные состояния (ловушки) и начнут безызлучательно рекомбинировать (процессы 5 на рисунке 3). Наличие поверхностных состояний (ловушек), возникающих из оборванных связей поверхностных атомов, кристаллических дефектов и/или примесей, оказывает существенное влияние на спектральные и окислительно-восстановительные свойства КТ [32]. Для минимизации таких эффектов квантовые точки могут быть дополнительно покрыты полупроводниковой оболочкой. Квантовые точки такого типа в литературе известны как системы «ядро-оболочка» (core-shell). Коллоидные квантовые точки «ядро-оболочка» можно разделить на два типа: тип I (например, CdSe/ZnS) и тип II (например, CdTe/CdSe), как показано на рисунке 5 [16]. В КТ типа I все носители заряда локализованы в ядре, что приводит к увеличению квантового выхода ФЛ. В КТ типа II материалы для

создания квантовых точек подбираются таким образом, чтобы разделить носители заряда на границе «ядро-оболочка». Такие квантовые точки находят свое применение в фотогальванических устройствах [25]. Наиболее распространенными являются квантовые точки типа «ядро-оболочка» CdS/CdSe [36], CdSe/ZnS [33], InAs/InP и InAs/CdSe [37].

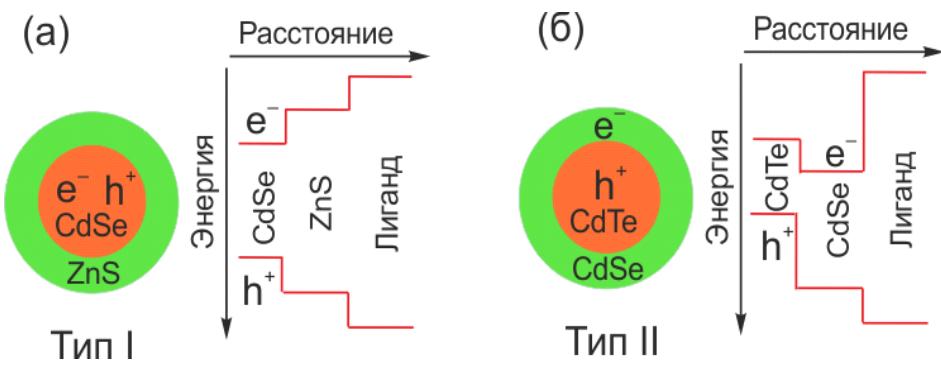


Рисунок 5 – Квантовые точки (а) I и (б) II типа. Адаптировано из [16].

1.2. Органо-неорганические гибридные материалы

Создание гибридных материалов является перспективной задачей, так как в их свойствах зачастую проявляется «синергетика», т.е. приобретение свойств, не определяющихся простым сочетанием свойств каждого компонента. Одним из видов наноматериалов являются органо-неорганические материалы, сочетающие в себе органическую и неорганическую составляющие [38].

Одним из органических материалов для создания композитов являются полимеры. Полимер-неорганические наночастицы сочетают в себе полимерную матрицу и наночастицы. Они находят свое применение в различных областях, например, в оптоэлектронике [39] и биомедицинских приложениях [40]. Полимерный компонент обычно имеет структурную функцию, тогда как неорганический позволяет получать наноматериалы, например, с люминесцентными или магнитными свойствами и/или усиливать механические или термические свойства полимера [41]. На рисунке 6 показаны методы синтеза полимерно-неорганических гибридных наночастиц.

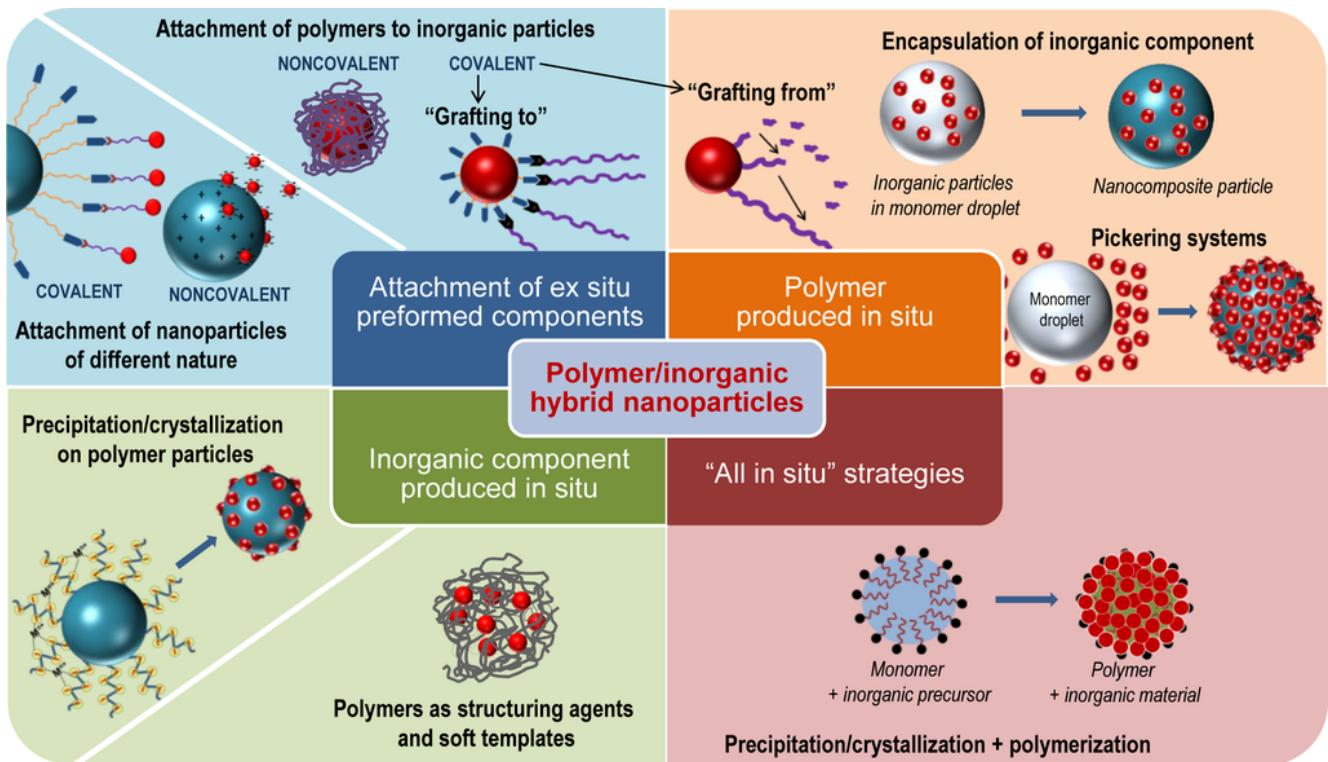


Рисунок 6 – Различные методы синтеза полимер-неорганических гибридных наночастиц [41].

Выделяют четыре метода формирования полимер-неорганических гибридных наночастиц [41]:

1. формирование *ex situ* компонентов и последующее их соединение или интеграцию путем ковалентного либо нековалентного связывания;
2. полимеризация *in situ* в присутствии *ex situ* образованных неорганических наночастиц;
3. осаждение *in situ* неорганических компонентов на полимерных структурах или в них;
4. методы, в которых как полимер, так и неорганический компонент одновременно образуются *in situ*.

В качестве полимерной частицы возможно использовать полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Полиэлектролиты распространены повсеместно и содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. К ним относятся нуклеиновые кислоты, белки и полисахариды. Противоположно заряженные полиэлектролиты способны образовать ПЭК в результате электростатической самосборки полимеров [42-44]. Другое название полиэлектролитных комплексов –

полионные комплексы [45], интерполиэлектролитные комплексы [46]. Полиэлектролитные комплексы используются для доставки лекарств [47], белков [48] или нуклеиновых кислот [49]. ПЭК часто представляют собой полидисперсные системы с размерами от 10 нм до 1 мкм.

Самосборка частиц является обратимым процессом [45,50], рисунок 7. Например, разрушение ПЭК происходит при изменении pH или ионной силы окружения. Однако ПЭК можно легко стабилизировать путем поперечной сшивки компонентов полиэлектролита [51]. С другой стороны, разрушение ПЭК может быть полезным, например, в системах доставки лекарств [47]. Необходимо подчеркнуть, что процесс образования ПЭК зависит от многих факторов. Важен подбор полиэлектролитов, их молекулярный вес, концентрация и плотность заряда полиэлектролитов, pH, ионная сила среды, а также порядок смешивания полиэлектролитов.

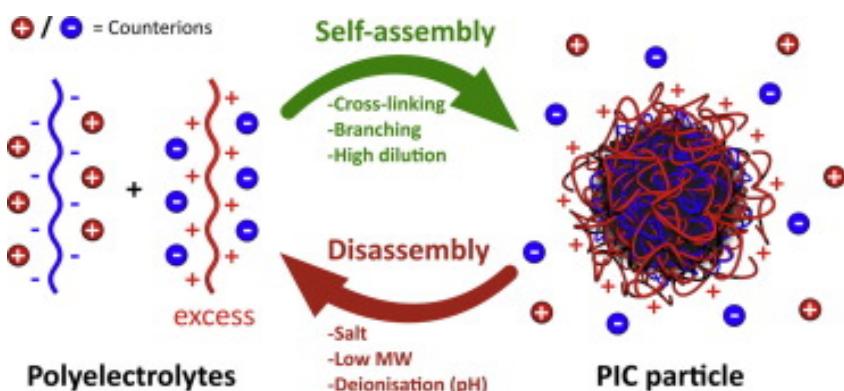


Рисунок 7 – Самосборка и разрушение полиэлектролитного комплекса [45].

Одним из материалов для создания полиэлектролитных комплексов является хитозан. Хитозан – аминосахар, производное линейного полисахарида. Макромолекулы хитозана состоят из случайно связанных β -(1-4)D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин. Хитозан образуется путем N-деацетилирования хитина, т.е. в хитозане N-ацетил группа заменена полностью или частично на аминогруппу NH₂. Степень ацетилирования может варьироваться от 0 (полностью неацетилиро-

вана) до 1 (полностью ацетилирована, то есть хитин). Данный биополимер растворяется только в кислой среде ($\text{pH} < 6$) и, следовательно, аминогруппы существуют преимущественно в NH^{3+} форме.

Хитозан уникален, так как он является единственным природным поликатионным полимером. Производные хитозана получили широкое применение в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [52] благодаря своей биосовместимости и биоразлагаемости [53]. Хитозан обладает высокими абсорбционными свойствами, поэтому находит свое применение в очистке сточных вод [54], а благодаря своим противоопухолевым, антибактериальным и антикоагулянтным свойствам, хитозан широко используют в медицине [55]. В фармацевтике его используют как систему доставки оральных и назальных лекарств [56,57].

Примерами анионных полимеров, применяемых для создания полиэлектролитов, являются гепарин, гиалуроновая кислота [42], хондроитин сульфат [58] и др.

Хондроитин сульфат – полимерный сульфатированный гликозаминогликан, является линейным полимером. Данный полимер вырабатывается хрящевой тканью суставов и входит в состав синовиальной жидкости и также, как и хитозан, является биосовместимым. Хондроитин сульфат растворяется в воде и является анионным полимером, содержащим в своей структуре две функциональные группы: карбоксильную и сульфогруппу. Хондроитин сульфат активно применяется в медицине, в основном для лечения остеоартрита [59].

1.3. Композиты на основе квантовых точек, внедренных в полимерные частицы

Квантовые точки токсичны, поэтому применение их в биологических системах ограничено. Внедрение квантовых точек в полимерные структуры, как искусственные, так и натуральные помогает решить эту проблему. Авторами [60] синтезированы полимерные наночастицы с внедренными квантовыми точками CdTe. Получение нанокомпозитов происходило методом механического связывания без токсичных связывающих веществ посредством электростатического механизма

взаимодействия между ранее приготовленными наночастицами на основе хитозана (карионом) и квантовыми точками (анионом). Показано, что синтезированные нанокомпозиты имеют необходимые оптические свойства, фотостабильны и нетоксичны.

Для многих биомедицинских приложений КТ должны быть монодисперсными и биосовместимыми, иметь функциональные группы для сопряжения их с биологическими молекулами. Однако поверхность синтезированных КТ, как правило, гидрофобная, что делает их непригодными для непосредственного использования в биологических средах. В [61] описан способ синтеза и исследованы свойства полиэтиленимина- CdSe/ZnS КТ. Помимо того, что покрытие полимером позволяет растворять квантовые точки в воде, также имеются и другие преимущества: увеличение фотолюминесценции (ФЛ) и коллоидной стабильности.

Покрытие полимером поли(малеинового ангидрида альт-1-тетрадецина) гидрофобной квантовой точки CdSe/CdS/ZnS способно решить проблему растворения КТ в буферах в диапазоне рН от 4 до 9 [62], что позволяет использовать КТ, инкапсулированные в полимер, в качестве зонда в биомедицинских исследованиях.

Интересной областью является создание материалов с двух-фотонным поглощением [63]. Такие материалы используют в двух-фотонной микроскопии, в фотодинамической терапии, а также для хранения трехмерных данных. В данном случае методом соосаждения были получены квантовые точки CdSe/ZnS , внедренные в полимерные частицы на основе поли(метилметакрилата-с-метакриловой кислотой). Помимо уменьшения токсичности, высокой биосовместимости и стабильности, отмечалось значительное увеличение квантового выхода (33% – КТ в растворе тетрагидрофурана и 84% – водный коллоидный раствор квантовых точек, внедренных в полимер).

Проблема удаления из сточных вод красителей фотокаталитическим методом рассмотрена в [64]. Иммобилизация квантовых точек CdS на поверхность микросфер хитозана происходила фотохимическим методом при облучении ультрафиолетом и позволила увеличить эффективность фотокаталитической активности и

процесса обесцвечивания красителя метилового оранжевого, а также решить проблему агрегации квантовых точек и удаления из раствора.

Покрытие полимерами квантовых точек используют для увеличения коллоидной стабильности, что препятствует агрегации КТ между собой в растворе, а также используется в качестве источника дополнительных функциональных групп, однако контроль количества таких групп на поверхности КТ остается открытой проблемой. В работе [65] рассмотрено несколько методов покрытия одиночных квантовых точек различными полимерами, обсуждено, как химическая структура полимеров влияет на свойства покрытия КТ. Квантовые точки, покрытые полимерами, имеют относительно небольшие размеры (до нескольких десятков нанометров) и находят свое применение в оптоэлектронике, а также как люминесцентные метки и зонды в медицине.

В работе [66] синтезированы водорастворимые гибридные наносфераы «хитозан-квантовые точки» методом нерастворимого противоионного комплексообразования. Отмечено, что наносфераы имеют хорошую коллоидную и оптическую стабильность в физиологической среде, нетоксичны, в работе использовались для визуализации раковых клеток, а также могут использоваться для переноса лекарств.

Квантовые точки, покрытые монослоем стабилизатора, имеют низкую способность переносить на своей поверхности лекарства. В этом случае также невозможно контролировать высвобождение лекарства в ответ на изменение окружения КТ. Эти проблемы возможно решить с помощью гибридных наногелей, полученных методом *in-situ* [67]. Гидроксогруппы полимера гидроксипропилцеллюлозы стабилизируют квантовую точку и препятствуют выходу ионов Cd²⁺ с поверхности КТ. Поли(акриловая кислота) чувствительна к изменению pH, поэтому возможность высвобождения лекарств контролировалась изменением pH среды. Наряду с этим было показано, что наногели являются биосовместимыми и низкотоксичными и могут быть использованы для визуализации раковых клеток.

Авторами в работе [68] были синтезированы гибридные монодисперсные наночастицы. Полимер был использован в качестве переносчика КТ в клетку. Данные композиты также подходят для биовизуализации.

Включение КТ в полимерные микросфераы может повысить их фотостабильность и биосовместимость. В работе [69] показана возможность внедрения одиночных квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS в полимерные частицы на основе полиметилметакрилата путем эмульсионной полимеризации и методом вторичной дисперсии.

В работе [70] были синтезированы органо-неорганические микросфераы с оболочками из хитозана, и поли(метакриловой кислоты) и ядрами наночастиц CdTe/Fe₃O₄. Микросфераы сочетают в себе как люминесцентные, так и магнитные свойства. Фотолюминесцентные свойства CdTe КТ были стабильны в диапазоне pH от 5 до 11.

Биосовместимые микрокапсулы с квантовыми точками CdTe и CdHgTe были получены в работе [71]. Интенсивность люминесценции КТ в физиологических условиях оставалась стабильной в течение двух недель в случае CdTe и по крайней мере в течение месяца для CdHgTe. Помеченные Cd_xHg_{1-x}Te КТ биосовместимые микрокапсулы могут представлять особый интерес для мониторинга процессов доставки лекарств.

В работе [72] синтезированы биосовместимые нанокомпозиты на основе квантовых точек CdSe и хитозана. Сферические нанокомпозиты имели средний размер 386,4 нм и однородное распределение по размерам. В присутствии оксида азота наблюдалось эффективное тушение ФЛ квантовых точек. Тушение ФЛ может быть использовано в медицине для создания сенсора на присутствии данного вещества.

В работе [73] синтезированы зонды, основанные на явлении фёрстеровского переноса энергии. Квантовые точки CdTe (донор) и родамин B (акцептор) внедрялись в желатиновые наночастицы. В результате этого расстояние между донором и акцептором было зафиксировано, что привело к существенному увеличению эффективности переноса энергии электронного возбуждения.

Квантовые точки CdTe, стабилизированные как тиоглицерином, так и тиогликолевой кислотой, были внедрены в микросфераы на основе поли(N-изопропи-

лакриламида) посредством водородных связей между лигандами КТ и цепями полимера [74]. Температура влияла на размеры микросфер, что способствовало уменьшению или увеличению расстояния между квантовыми точками и инициированию процесса фёрстеровского переноса энергии.

1.4. Фотоиндуцированные процессы в композитах

1.4.1. Перенос электрона

Тушение фотолюминесценции квантовой точки путем переноса электрона (ПЭ) – универсальный механизм фотофизического исследования близкого пространственного взаимодействия между донором и акцептором. Для наблюдения данного механизма волновые функции донора и акцептора должны перекрываться. Перенос электрона строго регламентирован расстояниями между донором и акцептором и существенно убывает при его увеличении. Два возможных механизма переноса электрона показаны на рисунке 8. Перенос электрона от фотовозбужденной КТ возможен, если положение нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO) находится ниже, чем дно зоны проводимости. Аналогично происходит процесс переноса электрона от донора на фотовозбужденную КТ при условии, что высшая заполненная молекулярная орбиталь (HOMO) находится выше валентной зоны.

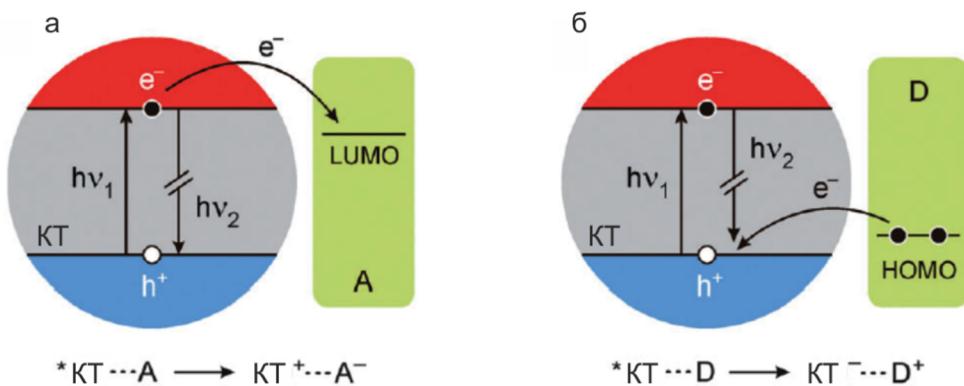


Рисунок 8 – Схема механизма тушения ФЛ полупроводниковых квантовых точек путем переноса электрона: (а) с фотовозбужденной КТ на акцептор (A), (б) от донора электронов (D) на фотовозбужденную КТ [32].

Два пути переноса электронов истощают либо электроны зоны проводимости, либо дырки валентной зоны, что препятствует рекомбинации электронно-дырочных пар в фотовозбужденных КТ. При этом происходит тушение ФЛ квантовой точки.

1.4.2. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения

Другим механизмом тушения ФЛ является безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (БПЭЭВ). В литературе его часто называют флуоресцентным переносом энергии [75], а в англоязычной литературе – Fluorescence-resonance energy transfer (FRET) [76].

БПЭЭВ – это механизм переноса энергии между двумя флуорофорами (от донора к акцептору), который происходит без промежуточного испускания фотонов и является результатом диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором (рисунок 9).

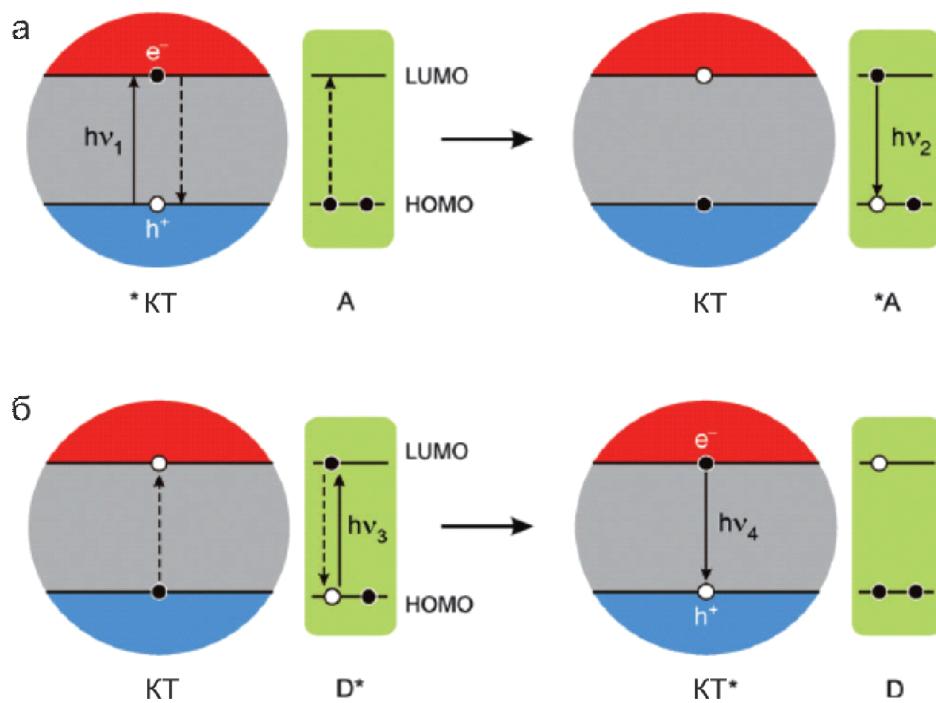


Рисунок 9 – Схема безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения: (а) от фотовозбужденной КТ на акцептор (A), (б) от фотовозбужденного донора (D) к КТ [32].

В большинстве случаев в композитах с КТ перенос энергии происходит от фотовозбужденной КТ на молекулярный уровень флуорофора. Системы, в которых происходит перенос в обратном направлении, встречаются реже. Действительно, наблюдение фотосенсибилизированной люминесценции нанокристалла осложняется тем, что очень интенсивное и широкое поглощение спектра КТ обычно препятствует избирательному возбуждению молекулы.

Эффективность переноса энергии зависит от степени перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора, относительной ориентации дипольных моментов переходов и расстояния между молекулами. Именно зависимость БПЭЭВ от расстояния привела к его широкому использованию для детектирования расстояний между донорами и акцепторами. Для таких измерений необходимо, чтобы пара «донор-акцептор» была разделена расстоянием, которое не изменялось бы за время жизни возбужденного состояния донора.

Теорию Фёрстера используют для описания эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе «донор-акцептор» [77]. Расстояние, на котором БПЭЭВ составляет 50%, называется фёрстеровским радиусом (R_0). Его величина обычно находится в диапазоне от 20 до 90 Å.

Согласно теории Фёрстера, скорость переноса энергии «донор-акцептор» по индуктивно-резонансному механизму определяется следующим образом:

$$k_{\text{et}}(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (8)$$

где τ_D – собственное время жизни донора, r – расстояние между донором и акцептором.

Следовательно, когда расстояние r равно фёрстеровскому радиусу (R_0), скорость передачи обратно пропорциональна времени жизни донора ($1/\tau_D$), а эффективность переноса составляет 50%.

Расстояние от 20 до 90 Å удобно для изучения биологических макромолекул. Эти расстояния сравнимы с размером биомолекул и/или расстоянием между сайтами на белках с несколькими субъединицами. Любые условия, которые влияют на расстояние «донор-акцептор», повлияют на перенос энергии, позволяя количественно определять изменения расстояний. Таким образом, данный метод позволяет получить структурную информацию об объекте исследования.

1.5. Оптические сенсоры на основе квантовых точек

Изменение поверхности или микроокружения КТ вызывает изменение ее ФЛ свойств, что активно используется для создания оптических сенсоров, основанных на механизмах безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и переноса электрона, описанных ранее. На рисунке 10 показаны основные принципы работы таких сенсоров при взаимодействии квантовой точки с аналитом [78].

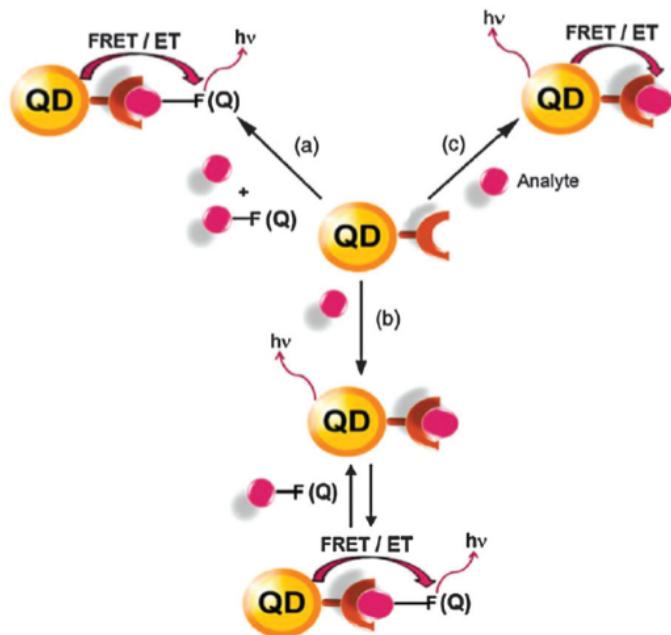


Рисунок 10 – Различные механизмы применения КТ в качестве оптических сенсоров, основанные на механизмах переноса энергии и электрона: (а) конкурентное обнаружение аналита с использованием меченого аналита, (б) прямое тушение меченым аналитом, (с) прямое тушение аналитом [78].

Такие сенсоры применяются, например, для определения pH окружения. Чувствительность сенсоров в работе [4] основана на фотоиндуцированных процессах между квантовыми точками CdSe/ZnS и (1,3)оксазиновыми лигандами, адсорбированными на поверхности нанокристаллов. Для определения эффективности переноса энергии авторы в [79] исследовали зависимость времени жизни фотолюминесценции от pH среды. Были исследованы гибридные соединения квантовых точек CdTeSe/ZnS разных размеров с полиметиновым красителем (пинацианол). Время жизни КТ с красителем уменьшалось с 29 нс при pH>7 до 12 нс при pH <5. Внутриклеточное определение pH [80] можно осуществить, используя гибриды КТ и флуоресцентного белка. Спектральное перекрытие донорно-акцепторных пар, и, следовательно, эффективность передачи энергии напрямую коррелирует с pH окружающей среды и проявляет максимальную чувствительность вблизи рKa акцептора. Полоса поглощения белка смещается от 420 нм при кислом pH до 550 нм при щелочном значении pH. Полоса флуоресценции белка имеет максимум около 570 нм, тогда как фотолюминесценция КТ имеет максимум при 525 нм. При щелочных значениях pH происходит эффективная передача энергии. При уменьшении pH изменение спектра поглощения белка "отключает" передачу энергии и, следовательно, интенсивность излучения КТ увеличивается. В данной работе проводилась флуоресцентная микроскопия для детектирования pH во времени и в пространстве в процессе эндоцитоза. Эффективность переноса снижалась вследствие уменьшения pH. Внедрение квантовых точек в мицеллы [81] на основе фосфолипида позволило создать реверсивный сенсор на изменение pH, работающий по механизму ПЭ.

Механизм на основе КТ и БПЭЭВ может быть использован для детектирования ДНК. Один из таких сенсоров был разработан в [82]. Система БПЭЭВ состояла из модифицированных стрептавидином CdSe/ZnS КТ и органического флуорофора Су5 в качестве акцептора энергии.

Одним из направлений использования сенсоров на основе квантовых точек является обнаружение ионов металлов. В работе [83] методом БПЭЭВ были детектированы ионы Hg^{2+} . Перенос энергии происходил от красителя (донор) к CdTe КТ

(акцептор) в буферном растворе при pH 8,2, в котором интенсивность фотолюминесценции КТ значительно возрастала. Затем происходило тушение фотолюминесценции при взаимодействии Hg^{2+} с CdTe КТ. Ионы ртути удалось обнаружить в диапазоне концентраций $8,0 \times 10^{-9}$ - $8,0 \times 10^{-7}$ г/л. Водорастворимые квантовые точки CdSe, функционализированные тиоглицерином, были использованы для детектирования ионов кадмия [84]. Благодаря такой модификации квантовые точки могут выборочно связываться с ионами Cd^{2+} . Данный сенсор работает в диапазоне pH 7-9, концентрационный диапазон обнаружения ионов 1-22 мкМ. В работе [85] был разработан сенсор для обнаружения ионов хрома. Были использованы квантовые точки CdS и биополимер пектин. Линейное тушение ФЛ квантовой точки происходило в диапазоне концентраций 0,016-0,26 мкМ, предел обнаружения составлял 16×10^{-9} М. Сенсор работает в широком диапазоне pH от 4 до 10. В работе [86] был создан датчик для обнаружения ионов Pb^{2+} . Диапазон обнаружения концентраций ионов: 1-100 мг/л, предел обнаружения 0,45 мкг/л.

Квантовые точки могут быть применены для детектирования различных органических соединений. CdSe-ZnS КТ, функционализированные β -циклогексстрином (β -CD) [87], показали, что они подходят для фотолюминесцентного зондирования на различные органические субстраты. Интенсивность ФЛ восстанавливается в присутствии анализаторов, таких как адамантакарбоновая кислота или p - гидрокситолуол, поскольку они вытесняют тушитель из полости β -CD. Квантовые точки CdS, внедренные в микрогели, были использованы для детектирования глюкозы [88] в диапазоне 1-25 мМ. Квантовые точки CdTe с длиной волны излучения в красной и зеленой областях, стабилизированные 3-аминофенилбороновой кислотой, также были использованы для селективного обнаружения глюкозы в диапазоне концентраций 0,1-2,0 мМ с пределом обнаружения 4,5 мкМ. Гибридные материалы, созданные на основе КТ и циклогексстрина, реализующие механизм переноса электрона, могут быть использованы для исследования изомеров нитрофенола [89]. Также квантовые точки могут быть применены в иммуноанализе. В работе [90] использовали квантовые точки CdTe и золотые наночастицы для реализа-

ции механизма БПЭЭВ для обнаружения иммуноглобулина. В [91] был создан иммunoносенсор, детектирующий микотоксины в диапазоне 0,06–5 нг/мл с пределом обнаружения 0,04 нг/мл.

Так как положение максимума и интенсивность ФЛ квантовых точек чувствительны к изменению температуры окружения, квантовые точки используются для создания температурных сенсоров. Например, в работе [92] были использованы пленки из квантовых точек CdTe. Линейная зависимость изменения положения максимума ФЛ наблюдалась в диапазоне 27-107°C, чувствительность сенсора 0,34 нм/°C. В работе [93] был разработан сенсор, слабо реагирующий на изменение температуры. В диапазоне температуры 278-323 К для квантовых точек CdTe, стабилизованных МПК размером 3,5 нм, наблюдалось тушение ФЛ на 50,2% и красный сдвиг спектра ФЛ на 7 нм. После модификации поверхности КТ овальбумином, интенсивность ФЛ стала менее чувствительна к изменению температуры. Интенсивность ФЛ уменьшалась на 70%, сдвиг положения максимума составлял 2 нм. В работе [94] синтезировали термочувствительные микрогели с квантовыми точками CdTe. Размер микрогеля и интенсивность ФЛ квантовых точек варьировались в зависимости от температуры, изученный температурный диапазон: 25-70°C. Модификация квантовых точек β -циклогексстрином увеличивало расширение решетки квантовой точки при изменении температуры [95]. Это позволило расширить диапазон термочувствительности в 2,4 раза по сравнению с квантовыми точками, стабилизованными тиокислотами. В работе [96] были синтезированы пленки с квантовыми точками CdTe, стабилизированные тиогликолевой кислотой. Было показано, что в диапазоне температур 293-358 К происходили обратимое уменьшение интенсивности и красный сдвиг максимума спектра ФЛ. Температурная чувствительность квантовых точек 0,2 нм/К.

Выводы к главе 1

Анализ большого количества публикаций в высокорейтинговых журналах физико-химической направленности за период с 2000 по 2016 года позволил сделать ряд выводов. Создание органо-неорганических композитов на основе квантовых точек и полимеров является актуальной задачей. Создание композитов позволяет решать ряд прикладных задач, используя данные структуры в качестве оптических сенсоров и маркеров. Для создания композитов наиболее часто применяются квантовые точки A_2B_6 двух типов: «ядро» и «ядро-оболочка». Синтез таких КТ является хорошо отработанным, что позволяет получать воспроизводимые результаты. Они имеют высокий квантовый выход и перекрывают широкий спектральный диапазон. Однако большинство работ данной тематики направлено на решение конкретной прикладной задачи и не всегда рассматриваются механизмы, происходящие в данной системе.

На основании литературных источников был выбран метод самосборки. Преимущество метода заключается в отсутствии дополнительных химических реагентов. В качестве материалов для создания таких композитов были выбраны два природных полимера: хитозан и хондроитин сульфат. Выбор данных полимеров обусловлен их уникальной биосовместимостью.

Предполагается, что полученные композиты на основе самосборки квантовых точек A_2B_6 и противоположно заряженных биополимеров будут обладать фотолюминесценцией, биосовместимостью, а также внутри композитов будет реализовываться высокая локальная концентрация флуорофоров, что позволит исследовать коллективные эффекты в данных структурах. Однако создание композитов и интерпретация полученных результатов связаны с рядом трудностей. Во-первых, требуется точный подбор параметров синтеза, что является сложной технологической задачей. Во-вторых, требуется учитывать химические свойства полученных композитов и их влияние на фотолюминесцентные свойства квантовых точек в составе композитов. В-третьих, имеется ряд ограничений применения общепринятых физических моделей для анализа получаемых результатов.

Глава 2 Материалы и методы. Самосборка, морфологические и спектральные свойства композитов

2.1. Материалы

2.1.1. Коллоидные полупроводниковые квантовые точки

В работе были использованы водо-диспергируемые полупроводниковые квантовые точки двух типов: CdTe («ядро») и CdSe/ZnS («ядро-оболочка») производства PlasmaChem (Германия) с длиной волны испускания ~ 530 нм. Квантовые точки CdTe стабилизированы тиогликолевой кислотой (ТГК), а CdSe/ZnS – меркаптопропионовой кислотой (МПК). На рисунке 11 показаны схемы строения квантовых точек двух типов.

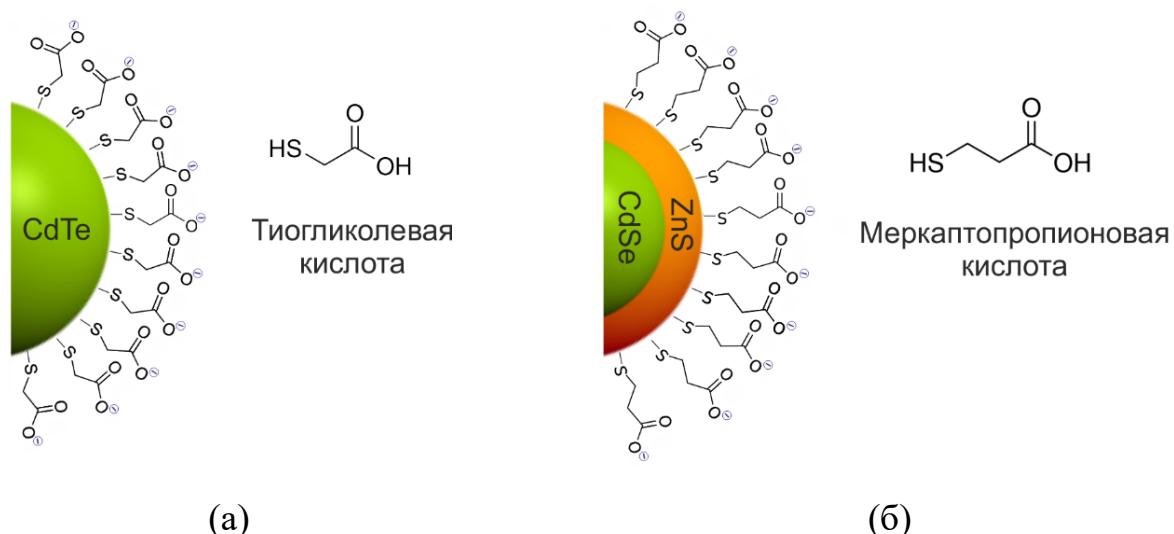


Рисунок 11 – Схема строения квантовых точек (а) CdTe и (б) CdSe/ZnS.

В работе использованы пять различных партий квантовых точек CdTe и три CdSe/ZnS. Обсуждаются только те результаты, которые не зависели от партии квантовых точек. Так как партии отличались незначительно, поэтому далее приведены значения только для одной партии.

На рисунке 12 показаны микрограммы высушенных водных растворов квантовых точек. Они представляют собой сферические достаточно однородные по размерам нанокристаллы. Видно, что размер КТ CdSe/ZnS несколько больше, чем

CdTe, что объясняется наличием у них дополнительной оболочки ZnS (от 0,6 до 0,8 нм). Обычно используют от 2 до 3 слоев, ширина одного слоя 0,31 нм [97].

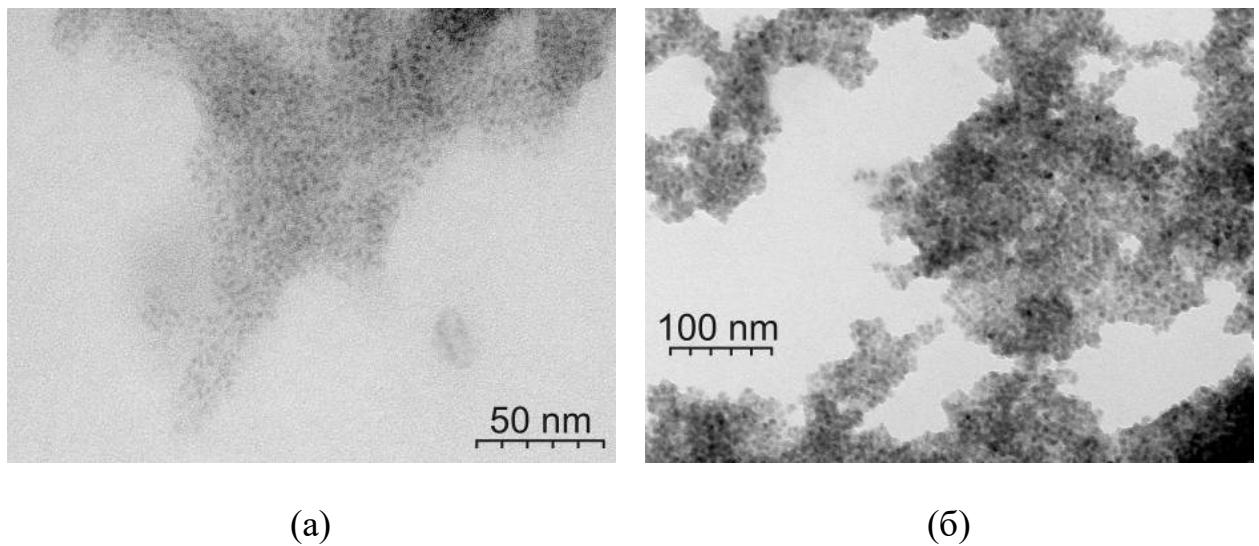


Рисунок 12 – Микрограммы высушенных водных растворов КТ (а) CdTe, (б) CdSe/ZnS.

Спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в воде показаны на рисунке 13. Для спектров поглощения CdTe и CdSe/ZnS хорошо различим первый экситонный переход (переход между нижним уровнем электрона $1S(e)$ и дырочным уровнем $1S_{3/2}(h)$) [98]. Положение спектров поглощения однозначно определяется размером ядра КТ и составляет 2,2 нм и 2,4 нм для CdTe и CdSe/ZnS соответственно (рассчитано из уравнений (4) и (5)). Размер КТ CdSe/ZnS, определенный из анализа микрограмм составлял $4,2 \pm 1,2$ нм, что совпадает со значением, полученным спектральным методом с учетом оболочки ZnS. Молярные коэффициенты экстинкции были рассчитаны из уравнений (6) и (7) для CdTe ($\varepsilon_{495} = 5,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и для CdSe/ZnS ($\varepsilon_{508} = 6,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

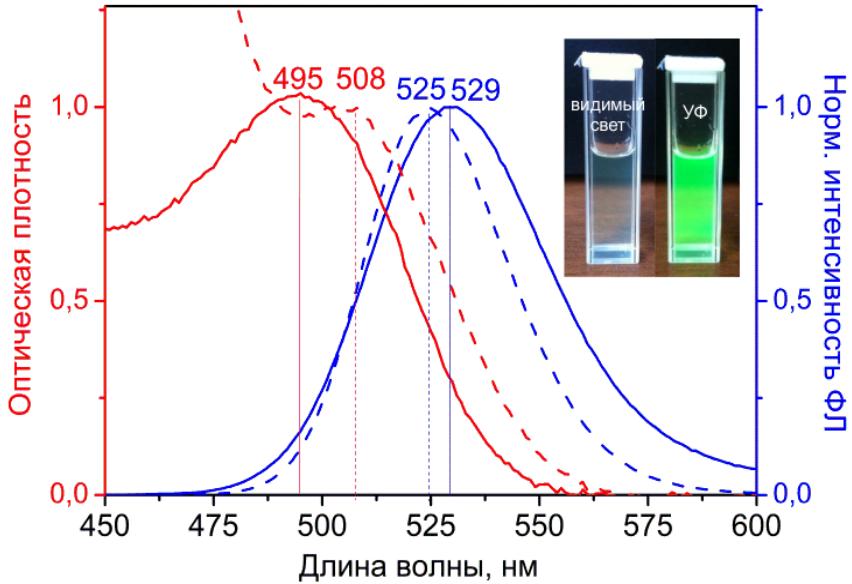


Рисунок 13 – Спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек CdTe (сплошные линии) и CdSe/ZnS (пунктир) в воде. Красный цвет – спектры поглощения, синий – спектры ФЛ. Вставка: фотографии квантовых точек в воде при облучении видимым и УФ излучением.

Дисперсия квантовых точек по размеру ($\delta_R \sim 15\%$) приводит к неоднородному уширению полосы поглощения. Уширение спектра ФЛ также связывают с неоднородностью квантовых точек по размерам [34]. Полуширина первого экситонного пика [98] может быть вычислена по формуле:

$$\Gamma_i = 2\delta_R \cdot (\hbar\omega_i - E_g), \quad (9)$$

где $\hbar\omega_i$ – энергия первого экситонного перехода, E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала. Для объемных полупроводников CdTe, CdSe и ZnS ширина запрещенных зон – 1,513 эВ [99], 1,7 эВ и 3,68 эВ [100] при температуре 300 К.

2.1.2. Биополимеры и другие реагенты

В качестве материалов для самосборки композитов в работе использованы два биополимерных линейных полисахарида: низковязкий хитозан (аминополиса-

харид, 2-амино-2-деокси- β -D-глюкан) и хондроитин сульфат (β -глюкуроновая кислота-(1 \rightarrow 3)-N-ацетил- β -галактозамин-4-сульфат-(1 \rightarrow 4)) производства Sigma-Aldrich, США. Хитозан был получен из панциря креветки со степенью деацетилирования 85 %. Хондроитин сульфат получен из трахеи быка. Химическая структура хитозана и хондроитин сульфата показана на рисунке 14 а, б.

Базовые растворы полимеров представляли собой 0,1 масс. % водный раствор хондроитин сульфата и 0,1 масс. % раствор хитозана в ацетатном буфере pH 5,5 с ионной силой 0,15 М. Безбуферный водный раствор с pH 5,2, применяемый при самосборке композитов, приготовлен с использованием ледяной уксусной кислоты.

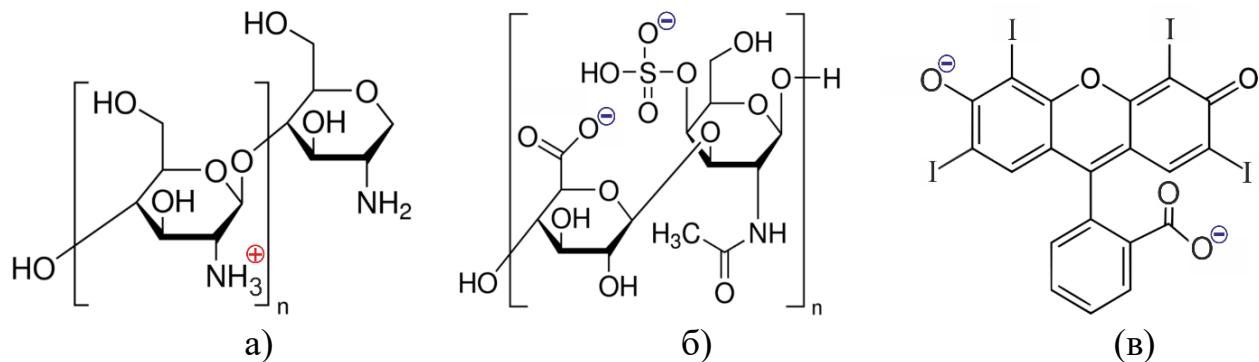


Рисунок 14 – Биополимеры: а) хитозан (pH 5,6), б) хондроитин сульфат (pH 5,2); (в) ксантеновый краситель эритрозин В (pH 5,5).

Концентрацию ионов водорода изменяли путем добавления 0,05 М раствора соляной кислоты (Глава 3).

Для изменения диэлектрической проницаемости окружения квантовых точек использовался ряд аprotонных растворителей: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА) и ацетон, а также протонный растворитель – этанол.

В качестве акцептора в исследовании безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (Глава 4) был выбран органический ксантеновый краситель – эритрозин В с химической формулой – $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Na}_2\text{O}_5$ (рисунок 14 в) производства Sigma-Aldrich, США.

2.2. Экспериментальные методы

2.2.1. Абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия

Спектры поглощения квантовых точек в воде и в составе композита измерялись на спектрофотометрах Lambda 35 (Perkin Elmer, США) и Cary 5000i (Agilent Technologies, США) с приставкой для учета светорассеяния.

Спектры фотолюминесценции измерялись на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba Scientific, США) при возбуждении длинами волн 400 нм (Главы 2,3) и 373 нм (Глава 4). Размеры входной и выходной спектральных щелей варьировались в диапазоне 1-2,5 нм. Спектры фотолюминесценции КТ были скорректированы на спектральную чувствительность ФЭУ, а также на эффект реабсорбции [75]:

$$I_{\phi\text{л}} = I_{\phi\text{л}}^{\text{эксп.}} \cdot 10^{\frac{(D_{\phi\text{л}} + D_{возб})}{2}}, \quad (10)$$

где $I_{\phi\text{л}}$, $I_{\phi\text{л}}^{\text{эксп.}}$ – скорректированная и измеренная экспериментально интенсивности ФЛ, $D_{\phi\text{л}}$ и $D_{возб}$ – оптическая плотность на соответствующей длине волны ФЛ и на длине волны возбуждения ФЛ.

В главе 4 учитывалось прямое возбуждение эритрозина В, форма разностного контура совпадала с контуром ФЛ красителя. Значение квантового выхода ФЛ было получено с помощью приставки к спектрофлуориметру – интегрирующей сферы Quanta-Ф этого же производства или относительным методом с использованием водного раствора флавина мононуклиотида (ФМН) в качестве эталона (квантовый выход ФЛ 26%). Квантовый выход рассчитывался по формуле:

$$\Phi_x = \Phi_{cm} \frac{I_x}{I_{cm}} \frac{(1 - 10^{-D_{cm}})}{(1 - 10^{-D_x})} \frac{n_x^2}{n_{cm}^2}, \quad (11)$$

где D – оптическая плотность на длине волны возбуждения, Φ – абсолютный квантовый выход, I – интегральная интенсивность ФЛ, n – показатель преломления растворителя, индексы x и cm относятся к образцу с неизвестным квантовым выходом и эталону с известным значением квантового выхода.

Временно-разрешенные измерения проводились с использованием того же спектрофлуориметра, оснащенного модулем DeltaHub (Horiba Scientific, США), работающего в режиме счета одиночных фотонов. Источником возбуждения служили импульсные лазерные диоды DeltaDiode-407L (Глава 2) и NanoLED N-370 (Глава 4), с максимумами 407 и 373 нм, работающие на частоте 100 МГц с длиной импульсов <55 пс и $<1,3$ нс соответственно.

Процедуру деконволюции и анализ спадов флуоресценции проводили с помощью программного обеспечения DAS6 (Horiba Scientific, США) с использованием статистического критерия χ^2 . Спады интенсивности были сняты на длинах волн, соответствующих максимуму спектра ФЛ, и описаны как сумма трех экспонент [101]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3). \quad (12)$$

Среднее время жизни ФЛ было вычислено как:

$$\langle \tau \rangle = f_1 \tau_1 + f_2 \tau_2 + f_3 \tau_3, \quad (13)$$

где f и τ – относительные амплитуды и время жизни соответствующей компоненты спада.

Для спектральных измерений использовались стандартные кварцевые кюветы сечением 1×1 см. Измерения проводились при комнатной температуре. Для температурных исследований в диапазоне от 283 до 353 К (Глава 3) применялись стеклянные кюветы для высоких температур с сечением 1×1 см.

2.2.2. Фотонная корреляционная спектроскопия

Измерение размера композитов производилось методом динамического светорассеяния (другое название – фотонная корреляционная спектроскопия) с использованием анализаторов Delsa Nano (Beckman Coulter, США) и Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument, Великобритания). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флюктуаций интенсивности рассеянного света. При известном коэффициенте диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна рассчитывается гидродинамический радиус частиц:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (14)$$

где D – коэффициент диффузии частиц, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура и η – сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса R .

Анализ автокорреляционной функции производился в приближении сферических частиц, результат усреднялся по 3-м сериям измерений по 70 измерений в каждой серии. Для анализа размеров частиц использовались пластиковые кюветы сечением 1×1 см. Измерения проводились при комнатной температуре.

2.2.3. Электрофоретическое рассеяние света

Важность определения заряда поверхности частиц заключается в том, что его значение связано с устойчивостью коллоидных дисперсий к агрегации. На поверхности частиц в дисперсных системах возникает двойной электрический слой (ДЭС), который представляет собой слой ионов, образующихся в результате адсорбции ионов из раствора, диссоциации поверхностного соединения или ориентирования полярных молекул на границе фаз. ДЭС состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. Слой про-

тивоионов состоит из адсорбционного слоя (плотный слой), примыкающего непосредственно к межфазной поверхности, и диффузного слоя, в котором находятся противоионы. ДЭС разрывается при движении частицы, место разрыва называется плоскостью скольжения. Потенциал на плоскости скольжения называют электро-кинетическим или дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Если дзета-потенциал имеет значение больше 30 мВ (положительное или отрицательное), то говорят, что такой коллоидный раствор стабилен, т.е. устойчив к агрегации.

Измерение дзета-потенциала проводилось методом электрофоретического рассеяния света с помощью Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument, Великобритания). Дзета-потенциал в данном методе рассчитывается из электрофоретической подвижности частиц с использованием теории Смолуховского и применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя. Каждое измерение проводилось три раза и усреднялось. Для измерений применялись U-образные капиллярные кюветы малого объёма.

2.2.4. Микроскопия

Микрограммы композитов были получены на сканирующем электронном микроскопе DSM 982 (Zeiss, Германия). Образцы готовили путем осаждения капли раствора на кремневые подложки.

На просвечивающем электронном микроскопе HT7700 (Hitachi, Япония) получали микрограммы квантовых точек и квантовых точек в составе композитов. Образцы готовили путем осаждения капли раствора на медные сетки с углеродным покрытием на 300 и 600 меш с тонкой углеродной пленкой.

Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп LSM 780 NLO (Zeiss, Германия) использовали для получения микрограмм квантовых точек и квантовых точек в составе композитов. Образцы готовили путем осаждения капли раствора на покровные стекла. Длина волны возбуждения для КЛСМ-исследований 405 нм.

2.3. Численные методы

Моделирование спектров поглощения пары квантовых точек CdSe в рамках диполь-дипольного приближения [12] и эффективной диэлектрической проницаемости полученных композитов в рамках моделей Максвелла-Гарнетта [102] и Бруггемана [103] было выполнено с использованием численных методов в программном пакете Matlab.

2.4. Самосборка композитов

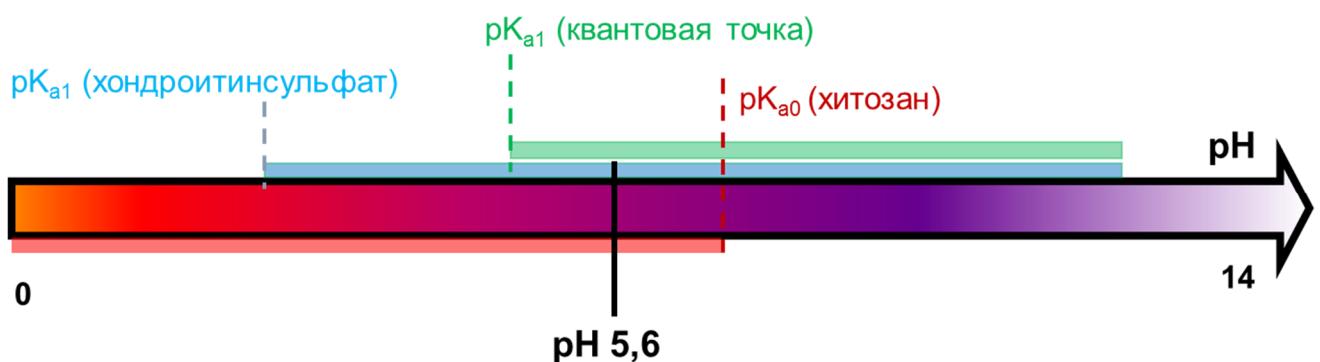
2.4.1. Метод самосборки

Метод самосборки композитов (полимерных частиц) без квантовых точек основан на механизме электростатического связывания противоположно заряженных групп полимеров [42]. В качестве материалов для самосборки полимерных композитов в работе [42] были использованы два полимера: хитозан (катион), в качестве анионов были использованы гиалуроновая кислота или гепарин. Метод формирования полимерных частиц из биополимеров хитозана и хондритин сульфата ранее обсуждался в работах [104] и [11].

Как отмечалось ранее, в данной работе в качестве материалов для создания композитов были выбраны два природных биополимера – хитозан и хондритин сульфат, а также квантовые точки CdTe и CdSe/ZnS, стабилизированные тиокислотами. Так как основной механизм образования композитов – электростатическое связывание, в нашем случае происходит связывание положительно заряженных аминогрупп хитозана с отрицательно заряженными карбоксильными группами квантовых точек, а также с карбоксильными и сульфогруппами хондритин сульфата, поэтому необходим точный подбор условий для реализации успешного синтеза композитов.

Эффективность электростатического связывания пропорциональна числу заряженных групп, определяемых константами диссоциации полиэлектролитов. Зна-

чение pK_a хитозана варьируется в диапазоне 6,2-6,8 [105] и составляет 3,6 для хондроитинсульфата [106]. Значения pK_a тиогликолевой кислоты составляет 3,7, а меркаптопропионовой – 4,3 [107]. На рисунке 15 схематично показан диапазон, в котором хитозан, хондроитин сульфат и квантовая точка имеют заряженные функциональные группы. Из рисунка 15 видно, что имеется узкое технологическое окно по pH, и оптимальным значением является pH 5,6.



Уравнение Хендерсона-Хассельбаха позволяет оценить степень диссоциации β при конкретном значении водородного показателя среды pH и известной константе pK_a для вещества:

$$pH = pK_a + \lg \frac{\beta}{1-\beta}. \quad (15)$$

Согласно этому уравнению, доля положительно заряженных мономеров хитозана со степенью деацетилирования 85% при pH 5,6 оказалась равной 68%.

Таким образом, концентрация положительно заряженных мономеров хитозана со средней молекулярной массой 420 кДа в 0,1 масс. % растворе составляла около 5×10^{-3} М. Максимальное содержание квантовых точек (на примере CdTe с оптической плотностью 0,058) было оценено как 1,2 мкМ, согласно [35]. Предполагая, что количество тиольных групп на поверхности одной квантовой точки варьируется от 50 до 200 [107], расчетный диапазон изменения их концентрации в

водных растворах квантовых точек лежит в диапазоне $3,5 \times 10^{-5} - 1,4 \times 10^{-4}$ М. С учетом pKa тиогликоловой кислоты степень диссоциации карбоксильных групп можно считать почти полной (95-99%). Таким образом, добавление квантовых точек с заряженными карбоксильными группами приводит к их электростатическому связыванию с хитозаном. Доля мономеров хитозана, связанных с ТГК, составляет от 1 до 3%, остальная часть остается положительно заряженной (протонированной).

Конечная стадия образования композитов включает связывание положительно заряженных аминогрупп хитозана с отрицательно заряженными карбоксильными и сульфогруппами хондроитин сульфата. Концентрация отрицательно заряженных мономеров хондроитин сульфата оценивалась как $3,2 \times 10^{-3}$ М, что примерно на 35% меньше концентрации положительно заряженных мономеров хитозана. Избыток положительно заряженных групп, участвующих в связывании двух полиэлектролитов, обеспечивает стабильность полученного коллоидного раствора.

Важно отметить, что для приготовления раствора хитозана используют ацетатный буфер, так как хитозан нерастворим в воде. Хитозан имеет свойство «подщелачивать» раствор, т.е. делать значения pH более высоким. В нашем случае это является критичным, так как увеличение pH среды приведет к отсутствию заряженных функциональных групп хитозана. Способность буферного раствора сохранять определенное значение pH определяется ионной силой буфера. Ионная сила пропорциональна концентрации заряженных ионов в растворе. Так как механизм образования основан на электростатическом связывании, наличие дополнительных заряженных ионов в растворе будет препятствовать процессу самосборки. Поэтому следующим этапом подбора параметров самосборки являлось экспериментальное определение значения ионной силы. Оказалось, что оптимальным значением ионной силы является 0,15 М, которое обеспечивает поддержание pH раствора хитозана и не препятствует процессу самосборки путем экранирования зарядов.

2.4.2. Протокол самосборки композитов

В работе использовались аналитические весы Ax224 производства Sartorius AG (Германия) и ML-204T производства Mettler Toledo (США). Контролирование pH растворов происходило с использованием pH-метра Mettler Toledo Seven Compact (США).

Раствор хитозана (0,1 масс. %) предварительно очищался от нерастворимых примесей с помощью бумажных фильтров Schleicher & Schuell (США). К раствору хитозана (pH $5,60 \pm 0,03$) добавлялись базовые водные растворы квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS с концентрациями $10^{-5} - 10^{-4}$ М. Растворы интенсивно перемешивались с помощью магнитной мешалки IKA RH Basic (Германия) в течение двух с половиной часов для связывания карбоксильных групп квантовых точек с аминогруппами хитозана. Следующий этап самосборки композитов заключался в добавлении капельным способом 0,1 масс. % раствора хондроитин сульфата (pH 5,2) и был полностью аналогичен описанному ранее. Объемное соотношение хитозана и хондроитин сульфата составляло 2:1.

Молекулярная полимерная фракция отделялась от коллоидного раствора путем седиментирования коллоидного раствора композитов с помощью центрифуги Eppendorf mini Spin plus (Германия) в течение 5 минут (14 500 об/мин.). После удаления молекулярной фракции осадок ресуспензировался в безбуферном растворе pH 5,2. После этого образцы выдерживались в ультразвуковой ванне Elma Elmasonic S30H (Германия) в течение 30 минут при комнатной температуре. Концентрация композитов в коллоидном растворе оценивалась путем взвешивания сухого остатка и составляла около 5×10^{-4} г/мл.

Максимальное добавление КТ было определено экспериментально из условия возможности получения растворов без визуально наблюдаемого осадка. Отсутствие несвязанных с композитами квантовых точек было показано путем спектрофотометрического контроля надосадочной жидкости после осаждения композитов на последней стадии сразу после самосборки и через неделю хранения растворов.

В процессе самосборки возможно дополнительное внедрение органических красителей для наблюдения коллективных эффектов (Глава 4) [11]. Базовый раствор красителя (эритрозин В) с концентрацией 10^{-4} М добавлялся в раствор хитозана и квантовых точек после этапа интенсивного перемешивания, полученная смесь также активно перемешивалась в течение 2,5 часов. Далее процесс был полностью аналогичен описанному ранее. Были получены композиты с тремя концентрациями красителя в диапазоне 0,11-1,19 мКМ.

На рисунке 16 показаны композиты с различной концентрацией КТ. Из рисунка 16 видно, что интенсивность окрашивания коллоидных растворов композитов зависит от концентрации квантовых точек.

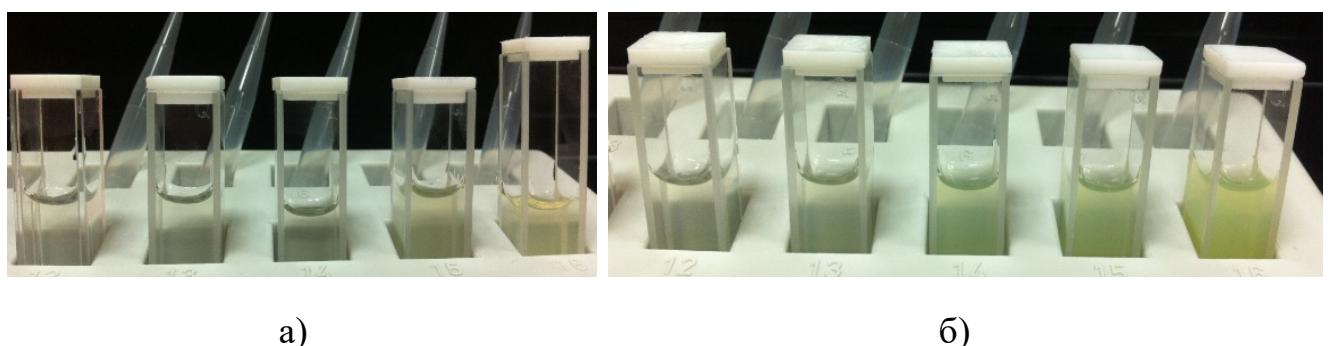


Рисунок 16 – Образцы коллоидных растворов композитов с квантовыми точками: а) CdTe б) CdSe/ZnS. Увеличение концентрации квантовых точек слева направо.

2.4.3. Определение концентраций флуорофоров

Средняя концентрация КТ в коллоидном растворе и концентрация красителя (Глава 4) оценивались фотометрическим методом с помощью уравнения Бугера-Ламберта-Бера:

$$D_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda Cl, \quad (16)$$

где D_λ – оптическая плотность на длине волны первого экситонного перехода, I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего монохроматического светового потока, l – толщина слоя вещества, C – концентрация образца, ε_λ – молярный коэффициент экстинкции.

Значения молярных коэффициентов экстинкции для квантовых точек оценивались из уравнений (6) и (7), а для красителя эритрозина В использовалось значение из работы [108].

Также была исследована связь концентрации КТ на этапе самосборки с концентрацией КТ в полученном коллоидном растворе. На рисунке 17 показаны результаты для трех разных синтезов одной партии КТ. Эта связь оказалась близкой к линейной и продемонстрировала больший наклон для КТ CdSe/ZnS, чем для CdTe. Если предположить, что коэффициент молярной экстинкции квантовых точек в составе композитов меняется незначительно по сравнению с их свободным состоянием, то полученные зависимости говорят о существенно более эффективном связывании КТ CdSe/ZnS с биополимером по сравнению с CdTe.

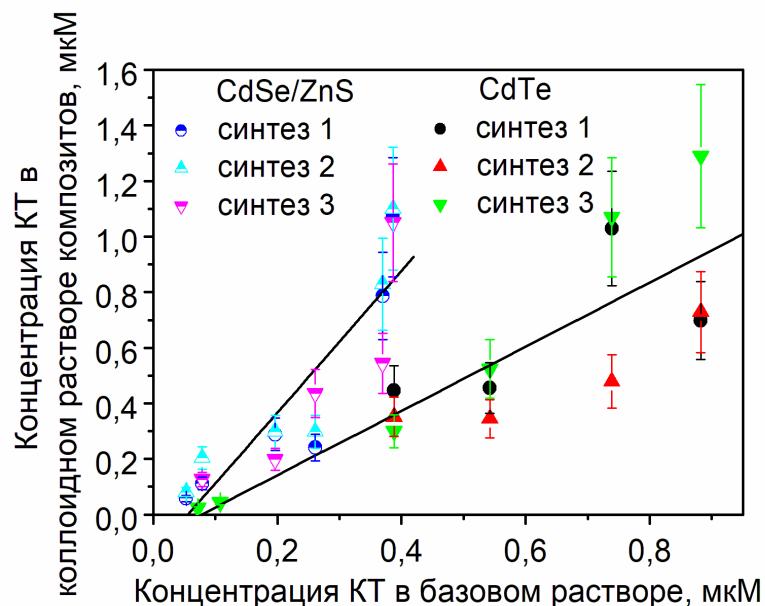


Рисунок 17 – Зависимость концентрации КТ в коллоидном растворе композитов от концентрации КТ в исходном растворе. Приведены значения для трех независимых синтезов для каждого типа КТ.

Таким образом, в работе получены композиты с внедренными квантовыми точками в диапазоне средних концентраций 0,023-1,29 и 0,04-1,10 мкМ CdTe и CdSe/ZnS соответственно.

2.5. Спектральные и морфологически свойства композитов

2.5.1. Морфология и дзета-потенциал композитов

По нашим данным природные полимеры хитозан и хондроитин сульфат характеризуются широким распределением по размерам полимерных цепей с несколькими максимумами около 0,03, 0,4 и 5 мкм (рисунок 18 а). Полученный композит имеет мономодальное распределение по размерам. Дзета-потенциал для 0,1 масс. % раствора хитозана составляет +27 мВ при pH 5,6, а для 0,1 масс. % раствора хондроитин сульфата - 42 мВ при pH 5,2. Коллоидный раствор композитов имеет высокий положительный дзета-потенциал (+40-42 мВ для CdTe и +44-47 мВ для CdSe/ZnS), который растет с увеличением концентрации КТ (рисунок 18 б), что говорит об их высокой коллоидной стабильности [42].

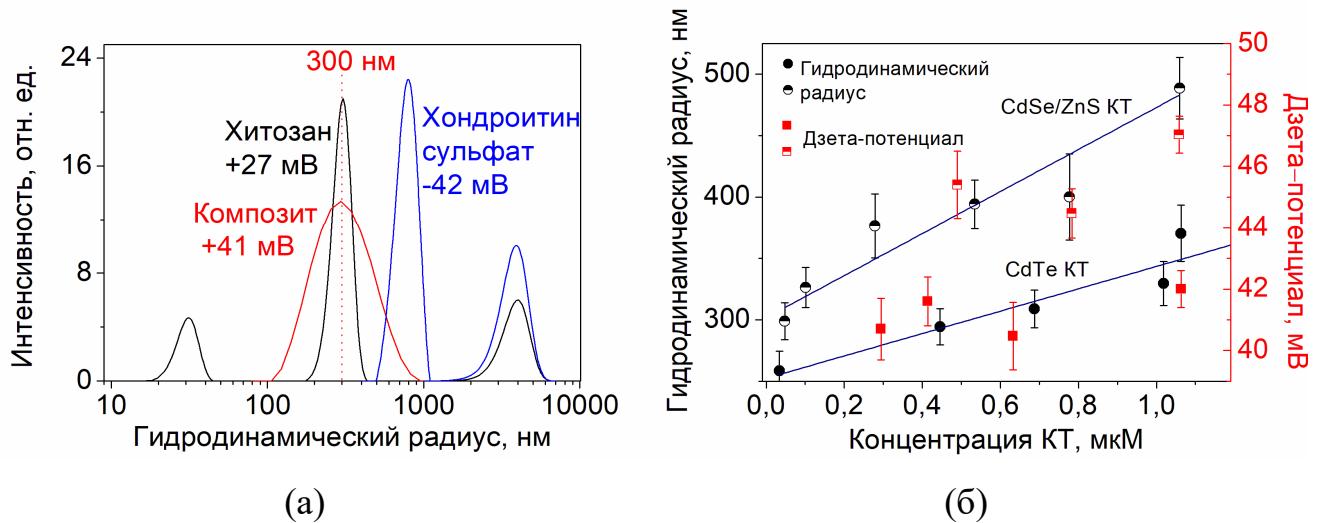


Рисунок 18 – Распределение по размерам биополимеров и композитов с квантовыми точками (а) и зависимость размеров композита от концентрации квантовых точек (б).

Размер композитов, полученный методом динамического светорассеяния, монотонно возрастает с 258 ± 16 нм до 370 ± 23 и с 300 ± 15 нм до 490 ± 30 нм (рисунок 18 б) для композитов с КТ CdTe и CdSe/ZnS соответственно. В случае КТ CdTe зависимость размера композита от концентрации КТ менее выражена, возможно из-за меньшего размера самих КТ. Следует отметить, что на протяжении всей серии измерений PDI (индекс полидисперсности распределения) составлял 0,18-0,20, что, с одной стороны, говорит о достаточно широком распределении по размерам композита, с другой, позволяет достоверно анализировать относительные изменения размеров во всей серии экспериментов.

Полученные композиты представляют собой сферические частицы с рыхлой структурой (рисунок 19 а). Размеры композитов, полученные с помощью СЭМ, оказались равными 300 ± 20 нм. Связывание хитозана с КТ в процессе самосборки приводит к уменьшению числа его свободных положительно заряженных аминогрупп, и, как следствие, к более рыхлой структуре при дальнейшем связывании с отрицательно заряженными группами хондроитин сульфата. Квантовые точки распределены внутри полимерных частиц. Данный факт подтверждают результаты ПЭМ (рисунок 19 б) и КЛСМ (рисунок 19 в). Число квантовых точек внутри полимерных частиц может достигать сотен и более (рисунок 20).

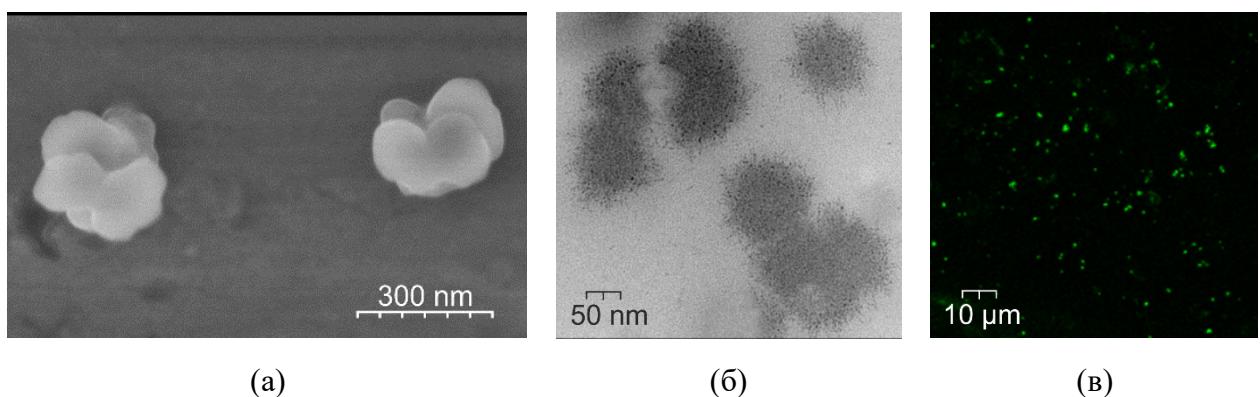


Рисунок 19 – СЭМ (а), ПЭМ (б) и КЛСМ (в) изображения композитов.

Размеры композитов, полученные с помощью СЭМ и методом динамического светорассеяния, оказались близкими. Размер композитов, полученный с помощью ПЭМ, оказался несколько меньше ожидаемого: около 70 нм для композитов с КТ CdTe (рисунок 20 а) и 100 нм для композитов с КТ CdSe/ZnS (рисунок 20 б). По-видимому, в процессе высушивания композитов на подложке происходит перераспределение КТ от краев к центру, что создает видимость уменьшения размера композитов [94].

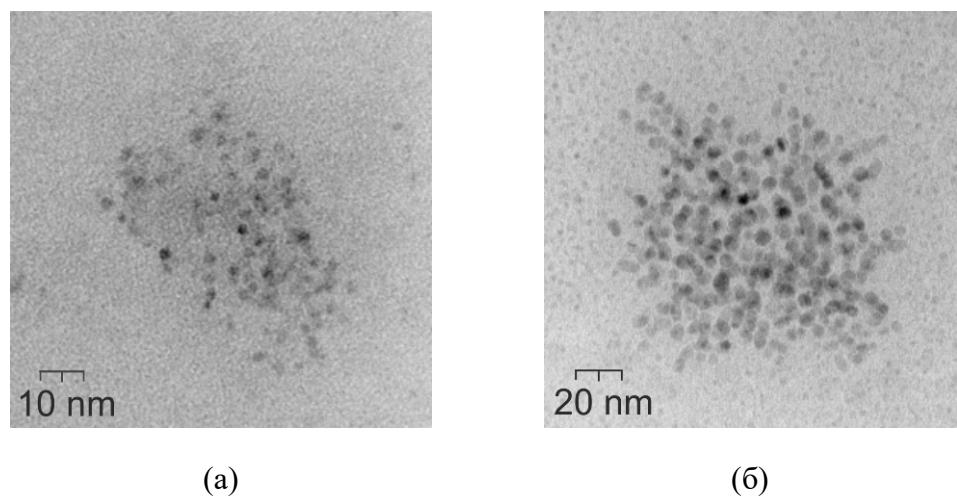


Рисунок 20 – ПЭМ-изображения высушенных композитов с КТ: (а) CdTe, (б) CdSe/ZnS.

2.5.2. Абсорбционные и фотолюминесцентные свойства

В процессе самосборки спектры ФЛ смещаются (рисунок 21). Так, для квантовых точек CdTe характерен значительный красный сдвиг (13-14 нм) спектра фотолюминесценции при связывании КТ с хитозаном и в составе композита. Для КТ CdSe/ZnS этот сдвиг значительно меньше и составляет 2-3 нм. Также отмечался синхронный красный сдвиг спектров поглощения на 6 нм и меньше 1 нм для КТ CdTe и CdSe/ZnS соответственно.

Подобные спектральные сдвиги ФЛ были отмечены в работе при связывании квантовых точек CdTe, стабилизированных тиокислотами, с полиэтиленгликолем (ПЭГ) на 13 нм в работе [109] и при связывании КТ CdSe/ZnS, стабилизированных

3-меркаптопропионовой кислотой при инкапсулировании в биосовместимые частицы на основе хитозана на 1-2 нм [110].

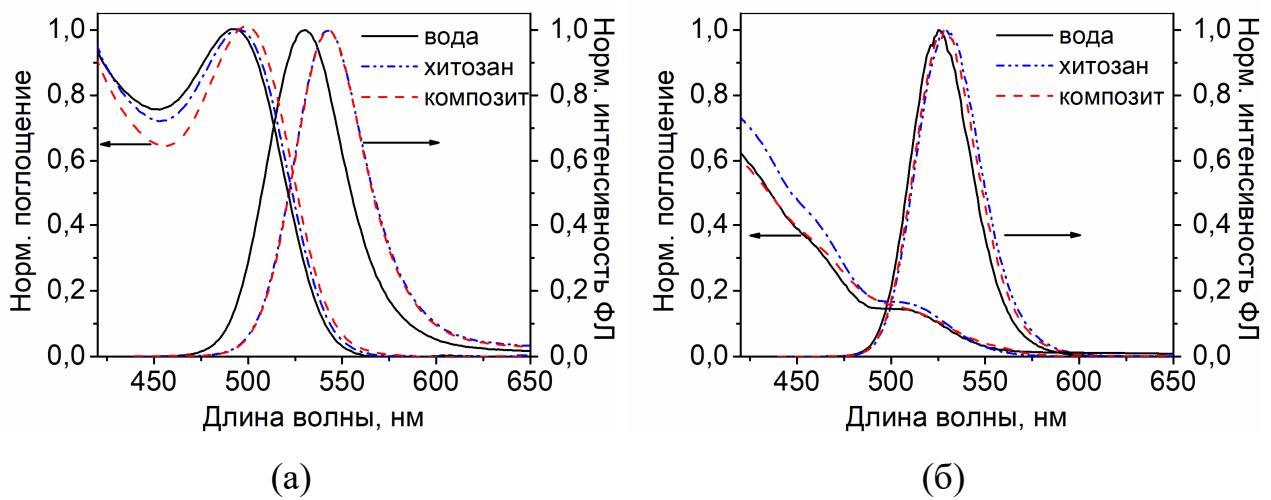


Рисунок 21 –Зависимости спектров поглощения и ФЛ квантовых точек (а) CdTe (б) CdSe/ZnS в дистиллированной воде, в 0,1 масс. % буферном (рН 5,5) растворе хитозана и в составе композита.

2.5.3. Время жизни и квантовый выход фотолюминесценции

Спады интенсивности ФЛ КТ не описываются в рамках одноэкспоненциальной модели (рисунок 22). В литературе упоминаются описания спадов интенсивности ФЛ квантовых точек с помощью двухэкспоненциальной [111], трехэкспоненциальной модели [101] и стретч-функцией [112], которая является более предпочтительной. Однако сравнение статистического критерия χ^2 для описания спадов интенсивности ФЛ стретч-функцией ($\chi^2 = 1,4-1,5$) и суммой трех экспонент ($\chi^2 < 1,15$) говорит о том, что наиболее приемлемой моделью описания является трехэкспоненциальная модель. Поэтому мы использовали описание спада суммой трех экспонент с последующим усреднением полученных времен с учетом их амплитудного вклада в аппроксимирующую функцию (12), (13). Среднее флуоресцентное время жизни КТ в воде достаточно велико и составило для КТ CdSe/ZnS – 19 нс, для КТ CdTe – 36 нс. КТ в составе композита имеют несколько меньшие

значения: ≤ 18 нс для CdSe/ZnS, ≤ 26 нс для CdTe, которые дополнительно уменьшаются с уменьшением средней концентрации КТ в коллоидном растворе композитов (рисунок 22).

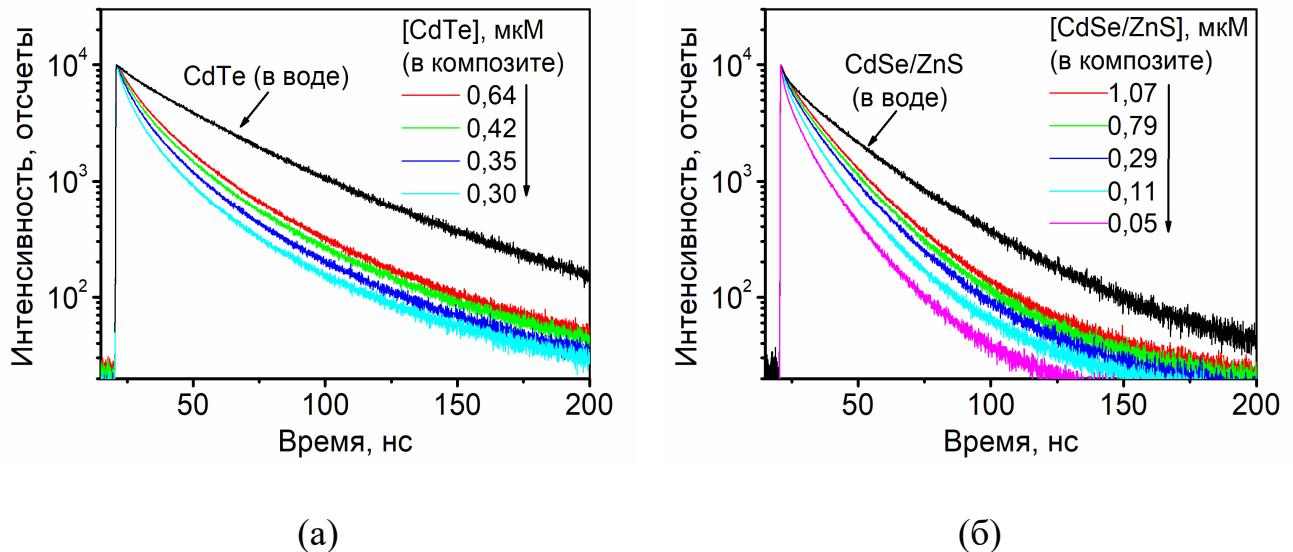


Рисунок 22 – Спады интенсивности ФЛ КТ в составе композита: (а) CdTe, (б) CdSe/ZnS, полученные при различных концентрациях КТ в коллоидном растворе.

Абсолютные квантовые выходы ФЛ квантовых точек в воде также достаточно высоки: 47 % (CdSe/ZnS) и 51 % (CdTe). Квантовые точки в составе композита имеют квантовые выходы ФЛ в два раза меньшие, чем в воде (рисунок 23). Уменьшение квантового выхода ФЛ КТ CdSe/ZnS (концентрации 0,42-1,07 мкМ) в процессе многостадийной самосборки композита при практически неизменном значении среднего флуоресцентного времени жизни говорит о наличии тушения ФЛ по статическому механизму (часть квантовых точек в процессе самосборки переходит в нефотолюминесцирующее состояние).

Зарегистрированное уменьшение квантового выхода при уменьшении концентрации КТ может трактоваться как динамическое тушение, связанное с включением конкурирующих безызлучательных переходов, поскольку при этом происходит также уменьшение среднего времени жизни КТ в составе композита. Анало-

гичные эффекты в жидкких растворах наблюдались в [113], где повышенные концентрации КТ оказывают стабилизирующее действие на их фотолюминесцентные свойства.

Следует отметить, что среднее время жизни и квантовый выход ФЛ меняются в зависимости от концентрации КТ (рисунок 23). Квантовый выход в исследуемом диапазоне содержания КТ уменьшается более чем в 2 раза, а времена жизни ФЛ падают на 25-30%.

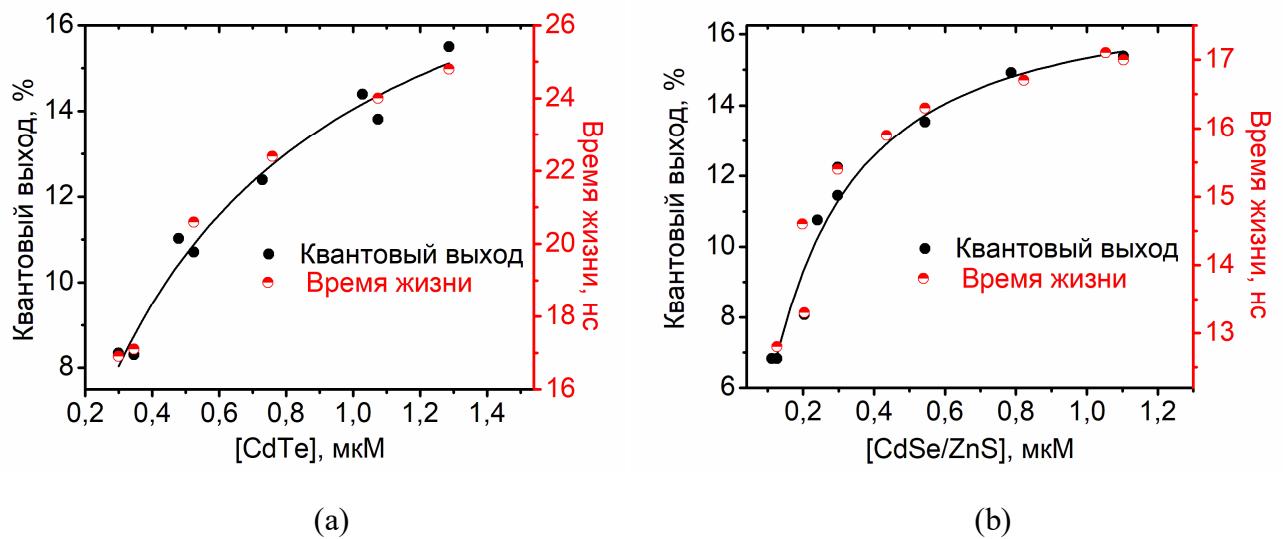


Рисунок 23 – Зависимость среднего времени жизни и квантового выхода ФЛ КТ в составе композита от средней концентрации КТ в коллоидном растворе композитов (а) CdTe, (б) CdSe/ZnS.

Аналогичная тенденция изменения квантового выхода ФЛ наблюдалась для CdTe с тиоловым покрытием (размер 3,3 нм) в [97]: квантовый выход ФЛ увеличился с 10% до 35% при оптической плотности в диапазоне от 0,01 до 0,1. Однако более крупные квантовые точки (размер 3,8 нм) не обнаруживают выраженной зависимости квантового выхода ФЛ от содержания КТ [97]. Таким образом, пороговое значение размера КТ, при котором можно наблюдать влияние содержания КТ на параметры фотолюминесценции, должно быть ограничено упомянутыми выше значениями и превосходит размер КТ, используемых в настоящей работе ($\sim 2,4$ нм для CdTe КТ и 3,6 нм для CdSe/ZnS КТ).

2.5.4. Обсуждение механизмов изменения положения максимума фотолюминесценции квантовых точек в составе композита

В процессе самосборки внутри композитов реализуется высокая локальная концентрация квантовых точек (рисунок 20). Поэтому для анализа механизмов изменения спектров ФЛ квантовых точек в составе композитов необходимо учитывать роль коллективных эффектов. В работе [12] в рамках диполь-дипольного приближения проведено численное моделирование спектров поглощения пары квантовых точек CdSe с резонансной частотой перехода 520 нм и размером 5 нм в зависимости от расстояния между парой квантовых точек. Результаты моделирования показаны на рисунке 24.

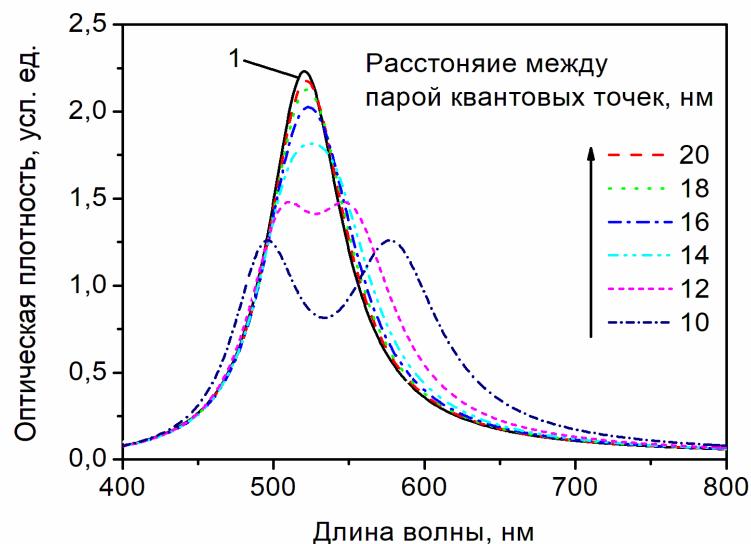


Рисунок 24 – Смоделированные спектры поглощения пар монорезонансных квантовых точек CdSe в зависимости от расстояния между частицами. Кривая 1 соответствует исходному спектру невзаимодействующих частиц.

Видно, что при сближении квантовых точек влияние локального поля, наводимого первой частицей на вторую и наоборот, увеличивается. Одиночный пик, соответствующий невзаимодействующим частицам, сначала уширяется, и макси-

мум его сдвигается в красную область спектра. При дальнейшем уменьшении расстояния между частицами формируется два отчетливо видимых максимума. При этом один максимум смещается в красную область, другой – в синюю, относительно максимума изолированной частицы. Однако в реальном эксперименте возможно зафиксировать только смещение положения максимума поглощения в красную область спектра. Так как изменение положения максимума спектра поглощения и спектра ФЛ являются взаимозависимыми параметрами, можно считать, что диполь-дипольное взаимодействие является одной из причин изменения положения максимума спектра ФЛ квантовых точек в составе композита.

С другой стороны, роль коллективных эффектов описывается в рамках теоретических моделей эффективной диэлектрической проницаемости композитов со сферическими включениями. Данные модели основаны на решении задачи электростатики о локальном поле в шаре – модель Максвелла-Гарнетта [102] и модель Бруггемана [103].

Модель Максвелла-Гарнетта:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2 \varepsilon_m} = p \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2 \varepsilon_m}, \quad (17)$$

где ε_m и ε_i – диэлектрическая проницаемость матрицы и включений, p – фактор заполнения (объемная концентрация включений).

Модель Бруггемана:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3p \frac{\varepsilon_m (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_i + 2 \varepsilon_m) - p (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}. \quad (18)$$

Применение данных теорий ограничено факторами заполнения частиц композитов. Так, теорию Максвелла-Гарнетта используют в случае заполнения $< 1/3$, а теорию Бруггемана – для факторов заполнения от $1/3$ до $2/3$.

Эффективную диэлектрическую проницаемость композитов будем моделировать для композитов, содержащих квантовые точки CdTe, это более простой случай. Зависимость показателя преломления квантовых точек CdTe от длины волны

была взята из [114], показатель преломления матрицы был взят как для раствора хитозана, т.е. 1,337 [115]. На рисунке 25 показаны результаты моделирования эффективных диэлектрических проницаемостей композитов с квантовыми точками CdTe с факторами заполнения от 0 до 1.

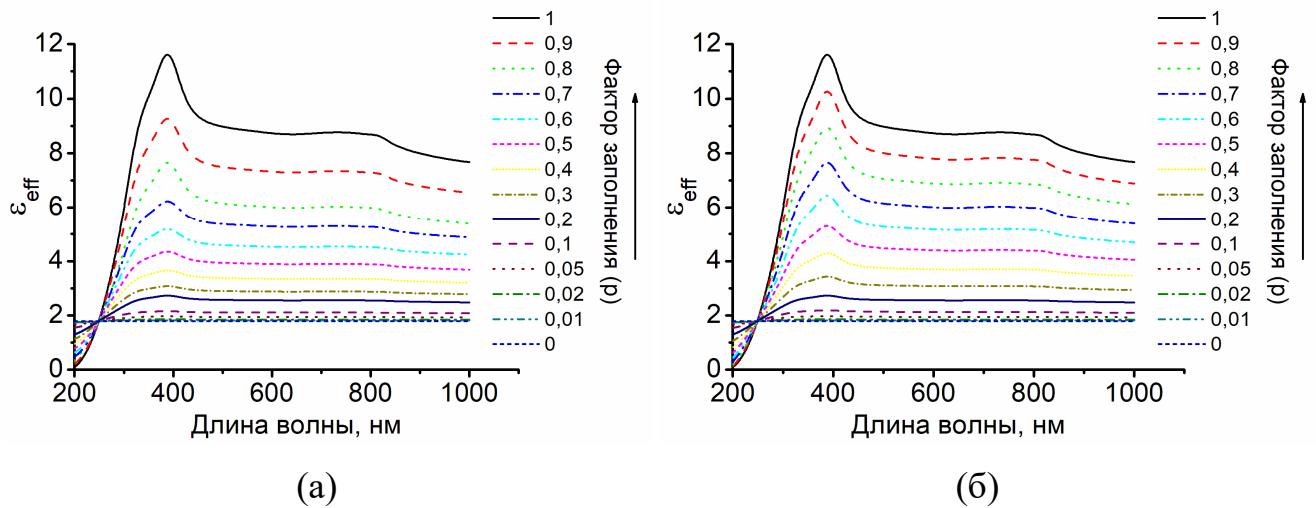


Рисунок 25 – Эффективная диэлектрическая проницаемость композита с квантовыми точками CdTe в зависимости от длины волны, рассчитанная из модели (а) Максвелла-Гарнетта и (б) Бруггемана.

Данные результаты моделирования могут предсказывать оптические свойства композитов с различными факторами заполнения квантовыми точками полимерных частиц. Однако в нашем случае экспериментально выяснено, что фактор заполнения КТ полимерной частицы может варьироваться в диапазоне $\sim 1,5\text{--}10\%$. В данном диапазоне заполнения композита КТ происходит только незначительное отклонение кривой эффективной диэлектрической проницаемости от диэлектрической проницаемости матрицы, поэтому можно считать, что влияние диэлектрической проницаемости полимерной матрицы на положения максимума спектра ФЛ квантовых точек в составе композитов является определяющим.

Для проверки влияния диэлектрической проницаемости окружения квантовые точки были диспергированы в этаноле (протонном полярном растворителе). Выбор этанола обусловлен двумя причинами. Во-первых, в протонных растворителях имеется возможность образования водородных связей так же, как и в растворе

хитозана, а во-вторых, раствор этанола ($\epsilon=1,84$) имеет значение диэлектрической проницаемости близкое к раствору хитозана ($\epsilon=1,79$) [115].

Была обнаружена сильная зависимость положения максимума ФЛ от диэлектрической проницаемости. На рисунке 26 показаны спектры ФЛ квантовых точек в воде ($\epsilon=1,77$), этаноле ($\epsilon=1,84$) и в составе композита. Отмечался похожий характер смещения контура, как и в процессе самосборки композитов. Для CdTe КТ происходило большее смещение положения контура ФЛ, чем для CdSe/ZnS. Используя зависимости положений максимумов ФЛ квантовых точек в водно-этанольных растворах от диэлектрической проницаемости растворителя были оценены диэлектрические проницаемости композитов в диапазоне 1,79-1,82, что соответствует диэлектрической проницаемости раствора хитозана 1,79 [115].

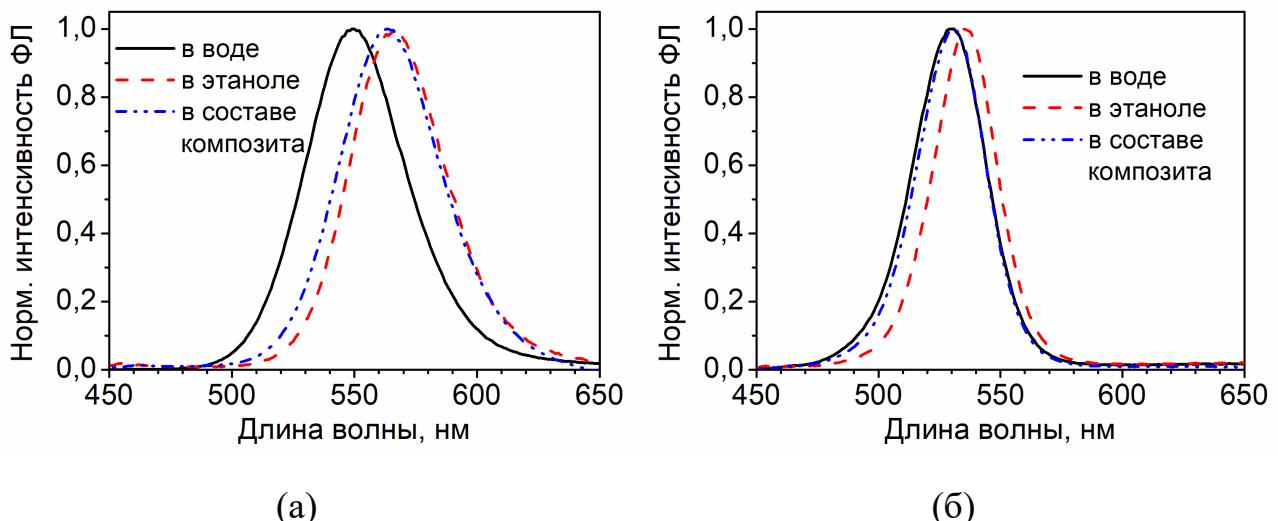


Рисунок 26 – Спектры ФЛ квантовых точек (а) CdTe и (б) CdSe/ZnS в воде, этаноле и в составе композита.

Изменение положения максимума ФЛ при изменении диэлектрической проницаемости окружения должно быть обратимым процессом. Чтобы исключить влияние образования водородных связей, диэлектрическая проницаемость окружения КТ менялась путем их диспергирования в аprotонных растворителях, например, ДМСО, ДМФА и ацетоне, диэлектрические проницаемости которых 2,18, 2,04 и

1,85 соответственно. Как и в случае, когда КТ диспергировались в протонном растворителе (этанол) происходил аналогичный сдвиг спектра ФЛ квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS. Также было обнаружено, что при уменьшении диэлектрической проницаемости происходило восстановление положения максимума спектра ФЛ КТ.

Как было отмечено ранее, в процессе самосборки происходило уменьшение квантового выхода ФЛ примерно в два раза (рисунок 23). На рисунке 27 показана зависимость квантового выхода ФЛ квантовых точек от диэлектрической проницаемости окружения. В данном случае были использованы водно-этанольные смеси.

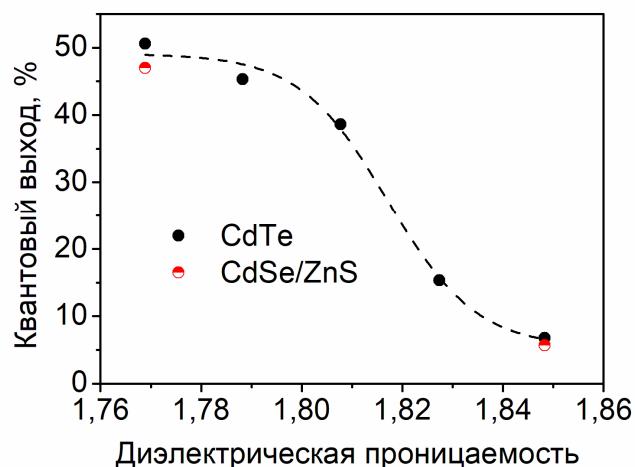


Рисунок 27 – Зависимость квантового выхода ФЛ от диэлектрической проницаемости.

Видно, что квантовый выход ФЛ падает при увеличении диэлектрической проницаемости окружения. Таким образом, помимо механизмов, описанных в пункте 2.5.3, показано, что изменение квантового выхода ФЛ происходит также при увеличении диэлектрической проницаемости окружения КТ. Можно сказать, что изменение диэлектрической проницаемости окружения и диполь-дипольное взаимодействие при сближении КТ в процессе самосборки являются возможными причинами изменения положения максимума ФЛ КТ в композите.

Выводы к главе 2

В работе впервые получены композиты на основе природных биополимеров хитозана и хондроитин сульфата с квантовыми точками CdTe и CdSe/ZnS. Методами спектроскопии как стационарной, так и разрешенной во времени, а также дополнительным методами, такими как микроскопия, фотонно-корреляционной спектроскопия, электрофоретическое рассеяния света, проведено комплексное исследование спектральных и морфологических свойств.

Синтез композитов основан на методе самосборки в результате электростатического связывания функциональных групп хитозана, квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS и хондроитин сульфата. Выявлены следующие параметры самосборки: pH 5,6, ионная сила 0,15 M, соотношение «хитозан-хондроитин сульфат» 2:1. Такие параметры самосборки обеспечивают необходимое соотношение заряженных групп хитозана, хондроитин сульфата и тиольного лиганда квантовых точек при минимальном экранировании зарядов. Были синтезированы композиты со средней концентрацией КТ в коллоидном растворе 0,023-1,29 и 0,04-1,10 мкМ для CdTe и CdSe/ZnS соответственно. Полученные композиты представляют собой сферические глобулы с рыхлой структурой и имеют размеры в диапазоне ~300-500 нм, которые зависят от концентрации КТ. Полученные композиты обладают высокой коллоидной стабильностью. Значение дзета-потенциалов поверхности составляет +(40-42) мВ для CdTe и +(44-47) мВ для CdSe/ZnS.

Квантовые выходы и времена жизни КТ в составе композита уменьшаются на ~ 50% и 25-30% соответственно по сравнению с КТ в воде. Было отмечено влияние концентрации КТ на их спектральные свойства в составе композитов. Композиты с большей концентрацией имели более высокие значения времен жизни и квантовых выходов ФЛ.

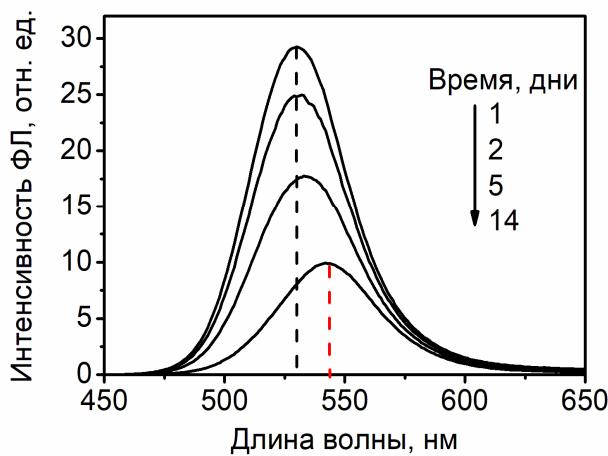
Возможными причинами изменения положения максимума спектра ФЛ КТ являются механизм диполь-дипольного взаимодействия при сближении КТ внутри композита, а также изменение диэлектрической проницаемости окружения КТ.

Глава 3 Факторы, влияющие на фотолюминесцентные свойства квантовых точек в составе композита

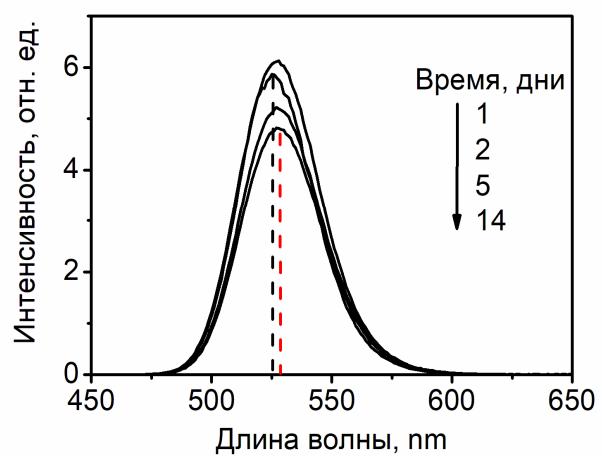
3.1. Время после самосборки

Стабильность ФЛ квантовых точек является важным параметром для их применения в ряде биомедицинских приложений, таких как ПЦР [116] или онкомаркирование [117], где продолжительность исследования варьируется от нескольких часов до нескольких дней. В связи с этим было исследовано изменение фотолюминесцентных свойств КТ в составе композита с течением времени. Спектры ФЛ квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в составе композита меняются (рисунок 28 в, г). Изменение спектра включает в себя два основных процесса: падение интенсивности и изменение положения максимума спектра ФЛ. Для квантовых точек CdSe/ZnS в составе композита отмечалось также уширение спектра ФЛ. Характеры сдвигов КТ в составе композитов оказались различными. Для квантовых точек CdTe отмечался синий сдвиг на 2 нм, а спектры CdSe/ZnS имели красный сдвиг на 13 нм (рисунок 28 в, г). Следует отметить, что данный характер сдвигов проявлялся для всех исследованных партий квантовых точек и всех концентраций КТ в составе композитов.

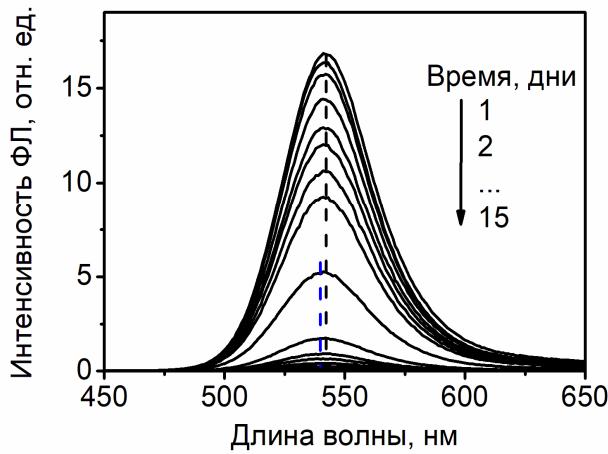
Сравнение КТ в составе композита и в воде показало, что для квантовых точек в воде также наблюдалось изменение положения максимума спектра ФЛ (рисунок 28 а, б). Для квантовых точек CdSe/ZnS в воде и в составе композита наблюдались только красные сдвиги. Однако характер смещения контура КТ CdTe в воде и в составе композита был разным. Для КТ CdTe в воде наблюдались только красные сдвиги.



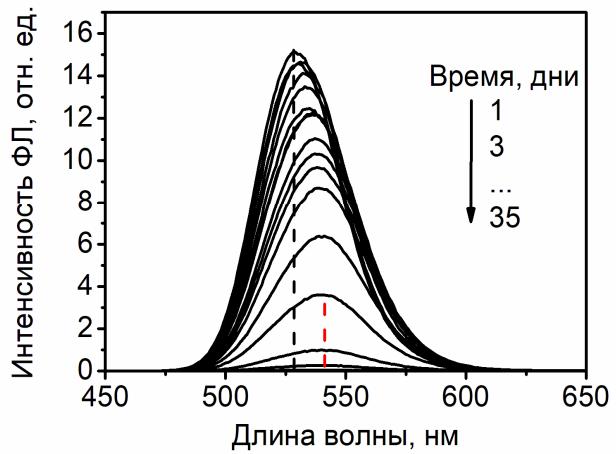
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 28 – Изменение спектров ФЛ квантовых точек в воде (а) CdTe (C=0,47 мкМ), (б) CdSe/ZnS (C=0,19 мкМ) и (в) CdTe (C=1,06 мкМ), (г) CdSe/ZnS (C=1,09 мкМ) в составе композита от времени, прошедшего с момента синтеза.

Для характеристики стабильности ФЛ КТ во времени в составе композитов был выбран параметр суммарной интенсивности спектра ФЛ. Изменения проводились без встряхивания коллоидных растворов. На рисунке 29 показано изменение суммарной интенсивности ФЛ для квантовых точек различной концентрации в коллоидном растворе композитов.

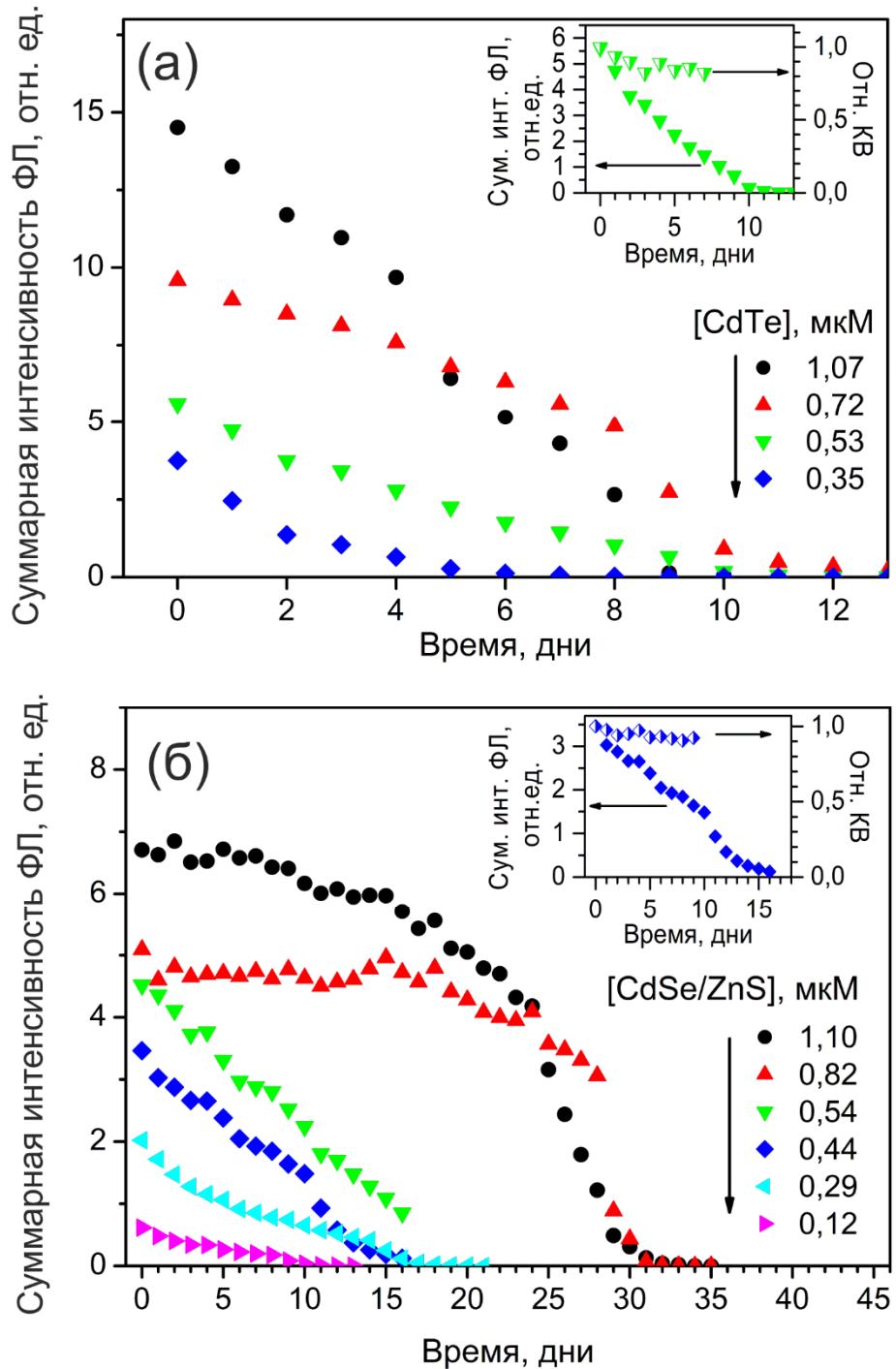


Рисунок 29 – Зависимость интегральной интенсивности ФЛ КТ в составе композитов от времени для различных концентраций КТ в коллоидном растворе композитов (а) CdTe, (б) CdSe/ZnS. Вставка: изменение интегральной интенсивности ФЛ и относительного квантового выхода для концентраций 0,53 и 0,44 мкМ для CdTe и CdSe/ZnS КТ.

Композиты с содержанием квантовых точек CdSe/ZnS 0,82 мкМ продемонстрировали высокую временную стабильность ФЛ, показывающую почти постоянную интенсивность ФЛ в течение 25 дней (рисунок 29 б). По истечении этого времени интенсивность ФЛ постепенно уменьшалась до 65%, затем происходило резкое падение до 10% на 28-й день. Похожие результаты отмечались в работе [71]. Фотолюминесценция квантовых точек CdTe и CdHgTe, внедренных в биосовместимые микрокапсулы, оставалась стабильной в физиологических растворах в течение двух недель для CdTe и в течение месяца для CdHgTe. Для композитов, содержащих высокие концентрации квантовых точек CdTe, выход на максимум не наблюдался (рисунок 29 а). Однако, в данном случае более стабильными являются также композиты с большим содержанием КТ. Принимая во внимание данный факт, в дальнейшем исследовались композиты в течение 2-3 дней после самосборки, которые содержали высокие концентрации КТ в коллоидном растворе композитов.

В отличие от резкого падения интегрированной интенсивности ФЛ, значения относительного квантового выхода ФЛ падают медленнее. На вставках рисунка 29 показаны изменения интенсивности ФЛ и относительного квантового выхода. Например, для CdTe и CdSe/ZnS с концентрациями 0,53 и 0,44 мкМ уменьшение интенсивности составляло 75 и 55%, за 7 и 9 дней, в то время как значения относительного квантового выхода падали только на 20 и 5 % соответственно. Такое поведение суммарной интенсивности ФЛ можно объяснить уменьшением концентрации фотолюминесцирующих частиц в коллоидном растворе, так как квантовый выход ФЛ претерпевает лишь незначительные изменения. Данный факт подтверждает уменьшение оптической плотности спектров поглощения. Поэтому уменьшение интегральной интенсивности ФЛ связано с коллоидной нестабильностью композитов. На рисунке 30 показаны образцы CdSe/ZnS (C=0,44 мкМ) в коллоидном растворе композитов. Видно, что через 10 дней после самосборки наблюдается выпадение осадка. Также данный факт подтверждает уменьшение дзета-потенциала. За неделю происходило уменьшение дзета-потенциала на 7-14 мВ и 5-7 мВ для CdTe и CdSe/ZnS в составе композитов. Уменьшение дзета-потенциала ниже 30 мВ является критичным. Быстрее всего данное критическое значение достигали CdTe КТ в

составе композитов, так как имели меньшее по сравнению с композитами с CdSe/ZnS начальные значения дзета-потенциала и большую скорость изменения этого параметра.

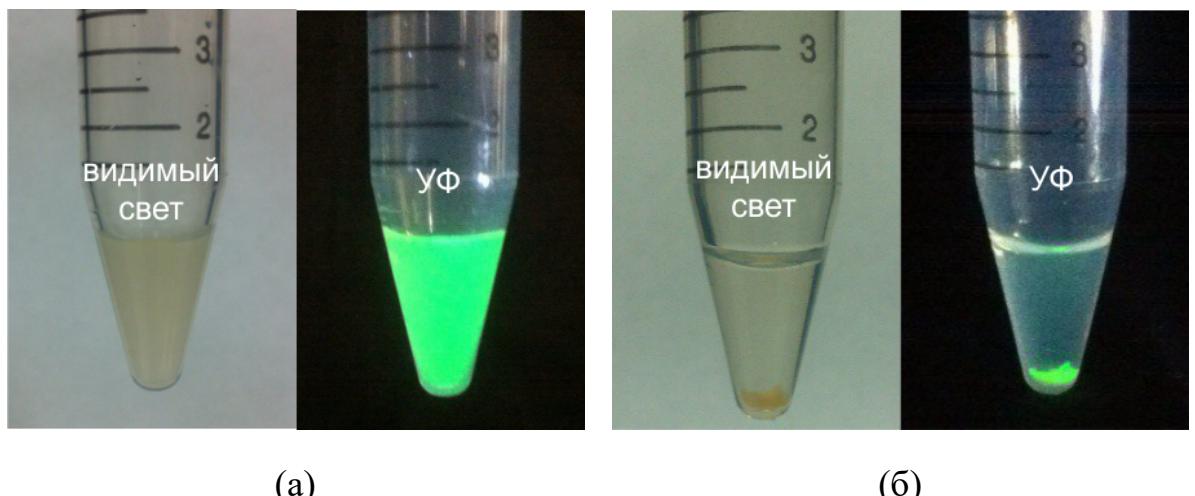


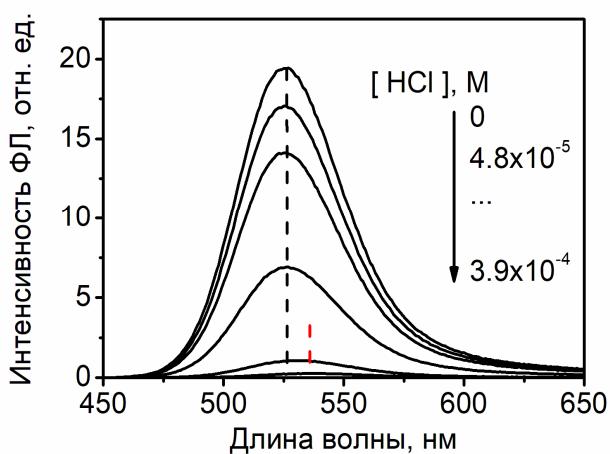
Рисунок 30 – CdSe/ZnS КТ ($C=0,44\text{мкМ}$) в коллоидном растворе композитов после самосборки (а) и через 10 дней после самосборки (б).

Концентрационное влияние на стабильность композитов, возможно, обусловлено влиянием вещества, содержащимся в водном растворе вместе с квантовыми точками. Таким веществом, вероятно, могут быть кислоты, используемые при синтезе КТ для их стабилизации. Для проверки этой гипотезы в процессе самосборки композитов вместе с квантовыми точками CdTe была добавлена меркапто-пропионовая кислота из расчета 10% от общего количества лигандов, содержащихся на поверхности КТ в растворе [107]. Изменение ФЛ в течение недели составило не более 6-12%, в то время как для аналогичного раствора без добавления МПК уменьшение составило более 50%. Добавление небольшого количества кислоты на этапе формирования композитов, смещает равновесие в направлении увеличения числа положительных зарядов хитозана и увеличивает коллоидную стабильность частиц. Тот же эффект, по-видимому, наблюдается для композитов с высоким содержанием квантовых точек, вместе с которыми в раствор попадает часть прекурсоров, используемых при синтезе квантовых точек.

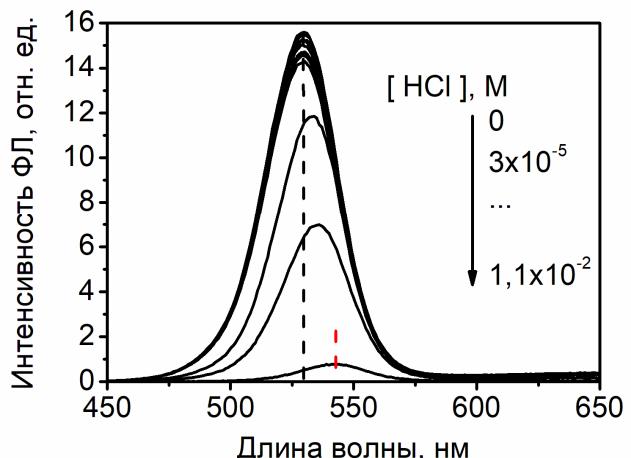
3.2. Добавление кислоты

Кислотность физиологических сред отличается от оптимальных параметров функционирования квантовых точек и при низких значениях pH приводит к необратимой потере ФЛ свойств [107,118-121]. Так, например, значения pH для некоторых видов раковых опухолей могут быть <5,6 pH, поэтому сохранение интенсивности ФЛ квантовых точек в задачах, например, биомаркерования является актуальной задачей. Для проверки стабильности ФЛ КТ в кислых средах мы моделировали уменьшение pH путем добавления соляной кислоты.

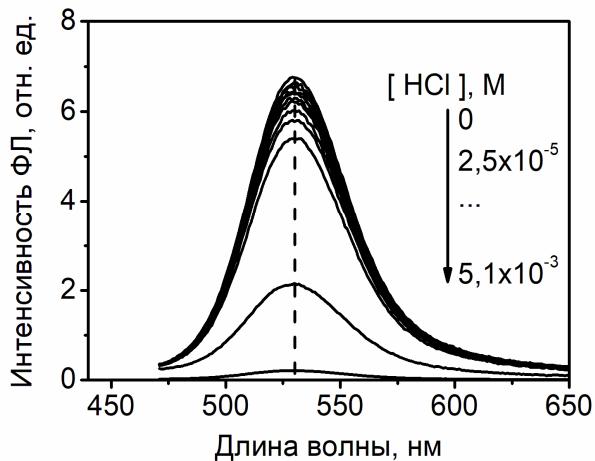
На рисунке 31 показано изменение спектров ФЛ при увеличении концентрации соляной кислоты КТ в воде и в составе композитов. При увеличении концентрации кислоты происходило уменьшение интенсивности и смещение спектров ФЛ КТ в воде и в составе композитов. При уменьшении концентрации кислоты в растворе путем разбавления образцов дистиллированной водой восстановление интенсивности ФЛ и положения максимума не происходило, что говорит о необратимости процессов.



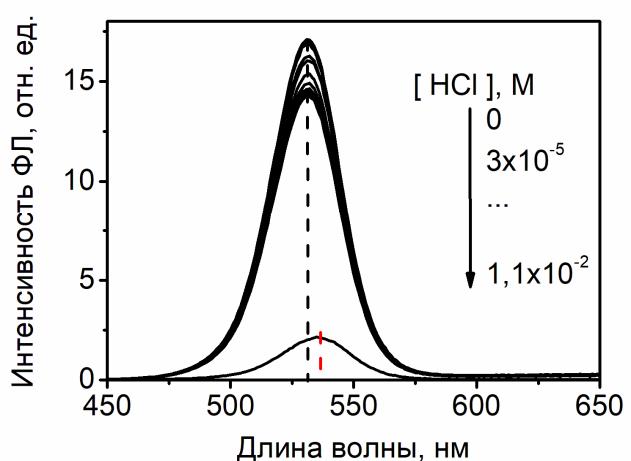
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 31 – Спектры ФЛ КТ (а) CdTe ($C=0,80$ мкМ) и (б) CdSe/ZnS ($C=0,98$ мкМ) в воде; (в) CdTe ($C=1,12$ мкМ) и (г) CdSe/ZnS ($C=1,04$ мкМ) в составе композита при увеличении концентрации соляной кислоты.

Характер сдвигов положения максимума спектра ФЛ оказался аналогичен сдвигам, происходящим с течением времени (рисунки 28, 31). Во всех образцах, кроме CdTe в составе композита, происходили красные сдвиги. Смещение положения максимума ФЛ квантовых точек CdTe в составе композита при увеличении концентрации кислоты не происходило (рисунок 31 в, 32 а).

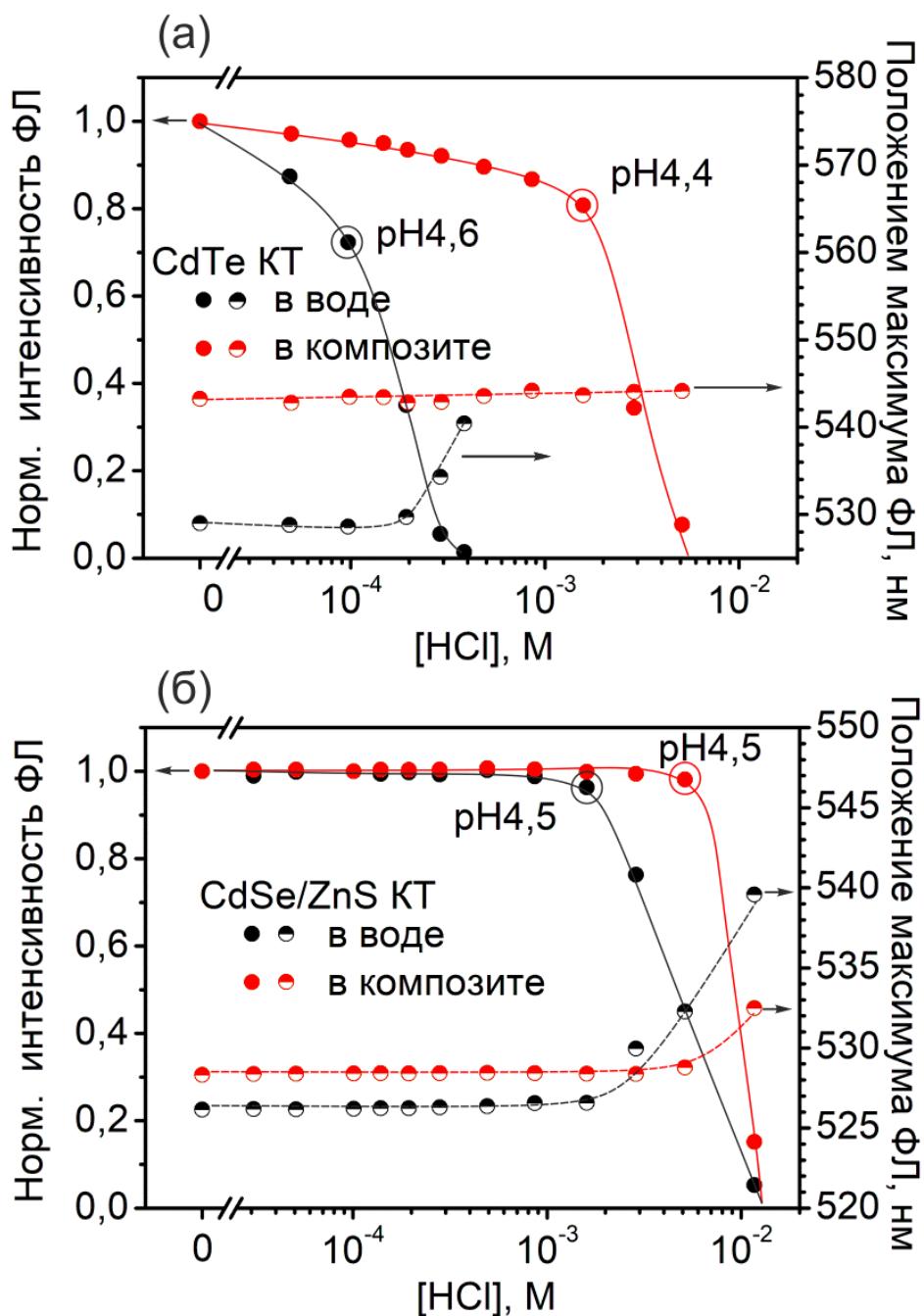


Рисунок 32 – Зависимость интенсивности и положения максимумов ФЛ квантовых точек от концентрации соляной кислоты (а) CdTe в воде ($C=0,80$ мкМ) и CdTe в составе композита ($C=1,12$ мкМ); (б) CdSe/ZnS в воде ($C=0,98$ мкМ) и CdSe/ZnS в составе композита ($C=1,04$ мкМ).

Падение интенсивности ФЛ на 20 % происходило при значениях концентрации соляной кислоты $0,8 \times 10^{-4}$ и $1,59 \times 10^{-3}$ М для CdTe КТ в воде и в составе компо-

зита соответственно (рисунок 32 а). Начало изменения интенсивности ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS в воде и в составе композита происходило при значениях концентрации кислоты $1,6 \times 10^{-3}$ и 5×10^{-3} М (рисунок 32 б).

Также одним из параметров стабильности ФЛ является положение максимума спектра ФЛ. При вышеописанных концентрациях кислоты (назовем их критическими концентрациями) во всех случаях, кроме CdTe в составе композита, происходили красные сдвиги спектра ФЛ. Таким образом, фотолюминесцентные свойства КТ в составе композитов сохраняются в большем диапазоне концентраций кислоты по сравнению с КТ в воде: в 20 и 3 раза для CdTe и CdSe/ZnS.

Добавление кислоты к КТ в воде и в составе композита приводит к потере коллоидной стабильности. Протонирование функциональных групп композита ослабляет электростатическое связывание между противоположно заряженными полимерными цепями, вызывая 50% рост полимерных частиц при концентрации соляной кислоты 1,5 мМ. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к разворачиванию полимерных цепей и, наконец, к осаждению композита по мере достижения критической пороговой концентрации.

Композит обладает буферными свойствами, т.е. способен сохранять концентрацию ионов водорода в растворе до определённой концентрации добавляемой кислоты (аналог емкости буферных растворов). Поэтому напрямую измеренные значения pH в критических точках (рисунок 32) оказались выше на 0,8-1,3 единицы моделируемого значения pH (при титровании дистиллированной воды соляной кислотой той же концентрации). Таким образом, композит «поддерживает» оптимальные параметры pH среды, сохраняя при этом ФЛ свойства КТ в составе композита.

3.3. Обсуждение механизмов, приводящих к изменению положения максимума фотолюминесценции во времени и при добавлении кислоты

Как отмечалось ранее, характер сдвигов спектров ФЛ квантовых точек в воде и в составе композита во времени и при увеличении концентрации кислоты в растворе являются аналогичными, что может говорить об одинаковой природе этих явлений.

Уменьшение интенсивности свечения вследствие старения композитов и при увеличении концентрации кислоты обусловлено не только выпадением коллоидного раствора композитов в осадок, но и возмущением энергетической структуры самих нанокристаллов. Об этом свидетельствует как монотонное уменьшение квантового выхода ФЛ (рисунок 29), так и значительные спектральные сдвиги. Красный спектральный сдвиг в большинстве случаев сопровождает фотолюминесценцию КТ при увеличении концентрации кислоты в растворе (рисунок 32) и в процессе старения композитов (рисунок 28).

В литературе обсуждается несколько механизмов красных сдвигов: квантово-размерный эффект Штарка и безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Механизм синего сдвига – окисление (кислотное травление). Рассмотрим каждый из них подробнее.

Первый из механизмов связан с изменением заряда поверхности КТ, либо их поляризуемости вследствие агрегации. В литературе этот эффект известен как квантово-размерный эффект Штарка (КЭШ), [122,81]: под действием электрического поля происходит искажение профиля квантовой ямы, что приводит к уменьшению энергии размерного квантования носителей зарядов (рисунок 33 а).

Согласно [123] сдвиг спектра ФЛ (ΔE) имеет квадратичную зависимость от величины электрического поля (F):

$$\Delta E = \alpha F^2, \quad (19)$$

где α – поляризуемость экситона. Красный сдвиг максимума фотолюминесценции в экспериментах сопровождается уширением контура, что типично для обсуждаемого явления [123]. Также наблюдалось изменение дзета-потенциала во времени и при увеличении концентрации кислоты, что является косвенным доказательством возможности реализации данного механизма.

Поскольку КТ, используемые в настоящем исследовании, имеют различный химический состав и структуру (CdTe, CdSe/ZnS), а также стабилизированы различными лигандами, трудно определить точные причины, которые отвечают за этот процесс. Это может быть обусловлено либо изменением заряда поверхности самого нанокристалла или пассивирующей оболочки (например, из-за изменения локальной константы диссоциации лиганда), либо агрегацией самих нанокристаллов [107] (рисунок 33 а). Считая, что спектральный сдвиг обусловлен изменением напряженности электрического поля вокруг нанокристалла, была оценена величина этого поля с помощью уравнения (19). Для нанокристаллов CdSe/ZnS с $\alpha=2,01\times10^{-4}$ мэВ/(кВ/см)² [124] в составе композита и спектрального сдвига фотолюминесценции на 2-14 нм величина локального электрического поля составила 70-200 кВ/см. Это характерная величина для наблюдения квантово-размерного эффекта Штарка в других подобных системах [122].

Другой механизм – окисление нанокристаллов (кислотное травление) – также широко известен в литературе. Он приводит к частичной деструкции поверхности нанокристалла, уменьшению его эффективного размера, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и синему сдвигу спектра фотолюминесценции [125] (рисунок 33 б). Этот механизм более выражен для квантовых точек без оболочки, в которых деструкции подвергается ядро, отвечающее за оптический переход. В результате одновременного действия механизмов квантово-размерного эффекта Штарка и окисления квантовых точек CdTe в составе композита положение спектра фотолюминесценции практически не меняется или немножко смещается в

синюю область. В КТ CdSe/ZnS, имеющих широкозонную оболочку, мы наблюдаем преимущественно красные спектральные сдвиги из-за механизма КЭШ, поскольку окислению подвергается широкозонная оболочка КТ.

Еще одним механизмом красного сдвига является безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от квантовых точек меньшего размера к квантовым точкам большего размера [126] (рисунок 33 в). Известно, что квантовые точки в воде склонны к спонтанной агрегации [65]. Возможность наблюдения данного механизма обусловлена распределением квантовых точек по размерам, для нашего случая $\sim 15\%$. Были смоделированы необходимые критические расстояния для наблюдения данного явления ($\sim 4,7$ нм – эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения равна 50%), которые могут быть реализованы при агрегации КТ. Механизм окисления КТ всегда присутствует в системе, однако для КТ в воде преобладают механизмы КЭШ и/или переноса энергии вследствие их агрегации, поэтому для КТ в воде проявляются только красные сдвиги. В составе композита квантовые точки защищены от спонтанной агрегации и агрессивного воздействия окружения (рисунок 33 г). Следует ожидать, что механизм переноса энергии в большей степени может наблюдаться при самосборке композита. Также следует отметить, что количественная оценка влияния каждого из механизмов невозможна из-за сложности системы.

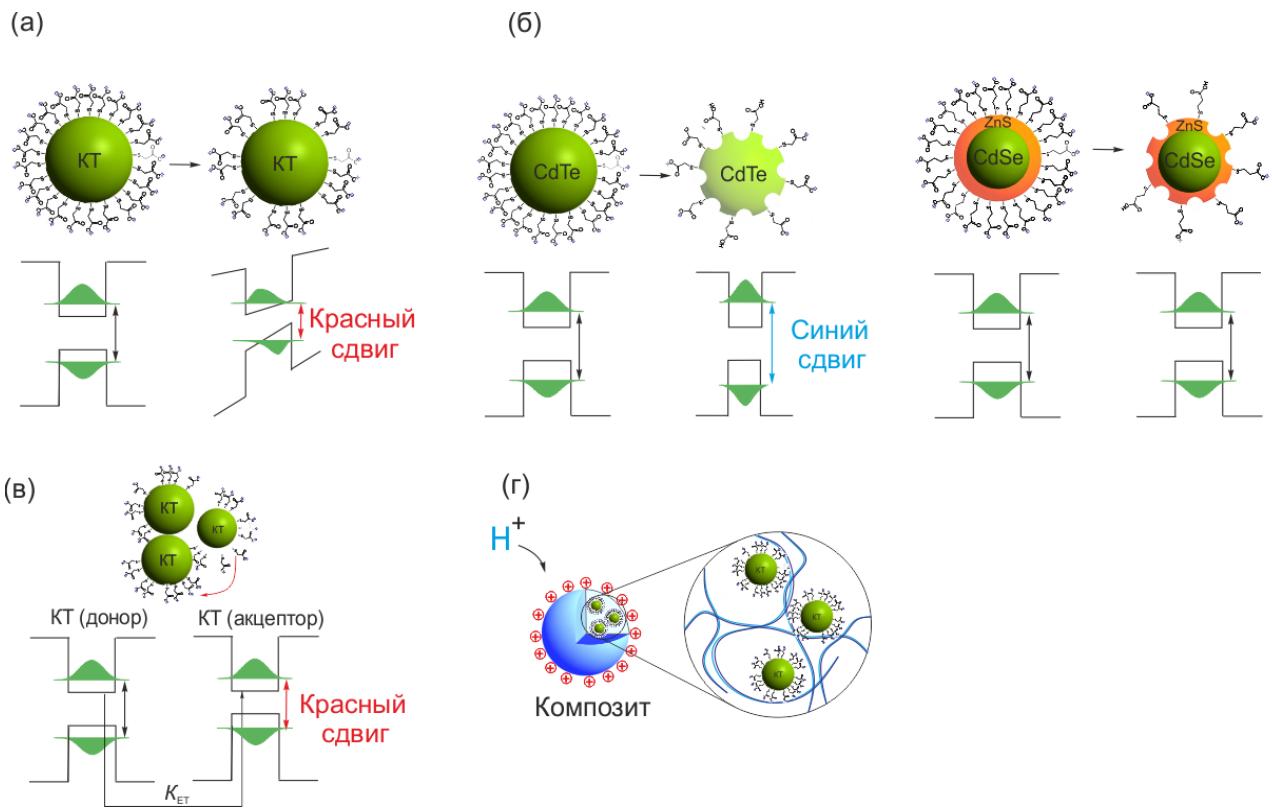


Рисунок 33 – Схематическое представление механизмов, влияющих на сдвиги спектра ФЛ: (а) квантово-размерный эффект Штарка; (б) окисление (кислотное травление) КТ; (в) безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (г) внедрение квантовых точек в композит предотвращает агрегацию КТ.

3.4. Изменение температуры

Температурные исследования проводились в несколько циклов последовательного нагревания-охлаждения образцов в диапазоне от 283 до 353 К. На рисунке 34 представлены спектры поглощения и ФЛ квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в воде в первый цикл (нагревание). При увеличении температуры с 283 до 353 К наблюдался красный сдвиг и уменьшение амплитуды спектров поглощения и ФЛ.

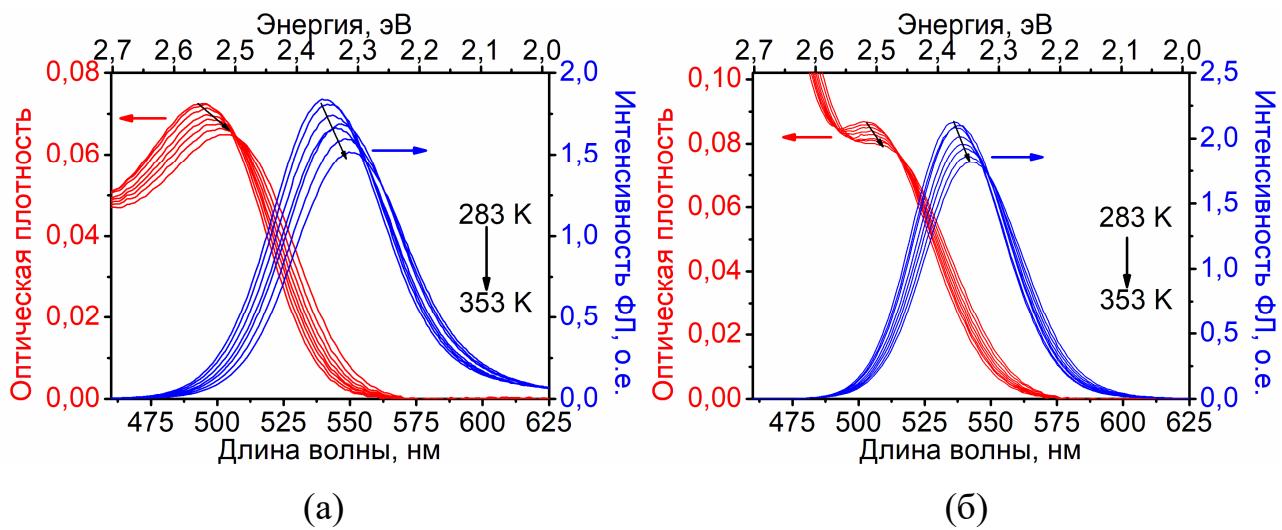
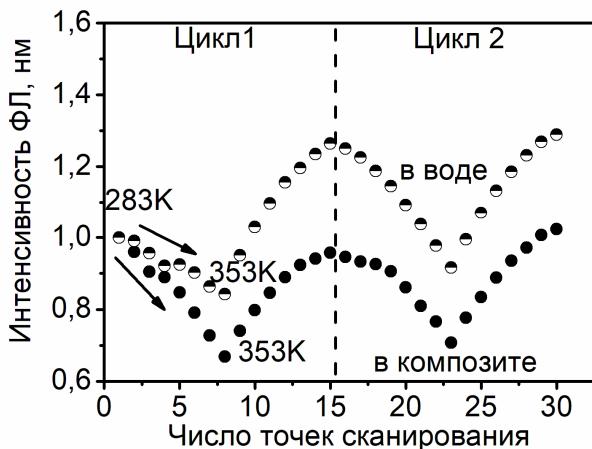
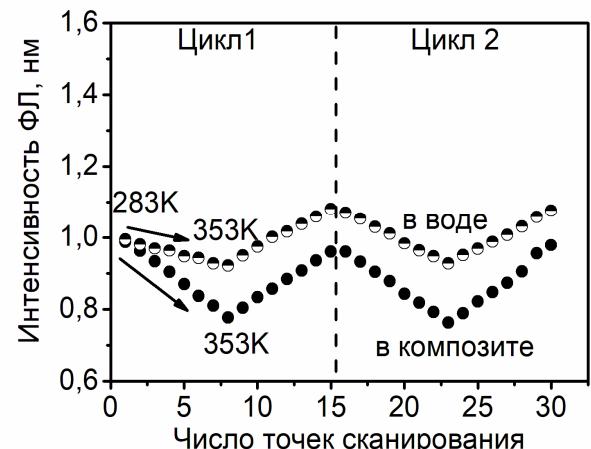


Рисунок 34 – Спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек в воде: а – CdTe; б – CdSe/ZnS.

Аналогичные тенденции наблюдаются для КТ в составе композитов. Уменьшение интенсивности ФЛ составляет 15-21% для КТ в воде и 24-40% для КТ в составе композитов (рисунок 35) для первого цикла (нагревание). Образцы, содержащие КТ CdTe, являются более чувствительными к изменению температуры по сравнению с КТ CdSe/ZnS. Процесс тушения спектра ФЛ для всех образцов является обратимым (рисунок 35). В первом цикле (нагревание) наблюдаются различия в скорости изменения интенсивности спектра ФЛ КТ в воде и в составе композитов. В последующие циклы изменение интенсивности ФЛ происходит аналогичным образом.



(а)



(б)

Рисунок 35 – Интенсивность ФЛ для двух циклов нагревания-охлаждения квантовых точек в воде и в составе композита: а – CdTe; б – CdSe/ZnS.

Изменение положения максимума спектра ФЛ показано на рисунке 36. Начиная с первого цикла (охлаждение), сдвиг спектра ФЛ обратим и линейно зависит от температуры. Температурная чувствительность положения максимума спектра ФЛ после первого нагревания составила $0,110 \pm 0,004$ нм/К и $0,062 \pm 0,003$ нм/К для квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в составе композита соответственно. Чувствительность положения максимума спектра ФЛ КТ CdTe и CdSe/ZnS в воде составила $0,140 \pm 0,005$ и $0,069 \pm 0,004$ нм/К соответственно.

Таким образом, внедрение КТ в полимерную частицу в нашем случае существенно не влияет на температурные чувствительности квантовых точек. Однако в ряде случаев полимерная составляющая может существенно уменьшить температурную чувствительность. Например, как отмечено в работе [93] при модифицировании поверхности КТ белком наблюдалось уменьшение температурной чувствительности на 70 %.

Квантовые точки CdTe являются более чувствительными к изменению температуры окружения как в воде, так и в составе композитов. Поэтому квантовые точки CdTe могут быть использованы в качестве компонента для создания оптического температурного сенсора. Так, например, в работе [92] линейная зависимость

изменения положения максимума спектра ФЛ квантовых точек CdTe, осажденных на алюминиевых пленках (в диапазоне 27-107°C), была использована для создания оптического сенсора с температурной чувствительностью 0,34 нм/°C. В работе [95] квантовые точки CdTe, модифицированные циклодекстрином, имели температурную чувствительность 0,24-0,28 нм/°C по сравнению с квантовыми точками, стабилизированные МПК 0,12 нм/°C.

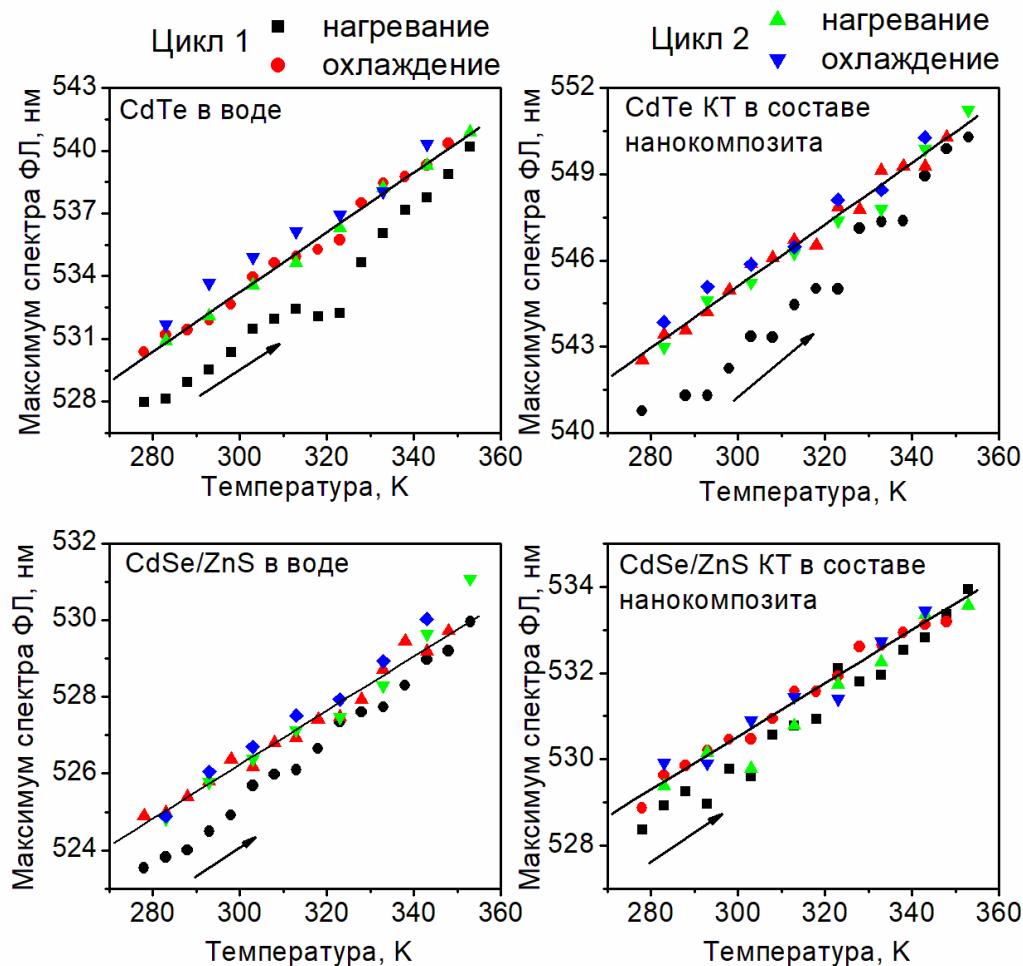


Рисунок 36 – Зависимость положения максимума спектра ФЛ квантовых точек в воде и в составе композита в зависимости от температуры окружения.

С увеличением температуры происходило также уширение спектра ФЛ. На рисунке 37 представлены ширины спектров ФЛ в зависимости от температуры. Уширение контуров составляло 9% для КТ в воде и 3-9% для КТ в составе композита. Данный процесс является полностью обратимым после первого нагревания (в

диапазоне 283-353 К). Также отмечалось наличие особой точки ~318 К. В первый цикл (нагревание) до температуры ~318 К процесс уширения контура ФЛ идет с меньшей скоростью, а затем происходит увеличение скорости процесса. При охлаждении образцов и в последующих циклах скорость процесса подобна первому нагреванию до температуры ~318 К. Описанные закономерности близки для обоих типов квантовых точек как в воде, так и в составе композита.

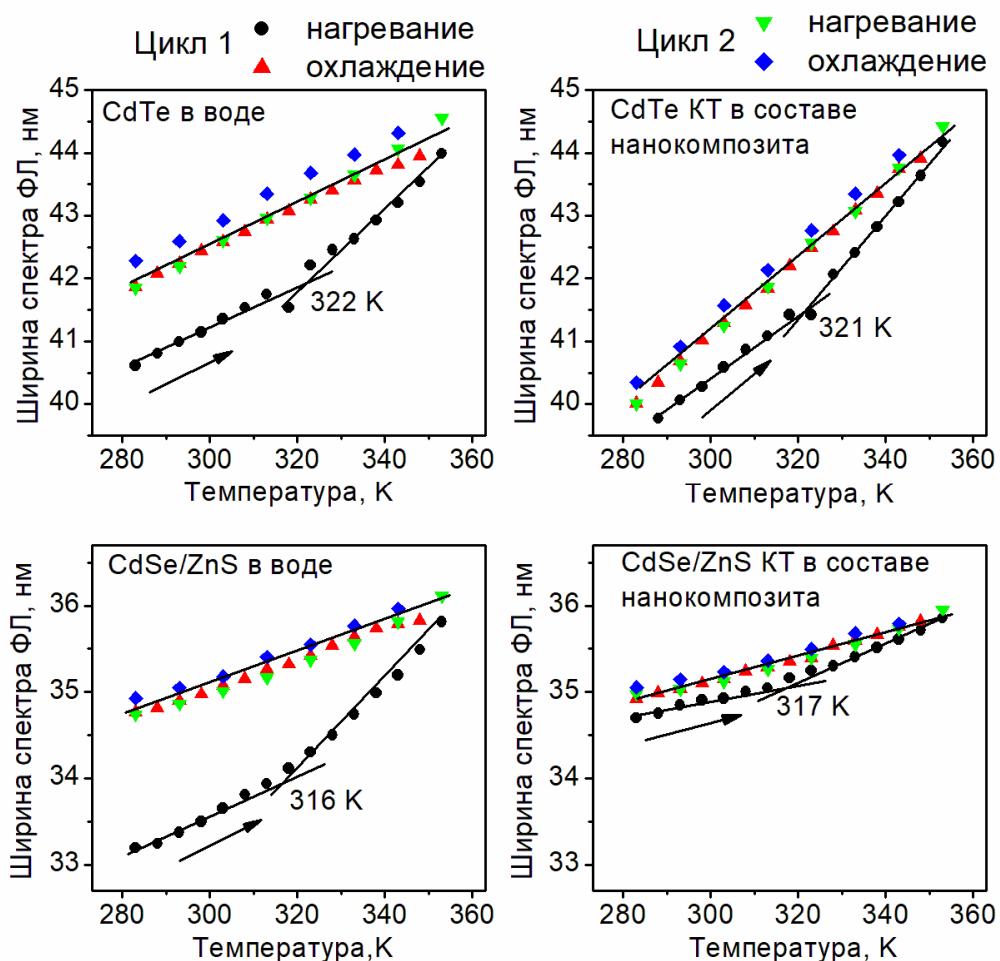


Рисунок 37 – Зависимость ширины спектра ФЛ квантовых точек в воде и в составе композита в зависимости от температуры окружения.

Так как изменение спектра ФЛ носит сложный характер, будем использовать параметр «центр тяжести спектра», который рассчитывается по формуле [76]:

$$GC = \frac{\sum_{i}^j I(\lambda)\lambda}{\sum_{i}^j I(\lambda)}, \quad (20)$$

где GC – центр тяжести спектра, $I(\lambda)$ – интенсивность на соответствующей длине волны λ , i и j – начальная и конечная длины волн соответственно. Центр тяжести спектра показывает не только изменение положения максимума спектра ФЛ, но и учитывает изменение его формы.

На рисунке 38 представлены зависимости центров тяжести спектров ФЛ от температуры. Характер изменения центра тяжести спектра аналогичен изменению ширины контура ФЛ: также отмечалось наличие особой точки ~ 318 К. Однако анализ изменения положения максимума ФЛ (рисунок 36) показал отсутствие этой точки, что говорит о том, что существенный вклад в изменение тяжести контура вносит изменение ширины контура.

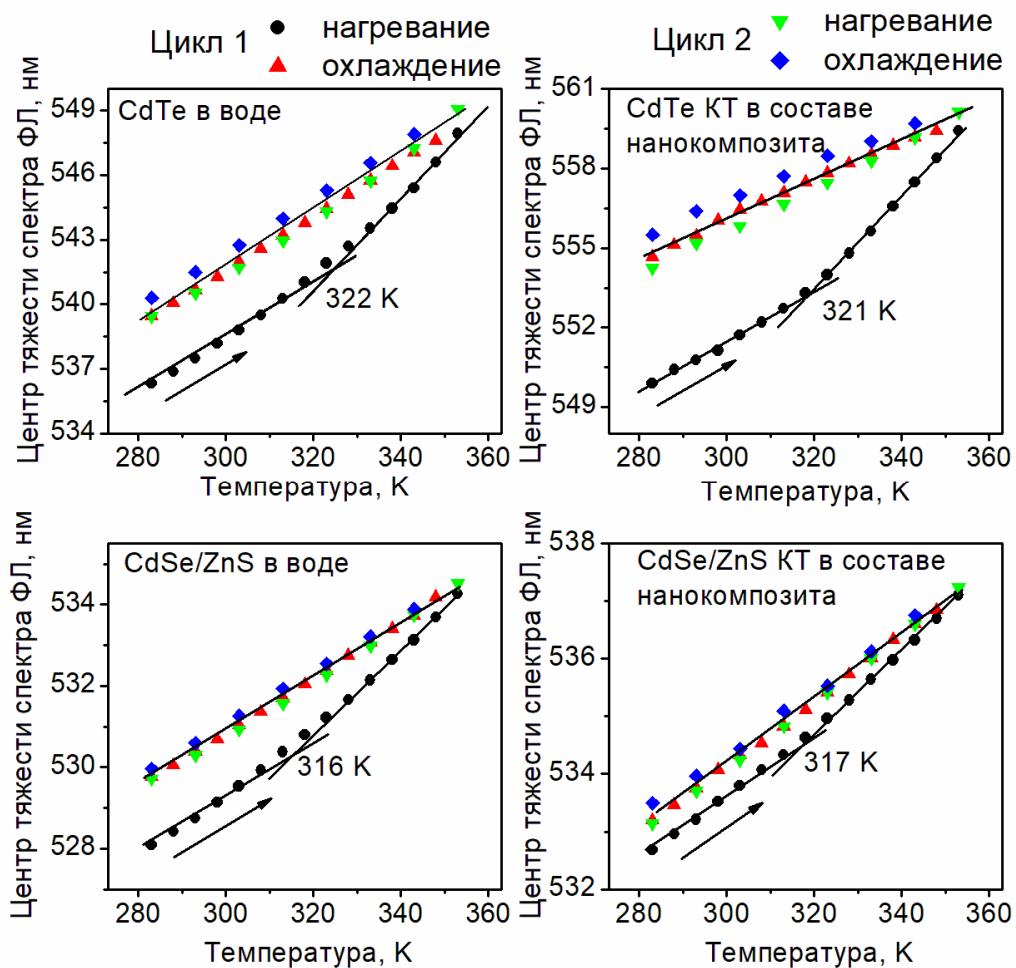


Рисунок 38 – Зависимость центра тяжести спектра ФЛ квантовых точек в воде и в составе композита в зависимости от температуры окружения.

Интегральная интенсивность ФЛ и положение центра тяжести при изменении температуры оказались связаны линейной зависимостью (рисунок 39) с высоким коэффициентом корреляции (больше 0,975). Таким образом, изменение одного параметра однозначно определяет изменение другого на протяжении нескольких циклов. Квантовые точки в составе композита оказались более чувствительными к изменению температуры по сравнению с КТ в воде: на 70% для CdTe и на 24% для CdSe/ZnS.

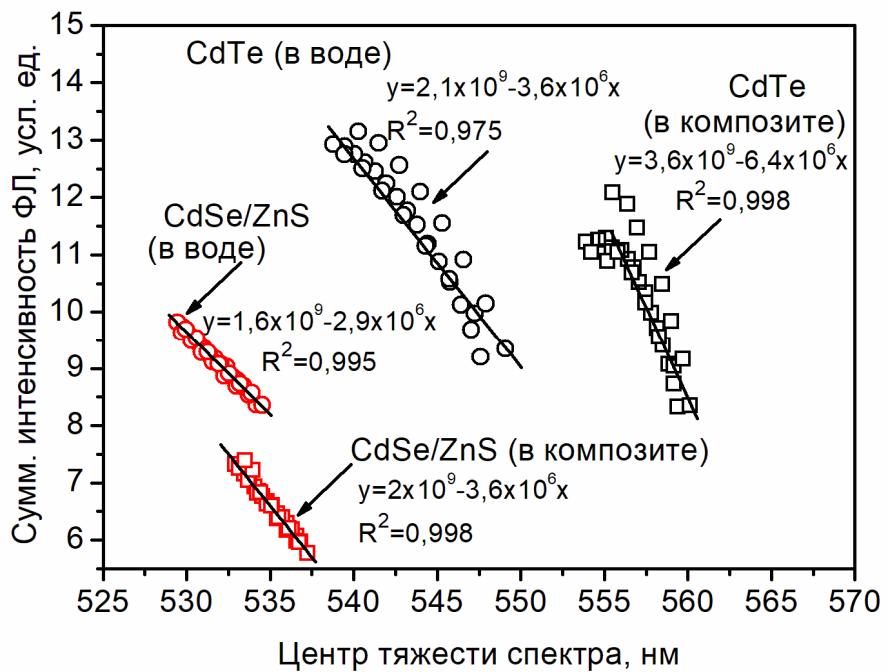


Рисунок 39 – Зависимость суммарной интенсивности ФЛ от положения центра тяжести спектра.

3.5. Обсуждение механизмов, приводящих к изменению положения максимума и интенсивности фотолюминесценции при изменении температуры окружения

Одним из факторов, влияющим на чувствительность температурного сенсора, является модификация поверхности за счет изменения лиганда и связывания его с макромолекулами [93], [95]. Роль лиганда, на наш взгляд, имеет важное значение при объяснении особенностей первого цикла нагревания (рисунки 37, 38). Для обоих типов квантовых точек («ядро» и «ядро-оболочка») как воде, так и в составе композита наблюдается особая точка в районе 318 К, при которой, вероятно, происходит необратимое изменение свойств лиганда, пассивирующего поверхность КТ. Во всех четырех случаях лигандом были тиольные соединения с гидрофильной (карбоксильной) группой [34]. Особенность первого цикла нагревания была также отмечена в работах [96, 127]. Обратимость процессов, после первого охлаждения (рисунки 35, 37, 38), говорит о том, что необратимое окисление поверхности КТ существенной роли не играет.

Термоактивированный красный сдвиг и уменьшение интенсивности спектра ФЛ коллоидных квантовых точек в температурном диапазоне от -35°C до 90°C обнаружены ранее и описаны рядом авторов [93-96,127-129]. Для спектрального сдвига это: 1) температурное расширение КТ [96]; 2) электрон-фононное взаимодействие [130]; 3) фёрстеровский перенос энергии в ансамбле КТ при термоактивированном уменьшении расстояния между ними в биополимере [128]. При рассмотрении температурного тушения ФЛ обсуждаются: 1) усиление термоактивированного рассеяния в полимерных средах (увеличение коэффициента преломления среды) [95]; 2) окисление поверхности КТ, приводящее к необратимому тушению ФЛ [95]; 3) активация поверхностных ловушек [96,128,129]. Механизмами уширения контура ФЛ при изменении температуры являются взаимодействие экситона с акустическими и оптическими фононами [130] и рассеяние носителей зарядов на ионизированных примесях в квантовых точках [131]. Рассмотрим влияние этих факторов на нашу систему подробнее.

Для описания влияния температурного расширения КТ и электрон-фононного взаимодействия на ширину запрещенной зоны в зависимости от температуры используют классическое феноменологическое уравнение Варшни [132]:

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (21)$$

где $E(0)$ – ширина запрещенной зоны для 0 K, α – температурный коэффициент, β – температура Дебая для 0 K.

Данное уравнение впервые было применено для описания бесконечного полупроводникового кристалла, однако соотношение может быть успешно использовано и для коллоидных полупроводниковых квантовых точек, например, для CdSe/ZnS, внедренных в полимерную матрицу [133].

Энергия положения максимума спектра ФЛ в данном случае будет соответствовать ширине запрещенной зоны КТ при определенной температуре окружения. На рисунке 40 а показано изменение положений максимумов спектров ФЛ для КТ

в воде и в составе композита, аппроксимированных с помощью уравнения (21). Полученные значения представлены в таблице 1.

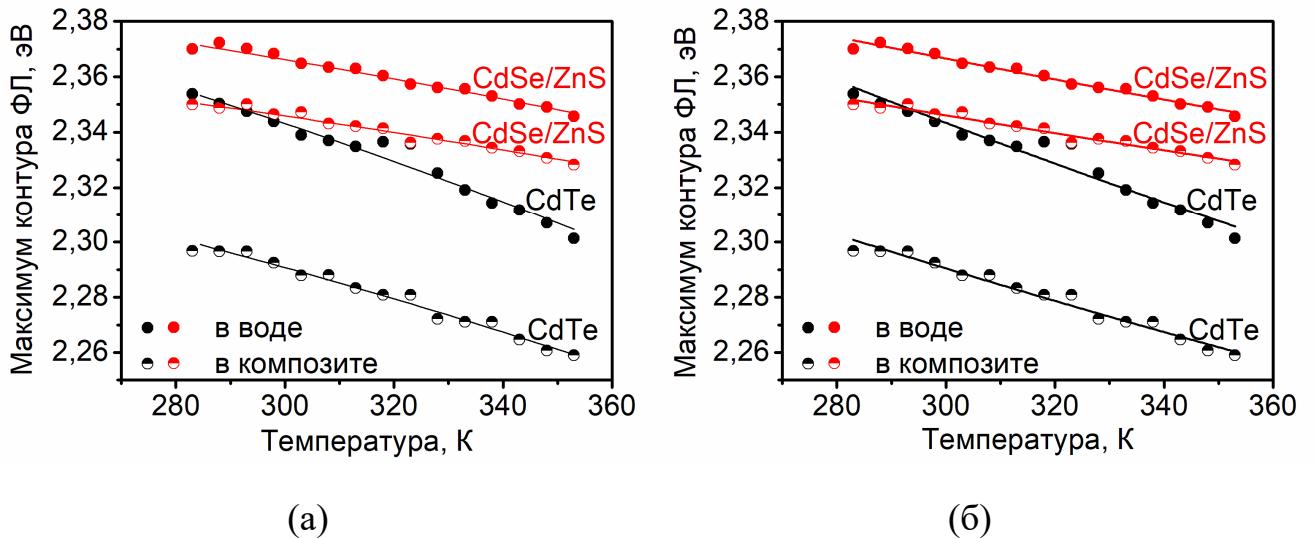


Рисунок 40 – Температурные зависимости энергии положения максимума спектров ФЛ.

Значения температурного коэффициента согласуются со значениями для объемных полупроводников CdTe ($\alpha=4,6\times10^{-4}$ эВ/К) и CdSe ($\alpha=6,96\times10^{-4}$ эВ/К) [134], а ширина запрещенной зоны (1,513 (T=300°K) [99] и 1,74 эВ [135] для объемных полупроводников CdTe и CdSe соответственно) существенно отличается из-за квантового удержания.

Для описания зависимости ширины запрещенной зоны от температуры также используют уравнение (22), которое теоретически улучшает описание Варшни [136]. Параметры, используемые в уравнении (22), учитывают только электрон-фононное взаимодействие:

$$E(T) = E(0) - 2S\langle\hbar\omega\rangle \left[\exp\left(\frac{\langle\hbar\omega\rangle}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (22)$$

где S –фактор Хуанга-Риса, $\langle\hbar\omega\rangle$ – средняя энергия фонона, $k_B T$ – постоянная Больцмана.

Фактор Хуанга-Риса используют как меру электрон-фононного взаимодействия, то есть его увеличение для квантовых точек в составе композита говорит об уменьшении электрон-фононного взаимодействия [130]. Уравнение (22) применялось к описанию ширины запрещенной зоны объемных полупроводников, однако, как показано в [137] и [130], данное уравнение может применяться и для квантовых точек.

На рисунке 40 б показано изменение положений максимумов спектров ФЛ для КТ в воде и в составе композита, аппроксимированных с помощью уравнения (22). Полученные значения также показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Величины, полученные из аппроксимации уравнений (21) и (22).

КТ	$E(0)^*$, эВ	α , мэВ/К	β , К	S	$\langle \hbar\omega \rangle$, мэВ
CdTe (в воде)	$2,498 \pm 0,019$	$0,790 \pm 0,008$	158 [138]	$3,10 \pm 0,15$	$39,2 \pm 5,1$
CdTe (в композите)	$2,418 \pm 0,012$	$0,650 \pm 0,006$		$2,52 \pm 0,08$	$38,1 \pm 3,7$
CdSe/ZnS (в воде)	$2,441 \pm 0,008$	$0,410 \pm 0,004$	195 [139]	$1,53 \pm 0,06$	$41,7 \pm 3,7$
CdSe/ZnS (в композите)	$2,410 \pm 0,007$	$0,350 \pm 0,004$		$1,31 \pm 0,06$	$41,4 \pm 4,6$

Средняя энергия фононов оказалась выше продольной оптической энергии фононов для объемных полупроводников (21,2 и 26,1 мэВ для CdTe и CdSe/ZnS [140]), что говорит о том, что влияние температурного расширения квантовых точек является существенным. Значения температурных коэффициентов определяется не только материалом, но и как было показано прямыми структурными измерениями, размерами самой КТ. Так, например, коэффициент линейного теплового расширения квантовой точки CdSe (4,5 нм), измеренный методом EXAFS-спектроскопии равен $2 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, что минимум в 2,5 раза выше этого коэффициента для объемного материала ($3-8 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) [141]. Методом рамановской спектроскопии были найдены коэффициенты линейного теплового расширения для КТ CdS (2 нм) и для объемного материала [142], при $T=320 \text{ К}$ они равны $8,5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и $4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ соот-

ветственно. Это говорит о том, что для повышения температурной чувствительности необходимо выбирать КТ не только с максимальной величиной энергии электрон-фононного взаимодействия, но и минимального размера.

Так как КТ имеют неоднородное распределение по размерам, поэтому явление фёрстеровского переноса энергии всегда наблюдается в спектре ФЛ квантовый точек. В случае термостимулированного переноса энергии (например, вследствие сближения КТ в частицах) это приведет к уменьшению интенсивности ФЛ на синем крыле и ее увеличению на красном, что также может выглядеть как смещение спектра в красную область. При этом контур поглощения не должен претерпевать существенных изменений. В нашем случае (рисунок 34) как спектр поглощения, так и спектр ФЛ синхронно сдвигаются в красную область, что говорит о том, что роль ферстеровского переноса для объяснения наблюдаемых явлений незначительна.

Температурное тушение включает в себя несколько процессов, таких как термическая активация, тепловая эмиссия, безызлучательная релаксация. Изменение интенсивности ФЛ квантовых точек в воде и в составе композитов может быть описано с помощью уравнения [143]:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + A \exp\left(-\frac{E_A}{\kappa_B T}\right) + B \left(\exp\left(\frac{E_{LO}}{\kappa_B T}\right) - 1\right)^{-q}}, \quad (23)$$

где $I(T)$ и $I(0)$ – суммарные интенсивности ФЛ при температуре T и 0 К, A и B – предэкспоненциальные факторы, E_A – энергия активации тушения, E_{LO} – энергия продольных оптических фононов, q – количество фононов, участвующих в термической эмиссии носителей заряда.

На рисунке 41 показано изменение суммарной интенсивности ФЛ от функции $1/\kappa_B T$.

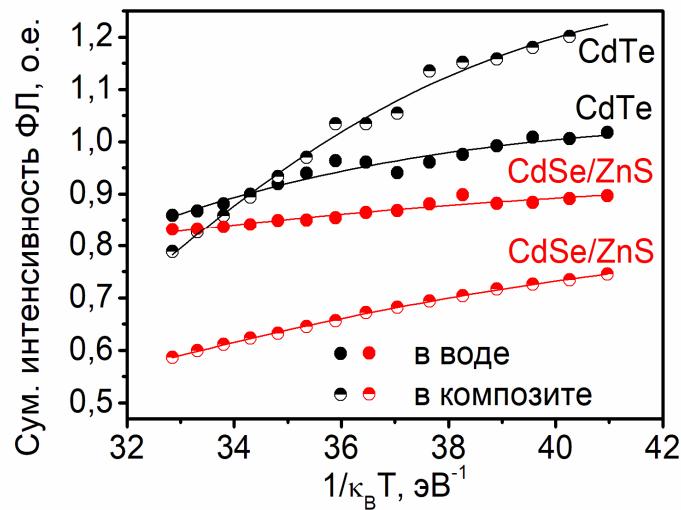


Рисунок 41 – Суммарная интенсивность ФЛ в зависимости от $1/k_B T$.

В таблице 2 представлены константы, полученные из аппроксимации уравнения (23). Значения энергии активации квантовых точек CdTe оказались сравнимы с энергиями активации, полученными в работах [143,144]. В данных работах процесс тушения связывают с термически активированным переходом между внутренними и дефектными состояниями, которые влияют на температурную зависимость положения максимума спектра ФЛ. Термоактивированное увеличение размера и площади поверхности КТ вызывает увеличение числа поверхностных ловушек. Можно предположить, что чем хуже пассивирована поверхность КТ, тем эффективнее будут образовываться ловушки, следовательно, амплитуда изменения ФЛ квантовых точек будет больше. Действительно, для CdTe («ядро») тушение ФЛ больше, чем для CdSe/ZnS («ядро-оболочка») как в воде, так и в составе композита (рисунок 35).

Таблица 2 – Величины, полученные из аппроксимации уравнения (23).

КТ	$I(0)$, $\times 10^8$	E_A , мэВ	E_{LO} , мэВ	m
CdTe (в воде)	1,0	21±3	21,2 [140]	6,0±1,5
CdTe (в композите)	1,3	23±3	21,2 [140]	5,7±1,3
CdSe/ZnS (в воде)	1	24±4	26,1 [140]	2,3±0,2
CdSe/ZnS (в композите)	0,9	25±5	26,1 [140]	2,3±0,2

Помимо изменения положения максимума спектра ФЛ увеличение температуры приводит и к уширению спектра ФЛ. Общая ширина линии включает в себя неоднородное и однородное уширение, вызванное взаимодействием экситонов с акустическими и оптическими фононами [140]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \sigma T + \Gamma_{LO} \left[\exp\left(\frac{E_{LO}}{\kappa_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (24)$$

где Γ_{inh} – неоднородная ширина линии, не зависящая от температуры, а обусловленная размером, формой, типом и т.д. КТ, σ – коэффициент взаимодействия акустического фона на с экситоном, Γ_{LO} – сила взаимодействия экситона и продольного оптического фона, E_{LO} – энергия продольных оптических фононов.

На рисунке 42 а показано уширение контуров ФЛ (FWHW – полная ширина на уровне половинной амплитуды) для КТ в воде и в составе композита, аппроксимированных с помощью уравнения (24). Полученные значения показаны в таблице 3.

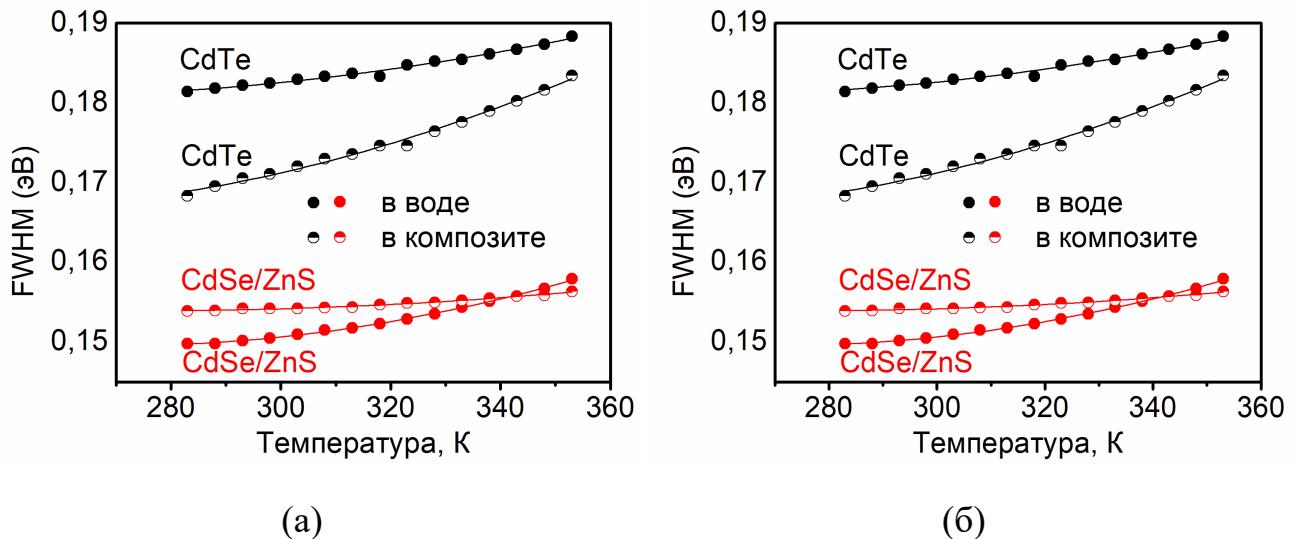


Рисунок 42 – Температурные зависимости полной ширины на полувысоте спектра ФЛ.

Энергия продольных оптических фононов оказалось сравнимой для всех образцов и сопоставима с литературными данными [140].

Таблица 3 – Величины, полученные из аппроксимации уравнений (24) и (25).

KT	σ^* , мкэВ	Γ_{LO} , мэВ	E_{LO} , мэВ	γ , мэВ	E_A , мэВ
CdTe (в воде)	420 ± 170	106 ± 55	$22,7 \pm 2,5$	290 ± 150	$22,7 \pm 2,4$
CdTe (в композите)	700 ± 320	165 ± 98	$21,0 \pm 3,5$	450 ± 266	$21,0 \pm 3,5$
CdSe/ZnS (в воде)	740 ± 60	201 ± 23	$24,4 \pm 0,5$	547 ± 63	$24,4 \pm 0,4$
CdSe/ZnS (в композите)	230 ± 60	64 ± 17	$24,8 \pm 0,9$	175 ± 47	$24,8 \pm 0,9$

Однако уравнение (24) дает отрицательные значения (в частности для величины фононного взаимодействия), поэтому для описания уширения линии ФЛ предпочтительней использовать уравнение, которое учитывает рассеяние носителей заряда на ионизированных примесях в полупроводниках [131,145]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \sigma T + \gamma \left[\exp\left(-\frac{E_A}{\kappa_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (25)$$

где γ – константа, E_A – энергия активации, необходимая для ионизации.

На рисунке 42 б показано уширение контуров ФЛ для КТ в воде и в составе композита, аппроксимированных с помощью уравнения (25). Полученные значения показаны в таблице 3. Энергии активации оказались сравнимыми для всех образцов.

Выводы к главе 3

В процессе синтеза удалось получить коллоидно-стабильные (в течение 25 дней) композиты с КТ CdSe/ZnS, что удовлетворяет требованиям проведения ПЦР и онкомаркирования. Полимерная частица препятствует спонтанной агрегации квантовых точек в воде, а также сохраняет интенсивность фотолюминесценции при увеличении концентрации кислоты в растворе. Интенсивность ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS и CdTe в составе композита сохраняется при концентрациях соляной кислоты до 5×10^{-3} и $1,6 \times 10^{-3}$ М, соответственно, что в 3 и 20 раз превышает аналогичные значения для КТ в воде. Таким образом, создание композитов расширяет границы применимости квантовых точек в кислых средах.

При старении композита, а также при добавлении раствора соляной кислоты создаются условия для реализации механизмов окисления (кислотного травления), квантово-размерного эффекта Штарка и безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Изменения положения максимума спектра ФЛ в составе композита во времени и при увеличении концентрации соляной кислотой в растворе имеют похожий характер. Наблюдаемые спектральные сдвиги могут являться результатом действия (с разным вкладом) этих механизмов, проявляющихся в спектральных сдвигах разного направления. Однако количественная оценка влияния каждого из механизмов в отдельности не представляется возможной из-за сложности системы.

Показано, что спектральные свойства КТ (положение максимума, интенсивность и ширина контура ФЛ) в воде и в составе композита чувствительны к изменению температуры в диапазоне от 283 до 353 К и, начиная с охлаждения в первом цикле, являются обратимыми. Существует особая точка ~ 318 К, при которой, вероятно, происходит необратимое изменение свойств лиганда, пассивирующего поверхность КТ. Интегральная интенсивность и положение центра тяжести ФЛ при изменении температуры связаны линейной зависимостью с высоким коэффициентом корреляции (больше 0,975).

Температурное изменение интенсивности спектра ФЛ композитов, содержащих квантовые точки CdTe, более выражено по сравнению с CdSe/ZnS. Причина тушения фотолюминесценции может заключаться как в активации поверхностных ловушек возбуждения, так и иметь более сложную природу.

Внедрение КТ в полимерные частицы существенно не влияет на температурные коэффициенты, температурные чувствительности, средние энергии фона и энергии активации. Температурная чувствительность положения максимума спектра ФЛ после первого нагревания (в диапазоне 283-353 К) составляет $0,140 \pm 0,004$ и $0,110 \pm 0,004$ нм/К для CdTe в воде и в составе композита соответственно. Для CdSe/ZnS в воде и в составе композита температурная чувствительность была равна $0,069 \pm 0,004$ и $0,062 \pm 0,003$ нм/К.

Красный сдвиг спектра ФЛ при увеличении температуры можно объяснить в рамках механизмов электрон-фононного взаимодействия и температурного расширения КТ. Различия в температурной чувствительности обусловлены как свойствами объемного полупроводникового материала, так и размерными эффектами. Данный температурный сдвиг спектра ФЛ может быть использован в качестве аналитического сигнала при разработке реверсивного оптического сенсора.

Глава 4 Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от квантовых точек к красителю в составе композита

4.1. Реализация механизма

Как отмечалось в главе 1, механизм безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения используется для создания оптических сенсоров [77]. Благодаря сильной зависимости эффективности переноса энергии от расстояния между флуорофорами ($\sim 1/r^6$), данный механизм широко используют для исследования характерных размеров, на два порядка меньших, чем длина волны фотолюминесценции, используемая в качестве аналитического сигнала.

Композит в нашем случае обеспечивает удержание флуорофоров, так как расстояние между флуорофорами не должно меняться за время жизни возбуждённого состояния донора, а также реализует высокую локальную концентрацию флуорофоров. Для реализации механизма БПЭВ в качестве донора была выбрана квантовая точка CdTe. Следующим важным шагом является подбор акцептора энергии таким образом, чтобы наблюдалось высокое перекрытие спектров поглощения акцептора и испускания донора. В качестве акцептора энергии был подобран ксанthenовый краситель эритрозин В. На рисунке 43 показано перекрытие спектров поглощения акцептора и ФЛ донора.

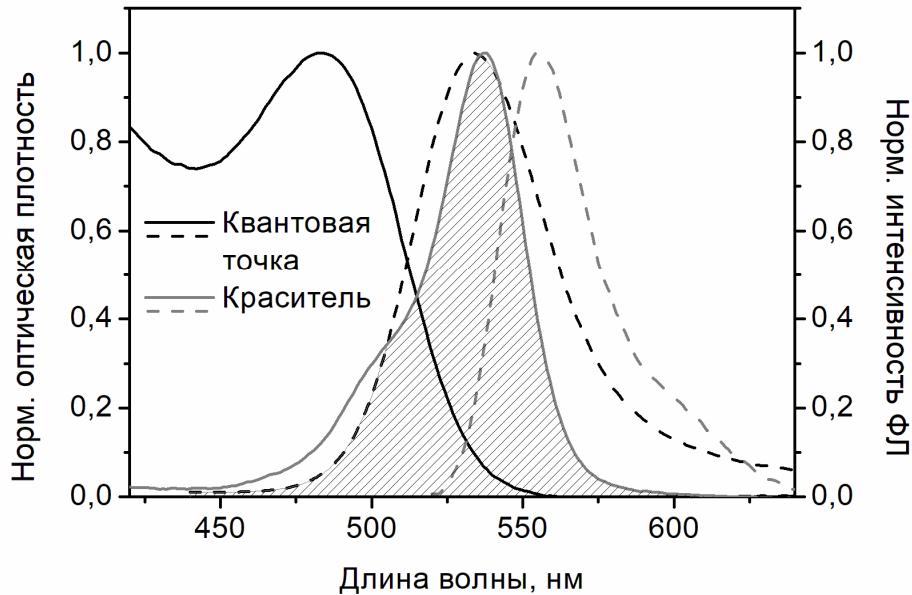


Рисунок 43 – Спектры поглощения (сплошные линии) и ФЛ (пунктирные линии) квантовых точек (CdTe) и красителя (эритрозин В) в составе композита. Штриховкой показано перекрытие спектров поглощения красителя и ФЛ квантовых точек.

Интеграл перекрытия спектров был рассчитан по формуле:

$$J_{\text{ДА}} = \int I_{\text{Д}}(\tilde{v}) \varepsilon_{\text{A}}(\tilde{v}) \tilde{v}^{-4} d\tilde{v} / \int I_{\text{Д}}(\tilde{v}) d\tilde{v}, \quad (26)$$

где $I_{\text{Д}}(\tilde{v})$ – интенсивность фотолюминесценции донора, $\varepsilon_{\text{A}}(\tilde{v})$ – молярный коэффициент экстинкции акцептора, \tilde{v} – волновое число.

Величина интеграла перекрытия составила $(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ М}^{-1} \text{ см}^3$. Это дало основание рассчитать критическое расстояние переноса энергии – фёрстеровский радиус:

$$R_0 = \left(\frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N_A} \kappa^2 \Phi_{\text{Д}} J_{\text{ДА}} \right)^{1/6}, \quad (27)$$

где κ^2 – ориентационный фактор диполей, $\Phi_{\text{Д}}$ – квантовый выход фотолюминесценции донора, n – показатель преломления растворителя, N_A – постоянная Авогадро.

Обычно фактор ориентации диполей принимают равным $\kappa^2=2/3$, что соответствует беспорядочной ориентации доноров и акцепторов за счет вращательной диффузии до переноса энергии [77]. Однако в нашем случае донор и акцептор удерживаются внутри полимерной частицы, что говорит о статических ориентациях диполей, которые не меняются за время жизни возбужденного состояния [77], в этом случае $\kappa^2=0,476$. Для показателя преломления n раствора хитозана было взято значение 1,337 [115]. Квантовый выход ФЛ квантовых точек в составе композита составил $12\pm0,2$ %, поэтому величина фёрстераовского радиуса составила $4,33\pm0,02$ нм.

В процессе самосборки композитов происходило дополнительное добавление красителя эритрозина В (Глава 2) [13], в результате чего было получено три композита с различными концентрациями красителя до $1,19\pm0,02$ мкМ и одинаковым содержанием КТ (рисунок 44).

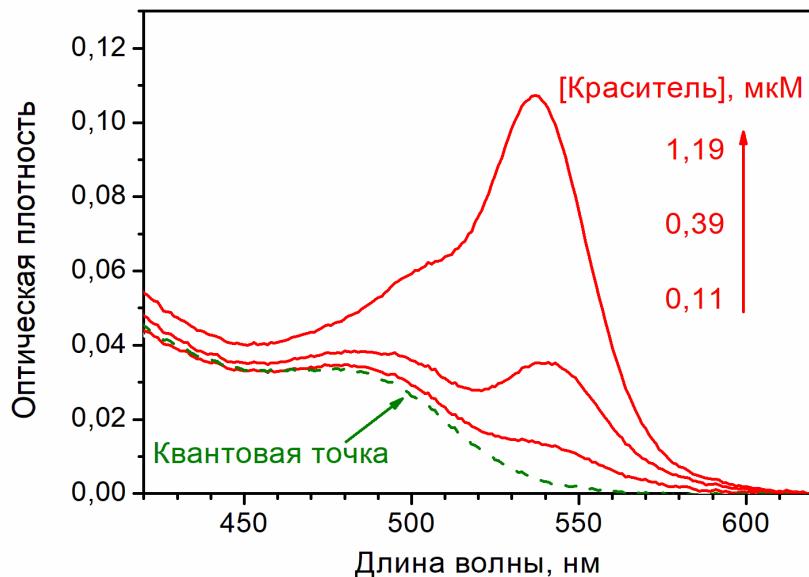


Рисунок 44 – Спектры поглощения композитов в отсутствии (пунктирная линия) и при различной концентрации красителя (сплошные линии) красителя внутри композитов.

Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии показано, что при увеличении концентрации красителя в составе композита происходило одно-

временное тушение и уменьшение времени жизни ФЛ донора. На рисунке 45 показаны спектры стационарной ФЛ и спады ФЛ в диапазоне концентраций красителя до 1,19 мкМ в коллоидном растворе композитов.

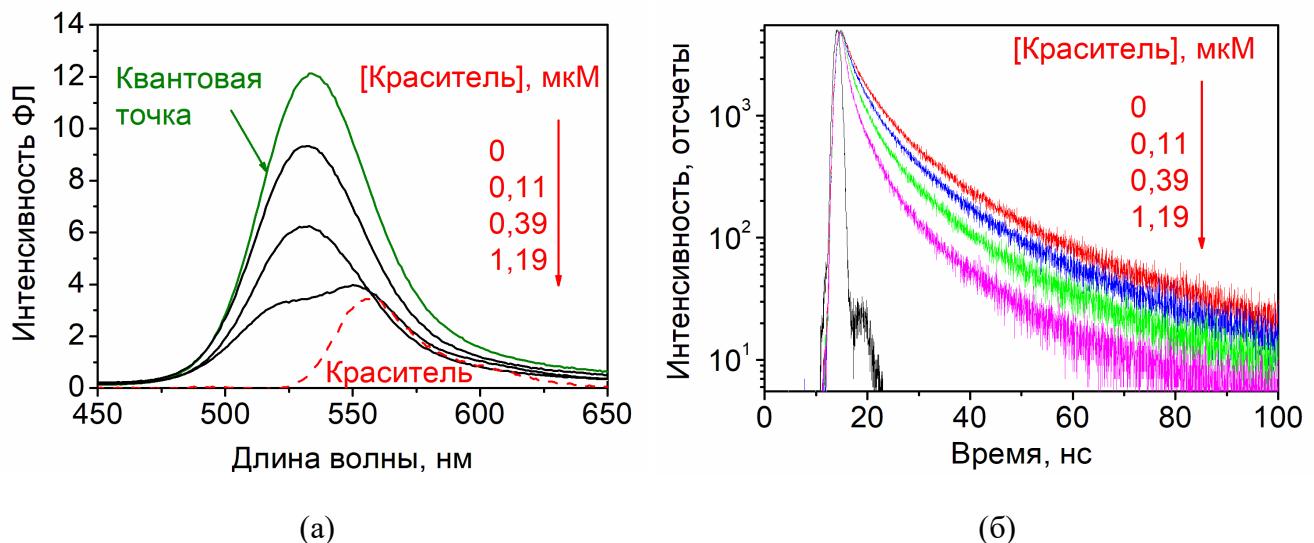


Рисунок 45 – (а) Спектры стационарной ФЛ и (б) спады ФЛ композитов при увеличении концентрации красителя.

Помимо тушения и уменьшения времени жизни ФЛ происходило разгорание сенсибилизированной флуоресценции красителя, что также является подтверждением переноса энергии в системе. Несмотря на то, что квантовый выход красителя всего 2% [146], данный эффект был доказан путем построения разностных спектров ФЛ в присутствии и отсутствии красителя. Прямое возбуждение красителя было учтено.

4.2. Расчет констант безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения

Уменьшение интенсивности и времени жизни ФЛ в зависимости от концентрации тушителя можно описать уравнением Штерна-Фольмера [75]:

$$\frac{I_{ДА}}{I_{Д}} = 1 + k_T \tau_{Д}[T] = 1 + K_{Ш-Ф}[T] = \frac{\tau_{ДА}}{\tau_{Д}}, \quad (28)$$

где I и τ – интенсивности и времена жизни ФЛ в присутствии (индекс ДА) и отсутствии тушителя (индекс Д), k_T – бимолекулярная константа скорости тушения, $[T]$ – концентрация тушителя, $K_{Ш-Ф}$ – константа тушения Штерна-Фольмера.

Изменения времени жизни и интенсивности ФЛ донора в координатах Штерна-Фольмера показано на рисунке 46.

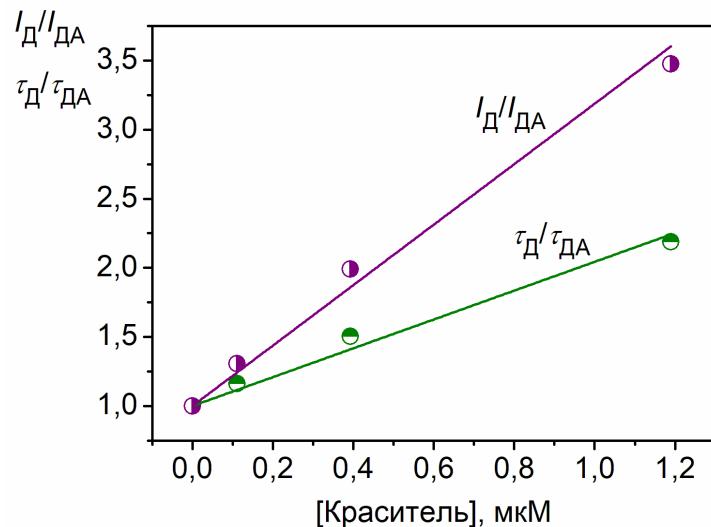


Рисунок 46 – Тушение интенсивности и среднего времени жизни ФЛ композитов в координатах Штерна-Фольмера.

На основании зависимости интенсивности и средних времен жизни ФЛ, построенных в координатах Штерна-Фольмера, были найдены константы тушения $(2,1 \pm 0,3) \times 10^6$ и $(1,0 \pm 0,2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ соответственно. Общеизвестно, что методы время-разрешенной спектроскопии являются более подходящим для исследований

переноса энергии, поскольку данные, полученные с помощью стационарной спектроскопии обременены наличием дополнительного статического тушения за счет образования нефлуоресцирующих комплексов [76].

Эффективность переноса энергии согласно теории Фёрстера [77] зависит от расстояния между донором и акцептором и определяется как:

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}, \quad (29)$$

где r – расстояние между флуорофорами.

Данное уравнение может применяться в случае, когда перенос энергии происходит в донорно-акцепторной паре. Однако в реальных системах, в которых есть множество доноров и акцепторов, применение данной модели является некорректным [76, 147]. В нашем случае доноры и акцепторы хаотично распределены внутри композита, поэтому донор может находиться в непосредственной близости ко многим акцепторам или наоборот. В работе [148] рассмотрен перенос энергии в случае, когда множество доноров и акцепторов хаотично расположены в трехмерной структуре. Было показано, что соотношение доноров и акцепторов влияет на эффективность переноса энергии. При увеличении количества акцепторов на один донор происходит увеличение эффективности переноса энергии. В работе [111] также был отмечен данный факт и предложено модифицированное уравнение эффективности переноса энергии с учетом отношения донора к акцепторам:

$$E = \frac{1}{1 + \frac{1}{m} \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}, \quad (30)$$

где m – число акцепторов на один донор.

Если предположить, что среднее отношение донора к акцепторам в составе композита такое же, как и отношение донора к акцептором в коллоидном растворе,

то, используя уравнение (30), можно смоделировать кривые эффективности переноса энергии для нашей системы в зависимости от r/R_0 (рисунок 47). С другой стороны, используя стационарные и время-разрешенные измерения, можно определить эффективность переноса энергии, используя следующее выражение:

$$E = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - \frac{\langle \tau_{DA} \rangle}{\langle \tau_D \rangle}. \quad (31)$$

На рисунке 47 также показаны экспериментальные точки, найденные с помощью стационарных и время-разрешенных измерений.

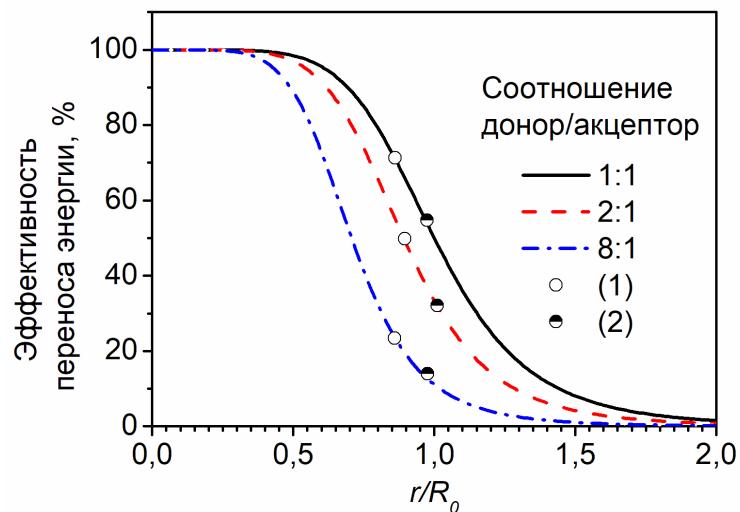


Рисунок 47 – Смоделированные зависимости эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в зависимости от отношения донор/акцептор. Эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, рассчитанные из уравнения (31) по стационарным (1) и время-разрешенным (2) измерениям.

Константа скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения определяется как [76]:

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6. \quad (32)$$

Используя уравнение (32) были найдены константы скорости переноса энергии $(9,6-20,0) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Учитывая, что время-разрешенные измерения являются более подходящим методом для анализа констант переноса энергии, константы скорости БПЭЭВ находятся в диапазоне $(9,6-10) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Принимая во внимание время жизни донора 12,5 нс (по нашим измерениям), скорость излучательного процесса составила $8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, следовательно, безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения сравним по эффективности с излучательным процессом.

На основании смоделированных кривых и экспериментальных данных были оценены расстояния между флуорофорами: 3,7-3,8 нм (стационарные измерения) и 4,2 нм (время-разрешенные измерения). Если предположить, что флуорофоры равномерно распределены внутри полимерной частицы, тогда расстояния между КТ составляют 7,4-7,6 нм (стационарные измерения) и 8,4 нм (время-разрешенные измерения). С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 20) были оценены расстояния между квантовыми точками, которые составили 7,8 нм, что близко к значениям, полученным на основании анализа БПЭЭВ. Несмотря на большую трудоемкость первого метода, он является более предпочтительным в ряде случаев, поскольку не требует в процессе пробоподготовки высушивания раствора и обеспечивает *in situ* процедуру измерения.

Определение локальной концентрации флуорофоров в составе композита в нашем случае является трудоемкой задачей, так как невозможно прямыми измерениями оценить данную величину. Однако, используя расстояния, найденные путем моделирования кривых переноса энергии, можно сделать оценку локальной концентрации, используя формулу для определения критической концентрации переноса энергии:

$$C_0 = 3000 / 4\pi N_A R_0^3. \quad (33)$$

Рассчитанные локальные концентрации (таблица 4) флуорофоров внутри композита равны $(7,0-7,8) \times 10^{-3} \text{ М}$ (стационарные измерения) и $(5,4-5,5) \times 10^{-3} \text{ М}$ (время-разрешенные измерения).

Таблица 4 – Константы скорости переноса энергии, локальные концентрации флуорофоров и расстояния между флуорофорами, оцененные из стационарных и время-разрешенных измерений.

Соотношение донор/акцептор	стационарные измерения			время-разрешенные измерения		
	r , нм	$k_{et}, 10^7 c^{-1}$	$C, 10^{-3} M$	r , нм	$k_{et}, 10^7 c^{-1}$	$C, 10^{-3} M$
1:1	$3,8 \pm 0,1$	$17,0 \pm 3,1$	$7,2 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,2$
2:1	$3,7 \pm 0,1$	$20,0 \pm 4,2$	$7,8 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$9,6 \pm 1,2$	$5,4 \pm 0,4$
8:1	$3,8 \pm 0,1$	$16,0 \pm 3,3$	$7,0 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,7$	$5,4 \pm 0,3$

4.3. Предпосылки применения композита в качестве оптического сенсора

Изменение макроскопических параметров, таких как pH, ионная сила и температура, оказывает влияние не только на изменение фотолюминесцентных свойств квантовых точек, но и на размер композита [149]. Поэтому можно предполагать, что увеличение или уменьшение размеров композита будет приводить к изменению расстояния между донором и акцептором, а, следовательно, и эффективности переноса энергии.

Из анализа литературных источников видно, что такие параметры, как температура [94] или ионная сила окружения [81] могут влиять на размер полимерных частиц. Рассмотрим влияние температуры на полученные композиты.

В диапазоне от 10 до 60° С происходило уменьшение размеров композитов с внедренными квантовыми точками (CdTe) и красителем (эритрозин В) на 35-50% (рисунок 48). При уменьшении температуры окружения происходило восстановление размеров композита.

Рассмотрим случай соотношения донор/акцептор 1:1. Эффективность переноса энергии 20 % соответствует расстоянию между донором и акцептором 5,5 нм

(рисунок 47). Если предположить, что доноры и акцепторы расположены равномерно внутри композита, то увеличение размера композита на 35 % приведет к увеличению эффективности переноса энергии больше, чем на 90 %.

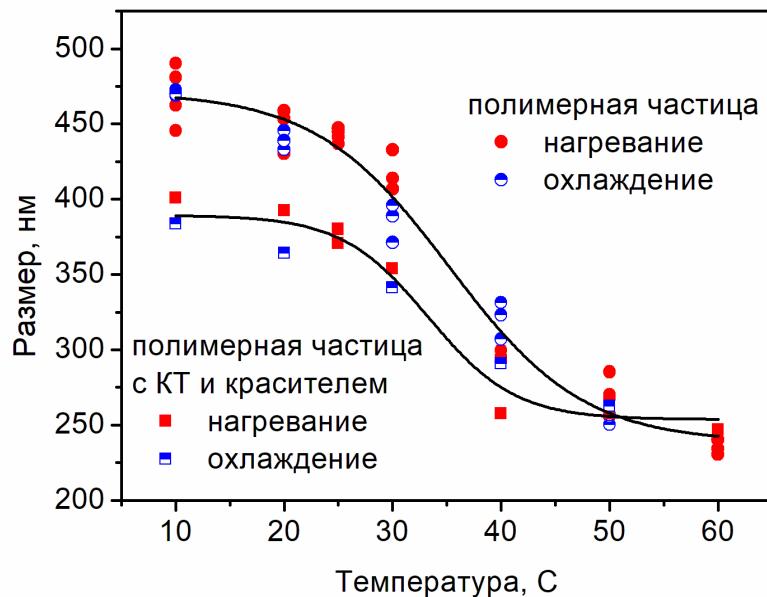


Рисунок 48 – Размер композита при определенной температуре окружения.

Таким образом, имеется возможность использовать композиты, с внедренными квантовыми точками и красителем, в качестве динамического реверсивного оптического сенсора. Наиболее выгодным видится их применение для *in situ* контроля в задачах микрофлюидики и биосенсорики.

Выводы к главе 4

При дополнительном внедрении красителя (эритрозин В) в процессе самосборки композита обеспечиваются условия сближения флуорофоров для реализации безызлучательного переноса энергии от квантовых точек CdTe к красителю. Данный механизм может использоваться для оценки расстояний на два порядка меньших длины волны излучения, используемой для детектирования переноса.

Перенос энергии был подтвержден тушением интенсивности и уменьшением времени жизни ФЛ донора в присутствии акцептора, а также сенсибилизированной люминесценцией акцептора. На основе стационарных и время-разрешенных измерений были оценены константы тушения Штерна-Фольмера: $(2,1 \pm 0,3) \times 10^6$ и $(1 \pm 0,2) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Для оценки констант скорости переноса энергии была использована модифицированная теория Фёрстера, учитывающая отношение «донор/акцептор». Константы скорости переноса энергии лежат в диапазоне $(9,6 - 10) \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ и оказались сравнимы по эффективности с излучательным процессом, константа скорости которого $8 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$.

Было показано, что композит может менять свои размеры под действием внешних факторов (температура), что может быть использовано для создания динамического реверсивного оптического сенсора, реализующего механизм БПЭЭВ. Дальнейшее развитие данной работы будет осуществляться в этом направлении.

Заключение

Найдено «технологическое окно» по концентрациям ионов в растворе (рН 5,6, ионная сила 0,15 М), в котором создается необходимое соотношение заряженных групп хитозана, тиольных групп квантовых точек, хондроитин сульфата, с минимальным экранированием зарядов при связывании для реализации их последовательной самосборки в новые коллоидно-стабильные (до 25 дней) фотолюминесцирующие композиты – частицы размером \sim 0,3-0,5 мкм.

Полимерная составляющая композита препятствует спонтанной агрегации квантовых точек, а также за счет своей полиэлектролитной природы обеспечивает сохранение фотолюминесцентных свойств при концентрации соляной кислоты в растворе, в 3 и 20 раз превышающей пороговую для CdSe/ZnS и CdTe КТ в воде соответственно.

При старении композита, при добавлении раствора соляной кислоты в КТ создаются условия для реализации механизмов окисления (кислотного травления), квантово-размерного эффекта Штарка. Наблюдаемые спектральные сдвиги могут являться результатом действия (с разным вкладом) этих механизмов, проявляющихся в спектральных сдвигах разного направления.

Температурные (в диапазоне 283÷353 К) изменения положения максимума и интенсивности спектра ФЛ квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS в композитах характеризуются температурными чувствительностями, являющимися близкими к их значениям для квантовых точек в воде. Анализ результатов с помощью общепринятых моделей показал, что характер спектрального сдвига спектра ФЛ может быть интерпретирован в рамках механизмов электрон-фононного взаимодействия и температурного расширения КТ. Наибольшая температурная чувствительность ($0,110 \pm 0,004$ нм/К для КТ CdTe в композите) присуща КТ меньшего размера без дополнительной широкозонной оболочки.

Пространственное распределение КТ внутри композита создает условия для эффективной реализации безызлучательного переноса энергии между флуорофорами, сравнимого по скорости с излучательным процессом. Это дает уникальную

возможность детектировать минимальные изменения расстояния между флуорофарами и может применяться в задачах биосенсорики.

Полученные результаты вносят вклад в понимание механизмов, определяющих оптические свойства органо-неорганических композитов, демонстрируют расширение биосенсорных и биомаркерных границ применимости тиольных КТ, открывают перспективы создания гибридных структур на основе широкого круга полимеров и квантовых точек, полученных без использования химической сшивки.

Список сокращений и условных обозначений

EXAFS – спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения

НОМО (ВЗМО) – высшая заполненная молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital)

ЛУМО (НСМО) – нижняя свободная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital)

БПЭЭВ – безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДЭС – двойной электрический слой

ИК – инфракрасное излучение

КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

КТ – квантовая точка

КЭШ – квантово-размерный эффект Штарк

МО – молекулярная орбиталь

МО ЛКАО – модель молекулярной орбитали – линейная комбинация атомных орбиталей

МПК – меркаптопропионовая кислота

ПЦР – полимеразная цепная реакция

ПЭ – перенос электрона

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГК – тиогликолевая кислота

ТГФ – тетрагидрофуран

УФ – ультрафиолетовое излучение

ФЛ – фотолюминесценция

ФМН – flavin mononucleotide

ФЭУ – photoelectronic multiplier

A и B – предэкспоненциальные факторы

C – концентрация образца

C_0 – локальная концентрация флуорофоров внутри композита

D – оптическая плотность или коэффициент диффузии частиц

D_{λ_1} – оптическая плотность на длине волны первого экситонного перехода

e – заряд электрона

E – энергия частицы в потенциальной яме или эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения

E_g – ширина запрещенной зоны

$E_{R_y}^*$ – постоянная Ридберга

ΔE – сдвиг спектра ФЛ

$E(0)$ – ширина запрещенной зоны при 0 К

$E(T)$ – ширина запрещенной зоны при определенной температуре (T)

E_A – энергия активации тушения или энергия активации, необходимая для ионизации

E_{LO} – энергия продольных оптических фононов

F – величина электрического поля

GC – центр тяжести спектра

I – интегральная интенсивность ФЛ или интенсивности прошедшего монохроматического светового потока

I_0 – интенсивности падающего монохроматического светового потока

$I(\lambda)$ – интенсивность на соответствующей длине волны λ

I_{ϕ_l} – скорректированная интенсивность ФЛ

$I_{\phi_l}^{\text{эксп.}}$ – измеренная экспериментально интенсивность ФЛ

$I_{\text{ДА}}$ – интенсивности ФЛ в присутствии тушителя

$I_{\text{Д}}$ – интенсивности ФЛ в отсутствии тушителя

$I(T)$ – суммарная интенсивность ФЛ при температуре T

$I(0)$ – суммарная интенсивность ФЛ при температуре 0 К

$I_D(\tilde{v})$ – интенсивность фотолюминесценции донора

J_{DA} – интеграл перекрытия спектров

$K_{Ш\text{-}Ф}$ – константа тушения Штерна-Фольмера

k – волновой вектор

k_B – константа Больцмана

k_T – бимолекулярная константа скорости тушения

k_{et} – константа скорости переноса энергии

l – толщина слоя вещества

m – число акцепторов на один донор

m_e^* – эффективная масса электрона

m_h^* – эффективная масса дырки

n – показатель преломления

N_A – постоянная Авогадро

p – фактор заполнения

pKa – константа диссоциации

q – количество фононов, участвующих в термической эмиссии носителей зарядов

R – радиус КТ или гидродинамический радиус частиц

R_0 – фёрстеровский радиус

r – расстояние между донором и акцептором

r_B – радиус экситона Бора

S – фактор Хуанга-Риса

T – абсолютная температура

$[T]$ – концентрация тушителя

α – поляризуемость экситона или температурный коэффициент

β – доля положительно заряженных мономеров или температура Дебая при 0 К

Γ_i – полуширина первого экситонного пика

$\Gamma(T)$ – общая ширина линии

Γ_{inh} – неоднородная ширина линии

Γ_{LO} – сила взаимодействия экситона и продольного оптического фонона
 δ_R – дисперсия квантовых точек по размеру
 ϵ – диэлектрическая проницаемость
 ϵ_m – диэлектрическая проницаемость матрицы
 ϵ_i – диэлектрическая проницаемость включений
 ϵ_λ – молярный коэффициент экстинкции
 $\epsilon_A(\tilde{v})$ – молярный коэффициент экстинкции акцептора
 η – сдвиговая вязкость среды
 κ^2 – ориентационный фактор диполей
 λ – длина волны
 λ_{ex} – длина волны возбуждения
 σ – коэффициент взаимодействия акустического фонона с экситоном
 \tilde{v} – волновое число
 τ – время жизни
 $\langle \tau \rangle$ – среднее время жизни
 τ_{DA} – время жизни ФЛ в присутствии тушителя
 τ_D – время жизни ФЛ в отсутствии тушителя
 Φ – абсолютный квантовый выход
 Φ_D – квантовый выход фотолюминесценции донора
 χ^2 – статистический критерий
 \hbar – постоянная Планка
 $\hbar\omega_i$ – энергия первого экситонного перехода
 $\langle \hbar\omega \rangle$ – средняя энергия фонона

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Слюсаревой Евгении Алексеевне за актуальную и востребованную тему исследования, за терпение и мудрое руководство на всех этапах работы, Марине Анатольевне Герасимовой за неоценимую помощь в проведении экспериментов, обработке данных и критические замечания, Виталию Васильевичу Слабко за ценные советы, всем соавторам статей: А. Эйхмюллеру, Н. Гапонику и А. Плотникову, кафедре фотоники и лазерных технологий за ценные знания, полученные во время обучения, И. Н. Лапину за выполнение КЛСМ-исследований, М. Волочаеву за ПЭМ-исследования, С. Голдберг за СЭМ-исследования, Р. Бикбаеву за численное моделирование.

Список цитируемой литературы

- [1] Annio, G. Sensitivity enhancement of Förster resonance energy transfer immunoassays by multiple antibody conjugation on quantum dots / G. Annio, T. L. Jennings, O. Tagit, N. Hildebrandt // *Bioconjugate Chem.* – 2018. – V. 29. – P. 2082-2089.
- [2] Erdem, T. Colloidal nanocrystals for quality lighting and displays: milestones and recent developments / T. Erdem, H. V. Demir // *Nanophotonics*. – 2016. – V. 5. – P. 74-95.
- [3] Jin, G. The influence of surface modification on the photoluminescence of CdTe quantum dots: realization of bio-imaging via cost-effective polymer / G. Jin, L.-M. Jiang, D.-M. Yi, H.-Z. Sun, H.-C. Sun // *Chem. Phys. Chem.* – 2015. – V. 16. – P. 3687-3694.
- [4] Stanisavljevic, M. Quantum dots-fluorescence resonance energy transfer-based nanosensors and their application / M. Stanisavljevic, S. Krizkova, M. Vaculovicova, R. Kizek, V. Adam // *Biosens. and Bioelectron.* – 2015. – V. 74. – P. 562-574.
- [5] Wu, L. Rapid determination of malachite green in water and fish using a fluorescent probe based on CdTe quantum dots coated with molecularly imprinted polymer / L. Wu, Z.-Z. Lin, H.-P. Zhong, X.-M. Chen, Z.-Y. Huang // *Sensor Actuat. B-Chem.* – 2017. – V. 239. – P. 69-75.
- [6] Osad'ko, I. S. Two mechanisms of fluorescence intermittency in single core/shell quantum dot / I. S. Osad'ko, I. Y. Eremchev, A. V. Naumov // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – P. 22646-22652.
- [7] Liu, Y. Movement of a quantum dot covered with cytocompatible and pH-responsible phospholipid polymer chains under a cellular environment / Y. Liu, H. Oda, Y. Inoue, K. Ishihara // *Biomacromolecules*. – 2016. – V. 17. – P. 3986-3994.
- [8] Mohs, A. M. Proton-resistant quantum dots: stability in gastrointestinal fluids and implications for oral delivery of nanoparticle agents / A. M. Mohs, H. Duan, B. A. Kairdolf, A. M. Smith // *Nano Res.* – 2009. – V. 2. – P. 500-508.

- [9] Cui, W. Photosensitive nanoparticles of chitosan complex for controlled release of dye molecule / W. Cui, X. Lu, K. Cui, J. Wu, Y. Wei, Q. Lu // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 065702-065711.
- [10] Слюсаренко, Н. В. Температурная чувствительность водорастворимых квантовых точек CdTe и CdSe/ZnS, внедренных в биополимерные субмикронные частицы / Н. В. Слюсаренко, М. А. Герасимова, В. В. Слабко, Е. А. Слюсарева // Известия ВУЗов. Физика. – 2017. – Т. 60. – С. 88-94.
- [11] Slyusareva, E. Synthesis and characterization of chitosan-based polyelectrolyte complexes doped with xanthene dyes / E. Slyusareva, M. Gerasimova, V. Slabko, N. Abuzova, A. Plotnikov, A. Eychmüller // Chem. Phys. Chem. – 2015. – V. 16. – P. 3997-4003.
- [12] Абузова (Слюсаренко), Н. В. Моделирование спектров поглощения пар наночастиц / Н. В. Абузова, А. С. Ципотан, В. В. Слабко // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – С. 247-251.
- [13] Gerasimova, M. A. Förster Resonance Energy Transfer between quantum dots and dye immobilized in biopolymer particles / M. A. Gerasimova, N. V. Slyusarenko, E. A. Slyusareva // Proc. of SPIE. – 2017. – V. 10614. – P. 106140E.
- [14] Abuzova (Slyusarenko), N. Synthesis and characterization of chitosan-based polyelectrolyte complexes, doped by quantum dot / N. V. Abuzova (Slyusarenko), M. A. Gerasimova, V. V. Slabko, E. A. Slyusareva // Proc. of SPIE. – 2015. – V. 9810. – P. 981013.
- [15] Александрова, О. А. Наносистемы и их применение / О. А. Александрова, Д. М. Галиева, А. О. Дробинцева и др.; под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. – Уфа: Аэтерна, 2015. – 236 с.
- [16] Васильев, Р. Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение: методические материалы / Р. Б. Васильев, Д. Н. Дирин. – М.: Московский Государственный Университет, 2007. – 50 с.
- [17] Екимов, А. И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34. – С. 363-366.

- [18] Rossetti, R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rossetti, S. Nakahara, L. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. – P. 1086-1088.
- [19] Gaponik, N. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes / N. Gaponik, V. D. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 7177-7185.
- [20] Reed, M. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure / M. Reed, J. Randall, R. Aggarwal, R. Matyi, T. Moore, A. Wetsel // *PRL.* – 1988. – V. 60. – P. 535-537.
- [21] Федоров, А. В. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек / А. В. Федоров, И. Д. Рухленко, А. В. Баранов и др. – СПб.: Наука, 2011. — 188 с.
- [22] Klimov, V. I. Nanocrystal quantum dots, second edition / V. I. Klimov. – CRC Press., 2010. – 485 p.
- [23] Bera, D. Quantum dots and their multimodal applications: a review / D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway // *Materials.* – 2010. – V. 3. – P. 2260-2345.
- [24] Liang, W. Y. Excitons / W. Y. Liang // *Phys. Educ.* – 1970. – V. 5. – P. 226-228.
- [25] Smith, A. M. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering / A. M. Smith, S. Nie // *Acc. Chem. Res.* – 2010. – V. 43. – P. 190-200.
- [26] Rajh, T. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots / T. Rajh, O. I. Micic, A. J. Nozik // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 11999-12003.
- [27] Klimov, V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: implications for lasing and solar energy conversion / V. I. Klimov // *J. Phys. Chem.* – 2006. – V. 110. – P. 16827-16845.
- [28] Efros, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere / A. L. Efros // *Sov. Phys. Semicond.* – 1982. – V. 16 – P. 772-775.

- [29] Brus, L. E. A simple-model for the ionization-potential, electron-affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites / L. E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. – P. 5566-5571.
- [30] Wang, Y. Nanometer-sized semiconductor clusters—materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties / Y. Wang, N. Herron // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 525-532.
- [31] Murray, C. B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites / C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. J. Bawendi // *Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 8706-8715.
- [32] Silvi, S. Luminescent sensors based on quantum dot–molecule conjugates / S. Silvi, A. Credi // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 4275-4289.
- [33] Dabbousi, B. O. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 9463-9475.
- [34] Lesnyak, V. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach / V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 2905-2929.
- [35] Yu, W. W. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals / W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 2854-2860.
- [36] Jiang, J. Optimizing CdS intermediate layer of CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells to increase light harvesting ability and improve charge separation efficiency / J. Jiang, K. Wang, Q. Liua, J. Zhai // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 99564-99569.
- [37] Cao, Y. W. U. Synthesis and characterization of InAs/InP and InAs/CdSe core/shell nanocrystals / Y. W. U. Cao, U. Banin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 8. – P. 3692-3694.

- [38] Faustini, M. History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications / M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28. – P. 1704158.
- [39] Nguyen, T.-P. Polymer-based nanocomposites for organic optoelectronic devices. A review / T.-P. Nguyen// *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – V. 206. – P. 742-752.
- [40] Hanemann, T. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications / T. Hanemann, D. V. Szabó // *Materials (Basel)*. – 2010. – V. 3. – P. 3468-3517.
- [41] Hood, M. A. Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles / M. A. Hood, M. Mari, R. Muñoz-Espí // *Materials*. – 2014. – V. 7. – P. 4057-4087.
- [42] Boddohi, S. Polysaccharide-based polyelectrolyte complex nanoparticles from chitosan, heparin, and hyaluronan / S. Boddohi, N. Moore, P. A. Johnson, M. J. Kipper // *Biomacromolecules*. – 2009. – V. 10. – P. 1402-1409.
- [43] Fuoss, R. M. Mutual interaction of polyelectrolytes / R. M. Fuoss, H. Sadek // *Science*. – 1949. – V. 110. – P. 552-554.
- [44] Szilagyi, I. Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation / I. Szilagyi, G. Trefalt, A. Tiraferri, P. Maroni, M. Borkovec // *Soft Matter*. – 2014. – V. 10. – P. 2479-2502.
- [45] Insua, I. Polyion complex (PIC) particles: preparation and biomedical applications / I. Insua, A. Wilkinson, F. Fernandez-Trillo // *Eur. Polym. J.* – 2016. – V. 81. – P. 198-215.
- [46] Dragan, E. S. Polyelectrolyte complexes. VI. Polycation structure, polyanion molar mass, and polyion concentration effects on complex nanoparticles based on poly(sodium 2-acrylamido-2- methylpropanesulfonate) / E. S. Dragan, S. Schwarz // *J. Polym. Sci., Part a: Polym. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 2495-2505.
- [47] Vehlow D. Polyelectrolyte complex based interfacial drug delivery system with controlled loading and improved release performance for bone therapeutics / D. Vehlow, R. Schmidt, A. Gebert, M. Siebert, K. S. Lips, M. Müller // *Nanomaterials (Basel)*. – 2016, – V. 6. – P. 53.

- [48] Kayitmazer, A. B. Protein–polyelectrolyte interactions / A. B. Kayitmazer, D. Seeman, B. B. Minsky, P. L. Dubin, Y. Xu // *Soft Matter*. – 2013. – V. 9. – P. 2553-2583.
- [49] Yin, H. Non-viral vectors for gene-based therapy / H. Yin, R. L. Kanasty, A. A. Eloukhy, A. J. Vegas, J. R. Dorkin, D. G. Anderson // *Nat. Rev. Genet.* – 2014. – V. 15. – P. 541-555.
- [50] Fu, J. Driving forces for oppositely charged polyion association in aqueous solutions: enthalpic, entropic, but not electrostatic / J. Fu, J. B. Schlenoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 980-990.
- [51] Parhi, R. Cross-linked hydrogel for pharmaceutical applications: a review / R. Parhi // *Adv. Pharm. Bull.* – 2017. – V. 7. – P. 515-530.
- [52] Morris, G. A. Macromolecular conformation of chitosan in dilute solution: A new global / G. A. Morris, J. Castile, A. Smith, G. G. Adams, S. E. Harding // *Carbohydr. Polym.* – 2009. – V. 76. – P. 616-621.
- [53] Zargar, V. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications / V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti // *Chem. Bio. Eng. Rev.* – 2015. – V. 2. – P. 1-24.
- [54] Bhatnagar, A. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review / A. Bhatnagar, M. Sillanpää // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 152. – P. 26-38.
- [55] Jeon, Y. J. Preparation of chitin and chitosan oligomers and their application in physiological functional foods // Y. J. Jeon, F. Shahidi, S. K. Kim // *Food Rev. Int.* – 2000. – V. 16. – P. 159-176.
- [56] Prabaharan, M. Chitosan-based particles as controlled drug delivery systems // M. Prabaharan, J. F. Mano // *Drug Delivery*. – 2004. – V. 12. – P. 41-57.
- [57] Bernkop-Schnürch, A. Chitosan-based drug delivery systems / A. Bernkop-Schnürch, S. Dünnhaupt // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2012. – V. 81. – P. 463-469.
- [58] Park, W. Polyelectrolyte complex of chondroitin sulfate and peptide with lower pI value in poly(lactide-co-glycolide) microsphere for stability and controlled release / W. Park, K. Na // *Colloids Surf. B Biointerfaces*. – 2009. – V. 72. – P. 193-200.

- [59] Uebelhart, D. Clinical review of chondroitin sulfate in osteoarthritis / D. Uebelhart // *Osteoarthritis and Cartilage*. – 2008. – V. 16. – P. 519-521.
- [60] Ghormadea, V. Fluorescent cadmium telluride quantum dots embedded chitosan nanoparticles: a stable, biocompatible preparation for bio-imaging / V. Ghormadea, H. Gholap, S. Kale, V. Kulkarni, S. Bhat, K. Paknikar // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* – 2015. – V. 26. – P. 42-56.
- [61] Tang, H. The enhanced fluorescence properties & colloid stability of aqueous CdSe/ZnS QDs modified with N-alkylated poly(ethyleneimine) / H. Tang, C. Zhou, R. Wu, M. Mao, H. Shen, L. S. Li // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 4334-4342.
- [62] Zrazhevskiy, P. Addressing key technical aspects of quantum dot probe preparation for bioassays / P. Zrazhevskiy, S. R. Dave, X. Gao // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2014. – V. 31. – P. 293-300.
- [63] Fan, Y. Extremely high brightness from polymer-encapsulated quantum dots for two-photon cellular and deep-tissue imaging / Y. Fan, H. Liu, R. Han, L. Huang, H. Shi, Y. Sha, Y. Jiang // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 9908.
- [64] Zhang, L. Immobilisation of CdS nanoparticles on chitosan microspheres via a photochemical method with enhanced photocatalytic activity in the decolourisation of methyl orange / L. Zhang, F. Sun, Y. Zuo, C. Fan, S. Xu, S. Yang, F. Gu // *Appl. Catal. B*. – 2014. – V. 156-157. – P. 293-300.
- [65] Tomczak, N. Polymer-coated quantum dots / N. Tomczak, R. Liua, J. G. Vancso // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 12018-12032.
- [66] Lin, Y. Water-soluble chitosan-quantum dot hybrid nanospheres toward bioimaging and biolabeling / Y. Lin, L. Zhang, W. Yao, H. Qian, D. Ding, W. Wu, X. Jiang // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2011. – V. 3. – P. 995-1002.
- [67] Wu, W. In-situ immobilization of quantum dots in polysaccharide-based nanogels for integration of optical pH-sensing, tumor cell imaging, and drug delivery / W. Wu, M. Aiello, T. Zhou, A. Berliner, P. Banerjee, S. Zhou // *Biomaterials*. – 2010. – V. 31. – P. 3023-3031.

- [68] Hasegawa, U. Nanogel-quantum dot hybrid nanoparticles for live cell imaging / U. Hasegawa, S. M. Nomura, S. C. Kaul, T. Hirano, K. Akiyoshi // Biochem. Bioph. Res. Co. – 2005. – V. 331. – P. 917-921.
- [69] Gao, Y. Encapsulating of single quantum dots into polymer particles / Y. Gao, S. Reischmann, J. Huber, T. Hanke, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, S. Mecking // Colloid. Polym. Sci. 2008. – V. 286. – P. 1329-1334.
- [70] Gao, J. Facile one-pot preparation and functionalization of luminescent chitosan-poly(methacrylic acid) microspheres based on polymer–monomer pairs / J. Guo, C. Wang, W. Mao, W. Yang, C. Liu, J. Chen // Nanotechnology. – 2008. – V. 19. – P. 315605.
- [71] Gaponik, N. Labeling of biocompatible polymer microcapsules with near-infrared emitting nanocrystals / N. Gaponik, I. L. Radtchenko, M. R. Gerstenberger, Y. A. Fedutik, G. B. Sukhorukov, A. L. Rogach // Nano Lett. – 2003. – V. 3. – P. 369-372.
- [72] Tan, L. Biocompatible quantum dots–chitosan nanocomposites for fluorescence detection of nitric oxide / L. Tan, A. Wan, H. Li, H. Zhang, Q. Lu // Mater. Chem. Phys. – 2012. – V. 134. – P. 562-566.
- [73] Li, C. Synthesis and characterization of fluorescence resonance energy transfer-based nanoprobes by coating CdTe QDs with rhodamine B in gelatin nanoparticles / C. Li, X. Wang, C. Ye, Y. Wang, Y. Hu, Z. Yan // JNN. – 2013. – V. 13. – P. 43330-4333.
- [74] Gong, Y. Incorporating fluorescent CdTe nanocrystals into a hydrogel via hydrogen bonding: toward fluorescent microspheres with temperature-responsive properties / Y. Gong, M. Gao, D. Wang, H. Möhwald // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 2648-2653.
- [75] Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии: Пер. с англ. / Дж. Лакович – Москва: Мир, 1986. – 496 с.
- [76] Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy / J. R. Lakowicz – New York: Springer Science & Business Media, 2006. – 954 p.
- [77] Förster, T. Transfer mechanisms of electronic excitation energy / T. Förster // Radiat. Res. Suppl. – 1960. – V. 2. – P. 326-339.

- [78] Freeman, R. Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs) / R. Freeman, I. Willner // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 4067-4085.
- [79] Tang, R. Introduction of pH sensitivity on the fluorescence lifetime of quantum dots by NIR fluorescent dyes / R. Tang, H. Lee, S. Achilefu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 4545-4548.
- [80] Dennis, A. M. Quantum dot-fluorescent protein FRET probes for sensing intracellular pH / A. M. Dennis, A. M. W. J. Rhee, D. Sotto, S. N. Dublin, G. Bao // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6. – P. 2917-2924.
- [81] Debruyne, D. The pH-dependent photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots with different organic coatings / D. Debruyne, O. Deschaume, E. Coutiño-Gonzalez, J. Locquet, J. Hofkens, M. J. V. Bael, C. Bartic // *Nanotechnology.* – 2015. – V. 26. – P. 1-9.
- [82] Zhang, C. Y. Single-quantum-dot-based DNA nanosensor / C. Y. Zhang, H. C. Yeh, M. T. Kuroki, T. H. Wang // *Nat. Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 826-831.
- [83] Tao, H. Determination of trace Hg²⁺ ions based on the fluorescence resonance energy transfer between fluorescent brightener and CdTe quantum dots / H. Tao, X. Liao, M. Xu, S. Li, F. Zhong, Z. Yi // *J. Lumin.* – 2014. – V. 146. – P. 376-381.
- [84] Brahma, N. B. Thioglycerol-functionalized CdSe quantum dots detecting cadmium ions / N. B. Brahim, N. B. H. Mohamed, M. Echabaane, M. Haouari, R. B. Chaâbane, M. Negrerie, H. B. Ouada // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2015. – V. 220. – P. 1346-1353.
- [85] Ahmed, K. B. A. Fluorescence cadmium sulfide nanosensor for selective recognition of chromium ions in aqueous solution at wide pH range / K. B. A. Ahmed, A. Pichikannu, A. Veerappan // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2015. – V. 221. – P. 1055-1061.
- [86] Chen, J. Glutathione-capped Mn-doped ZnS quantum dots as a room-temperature phosphorescence sensor for the detection of Pb²⁺ ions / J. Chen, Y. Zhu, Y. Zhang // *Spectrochim. Acta A* – 2016. – V. 164. – P. 98-102.
- [87] Freeman, R. Beta-cyclodextrin-modified CdSe/ZnS quantum dots for sensing and chiroselective analysis / R. Freeman, T. Finder, L. Bahshi, I. Willner // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 2073-2076.

- [88] Wu, W. Optical detection of glucose by CdS quantum dots immobilized in smart microgels / W. Wu, T. Zhou, J. Shen, S. Zhou // Chem. Commun. – 2009. – V. 10. – P. 4390-4392.
- [89] Zhang, Z. Cyclodextrin capped CdTe quantum dots as versatile fluorescence sensors for nitrophenol isomers / Z. Zhang, J. Zhou, Y. Liu, J. Tang, W. Tang // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – P. 19540-19546.
- [90] Wang, Q. A rapid triple-mode fluorescence switch assay for immunoglobulin detection by using quantum dots-gold nanoparticles nanocomposites / Q. Wang, X. Fu, X. Huang, F. Wu, M. Ma, Z. Cai // Sens. Actuator B-Chem. – 2016. – V. 231. – P. 779-786.
- [91] Xu, W. A homogeneous immunosensor for AFB1 detection based on FRET between different-sized quantum dots / W. Xu, Y. Xiong, W. Lai, Y. Xu, C. Li, M. Xie // Biosens. Bioelectron. – 2014. – V. 56. – P. 144-150.
- [92] Li, Y. Use of CdTe quantum dots for high temperature thermal sensing / Y. Li, B. Q. Li // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 24612-24618.
- [93] Wang, J. H. Modification of CdTe quantum dots as temperature-insensitive bioprobes / J. H. Wang, H. Q. Wang, Y. Q. Li, H. L. Zhang, X. Q. Li, X. F. Hua, Y. C. Cao, Z. L. Huang, Y. D. Zhao // Talanta. – 2008. – V. 74. – P. 724-729.
- [94] Dou, H. Thermal sensitive microgels with stable and reversible photoluminescence based on covalently bonded quantum dots / H. Dou, W. Yang, K. Tao, W. Li, K. Sun // Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 5022-5027.
- [95] Zhou, D. Conducting the temperature-dependent conformational change of macrocyclic compounds to the lattice dilation of quantum dots for achieving an ultrasensitive nanothermometer / D. Zhou, M. Lin, X. Liu, J. Li, Z. Chen, D. Yao, H. Sun, H. Zhang, B. Yang // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – P. 2273-2283.
- [96] Gardner, H. C. Temperature shifted photoluminescence in CdTe nanocrystals / H. C. Gardner, D. E. Gallardo, C. Berthoni, S. Dunn // Proc. SPIE. – 2006. – V. 6195. – P. 61950N.
- [97] Grabolle, M. Stability and fluorescence quantum yield of CdSe–ZnS quantum dots—fluence of the thickness of the ZnS shell / M. Grabolle, J. Ziegler, A.

Merkulov, T. Nann, U. Resch-Genger // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 2008. – V. 1130. – P. 235-241.

- [98] Ma, H. T. Interband transition and confinement of charge carriers in CdS and CdS/CdSe quantum dots / M. T. Ma, H. S. Lee // Appl. Sci. Converg. Technol. – 2015. – V. 24. – P. 167-171.
- [99] Fonthala, G. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe / G. Fonthala, L. Tirado-Mejía, J. I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, J. G. Mendoza-Alvarez // J. Phys. Chem. Solids. – 2000. – V. 61. – P. 579-583.
- [100] Chukwuocha, E.O. Effect of quantum confinement on the wavelength of CdSe, ZnS and GaAs quantum dots (qds) / E. O. Chukwuocha, M. C. Onyeaju // IJSTR. – 2012. – V. 1. – P. 21-24.
- [101] Sadhu, S. Composition effects on quantum dot-based resonance energy transfer / S. Sadhu, A. Patra // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93. – P. 183104.
- [102] Maxwell-Garnett, J. C. Colours in metal glasses and in metallic films / J. C. Maxwell-Garnett // Phil. Trans. – 1904. – V. 203. – P. 385-420.
- [103] Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // Ann. Phys. – 1935. – V. 416. – P. 636-664.
- [104] Slyusareva, E. Spectral study of fluorone dyes adsorption on chitosan-based polyelectrolyte complexes / E. Slyusareva, M. Gerasimova, A. Plotnikov, A. Sizykh // J. Colloid Interface Sci. – 2014. – V. 417. – P. 80-87.
- [105] Schmuhl, R. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies / R. Schmuhl, H. M. Krieg, K. Keizer // Water SA. – 2001. – V. 27. – P. 1-7.
- [106] Scordilis-Kelley, C. Voltammetric studies of counterion transport in solutions of chondroitin sulfate / C. Scordilis-Kelley, J. G. Osteryoung // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 797-804.
- [107] Schneider, R. pH and concentration dependence of the optical properties of thiol-capped CdTe nanocrystals in water and D2O / R. Schneider, F. Weigert, V. Lesnyak, S. Leubner, T. Lorenz, T. Behnke, A. Dubavik, J.-O. Joswig, U. Resch-

Genger, N. Gaponikc, A. Eychmüller // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 19083-19092.

- [108] Мчедлов-Петросян, Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? / Н. О. Мчедлов-Петросян // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2004. – В. 11. – С. 221-312.
- [109] Xiong, R. Study on the intracellular fate of tat peptide-conjugated quantum dots by spectroscopic investigation / R. Xiong, Z. Li, L. Mi, P.-N. Wang, J.-Y. Chen, L. Wang, W.-L. Yang // J. Fluoresc. – 2010. – V. 20. – P. 551-556.
- [110] Tan, W. B. Ultrafine biocompatible chitosan nanoparticles encapsulating multi-coloured quantum dots for bioapplications / W. B. Tan, N. Huang, Y. Zhang // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 310. – P. 464-470.
- [111] Clapp, A. R. Fluorescence Resonance Energy Transfer between quantum dot donors and dye-labeled protein acceptors / A. R. Clapp, I. L. Medintz, J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, H. Mattoussi // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. – 301-310.
- [112] Bodunov, E. N. Stretch exponential luminescence decay of CdSe/ZnS quantum dots in colloidal solutions / E. N. Bodunov, V. V. Danilov, A. S. Panfutova // Optics and Spectroscopy. – 2015. – V. 118. – P. 99-102.
- [113] Sun, D. DNA-functionalized quantum dots: Fabrication, structural, and physicochemical properties / D. Sun, O. Gang // Langmuir. – 2013. – V. 29. – P. 7038-7046.
- [114] Treharne, R. E. Optical design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells / R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, D. Lane // J. Phys: Conf. Ser. – 2011. – V. 286. – P. 012038.
- [115] Koralewski, M. Optical properties of chitosan in aqueous solution / M. Koralewski, K. H. Bodek, K. Marczewska // Polish Chitin Society. – 2006. – V. 11. – P. 29-39.
- [116] Fuming, S. CdTe quantum dots accelerate the speed of Pfu-based polymerase chain reaction / S. Fuming, Y. Yang, Z. Hexiang, M. Meirong, Z. Zhizhou // J. Exp. Nanosci. – 2015. – V. 10. – P. 476-482.

- [117] Rhyner, M. N. Quantum dots and multifunctional nanoparticles: new contrast agents for tumor imaging / A. M Smith, X. Gao, H. Mao, L. Yang, S. Nie // *Nanomedicine*. – 2006. – V. 1. – P. 209-217.
- [118] Zhang, Y. pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solutions / Y. Zhang, L. Mi, P.-N. Wang, J. Ma, J.-Y. Chen // *J. Lumin.* – 2008. – V. 128. – P. 1948-1951.
- [119] Maule, C. Wavelength encoded analytical imaging and fiber optic sensing with pH sensitive CdTe quantum dots / C. Maule, H. Gonçalves, C. Mendonça, P. Sampaio, J. C. G. Esteves da Silva, P. Jorge // *Talanta*. – 2010. – V. 80. – P. 1932-1938.
- [120] Wang, C. Preparation and characterization of functional inorganic/organic composite microspheres via electrostatic interaction / C. Wang, L. Wang, W. Yang // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 333. – P. 749-756.
- [121] Susha, A. S. Luminescent CdTe nanocrystals as ion probes and pH sensors in aqueous solutions / A. S. Susha, A. Muñoz Javier, W. J. Parak, A. L. Rogach // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*. – 2006. – V. 281. – P. 40-43.
- [122] Empedocles, S. A. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots / S. A. Empedocles, M. G. Bawendi // *Science*. – 1997. – V. 278. – P. 2114-2117.
- [123] Braam, D. Role of the ligand layer for photoluminescence spectral diffusion of CdSe/ZnS nanoparticles / D. Braam, A. Mölleken, G. M. Prinz, C. Notthoff, M. Geller, A. Lorke // *Phys. Rev. B*. – 2013. – V. 88. – P. 125302.
- [124] Wu, S. Exciton polarizability and absorption spectra in CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots in electric fields / S. Wu, W. Xia // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P. 043709.
- [125] Smith, A. M. A systematic examination of surface coatings on the optical and chemical properties of semiconductor quantum dot / A. M. Smith, H. Duan, M. N. Rhyner, G. Ruan, S. Nie // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 3895-3903.
- [126] Chou, K. F. Förster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors / K. F. Chou, A. M. Dennis // *Sensors*. – 2015. – V. 15. – P. 13288-13325.

- [127] Wang, J. H. A feasible method of improving the quantum yield of CdTe/CdS quantum dots by the first heating–cooling cycle and their application in cancer cell recognition / J. H. Wang, H. L. Zhang, Y. Q. Li, J. R. Qian, H. Q. Wang, T. T. Xu, Y. D. Zhao // *J. Nanopart. Res.* – 2010. – V. 12. – P. 1687-1695.
- [128] Biju, V. Temperature-sensitive photoluminescence of CdSe quantum dot clusters / V. Biju, A. Sonoda, H. Yokoyama, Y. Baba, M. Ishikawa // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 13899-13905.
- [129] Cai, X. Thermal quenching mechanisms in II–VI semiconductor nanocrystals / X. Cai, J. E. Martin, L. E. Shea-Rohwer, K. Gong, D. F. Kelley // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 7902-7913.
- [130] Ji, C. Temperature-dependent photoluminescence of Ag₂Se quantum dots / C. Ji, Y. Zhang, T. Zhang, W. Liu, X. Zhang, H. Shen, Y. Wang, W. Gao, Y. Wang, J. Zhao, W. W. Yu // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 13841-13846.
- [131] Salman, A. Al. Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods / A. Al Salman, A. Tortschanoff, M. B. Mohameda, D. Tontib, F. van Mourik, M. Cherguic // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 093104.
- [132] Varshni, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y. P. Varshni // *Physica*. – 1967. – V. 34. – P. 149-154.
- [133] Valerini, D. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix / D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, M. Anni // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 235409-235414..
- [134] Tamargo, M. C. II-VI semiconductor materials and their applications / M. C. Tamargo. – CRC Press: New York, USA, 2002. – 240 p.
- [135] Soloviev, V. N. Molecular limit of a bulk semiconductor: size dependence of the "band gap" in CdSe cluster molecules / V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 2673-2674.
- [136] O' Donnell, K. P. Temperature dependence of semiconductor band gaps / K. P. O' Donnell, X. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – P. 2924-2926.

- [137] Liu, W. Temperature-dependent photoluminescence of ZnCuInS/ZnSe/ZnS quantum dots / W. Liu, Y. Zhang, W. Zhai, Y. Wang, T. Zhang, P. Gu, H. Chu, H. Zhang, T. Cui, Y. Wang, J. Zhao, W. W. Yu // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 19288-19294.
- [138] Murphy, G. P. Temperature-dependent luminescent decay properties of CdTe quantum dot monolayers: impact of concentration on carrier trapping / P. G. Murphy, X. Zhang, A. L. Bradley // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 26490-26497.
- [139] Joshi, A. Temperature dependence of the band gap of colloidal CdSe/ZnS core/shell nanocrystals embedded into an ultraviolet curable resin / A. Joshi, K. Y. Narsingi, M. O. Manasreh, E. A. Davis, B. D. Weaver // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 131907.
- [140] Rudin, S. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors / S. Rudin, T. L. Reinecke, B. Segall // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P. 11218-11231.
- [141] Zhao, Z. Synthesis and detection the thermal expansion of CdSe quantum dots from room temperature to 700°C / Z. Zhao, Y. Zhou, F. Bian, K. Zhang // *J. Nano Res.* – 2016. – V. 35. – P. 11-20.
- [142] Neto, E. S. F. Temperature-dependent Raman study of thermal parameters in CdS quantum dots / E. S. F. Neto, N. O. Dantas, S. W. da Silva, P. C. Morais, M. A. Pereira-da-Silva, A. J. D. Moreno, V. Lopez-Richard, G. E. Marques, C. Trallero-Giner // *Nanotechnology*. – 2012. – V. 23. – P. 1-8.
- [143] Morello, G. Temperature and size dependence of nonradiative relaxation and exciton-phonon coupling in colloidal CdTe quantum dots / G. Morello, M. De Giorgi, S. Kudera, L. Manna, R. Cingolani, M. Anni // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 5846-5849.
- [144] Jagtap, A. M. Exciton-phonon scattering and nonradiative relaxation of ex-cited carriers in hydrothermally synthesized CdTe quantum dots / A. M. Jagtap, J. Khatei, K. S. R. Koteswara Rao // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 27579-27587 .
- [145] Lee, J. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K / J. Lee , E. S. Koteles, M. O. Vassell // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 5512-5516.

- [146] Fleming, G. R. Picosecond fluorescence studies of xanthene dyes / G. R. Fleming, A. W. E. Knight, J. M. Morris, R. J. S. Morrison, G. W. Robinson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 13. – P. 4306-4311.
- [147] Berney, C. FRET or no FRET: a quantitative comparison / C. Berney, G. Danuser // *Biophys. J.* – 2003. – V. 84. – P. 3992-4101.
- [148] Corry, B. A flexible approach to the calculation of resonance energy transfer efficiency between multiple donors and acceptors in complex geometries / B. Corry, D. Jayatilaka, P. Rigby // *Biophys. J.* – 2005. – V. 89. – P. 3822-3836.
- [149] Ahmed, E. M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review / E. M. Ahmed // *J. Adv. Res.* – 2015. – V. 6. – P. 105-121.