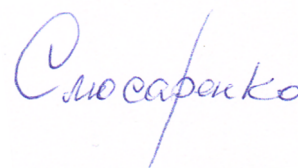


На правах рукописи



Слюсаренко Нина Викторовна

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

Специальность

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: **Слюсарева Евгения Алексеевна**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Шамирзаев Тимур Сезгирович**
доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярно-лучевой эпитаксии соединений АЗВ5, ведущий научный сотрудник

Светличный Валерий Анатольевич
кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией новых материалов и перспективных технологий

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «15» февраля 2019 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета **Д.003.075.02** Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте <http://kirensky.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник



Втюрин
Александр
Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

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 аналитов (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 внутриклеточной визуализации [7], в гастроэнтерологических исследованиях в сильноокислых 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 разноразряженных полимеров (хитозан и хондроитин сульфат);
2. исследование оптико-спектральных (абсорбция и фотолюминесценция) и морфологических свойств созданных композитов со временем, при изменении температуры (283-353 К), 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 регистрации) 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. Для синтеза композитов был использован метод самосборки [9], основанный на принципе электростатического связывания поликатиона хитозана с анионными соединениями (в нашем случае хондроитин сульфатом и лигандом квантовых точек).

Положения, выносимые на защиту

1. Самосборка фотолуминесцирующих биополимерных композитов с размерами $\sim 0,3-0,5$ 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 (pH 5,6 и ионная сила 0,15 М). При этом композиты с КТ CdSe/ZnS имеют стабильную интенсивность фотолуминесценции в течение не менее 25 дней.

2. Интенсивность фотолуминесценции 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.

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.

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 $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$, сравнимой по эффективности с излучательным переходом в КТ.

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 руководство 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 разнотипных 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 рассмотрением эффектов, независимых от партии; использованием спектральных приборов признанных мировых брендов (Jobin Ivo, Perkin Elmer, Malvern Instrument, DelsaNano, Zeiss) и стандартных методик; воспроизводимостью морфологических, оптико-спектральных и хроноскопических измерений; использованием перекрестных экспериментальных методов (квантовый выход ФЛ был измерен с использованием интегрирующей сферы и рассчитан относительным ме-

тодом, 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 безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения); использованием общепринятых моделей; сходимостью в частных случаях оригинальных результатов и результатов других авторов.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы лично представлялись и обсуждались автором на XII и XIII Международных конференциях "Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул" (г. Томск, 2015 и 2017 гг.); Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: Прспект Свободный», (г. Красноярск, 2016 и 2017 гг.); XIV, XV и XVI Международных молодежных конференциях по «Люминесценции и Лазерной Физике», (п. Аршан, р. Бурятия, 2014, 2016 и 2018 гг.); Международной летней школе В. и Э. Гераусов «Перспективные наноструктуры: изучение и управление электронными свойствами пространственно-ограниченных систем» (Бад-Хоннеф, Германия, 2017 г.).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда Фундаментальных исследований (проект № 14-02-00219 А) и государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2014-2016 годы (проект № 3.1749.2014/К, 214/71).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 5 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы.

Первая глава посвящена обзору экспериментальных и теоретических работ, касающихся квантово-размерных и оптических свойств коллоидных полупроводниковых квантовых точек. Особое внимание уделено тематике создания композитов на основе квантовых точек и полимеров, а также сенсорам на их основе. Отмечается, что в качестве аналитического сигнала используют два оптических явления: статическое и динамическое тушение ФЛ (безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения).

Анализ литературных источников позволил сделать ряд выводов, касающихся создания композитов и интерпретации результатов. Во-первых, требуется точный подбор параметров синтеза, что является сложной многопараметрической задачей. Во-вторых, при анализе фотолюминесцентных свойств квантовых точек в составе композитов необходимо учитывать физико-химические свойства как самих КТ, так и полученных композитов. В-третьих, имеется ряд ограничений применения общепринятых физических моделей (приближение эффективной массы, теория Фёрстера для одиночных донорно-акцепторных пар и т.д.) для анализа результатов. На основании данной главы были определены пути решения задач исследования.

Вторая глава посвящена материалам, методам исследования, протоколу самосборки новых фотолюминесцирующих композитов, а также оптическим, морфологическим и хроноскопическим свойствам квантовых точек в составе композитов, в сравнении с КТ в воде.

В качестве материалов для создания композитов использованы водно-диспергируемые полупроводниковые квантовые точки типа A_2B_6 : CdTe и CdSe/ZnS (стабилизированные тиольными лигандами) с длиной волны испускания ~ 530 нм

(PlasmaChem, Германия), а также биополимерные линейные полисахариды: низковязкий хитозан из панциря креветки (аминополисахарид, 2-амино-2-деокси-β-D-глюкан) и хондроитин сульфат – лиофилизированный порошок из трахеи быка (β-глюкуроновая кислота-(1→3)-N-ацетил-β-галактозамин-4-сульфат-(1→4)) производства Sigma-Aldrich, США. Важную роль в образовании композитов играет электростатическое связывание положительно заряженных аминогрупп хитозана с отрицательно заряженными карбоксильными группами квантовых точек, а также карбоксильными группами и сульфогруппами хондроитин сульфата (рисунок 1).

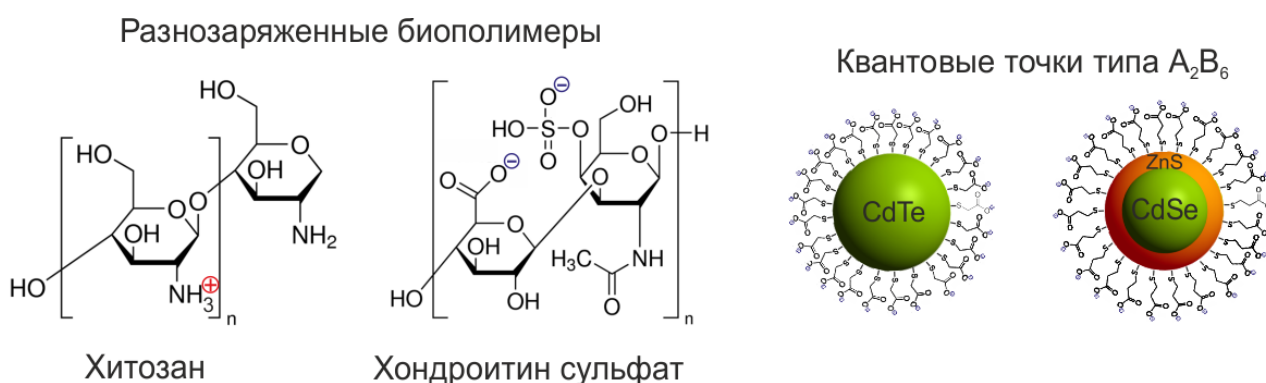


Рисунок 1 – Объекты исследования.

Уравнение Хендерсона-Хассельбаха использовано для оценки степени диссоциации β при конкретном значении водородного показателя среды pH и известных константах диссоциации pK_a (хитозана, хондроитин сульфата и лигандов КТ):

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

На основании данного уравнения, наших экспериментальных данных и работ других авторов были оценены параметры самосборки композитов с минимальным экранированием зарядов при связывании: pH 5,6, ионная сила 0,15 М, объемное соотношение хитозана и хондроитин сульфата 2:1. При данных параметрах был осуществлен успешный синтез композитов. Выявленные закономерности могут быть использованы для синтеза композитов на основе других полимеров.

Для оценки концентрации квантовых точек использовалась величина средней концентрации КТ в коллоидном растворе композитов, оцененная фотометрическим методом. Удалось синтезировать композиты со средней концентрацией КТ в коллоидном растворе 0,023-1,29 и 0,04-1,10 мкМ для CdTe и CdSe/ZnS соответственно.

Синтезированные композиты представляют собой сферические глобулы с рыхлой структурой (рисунок 2 а), диспергированные в воде. Число квантовых точек внутри глобул может достигать сотен и более (рисунок 2 б). Спектры поглощения и ФЛ КТ в составе композитов показаны на рисунке 2 в. В таблице 1 приведены значения размеров, дзета-потенциалов, квантовых выходов и времен жизни ФЛ для одной из концентраций КТ в коллоидном растворе композитов, а также значения квантовых выходов и времен жизни ФЛ для КТ в воде.

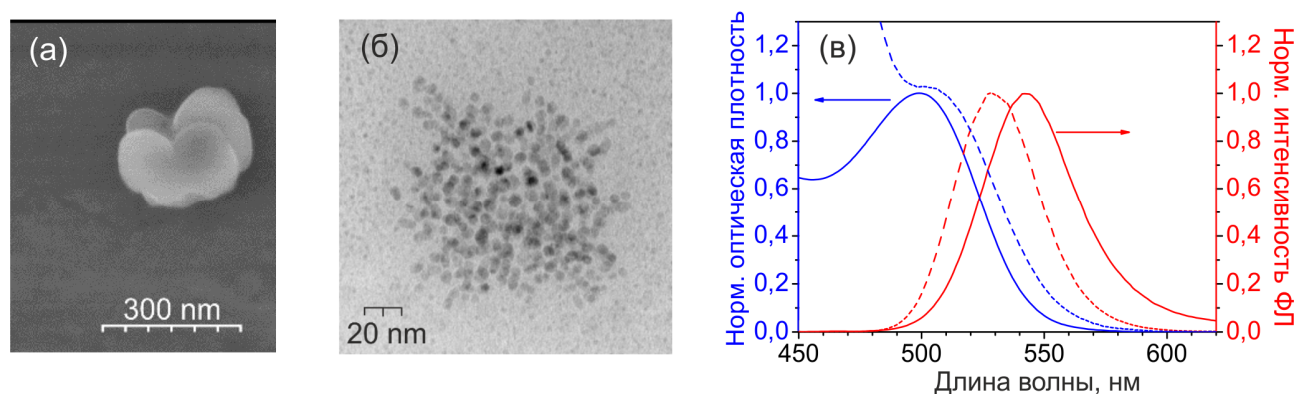


Рисунок 2 – СЭМ (а) и ПЭМ (б) композитов, спектры поглощения и ФЛ CdTe КТ (сплошные линии) и CdSe/ZnS (пунктирные линии) в составе композитов (в).

В диссертации обсуждаются возможные причины изменения положения максимума спектра ФЛ КТ при внедрении их в полимерную частицу, а именно реализация механизма диполь-дипольного взаимодействия при сближении КТ внутри композита и изменение диэлектрической проницаемости окружения КТ.

Таблица 1 – Морфологические и фотолюминесцентные свойства КТ. Средние концентрации КТ CdTe и CdSe/ZnS в коллоидном растворе композитов 1,1 мкМ.

КТ	Размер, нм	Дзета-потенциал, мВ	Квантовый выход ФЛ, %	Времена жизни ФЛ, нс
CdTe (в воде)			51,0±0,3	36
CdTe (в композите)	370±23	42,0±0,5	14,0±0,2	24
CdSe/ZnS (в воде)			47,0±0,2	19
CdSe/ZnS (в композите)	490±25	47,0±0,6	15,0±0,2	17

Третья глава посвящена изучению изменения фотолюминесцентных свойств КТ в составе композита под влиянием различных факторов (время, добавление кислоты, температура) и сравнению этих свойств с аналогичными свойствами КТ в воде.

Для использования полученных композитов, например, в качестве биомаркеров в клинических исследованиях (которые могут длиться от нескольких часов до нескольких дней), необходимо обеспечить стабильность ФЛ свойств (интенсивность и положение максимума спектра ФЛ). На рисунке 3 а, б показано изменение суммарной интенсивности спектров ФЛ в зависимости от времени, прошедшего после самосборки композитов.

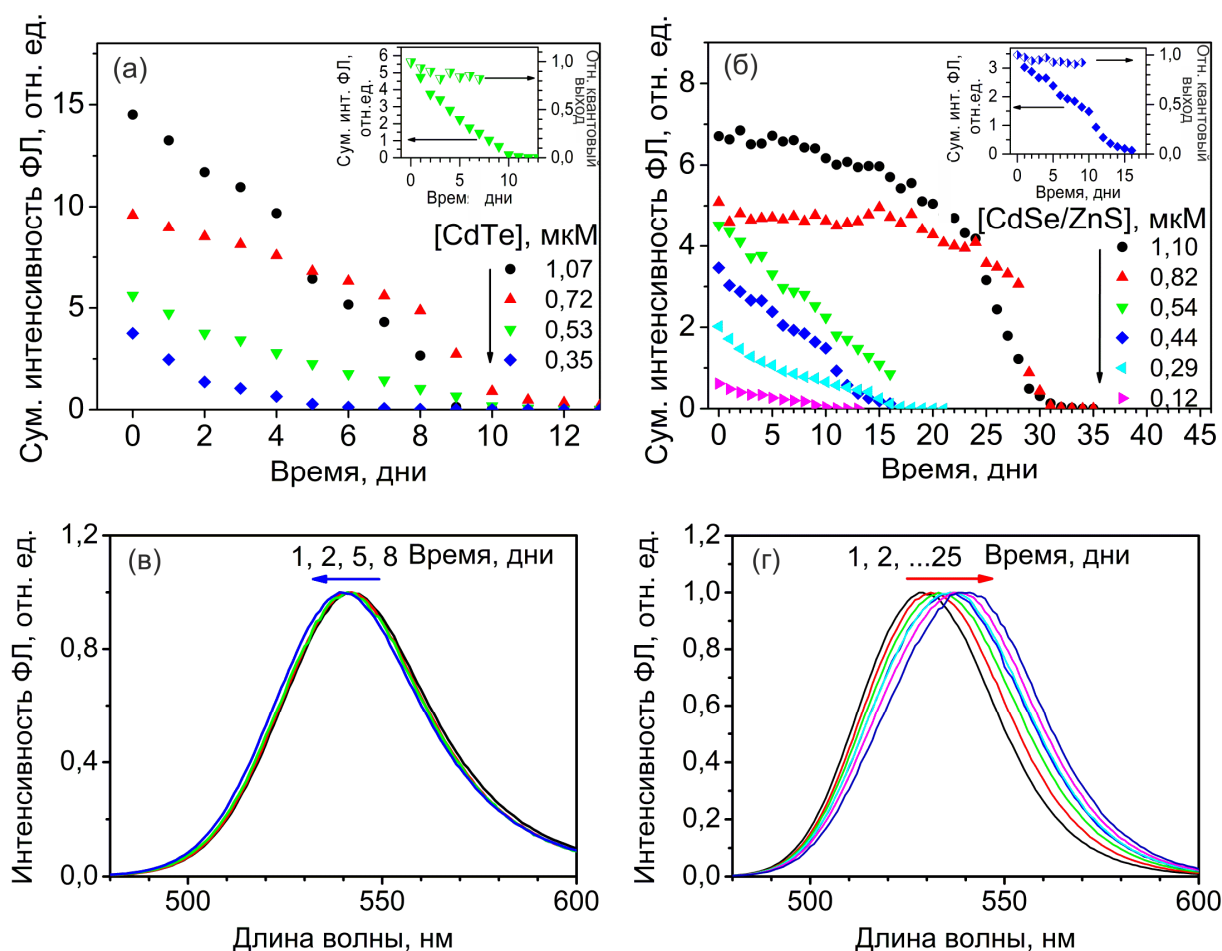


Рисунок 3 — Зависимость суммарной интенсивности ФЛ КТ в составе композитов от времени, прошедшего после самосборки для различных концентраций КТ в коллоидном растворе композитов (а) CdTe, (б) CdSe/ZnS. Вставка: изменение суммарной интенсивности ФЛ и относительного квантового выхода для концентраций 0,53 и 0,44 мкМ для CdTe и CdSe/ZnS КТ. Изменение положения максимума спектра ФЛ для (в) CdTe (0,53 мкМ) и (г) CdSe/ZnS (0,44 мкМ).

Композиты с содержанием квантовых точек CdSe/ZnS 0,82 мкМ продемонстрировали высокую временную стабильность ФЛ. Суммарная интенсивность спектра ФЛ данного образца в течение 25 дней изменялась не более, чем на 15% (рисунок 3 б).

Характер изменения положения максимумов спектров ФЛ в составе композитов в зависимости от времени, прошедшего после самосборки, представлен на рисунке 3 в, г. Для квантовых точек CdTe наблюдались только синие сдвиги, для CdSe/ZnS только красные сдвиги положения максимума спектра ФЛ.

При добавлении соляной кислоты к КТ в воде наблюдалось как тушение, так и изменение положений максимумов спектров ФЛ (рисунок 4).

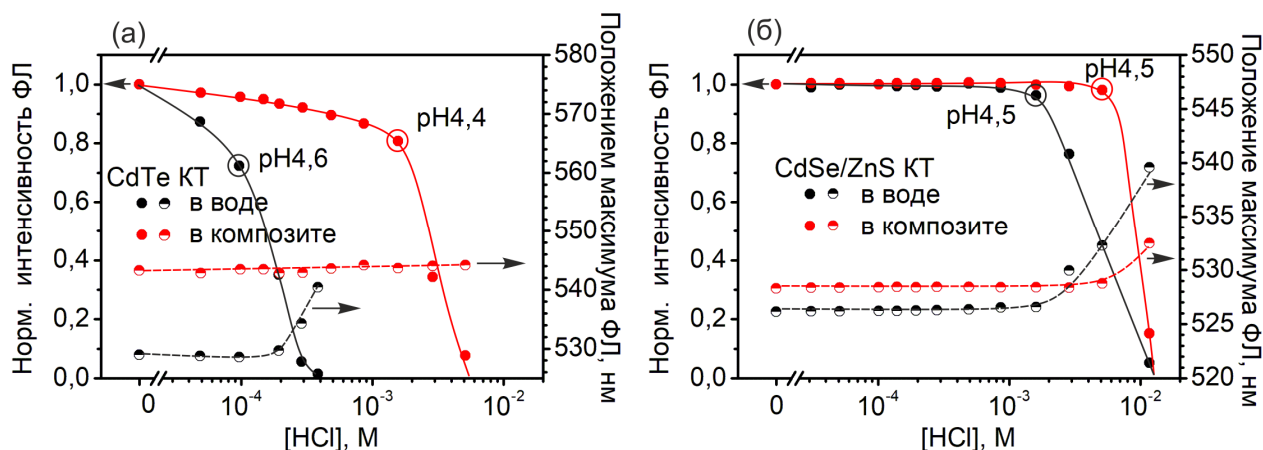


Рисунок 4 — Зависимость интенсивности и положения максимумов спектров ФЛ от концентрации соляной кислоты (а) CdTe и (б) CdSe/ZnS КТ.

Квантовые точки в составе композитов оказались менее чувствительны к изменению концентрации кислоты в растворе. 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 композита соответственно (рисунок 4 а). Интенсивности ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS в воде и в составе композита оставалась постоянной до значений концентраций кислоты $1,6 \times 10^{-3}$ и 5×10^{-3} М соответственно (рисунок 4 б). Таким образом, фотолюминесцентные свойства КТ в составе композитов сохраняются в большем диапазоне концентраций кислоты: в 20 и 3 раза для CdTe и CdSe/ZnS по сравнению с КТ в воде.

Уменьшение интенсивности свечения композитов со временем, прошедшим после самосборки, и при добавлении кислоты обусловлено не только выпадением частиц в осадок, но и возмущением энергетической структуры самих нанокристаллов. Об этом свидетельствует как монотонное уменьшение квантовых выходов ФЛ (рисунок 3, вставки), так и изменения положений максимумов спектров ФЛ (рисунок 3 в, г). В тексте диссертации обсуждаются следующие механизмы изменения положения максимума спектра ФЛ КТ в составе композита во времени и при увеличении концентрации кислоты: окисление (кислотное травление) [10] и квантово-размерный эффект Штарка (КЭШ) [11]. Возможность реализации механизма КЭШ в нашем случае было подтверждено наличием измеренного заряда на поверхности КТ и полимерных частиц (дзета-потенциала), уширением контура ФЛ, а также оценкой напряженности электрического поля, которое оказалось типичным для наблюдаемого явления (70-200 кВ/см).

Температурные исследования проводились в несколько циклов последовательного нагревания-охлаждения образцов в диапазоне от 283 до 353 К. При увеличении температуры наблюдался красный сдвиг и уменьшение амплитуды спектров поглощения и ФЛ КТ в воде (рисунок 5). Изменение положения максимума и тушение ФЛ являются обратимыми процессами в течение не менее двух циклов. Аналогичные тенденции наблюдаются для КТ в составе композитов. Уменьшение интенсивности ФЛ составляет 15-21% для КТ в воде и 24-40% в составе композитов.

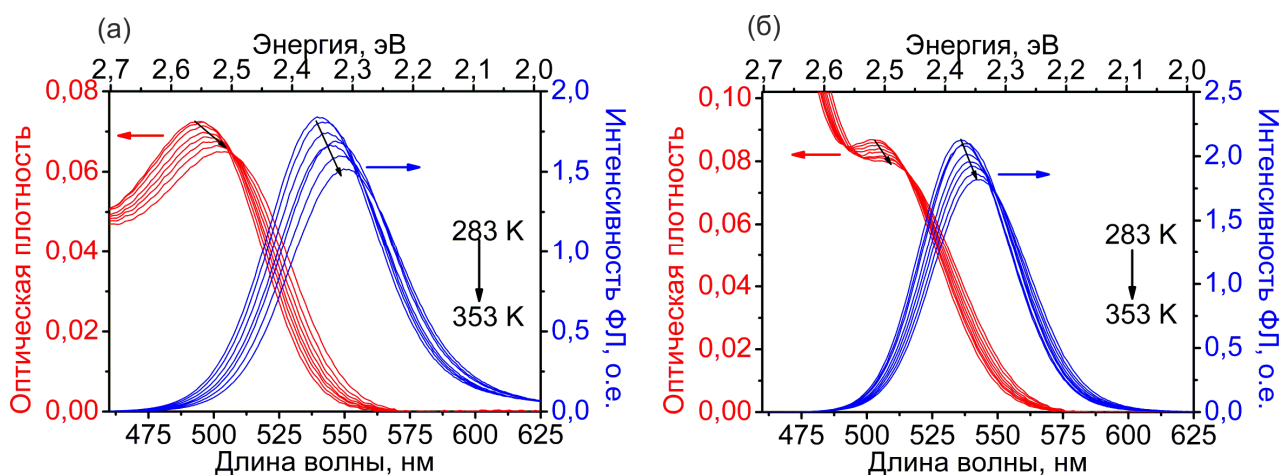


Рисунок 5 – Спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек в воде: (а) CdTe; (б) CdSe/ZnS при изменении температуры.

Изменение положения максимума спектра ФЛ показано на рисунке 6. 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.

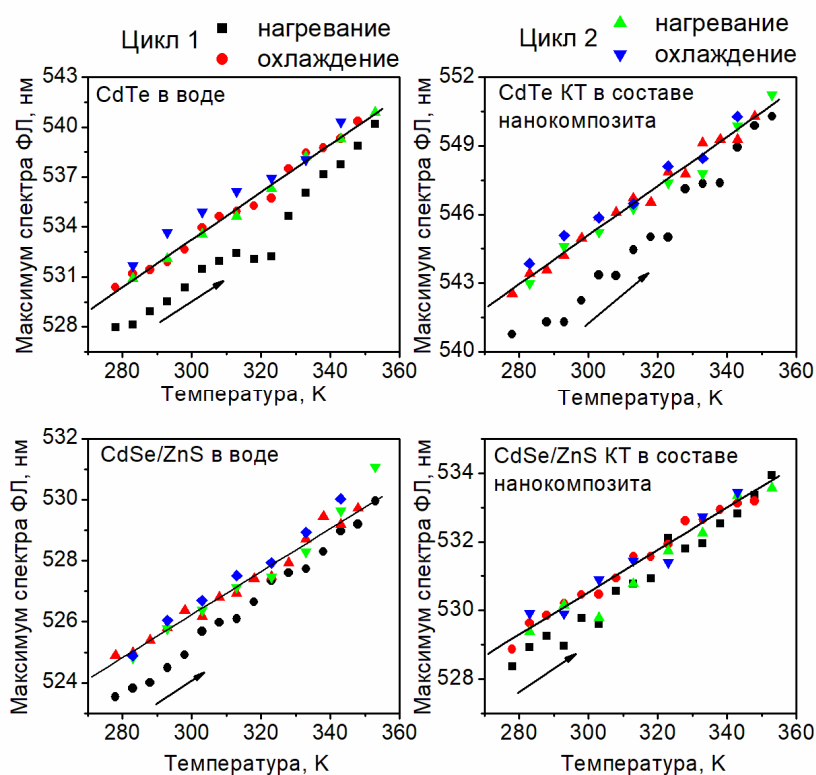


Рисунок 6 — Зависимость положения максимума спектра ФЛ квантовых точек в воде и в составе композита в зависимости от температуры.

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 реверсивного оптического температурного сенсора [12].

В диссертации обсуждается два основных возможных механизма изменения положения максимума спектра ФЛ в результате изменения ширины запрещенной зоны: электрон-фононное взаимодействие и температурное расширение КТ. Причина тушения фотолюминесценции может заключаться как в активации поверхностных ловушек возбуждения, так и иметь более сложную природу.

Четвертая глава посвящена реализации безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (БПЭЭВ) в созданных композитах от квантовых точек к красителю. Для этого в процессе самосборки композита был дополнительно внедрен ксантеновый краситель – эритрозин В (акцептор), а в качестве донора энергии были использованы квантовые точки CdTe. Критические расстояния между флуорофорами были достигнуты благодаря их высокой локальной концентрации в составе композитов.

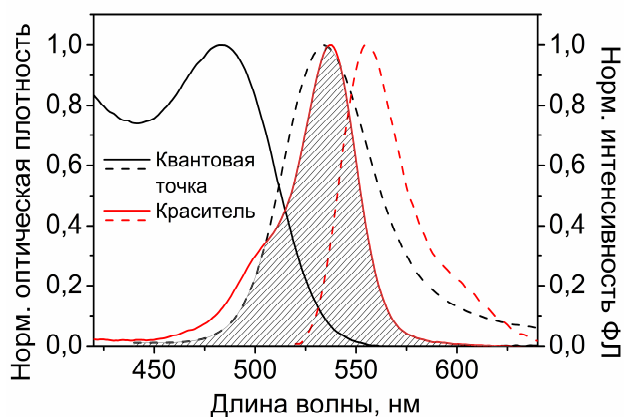


Рисунок 7 – Спектры поглощения (сплошные линии) и ФЛ (пунктирные линии) квантовых точек CdTe и красителя – эритрозина Б. Штриховкой показано перекрытие спектров поглощения красителя и ФЛ квантовых точек.

По спектрам поглощения акцептора и фотолюминесценции донора (рисунок 7) в рамках фёрстеровской теории был оценен критический радиус переноса энергии R_0 (эффективность переноса энергии равна 50 %), который составил $4,33 \pm 0,02$ нм с учетом полученного квантового выхода испускания КТ CdTe ($12 \pm 0,2$ %). Регистрация переноса энергии осуществлялась путем измерения стационарных спектров (рисунок 8 а) и время-разрешенных спадов ФЛ (рисунок 8 б). При увеличении средней концентрации красителя происходило одновременное тушение интенсивности и времени жизни ФЛ донора (рисунок 8), а также разгорание сенсibilизированной люминесценции красителя, что является подтверждением безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

По спектрам поглощения акцептора и фотолюминесценции донора (рисунок 7) в рамках фёрстеровской теории был оценен критический радиус переноса энергии R_0 (эффективность переноса энергии равна 50 %), который составил $4,33 \pm 0,02$ нм с учетом полученного квантового выхода испускания КТ CdTe ($12 \pm 0,2$ %). Регистрация переноса энергии осуществлялась путем измерения стационарных спектров (рисунок 8 а) и время-разрешенных спадов ФЛ (рисунок 8 б). При увеличении средней концентрации красителя происходило одновременное тушение интенсивности и времени жизни ФЛ донора (рисунок 8), а также разгорание сенсibilизированной люминесценции красителя, что является подтверждением безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

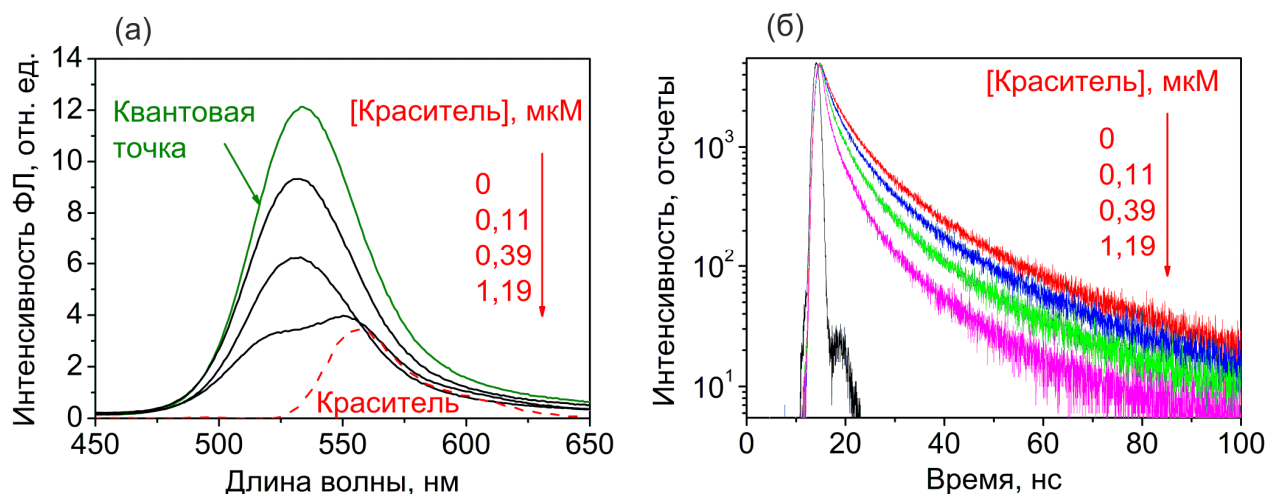


Рисунок 8 – (а) Спектры стационарной ФЛ и (б) спады ФЛ квантовых точек в составе композита при увеличении концентрации красителя.

На основании зависимостей интенсивности и средних времен жизни ФЛ, построенных в координатах Штерна-Фольмера, были найдены константы тушения: $(2,1 \pm 0,3) \times 10^6$ и $(1,0 \pm 0,2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ соответственно.

Согласно теории Фёрстера [13] эффективность переноса энергии зависит от расстояния между донором и акцептором и определяется как:

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}, \quad (2)$$

где r – расстояние между флуорофорами.

В работе было использовано модифицированное уравнение, учитывающее соотношение доноров и акцепторов в составе композитов [14]. Эффективности переноса энергии определялись из стационарных и время-разрешенных измерений. На основании смоделированных и экспериментально найденных эффективностей переноса энергии определялись расстояния между флуорофорами (3,7–4,2 нм). Это дало основание оценить константы скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения используя соотношение [15]:

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r}\right)^6. \quad (3)$$

где τ_D – время жизни донора.

Константы скорости переноса энергии, оцененные из стационарных и время-разрешенных измерений, равны $(16,0-20,0) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $(9,6-10,0) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Так как время жизни донора составляет 12,5 нс (по нашим измерениям), следовательно, скорость излучательного процесса равна $8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Исходя из того, что время-разрешенные измерения являются более подходящим методом для анализа констант переноса энергии, безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения оказался сравним по эффективности с излучательным процессом.

Если предположить, что флуорофоры равномерно распределены внутри полимерной частицы, то расстояния между КТ составляют 7,4-7,6 нм (стационарные измерения) и 8,4 нм (время-разрешенные измерения). С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии были оценены расстояния между КТ, которые составили 7,8 нм, что близко к значениям, полученным на основании анализа БПЭЭВ. Несмотря на большую трудоемкость первого метода, он является более предпочтительным если необходимы *in situ* измерения.

В работе показано, что при увеличении температуры происходит обратимое уменьшение размера самих полимерных композитов. Приведена оценка влияния изменения расстояний между флуорофорами (КТ и красителем) внутри композита в результате изменения размеров самого композита при увеличении температуры на эффективность БПЭЭВ. При равномерном распределении доноров и акцепторов внутри композита увеличение размера композита на 35 % приведет к увеличению эффективности переноса энергии более, чем на 90 %. Таким образом, на основании полученных результатов может быть разработан динамический реверсивный оптический сенсор, реализующий механизм БПЭЭВ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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 флуорофорами 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.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах из списка ВАК

1. **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.
2. Slyusareva, E. Synthesis and characterization of chitosan-based polyelectrolyte complexes doped with xanthene dyes / E. Slyusareva, M. Gerasimova, V. Slabko, **N. Abuzova (Slyusarenko)**, A. Plotnikov, A. Eysmüller // ChemPhysChem. – 2015. – V. 16. – P. 3997 – 4003.
3. **Абузова (Слюсаренко), Н.В.** Моделирование спектров поглощения пар наночастиц / **Н.В. Абузова (Слюсаренко)**, А.С. Ципотан, В.В. Слабко // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – С. 247-251.
4. Gerasimova, M.A. Förster Resonance Energy Transfer between quantum dots and dye immobilized in biopolymer particles / М.А. Gerasimova, **N.V. Slyusarenko**, Е.А. Slyusareva // Proc. of SPIE. – 2017. – V. 10614. – P. 106140E.
5. **Abuzova (Slyusarenko), N.** Synthesis and characterization of chitosan-based polyelectrolyte complexes, doped by quantum dot / **N.V. Abuzova (Slyusarenko)**, М.А. Gerasimova, V.V. Slabko, Е.А. Slyusareva // Proc. of SPIE. – 2015. – V. 9810. – №. 981013.

Тезисы в сборниках международных конференций

1. **Слюсаренко, Н.В.** Модификация фотолюминесцентных свойств полупроводниковых квантовых точек путем внедрения в биополимерные частицы / **Н.В. Слюсаренко**, М.А. Герасимова, Е.А. Слюсарева // Материалы XVI Международной молодежной конференции по «Люминесценции и Лазерной Физике». – Иркутск – 2018. – С. 137-138.
2. **Slyusarenko, N.** Förster Resonance Energy Transfer (FRET) between quantum dots and dye immobilized in biopolymer particles / **N. Slyusarenko**, М. Gerasimova, Е. Slyusareva // Материалы XIII Международной конференции "Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул". – Томск, Россия – 2017. – С. 55.
3. **Слюсаренко, Н.В.** Иммобилизация квантовых точек в полиэлектролитных комплексах как способ улучшения их фотолюминесцентных свойств / **Н.В. Слюсаренко**, М.А. Герасимова, Е.А. Слюсарева // Материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: Перспектив Свободный». – Красноярск – 2017. – С. 4-8.
4. **Абузова (Слюсаренко), Н.В.** Спектральные свойства биополимерных полиэлектролитных комплексов, допированных квантовыми точками, в водных

коллоидных растворах / **Н.В. Абузова (Слюсаренко)**, Е.А. Слюсарева // Материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: Проспект Свободный». – Красноярск – 2016. – С. 4-5.

5. Slyusareva, E.A. Synthesis and properties of submicron chitosan-based particles doped with CdTe and CdSe/ZnS quantum dots / E.A. Slyusareva, M.A. Gerasimova, **N.V. Abuzova (Slyusarenko)**, V.V. Slabko // Материалы конференции Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications (PCNSPA Conference 2016). – Санкт-Петербург, Россия – 2016. – С. 63-64.

6. **Абузова (Слюсаренко), Н.В.** Сенсорные свойства биополимерных субмикронных частиц, допированных квантовыми точками / **Н.В. Абузова (Слюсаренко)**, М.А. Герасимова, Е.А. Слюсарева // Материалы XV Международной молодежной конференции по «Люминесценции и Лазерной Физике». – Иркутск – 2016. – С. 18-19.

7. **Abuzova (Slyusarenko), N.V.** Synthesis and characterization of chitosan-based polyelectrolyte complexes, doped by quantum dots / **N.V. Abuzova (Slyusarenko)**, М.А. Gerasimova, V.V. Slabko, Е.А. Slyusareva // Материалы XII Международной конференции "Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул". – Томск, Россия – 2015. – С. 20.

8. Slyusareva, E. Chitosan-based polyelectrolyte complexes doped by quantum dots and organic dyes as feasible sensing element for microfluidics / E. Slyusareva, M. Gerasimova, **N. Abuzova (Slyusarenko)**, V. Slabko, A. Dubavik, N. Gaponic, A. Eychmüller // Материалы международной конференции European polymer federation Meeting. – Дрезден, Германия. – 2015. – С.157.

9. **Абузова (Слюсаренко), Н.В.** Оптический экспресс-метод контроля образования пар квазирезонансных наночастиц в поле лазерного излучения / **Н.В. Абузова (Слюсаренко)**, А.С. Ципотан, В.В. Слабко // Материалы XIV Международной молодежной конференции по «Люминесценции и Лазерной Физике». – Иркутск, 2014. – С. 13-14.

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-responsive 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] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Förster, T. Transfer mechanisms of electronic excitation energy / T. Förster // *Radiat. Res. Suppl.* – 1960. – V. 2. – P. 326-339.
- [14] 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.
- [15] Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy / J. R. Lakowicz – New York: Springer Science & Business Media, 2006. – 954 p.