

УДК: 535.373 + 539.2 + 541.14

**ЗАВИСИМОСТЬ ОТ pH СПЕКТРАЛЬНО-
КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AIS/ZnS/GSH В РАСТВОРАХ**

Зенькевич Э.И.¹, Мотевич И.Г.², Качан С.М.¹, Строюк А.Л.³,
Раевская А.Е.⁴, Куликова О.М.⁵, Шейнин В.Б.⁵, Койфман О.И.⁵, Цан
Д.Р.⁴, Стрекаль Н.Д.²

¹Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь

²Гродненский государственный университет,
Гродно, Беларусь

³Институт Гельмгольца ИЕК-11,
Эрланген-Нюрнберг, Германия

⁴Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново, Россия

⁵Институт физики, Технический университет,
Хемнитц, Германия

В последние годы водорастворимые квантовые точки (КТ) на основе стехиометрической смеси полупроводников групп I-III-VI, т.е. Ag-In-S₂ (AIS) и AIS/ZnS, а также нанокomпозиты на их основе с выраженными свойствами биосовместимости и низкой токсичностью представляют потенциальный интерес нанобиомедицине (флуоресцентные метки в биоимиджинге, биомедицинская тераностика, фотодинамическая терапия рака и т.д.) [1-3]. Известно [2, 3], что важным показателем роста и развития злокачественных клеток в опухоли являются внутри- и внеклеточные значения pH, вариация которого может вызывать нежелательную устойчивость к химио- и иммунотерапии.

Данная работа представляет собой развитие наших исследований в этом направлении и посвящена изучению влияния pH среды на спектрально-кинетические параметры КТ AIS/ZnS/GSH, в водных средах при комнатной температуре. Установлено, что в водных растворах оптические свойства квантовых точек на основе смеси полупроводников групп I-III-VI, а именно Ag-In-S, Ag-In-S₂ с оболочкой ZnS (КТ AIS/ZnS) и лигандным слоем глутатиона (GSH)

(см. Рис. 1), проявляют специфическую зависимость от pH и локальной полярности, обусловленной взаимодействием с полиэлектролитами (спектральные сдвиги, гиперхромизм и гипохромизм в спектрах поглощения и фотолуминесценции, изменение среднего времени жизни фотолуминесценции).

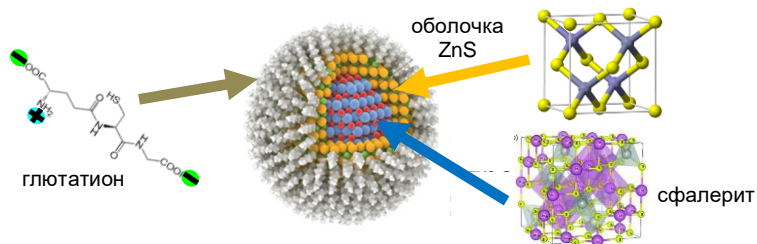


Рис. 1. Схематическое представление КТ AIS/ZnS/GSH и ее основных структурных компонент.

На основании детального анализа спектрально-кинетических параметров фотолуминесценции КТ при вариации pH (см. Рис. 2) обосновано, что формирование свойств КТ AIS/ZnS/GSH при изменении кислотности раствора обусловлено обратимой перезарядкой ионных групп амфолитов, изменяющей структуру двойного слоя Гельмгольца у поверхности КТ, покрытых слоем молекул глутатиона.

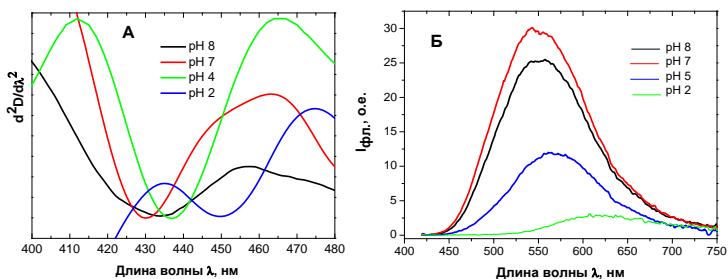


Рис. 2. Вторые производные спектров поглощения (А) и спектры фотолуминесценции ($\lambda_{возб}=400$ нм) КТ AIS/ZnS/GSH в воде при кислых и щелочных значениях pH. Значения pH приведены на вставках.

Показано, что вторая производная спектров поглощения КТ как в кислой среде, так и при взаимодействии с полиэлектролитами соответствует линейному эффекту Штарка, вызванному формированием в КТ наведенного дипольного момента. Как и в случае CdSe КТ, для исследованных в данной работе квантовых точек КТ AIS/ZnS быструю составляющую кинетики затухания можно связать с релаксацией экситонного возбуждения через центры захвата заряда поверхностными ловушками (рекомбинация на поверхностных состояниях, обусловленных дефектами).

Полученные результаты и сделанные на их основе выводы могут быть использованы в разработке на основе КТ AIS/ZnS/GSH селективных маркеров для тестирования значений локального pH и полярности в биомедицине.

Финансовая поддержка работы: ГПНИ 6916471 «Фотоника и электроника для инноваций» на 2021-2025 г.г., НИР 3 (Беларусь); грант БРФФИ № 18P-314 (Беларусь-Россия), грант РФФИ № 18-53-00035 (Россия-Беларусь), DFG Grant ZA 146/45-1 (Германия), Грант Президента РБ в науке (2020 г.).

Литература

1. I.A. Mir, V.S. Radhakrishanan, K. Rawat, T. Prasad, H. B. Bohidar. Tunable AgInS based quantum dots for high contrast cell imaging with enhanced photodynamic and antifungal applications, Scientific reports. 8 (2018) 9322-9334.
2. I.A. Mir, V.S. Radhakrishanan, K. Rawat, T. Prasad, H. B. Bohidar. Scientific reports, 8, (2018) 9322-9334.
3. I.G. Motevich, E.I. Zenkevich, O.L. Stroyuk, O.E. Raievska, O.M. Kulikova, V.B. Sheinin, O.I. Koifman, D.R.T. Zahn, N.D. Strekal. Effect of pH and polyelectrolytes on the spectral-kinetic properties of AIS/ZnS semiconductor quantum dots in aqueous solutions. J. of Applied Spectroscopy 87, No 6 (2021) 1057-1066.