



8. Skomski R., Hadjipanayis G. C., Sellmyer D. J. Effective Demagnetizing Factors of Complicated Particle Mixtures // IEEE Trans. Magn. 2007. Vol. 43, № 6. P. 2956–2958.
9. Sakuma H., Sato S., Gomimoto R., Hiyama S., Ishii K. Growth of magnetite epitaxial thin films by gas flow sputtering and characterization by FMR // IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering. 2007. Vol. 2, № 4. P. 431–435.
10. Charilaou M., Winklhofer M., Gehring A. U. Simulation of ferromagnetic resonance spectra of linear chains of magnetite nanocrystals // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 9. P. 093903-6.
11. Гуревич А. Г., Мелков Г. А. Магнитные колебания и волны. М.: Физматлит, 1994. 464 с.
12. Guskos N., Anagnostakis E. A., Likodimos V., Bodziony T., Typek J., Maryniak M., Narkiewicz U., Kucharewicz I., Waplak S. Ferromagnetic resonance and AC conductivity of a polymer composite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>C nanoparticles dispersed in a graphite matrix // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97, № 2. P. 024304-6.
13. Найден Е. П., Итин В. И., Магаева А. А., Терехова О. Г. Влияние старения на фазовый состав, структуру и магнитные свойства наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков // ФТТ. 2009. Vol. 51, № 8. С. 1576–1579.
14. Shilov V. P., Bacri J.-C., Gazeau F., Gendron F., Perzynski R., Raikher Y. L. Ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles with uniaxial surface anisotropy // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, № 9. P. 6642–6647.
15. Shilov V. P., Raikher Y. L., Bacri J. C., Gazeau F., Perzynski R. Effect of unidirectional anisotropy on the ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, № 17. P. 11902–11905.
16. Grigoriev D., Gorin D., Sukhorukov G. B., Yashchenok A., Maltseva E., Möhwald H. Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers: Preparation and Structure Characterization // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 24. P. 12388–12396.

УДК 544.7

## ИЗМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ПРОЦЕССЕ СИЛАНИЗАЦИИ

В. В. Гофтман, А. М. Вострикова, И. Ю. Горячева

Саратовский государственный университет  
E-mail: goftman@bk.ru

Квантовые точки (КТ) – наночастицы полупроводников – обладают уникальными оптическими свойствами, которые позволяют их применять в самых разнообразных областях науки и техники. В том числе для биоприменения необходимо, чтобы КТ были устойчивы в водных средах. Один из подходов у гидрофиллизации – замена исходных лигандов на молекулы органосиланов – рассмотрен в данной статье. Изучено влияние скорости замены лигандов на флуоресцентные свойства КТ.

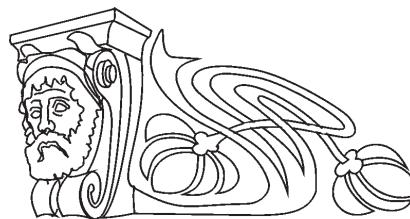
**Ключевые слова:** квантовые точки, замена лигандов, органосиланы, силанизация.

### Fluorescent Properties of Quantum Dots During Silanization Process

V. V. Gofman, A. M. Vostrikova, I. Yu. Goryachva

Quantum dots (QDs) are fluorescent semiconductor nanoparticles with unique optical properties. For bioapplication QDs have to be water-soluble. Here we describe one of common hydrophilization approaches – ligand exchange on silica precursors molecules and investigate fluorescent properties during this process.

**Key words:** quantum dots, ligand exchange, organosilanes, silanization.



Квантовые точки (КТ) – полупроводниковые нанокристаллы, обладающие уникальными оптическими свойствами, которые позволяют использовать их в различных областях промышленности. Например, уже существуют дисплеи (QD LED), работающие на квантовых точках, а также лазеры, солнечные батареи и светодиодные лампы, в которых уникальность свойств КТ находит свое применение.

Классическим методом получения качественных флуоресцентных КТ с узким распределением по размерам является высокотемпературный коллоидный синтез в высококипящем органическом растворителе в инертной атмосфере. Полученные таким методом частицы гидрофобны, и в таком виде их можно использовать непосредственно в вышеуказанных областях.

Одной из наиболее развивающихся областей применения нанотехнологий в целом является диагностика всевозможных заболеваний, а также контроль и доставка лекарственных средств.



Однако для биоприменения КТ необходимыми условиями по понятным причинам являются их высокая яркость и коллоидная стабильность КТ именно в водных буферных растворах, а также наличие на поверхности функциональных групп, доступных для связывания с биологическими молекулами [1, 2].

Для придания КТ гидрофильных свойств существует два подхода, один из которых подразумевает замену исходных стабилизирующих гидрофобных лигандов на гидрофильные, а другой – покрытие исходных лигандов амфифильными молекулами.

Вариантом метода замены лигандов является процесс так называемой силанизации, когда в роли замещающих лигандов выступают молекулы органосиланов, которые при гидролизе образуют вокруг КТ плотную, прозрачную, химически инертную гидрофильную оболочку [3]. Такая методика позволяет легко варьировать толщину и форму оболочки, а также дает возможность получать пористые структуры. Кроме того, силановая оболочка оптически прозрачна, что позволяет максимально использовать уникальные флуоресцентные свойства КТ. Также методика синтеза проста, воспроизводима, не требует сложного оборудования и дорогих реагентов [4].

Замена лигандов часто приводит к нарушению кристаллической структуры КТ, к появлению дефектов на их поверхности и соответственно к снижению интенсивности флуоресценции. Поэтому важным этапом в синтезе силанизированных КТ является оценка изменения интенсивности флуоресценции в процессе замены исходных гидрофобных лигандов на молекулы органосиланов.

Целью данной работы явились синтез КТ на основе селенида кадмия (CdSe) и выявление зависимости изменения флуоресцентных свойств в процессе замены исходных лигандов на поверхности КТ на молекулы органосиланов различного строения.

Научная новизна данной работы заключается в определении диапазона концентрации синтезированных КТ, в котором соблюдается линейность зависимости интенсивностей поглощения и испускания от концентрации КТ. Исследовано также влияние структуры органосилана на изменение флуоресцентных свойств в процессе силанизации.

Для синтезированных по методу [5] гидрофобных КТ структуры ядро – оболочка (ядро

селенида кадмия CdSe, покрытые оболочками из сульфида кадмия CdS и сульфида цинка ZnS: CdSe/CdS/ZnS) с максимумом эмиссии 611 нм осуществляли замену исходных лигандов на молекулы силанизирующего агента (тетраэтоксисилан (ТЕОС) или (3-меркаптопропил)триметоксисилан (МПС)) (рис. 1). Изучали влияние процесса замещения исходных лигандов на флуоресцентные свойства КТ. К раствору КТ в толуоле добавляли рассчитанное количество силанизирующего агента и оставляли перемешиваться в течение 24 ч. Отбирали аликвоты раствора через 5 мин, 1, 1.5, 2.5, 3.5 и 24 ч. Кроме того, варьировали мольные соотношения КТ : силанизирующий агент.

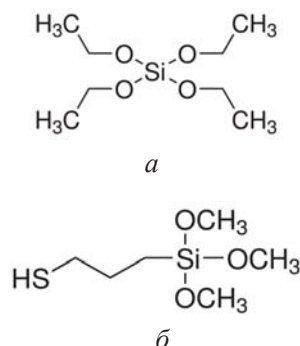


Рис. 1. Структурные формулы используемых органосиланов: тетраэтоксисилан (а) и (3-меркаптопропил)триметоксисилан (б)

Для того чтобы избежать возможных искажений в результате перепоглощения света предварительно определяли линейный диапазон изменения оптической плотности и флуоресценции. Для спектров поглощения должен соблюдаться закон Бугера–Ламберта–Бера. В то же время для спектров флуоресценции важно использовать разбавленные растворы КТ, чтобы избежать процесса перепоглощения.

Показано, что линейность оптической плотности соблюдается в широком диапазоне концентраций КТ (рис. 2).

В случае флуоресценции область линейности ожидаемо меньше – соблюдается только при низких концентрациях КТ от 0.2 до 1.6 нМ (рис. 3). Поэтому для изучения изменения флуоресцентных свойств КТ в процессе силанизации использовали сильноразбавленные растворы.

На рис. 4, 5 приведены зависимости изменения интенсивности флуоресценции раствора КТ во время процесса замены лигандов на молекулы ТЕОС и МПС.

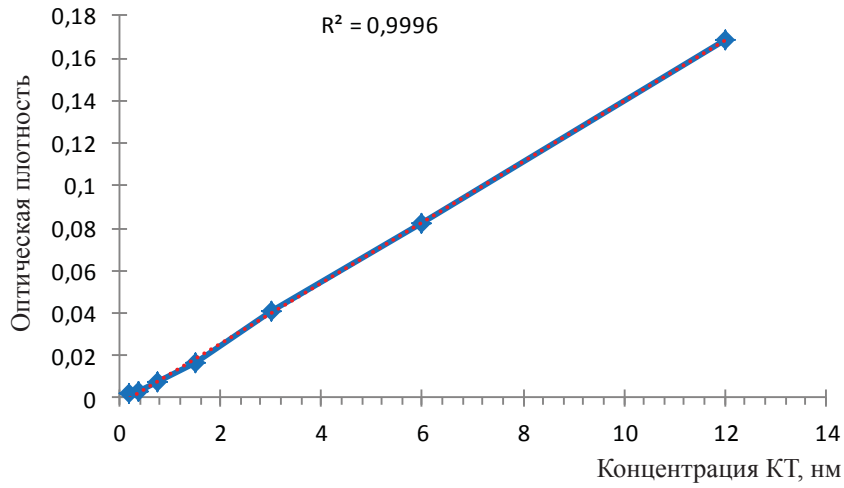


Рис. 2. Зависимость величины оптической плотности раствора квантовых точек от концентрации наночастиц

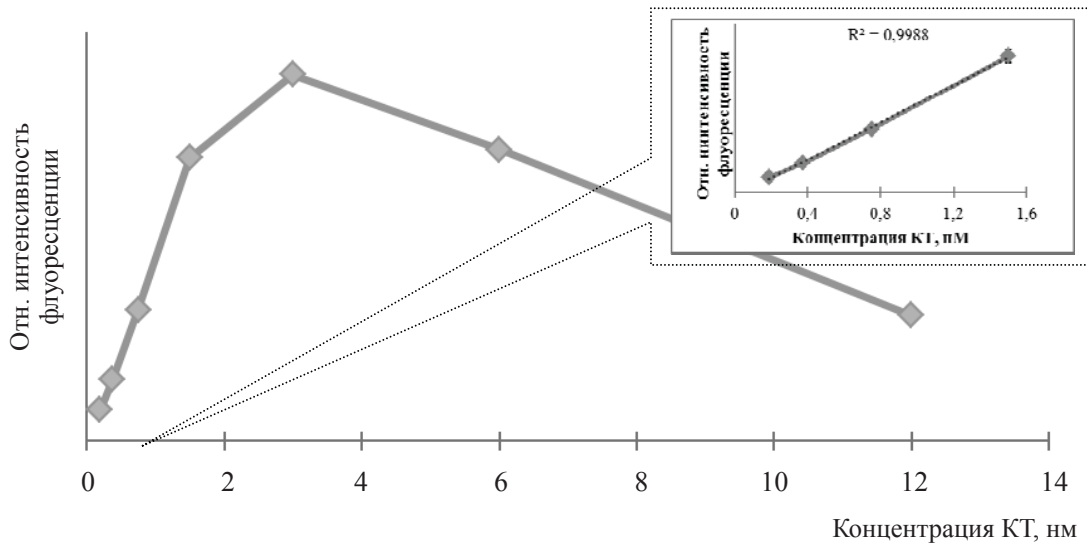


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации наночастиц в растворе в широком концентрационном диапазоне квантовых точек

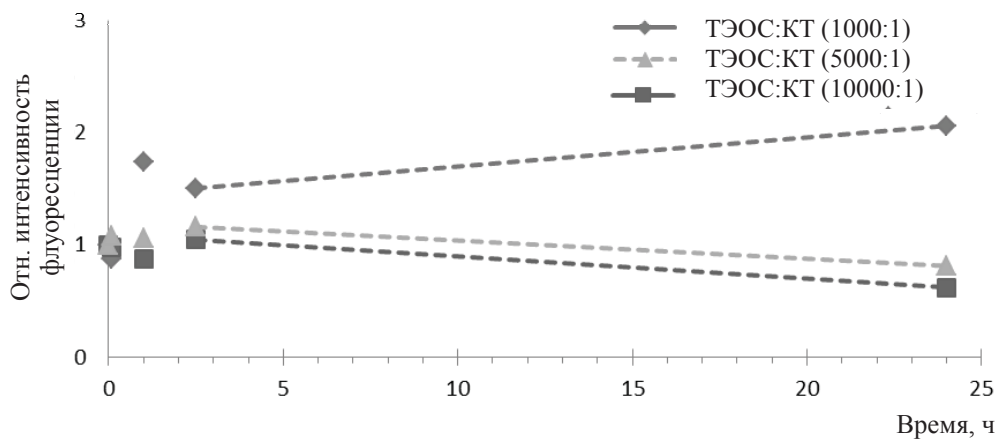


Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресценции раствора квантовых точек во время процесса замены лигандов на молекулы тетраэтоксисилана

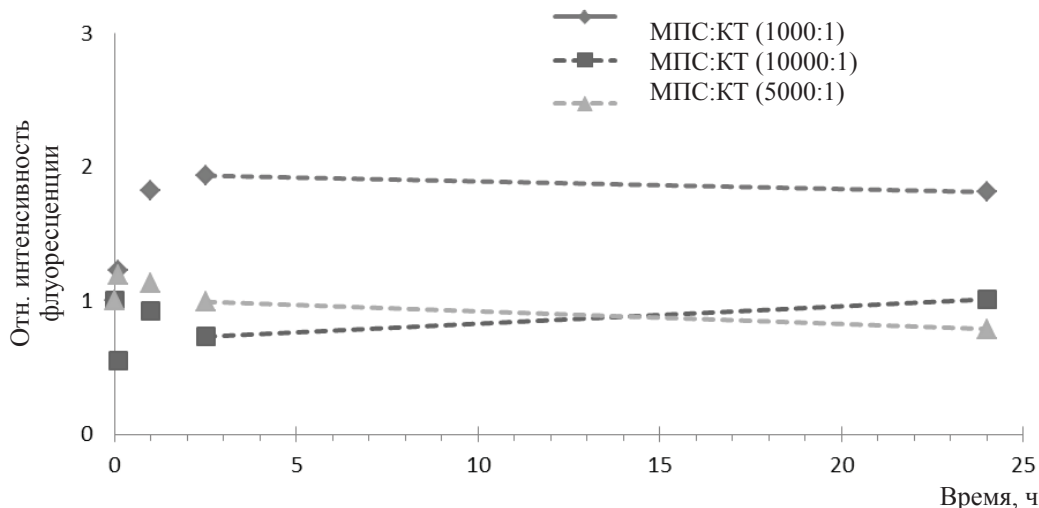


Рис. 5. Изменение интенсивности флуоресценции раствора квантовых точек во время процесса замены лигандов на молекулы (3-меркаптопропил)триметоксисилана

Показано, что чем больше избыток силанизирующего агента (ТЕОС или МПС), тем сильнее падает интенсивность флуоресценции с течением времени. Это можно объяснить тем, что при высокой концентрации силанизирующего агента скорость замены лигандов возрастает и соответственно больше вероятность окисления неорганического ядра КТ. Однако нельзя сказать, что после 24 ч процесса замены лигандов происходит критическое снижение интенсивности флуоресценции – максимальное снижение составляет 20%, что практически не сказывается на флуоресцентных свойствах конечного продукта.

По результатам данного исследования можно говорить о незначительном повреждении кристаллической структуры КТ, т.е. о невысокой скорости замены исходных лигандов на поверхности КТ, что приводит к незначительному снижению флуоресцентных свойств КТ в процессе силанизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00229).*

#### Список литературы

1. Goryacheva I. Yu., Lenain P., De Saeger S. Nanosized labels for rapid immunotests // Trends in Analytical Chemistry. 2013. Vol. 46. P. 30–43.
2. Biju V., Itoh T., Ishikawa M. Delivering quantum dots to cells: bioconjugated quantum dots for targeted and nonspecific extracellular and intracellular imaging // Chem. Soc. Rev. 2010. № 39. P. 3031–3056.
3. Knopp D., Tang D., Niessner R. Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles // Analytica Chimica Acta. 2009. Vol. 647. P. 14–30.
4. Wang S., Li C., Yang P., Ando M., Murase N. Silica encapsulation of highly luminescent hydrophobic quantum dots by two-step microemulsion method // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 2012. Vol. 395. P. 24–31.
5. Speranskaya E., Beloglazova N., Lenain P., De Saeger S., Wang Z., Zhang S., Hens Z., Knopp D., Niessner R., Potapkin D., Goryacheva I. Yu. Polymer-coated fluorescent CdSe-based quantum dots for application in immunoassay // Biosensors and Bioelectronics. 2014. № 53. P. 225–231.