

УДК 538.958

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЛИГАНДНОЙ ОБОЛОЧКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТРОЙНОГО СОСТАВА

Ткач А.П. (Университет ИТМО), Миропольцев М.А. (Университет ИТМО), Соколова А.В. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. Богданов К.В. (Университет ИТМО)

В настоящей работе продемонстрирована методика модификации поверхности квантовых точек (КТ)  $\text{AgInS}_2$  (AIS) различными гидрофильными лигандами для получения низкотоксичных водорастворимых флуорофоров. Короткоцепочечные меркаптокислоты с разной длиной углеводородной цепи были использованы для осуществления процедуры межфазового перевода гидрофобных КТ в водную среду. Полученные результаты будут использоваться при создании гибридных структур с улучшенными оптическими откликами для биомедицинских применений.

**Введение.** За последнее время активно исследовались КТ тройного состава, такие как  $\text{AgInS}_2$  и  $\text{CuInS}_2$ . Данные наночастицы интересны как своими уникальными оптическими свойствами, так и отсутствием в их составе токсичных элементов. Последнее определяет спектр потенциальных применений: от люминесцентных меток до компонентов сложных диагностических платформ, основанных на явлении переноса энергии и заряда. Несмотря на многочисленные исследования, тройные КТ еще далеки от внедрения в реальные биомедицинские решения. Одним из препятствий, ограничивающих их применение, является значительное падение квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) при внедрении в последующие гибридные структуры. Как следствие, реальная эффективность устройств на основе тройных КТ оказывается ниже, что делает их менее привлекательными, несмотря на высокую биосовместимость. Одним из решений данной проблемы может стать оптимизация органической лигандной оболочки на поверхности КТ. В случае с тройными КТ лиганды не только обеспечивают коллоидную стабильность, но и существенно влияют на динамику рекомбинации носителей заряда в нанокристалле. В данной работе акцент был сделан на короткоцепочечных меркаптокислотах, которые активно используются для пассивации наночастиц. Межфазовый перевод с применением этих гидрофильных лигандов позволил получить стабильные водные растворы КТ AIS, которые в дальнейшем могут использоваться для создания гибридных структур.

**Основная часть.** В данной работе была продемонстрирована процедура замены гидрофобных лигандов на гидрофильные для перевода КТ AIS из органической фазы в водную. Для отработки процедуры межфазового перевода использовались гидрофильные лиганды с разной длиной углеводородной цепи, содержащие тиольные и карбоксильные функциональные группы. Для замены лиганда использовалось два подхода. Первый состоял в формировании двухфазной системы, где водная фаза содержала депротонированный лиганд, а органическая — исходные квантовые точки. При таком подходе постепенная замена лиганда приводила к обесцвечиванию органической фазы и окрашиванию водной, что свидетельствовало об успешном переводе. Второй подход состоял в формировании однородной смеси полярного и слабополярного растворителей (диметилсульфоксида и хлороформа), в которой одновременно находились и квантовые точки, и депротонированный гидрофильный лиганд. В обоих случаях повышение pH среды и депротонирование лиганда — важный этап, поскольку позволяет получить заряженные ионы тиольной группы, которые прочно связываются с поверхностью КТ. Для исследования КТ использовались методы абсорбционной, флуоресцентной и инфракрасной (ИК) спектроскопии. После проведения процедуры межфазового перевода на ИК-спектрах квантовых точек имеются полосы поглощения меркаптокислот, что

подтверждает эффективное связывание. В свою очередь, на спектрах ФЛ КТ наблюдается батохромный сдвиг, что можно объяснить тем, что более высокие значения pH приводят к большей степени ионизации лиганда, и, как следствие, увеличивают поверхностный заряд КТ. Также это может быть связано с изменением диэлектрической проницаемости тонкой пленки лигандов, окружающих КТ, по мере их ионизации. На дырочную волновую функцию экситона КТ будет влиять отрицательный заряд лиганда на поверхности. В результате энергия возбужденного состояния будет снижена, а излучение КТ сместится в длинноволновую область. Также стоит отметить снижение абсолютного квантового выхода КТ AIS при переводе в воду, что свидетельствует о влиянии функциональных групп лиганда на динамику носителей заряда в нанокристалле. Проведенные исследования показали, что для получения водорастворимых КТ с наилучшими оптическими параметрами следует одновременно учитывать ряд параметров, таких как тип и концентрация лиганда, pH среды, а также наличие неорганической оболочки, защищающей ядро КТ.

**Выводы.** В настоящей работе продемонстрирована методика модификации поверхности КТ AIS короткоцепочечными меркаптокислотами для получения низкотоксичных водорастворимых флуорофоров. Межфазовый перевод с использованием описанных протоколов позволил получить стабильные водные растворы КТ тройного состава. Было показано, что на итоговые оптические свойства КТ влияют тип и концентрация лиганда, pH среды, а также наличие неорганической защитной оболочки. Результаты работы будут использованы для разработки гибридных структур с улучшенными оптическими откликами для биомедицинских применений.

Ткач А.П.

Подпись

Богданов К.В.

Подпись