

**VILNIAUS UNIVERSITETAS
GYVYBĖS MOKSLŲ CENTRAS**

EMILIJA JANUŠKAITĖ

Biofizikos studijų programa

Magistro baigiamasis darbas

**CdSe IR CuInZnS KVANTINIŲ TAŠKŲ SU APVALKALU FOTOSTABILUMO
SPEKTROSKOPINIAI TYRIMAI BIOLOGINĖSE VANDENINĖSE TERPĖSE**

Darbo vadovė dr. Agnė Kalnaitytė



(parašas)

Studentas



(parašas)

Vilnius, 2023

Turinys

Išvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1 Kvantiniai taškai ir jų struktūra.....	4
1.2 Kvantinių taškų toksiškumas	7
1.3 Aplinkos veiksniai kvantinių taškų stabilumui ir fotostabilumui	9
1.4 Baltymo poveikis kvantiniams taškams.....	11
1.5 Žalieji vienaląsčiai dumbliai.....	12
2. Tyrimų medžiaga ir metodai	14
2.1 Medžiagos.....	14
2.2 Prietaisai ir priemonės	17
2.3 Metodai.....	19
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	22
3.1 Šviesos poveikis Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje.....	22
3.2 Šviesos poveikis Cd-KT ir Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse	25
3.3 Šviesos poveikis Cd-KT ir Cu-KT bandiniams su JSA ir vienaląsčiais žaliaisiais dumbliais	32
3.4 Pirmos ir antros Cu-KT partijos palyginimas	41
Išvados	44
Santrauka.....	45
Summary	46
Literatūros sąrašas	47

Ivadas

Požangą puslaidininkų technologijose leido sukurti „dirbtinius atomus“ – kvantinius taškus (KT), kurie yra itin mažos (1-10 nm) puslaidininkinės nanodalelės, kurių optinės ir elektroninės savybės kinta priklausomai nuo KT dydžio ir cheminės sudėties [1–3]. Keičiant jų dydį galima sukurti vienodos sudėties, bet visame regimosios šviesos diapazone fotoluminescuojančius kvantinius taškus, pasižyminčius siauros emisijos ir plačios absorbcijos juostomis, spektrinių savybių fotostabilumu bei atsparumu fotoblukimui [4–7]. Technologiniu požiūriu kvantinius taškus galima pritaikyti įvairiose srityse: biomedicinoje, netiesinėje optikoje, fotodetektoriuose, saulės elementų gamyboje, aplinkosaugos tyrimuose [8,9]. Nepaisant patrauklių KT optinių savybių ir plačių panaudojimo galimybių, kyla abejonės dėl nanodalelių toksiškumo žmogui ar aplinkai, ypač padidėjus komerciniam KT naudojimui. Populiarūs kvantiniai taškai, pavyzdžiui, pagaminti iš kadmio selenido (CdSe) arba kadmio telūrido (CdTe), savo sudėtyje turi sunkiųjų metalų, kurie patekę į aplinką katijonų pavidalu gali sukelti pavojų smulkiems mikroorganizmams, taip pat ir žmogui [10,11]. Kaip alternatyva yra kuriami netoksiškų metalų, pavyzdžiui, vario branduolio kvantiniai taškai [12]. Siekiant apsaugoti KT nuo aplinkos veiksnių (pH, šviesos spinduliuotės, deguonies, terpės jonų ar medžiagų) bei sumažinti jų įtaką KT struktūros ir spektriniam pokyčiams, KT yra apgaubiami apsauginiu apvalkalu bei dangalu, kurie taip pat pagerina nanodalelės fluorescencijos kvantinį našumą, stabilumą bei pritaikomumą tyrimuose [13–17]. Be kita ko, svarbu žinoti įvairių kvantinių taškų spektrinių savybių stabilumo ir fotostabilumo tendencijas imituojant gamtines sąlygas, taip siekiant ateityje gerinti jų struktūrą bei užtikrinti kuo saugesnį nanodalelių panaudojimą. Nors dažniausiai akcentuojamas KT poveikis biologinėms sistemoms, šios taip pat gali turėti atitinkamą poveikį KT struktūrai ir stabilumui. Šiuo metu tokių tyrimų, kuriuose nagrinėjamas biologinių veiksnių poveikis KT struktūrai, spektrinių savybių stabilumui ir fotostabilumui yra nedaug, be to, kol kas daugiausiai dėmesio skiriama kadmio pagrindu pagamintiems KT [18]. Panašių eksperimentų atlikimas su kitokiais kvantiniais taškais užtikrintų įvairiapusiškesnį požiūrį tiek į pačius kvantinius taškus, tiek į jų panaudojimo galimybes.

Šio darbo tikslas yra įvertinti hidrofiliųjų CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumą skirtingose biologinėse vandeninėse terpėse.

Uždaviniai:

1. Palyginti CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumą skirtingose biologinėse vandeninėse terpėse.

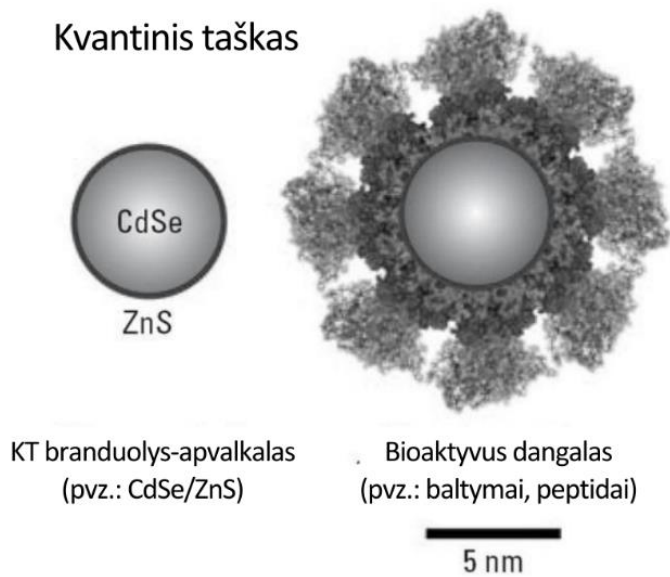
2. Nustatyti kokią įtaką CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumui daro tirpale esantis jaučio serumo albuminas (JSA) ir žalieji vienaląsčiai *Scenedesmus quadricauda* dumbliai.
3. Įvertinti CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumą nuo švitinimo dozės.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Kvantiniai taškai ir jų struktūra

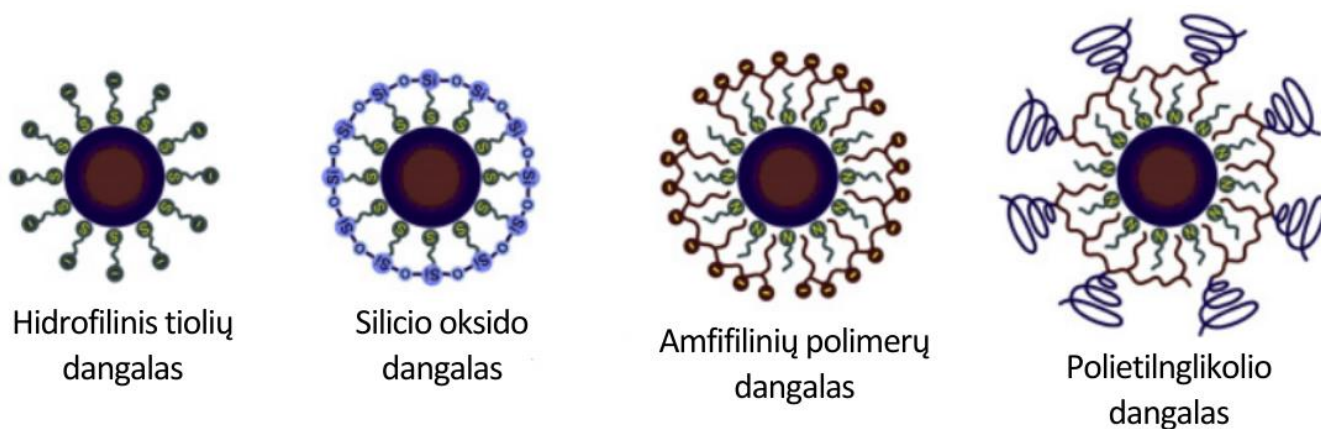
Kvantiniai taškai yra puslaidininkinės nanodalelės, šiuo metu plačiai naudojamos įvairiose mokslo ir technologijų srityse (biomedicinoje, inžinerijoje, aplinkosaugoje) ir ypač vertinamos dėl savo ryškaus fotoluminescavimo. Nors gamtoje gausu natūralių biogeninių ir antropogeninių nanodalelių, žmogaus sukurti kvantiniai taškai nuo jų skiriasi unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Jas lemia kristalinės metaloidų branduolio struktūros ir/arba sudėties ir kvantinio dydžio apribojimo derinys, atsirandantis, kai metalo ir puslaidininkinių dalelės (KT branduolys) yra mažesnės už Boro spindulį (~1-5 nm) [19].

Struktūriškai KT yra dažniausiai sudaryti iš metalų kristalinio branduolio bei apvalkalo (tačiau KT gali būti ir be jo), kuris apsaugo branduolį, ir dangalo, kuris padaro KT biologiškai suderinamą (1.1 pav.). Būtent neorganinis branduolys lemia pagrindines optines savybes. Sintezės metu ant branduolio galima



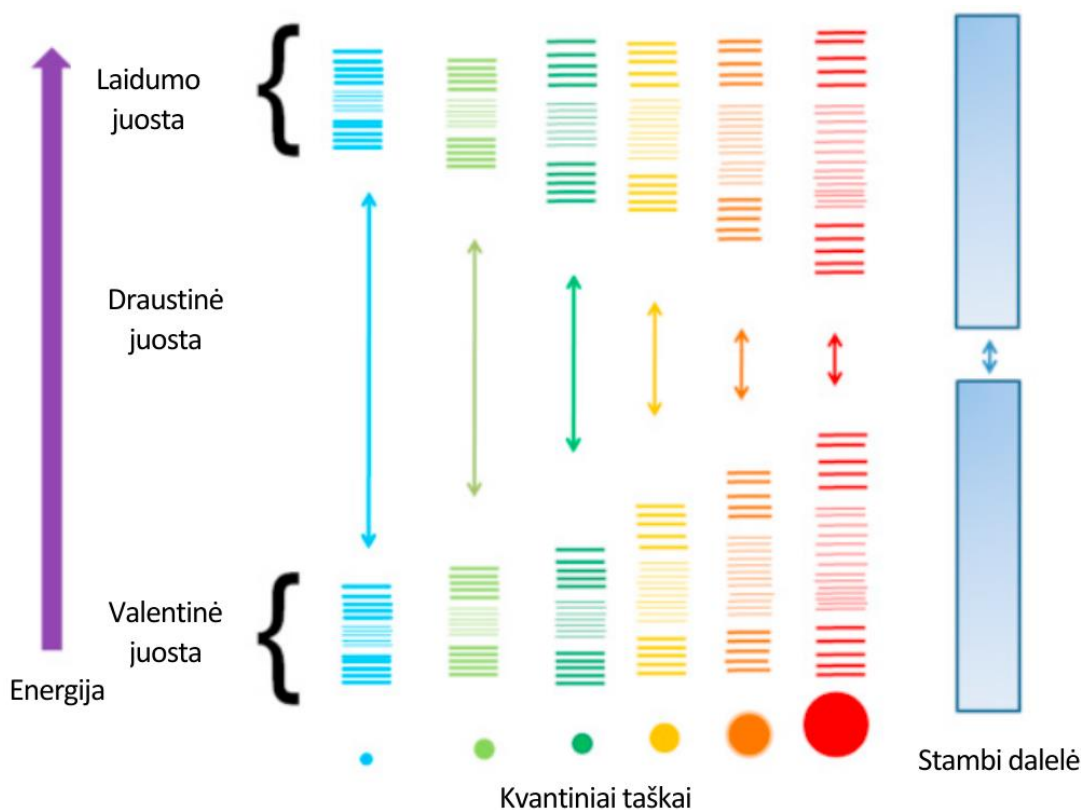
1.1 pav. Kvantinio taško struktūra. Adaptuota iš [19].

suformuoti ligandų sluoksnį. Visgi tai sukelia problemą: ne visi paviršiniai branduolio atomai turi ryšį su ligandais, kai kurie yra „pliki“. Šie „pliki“ atomai tampa kaip spąstai – jei elektronas ar skylė pakliūna į šiuos spąstus, jie dėl prarastos energijos nebegali spinduliniu būdu grįžti į nesusžadintą būseną, todėl kvantinis taškas nefotoluminescuoja. Šiai problemai išspręsti buvo sukurtas apvalkalas, kuris ne tik pagerina KT optines savybes (apvalkalo draustinės juostos tarpas didesnis už branduolio draustinės juostos tarpą), bet ir pristabdo elektronų bei skylių susidarymą. Taip apvalkalas, atskirdamas kvantinio taško branduolį nuo supančios terpės ir slopindamas paviršiaus defektus, atlieka pagrindinį fizinio barjero vaidmenį. Tai padeda išvengti kvantinio našumo sumažėjimo, fotoblukimo ir fotoluminescencijos (FL) mirgėjimo. Galutinis KT pritaikymas labai priklauso nuo įvairiais sintetiniais metodais suformuotų stabilizuojančių paviršiaus ligandų ir dangalo. Susintetinti kvantiniai taškai yra hidrofobiški, nes jų sintezės metu ant metaloidinio branduolio susiformuoja hidrofobinis apvalkalas. Hidrofobiškumas yra ne itin parankus, jeigu norima KT naudoti biologinėse aplinkose, todėl siekiama kvantinius taškus padaryti biologiškai suderinamus. Tam jie padengiami dangalu, kuris pagerina tirpumą vandenyje, kvantinio taško branduolio patvarumą bei suteikia norimą biologinį aktyvumą (1.2 pav.). Alkoholiai, aminorai ir ilgos grandinės organofosforatai yra įprasti KT sintezėje naudojami ligandai. Šie ligandai per hidrofobines sąveikas arba elektrostatinę ir kovalentinę sujungimą įgalina kvantinio taško biokonjugaciją su peptidais, angliavandeniais, DNR fragmentais, virusais ir kitais natūraliais produktais. Ligandai taip pat nulemia koloidinį stabilumą, tirpumą, dalelių dydžio pasiskirstymą, kontroliuoja dalelių morfologiją, stabdo nekontroliuojamą augimą ir aglomeraciją. Šiai dienai dažniausiai literatūroje sutinkama branduolio-apvalkalo-dangalo KT kombinacija. Pavyzdžiui CdSe/ZnS KT reikštų, jog branduolyje yra CdSe, kuris padengtas ZnS apvalkalu, o jei yra ir, pavyzdžiui, karboksirūgščių dangalas, tai visą KT būtų galima parašyti kaip CdSe/ZnS-COOH [3,19,20].



1.2 pav. Dangalo medžiagų, naudojamų KT paviršiui funkcionalizuoti būsimai konjugacijai, tipai.
Adaptuota iš [2].

Kvantiniai taškai yra puslaidininkiniai nanokristalai. Pagal kietojo kūno fiziką medžiagos skirstomos į tris kategorijas pagal elektroninį laidumą: a) laidininkai (metalai); b) puslaidininkiai; c) izoliatoriai. Kietųjų medžiagų laidumą nulemia energijos lygių skirtumas tarp valentinės ir laidumo juostų. Valentinė juosta yra aukščiausias elektronų užimamas elektronų energijos lygmuo kambario temperatūroje, o laidumo juosta yra žemiausias elektronų neužimamas elektronų energijos lygmuo. Elektronas valentinėje būsenoje įgyja energijos absorbuodamas fotoną arba šiluminiu būdu ir pereina į laidumo juostą, todėl valentinėje juostoje susidaro teigiamai įkrauta skylė. Energijos skirtumas tarp valentinės ir laidumo juostų, kokią energiją turi gauti elektronas, kad patektų į laidumo juostą. Puslaidininkiuose laidumo ir valentinę juostą skiria draustinė juosta. Kvantiniame taške, elektronas, gavęs energijos, iš valentinės juostos peršoka į laidumo juostą. Dėl susidariusios sąveikos tarp elektrono ir skylės atsiranda eksitonas, būseną yra ne pusiausvyroje, todėl įvykus elektrono ir skylės rekombinacijai gauname fluorescenciją. Draustinės juostos dydis (KT dydis) nulemia kvantinio taško FL savybes – mažesni KT turi didesnę draustinę juostą, todėl išspinduliuoja didesnės energijos fotonus (mėlyna šviesa), o didesni KT, turėdami mažesnę draustinę juostą tarpą išspinduliuoja mažesnės energijos fotonus (raudona šviesa) (1.3 pav.) [20].



1.3 pav. Schematiškai atvaizduota KT optinių savybių priklausomybė nuo KT dydžio. Didėjant KT dydžiui didėja emisijos bangos ilgis. Adaptuota iš [20].

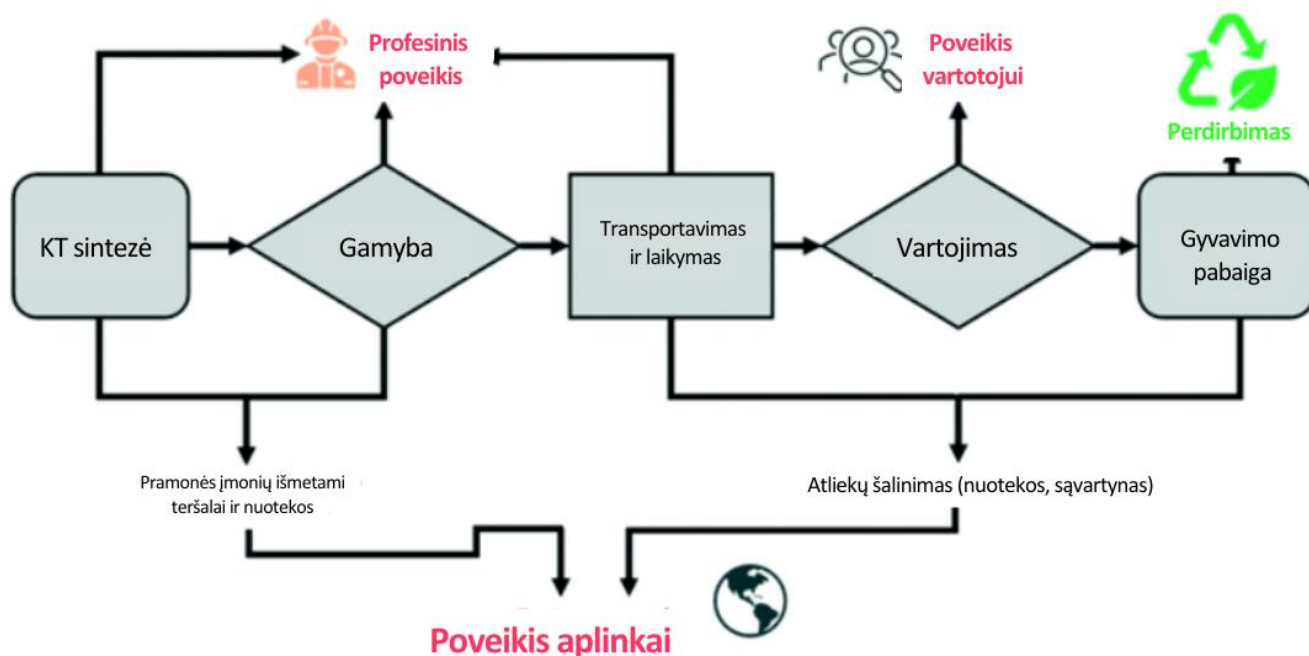
Šiuolaikinės cheminės sintezės ir gamybos technologijos leidžia pagaminti norimos formos bei dydžio kvantinius taškus. KT dėl savo puslaidininkinių savybių sintetinami iš II-VI (CdSe, CdS, ZnO, ZnS), III-V (GaN, GaP, InP) ir IV-VI (PbSe, PbS) periodinės lentelės elementų. CdSe ir CdTe KT laikomi svarbiausiais KT gyvybės mokslų srityje. KT pasižymi dideliu tūrio ir paviršiaus ploto santykiu. Kuo didesnis šis santykis, tuo didesnė dalis atomų yra KT paviršiuje. Pavyzdžiui, 5 nm skersmens dalelės paviršiuje yra ~20% atomų, o 20 nm dalelės paviršiuje ~5% atomų. Paviršiuje esantys ryšiai arba defektai gali būti nespinduliuojančios rekombinacijos centrai ir taip sumažinti kvantinį našumą. Taip yra dėl sužadintos būsenos elektronų ir skylių, migravusių į nepasyvuotą KT paviršių, sulaikymo. Nespindulinę rekombinaciją galima sumažinti pasyvuojant KT paviršių neorganiniu apvalkalo sluoksniu, turinčiu platą draustinės juostos tarpą (pvz., ZnS arba ZnSe), taip sukuriant branduolio ir apvalkalo struktūrą. Tokiu atveju eksitonai efektyviau sulaikomi branduolyje ir pagerėja kvantinis našumas. Taip pat tikslingai įterpiant priemaišas į kristalų gardelę, gali būti pakeičiamos KT optinės savybės [2,19,21]. KT branduolio sudėtis turi įtakos šviesos emisijai, pavyzdžiui, kadmio sulfido (CdS) emisijos bangos ilgis priklauso UV-mėlynajai spektro sričiai, kadmio selenido (CdSe) – regimajai sričiai, o kadmio telūrido (CdTe) – tolimajai raudonai/artimai infraraudonajai sričiai [20].

1.2 Kvantinių taškų toksiškumas

Didelis nanodalelių gamybos mastas ir jų panaudojimo įvairovė padidina tikimybę, jog KT pateks į natūralias aplinkos sistemas. Dėl rizikos aplinkai ir žmogaus sveikatai, svarbu aptarti KT toksiškumą ir galimus pavojus [22].

Į aplinką kvantiniai taškai gali išsiskirti įvairiais kvantinių taškų gyvavimo etapais: pradedant sintezės ir užbaigiant taikymo metu (1.4 pav.). Numatoma, kad KT patekimas į aplinką ir jų koncentracija aplinkoje didės dėl prognozuojamo kvantinių taškų panaudojimo dažnumo ir santykinai ilgo kai kurių KT gyvavimo laiko [22].

Nagrinėjant kvantinių taškų toksiškumą svarbu pabrėžti, kad ne visi kvantiniai taškai yra vienodi, o būtent sintezės metu galima išgauti daug skirtingų jų tipų. Kiekvienas kvantinių taškų tipas pasižymi unikalia sudėtimi bei fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, kurios ir nulemia kvantinio taško toksiškumą, arba kaip tik – netoksiškumą. Nagrinėjant dabartinę literatūrą apie kvantinių taškų toksiškumą, galimi faktiniai nesutapimai, kurie paaiškinami keliais būdais: a) trūksta konkrečių tų kvantinių taškų toksikologinių tyrimų; b) plati KT dozių įvairovė literatūroje; c) skirtingos fizikinės ir cheminės KT savybės [19]. Fizikinės ir cheminės nanodalelių savybės bei fizinės, cheminės ir biologinės aplinkos sąlygos bei procesai, darantys įtaką nanodalelių pernašai ir likimui, apima adsorbciją, agregaciją



1.4 pav. Įprastas KT arba KT turinčių gaminių gyvavimo ciklas ir galimi jų poveikio aplinkai keliai.
Adaptuota iš [22].

ir (arba) stabilumą, tirpimą. Agreguojančios nanodalelės gali sudaryti didesnes koloidinio dydžio daleles. Šie nanoagregatai turi fraktalinę struktūrą ir daro įtaką paviršiaus sąveikos procesams, todėl nanodalelių dydis ir geometrija labai svarbūs nagrinėjant poveikį aplinkai [23]. Literatūroje taip pat pastebima, kad kvantinių taškų toksiškumas vandens organizmams priklauso nuo kvantinio taško struktūros, o ypač paviršiaus ligandų [24]. Taip pat teigiama, kad pagrindinis KT toksiškumo mechanizmas yra aktyviųjų deguonies formų (ROS) susidarymas, kuomet metalų jonai iš kvantinių taškų išsiskiria į juos supančią aplinką [25].

KT stabilumas (t.y., atsparumas agregacijai arba degradacijai) yra vienas iš svarbiausių faktorių vertinant KT toksiškumą. KT toksiškumo ekosistemai tyrimai apima mikroorganizmų, grybų, vandens ir sausumos augalų, bestuburių ir stuburinių tyrimus ląsteliniame, subląsteliniame ir molekuliniaame lygmenyse [23]. Pavyzdžiui, yra tirta CdSe/ZnS-COOH kvantinių taškų sąveika su žuvų embrionais. Šiame tyrime Rotomskis ir kiti [26] nustatė, kad šie kvantiniai taškai, būdami gręžinio vandens terpėje formuoja agregatus ir sudaro aglomeratus ant žuvų embrionų paviršiaus. Tai nulėmė dalinį žuvų embrionų choriono suirimą, ir nors patys KT agregatai nepateko į žuvų embrionus, tokia KT ir žuvų embrionų sąveika gali turėti įtakos tolimesniam žuvų vystymuisi. Kitame eksperimente, Xiao ir kiti [27] tyrė skirtingų kvantinių taškų toksiškumo poveikį *Chlorella pyrenoidosa* dumbliams. Pastebėta, kad nors ir metalo branduolio KT yra toksiškesni už anglies branduolio KT, CuInS/ZnS KT buvo mažiausiai toksiški iš visų tirtų KT. Taip pat, esant didelei KT koncentracijai, gali būti pažeistos dumblių

antioksidacinės sistemos, ir, tikėtina, sumažėti antioksidantų kiekis, todėl greitai kaupiasi aktyviosios deguonies formos. Yra ir kiti [28] taip pat pastebi, kad pailgėjus KT poveikio trukmei ar padidėjus jų koncentracijai, sumažėja dumblių augimo greitis ir chlorofilo kiekis, o tiek CdSe KT, tiek kadmio jonai gali sukelti dumbliams oksidacinį stresą.

Nors II-VI grupių kadmio pagrindu susintetinti kvantiniai taškai dėl savo optinių savybių ir sulaukė didelio susidomėjimo (ypač CdSe ir CdTe, nes jų kvantinis našumas didžiausias ir jie yra monodispersiški), pastebėta, kad iš jų branduolio išsiskyrę sunkiųjų metalų jonai gali kelti pavojų žmonėms ir aplinkai. KT toksiškumas *in vivo* nėra pilnai ištirtas, todėl nerimaujama ir dėl ilgalaikio KT kaupimosi organizme. Dėl šios priežasties ieškoma alternatyvų, kurias suteikė dvinariai III-V (indžio fosfidas, InP) junginiai bei trinariniai I-III-VI elementų grupės junginiai, pavyzdžiui, vario indžio cinko sulfidas, CuInZnS. Priklausomai nuo sudėties, kadmio neturinčių KT fizikinės ir cheminės savybės skiriasi nuo Cd turinčių KT. Pavyzdžiui, InP KT fotostabilumas, lyginant su CdSe, yra didesnis dėl kovalentinio ryšio tarp indžio ir fosfido, palyginant su joniniu ryšiu, esančiu CdSe KT. Visgi svarbu ištirti, ar kadmio neturintys KT yra išties mažiau toksiški už CdSe arba CdTe kvantinius taškus, naudojant juos *in vivo* tyrimuose ir siekiant užtikrinti tokį patį veiksmingumą [22,29,30].

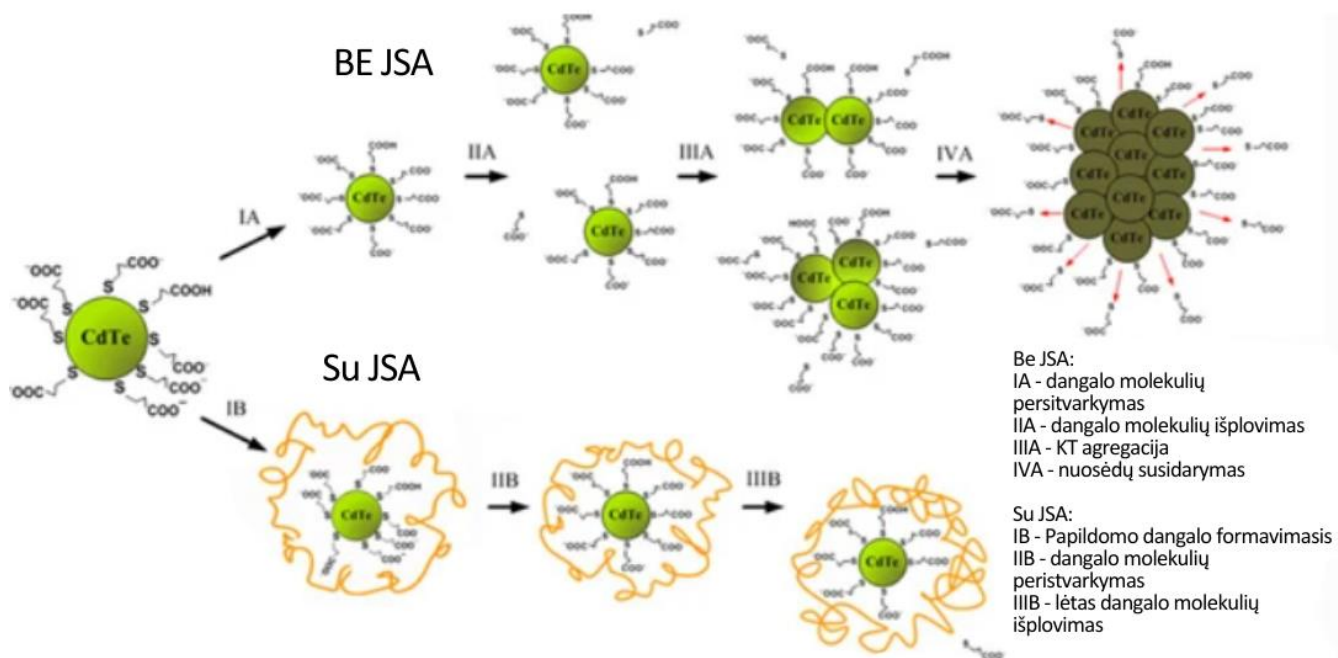
1.3 Aplinkos veiksniai kvantinių taškų stabilumui ir fotostabilumui

Kvantinių taškų struktūra gali būti pažeista įvairių aplinkos veiksnių. Vienas iš dažniausių yra molekulinės sąveikos su deguonimi ir tirpikliu. Deguonis ir vanduo gali fiziškai arba chemiškai adsorbuotis KT paviršiuje, pakeisdami KT struktūrą, taip pagerindami arba pablogindami KT optines savybes [31]. Taip pat yra ir kiti aplinkos veiksniai, darantys įtaką nanodalelių, įskaitant kvantinių taškų, stabilumui ir pernašai, pavyzdžiui, tirpalo cheminė sudėtis (pH, elektrolitai, joninės jėgos, organinės medžiagos ar paviršiaus aktyvumo medžiagos), terpės sudėtis (pavyzdžiui, įvairios ištirpusios medžiagos) [23]. Kadangi kiekvienų kvantinių taškų struktūros sudėtis skirtinga (t.y., skirtingi branduolio ir apvalkalo metalai, dydis, paviršiaus cheminė sudėtis), atliekant aplinkos tyrimus svarbu kiekvieną kvantinį tašką nagrinėti atskirai. Be to, kvantinius taškus reiktų tirti ir skirtingomis aplinkos sąlygomis (t.y., rūgštingumas ir šarmingumas, sūrus ir gėlas vanduo, temperatūra, teršalai ir t.t.) siekiant išgauti naudingos informacijos apie tai, kaip kvantiniai taškai reaguos su vandenine aplinka [24]. KT dangalas dažniausiai turi apsauginę funkciją nuo aplinkos poveikio, tačiau ir jis nėra visagalis. Pavyzdžiui, ištirta, kad tioliais stabilizuotos II-IV puslaidininkinės nanodalelės gali būti traktuojamos kaip stabilios nanodalelės tik esant didelei jų koncentracijai (~150 μM). Priešingu atveju vyksta ligandų desorbcija arba net nuolatinis dalelių irimas [32].

Naudojant kvantinius taškus nebus išvengta šviesos poveikio, todėl labai svarbu įvertinti jų fotostabilumą. Fotostabilūs kvantiniai taškai yra ne tik labiau pritaikomi įvairiuose tyrimuose (pavyzdžiui, biomedicinoje kaip žymekliai), bet ir stabilesni jiems patekus į natūralią aplinką. Joje kvantinius taškus veiks ne tik šviesos spinduliuotė, bet ir anksčiau aprašyti terpės veiksniai ir elementai, tad jų kombinacija irgi gali apspręsti kvantinių taškų stabilumą ir fotostabilumą. Ištirta, kad CdSe KT, veikiami tirpalu ir šviesos spinduliuote, pasižymi sustiprėjusia fotoluminescencija, o šis reiškinys vadinamas fotoaktyvavimu. Šis procesas priklauso greitis ir efektyvumas nuo kelių veiksnių derinio – apšvietimo bangos ilgio, KT apvalkalo buvimo, tirpiklio aplinkos, ir paviršiaus aktyviosios medžiagos molekulių koncentracijos. Manoma, kad šis KT FL pagerėjimas atsiranda dėl paviršiaus pasyvacijos adsorbuotomis vandens molekulėmis [33].

Kvantinių taškų stabilumas gali būti padidintas tinkamai suprojektavus apvalkalą, ligandus ir dangalą, siekiant KT apsaugoti nuo deguonies ir tirpiklio poveikio. Jų fotostabilumą, šiluminį ir cheminį stabilumą galima padidinti pasyvuojant paviršių, arba įkapsuliuojant KT [31]. Pavyzdžiui, Jose Varghese ir kiti parodė, kad norint gerensį KT fotostabilumą, galima CuInS₂/ZnS KT pasyvuoti natrio alginatu ir įkapsuliuoti juos į aminu modifikuotą mezoporėtą silicį [34]. KT apvalkalas taip pat gali pagerinti KT stabilumą. Stabilumas gali būti padidintas įterpiant tarpinius apvalkalus, legiruotuose branduolio ir apvalkalo struktūrose nustatant sudėties gradientą ir didinant apvalkalo storį. Legiruotos branduolio ir apvalkalo struktūros su sudėties gradientu padidina KT fotostabilumą ir terminį stabilumą, nes dėl laipsniško cheminės sudėties skirtumo pašalinamas gardelės neatitikimas [31]. Panda ir kiti [35] parodė, kad legiruoti CdZnSe KT pasižymėjo geresniu fotostabilumu nei diskretiški CdSe/ZnS branduolio/apvalkalo KT. Tuo tarpu, Yoon ir kiti [36] pastebėjo, kad aliuminiu legiravus CuInS/ZnS KT apvalkalą, šie pasižymėjo išskirtiniu fotostabilumu juos veikiant UV šviesa.

Ligandai yra svarbūs siekiant KT stabilumo, kadangi jie stabilizuoja kvantinio taško paviršių, sumažina atvirų ryšių kiekį ir funkcionalizuoja KT įvairioms reikmėms. Tan ir kiti parodė, kad aromatiniai ditiokarbamatai gali būti labai veiksmingi didinant CdSe KT fotocheminį stabilumą vandenyje, o didžiausias stabilumas pasiekiamas, kai aromatinis žiedas funkcionalizuojamas elektronus atiduodančiais pakaitalais. Šis tyrimas rodo, kad ligando gebėjimas delokalizuoti teigiamąjį krūvį ant ligando tolyn nuo KT branduolio ir paviršiaus jungiamosios grupės, atlieka pagrindinį vaidmenį ligandų gebėjime stabilizuoti CdSe KT nuo fotodegradacijos [37]. Dangalas taip pat padidina kvantinių taškų stabilumą, nes apsaugo KT nuo oro, drėgmės, karščio ir didelės energijos šviesos, tačiau danga turi būti pritaikyta taip, kad nesumažėtų kvantinis našumas ir nepasikeistų fotoluminescencijos bangos ilgis [31].



1.6 pav. CdTE-TGA agregacijos ir sąveikos su JSA modelis. Adaptuota iš [40].

1.4 Baltymo poveikis kvantiniams taškams

Globuliniai baltymai dažnai naudojami kaip funkcinės sudedamosios dalys įvairiuose maisto, sveikatos priežiūros ir farmacijos produktuose dėl jų gebėjimo katalizuoti fermentines reakcijas, adsorbuotis ant paviršių, jungti kitas molekules ir sudaryti molekulinis agregatus [38]. Jaučio serumo albuminas (JSA) yra vienas iš labiausiai tyrinėjamų baltymų dėl jo struktūrinio panašumo į žmogaus serumo albuminą (ŽSA), todėl JSA gali būti naudojamas kaip modelinis globulinis baltymas. JSA molekulę sudaro trys homologiniai domenai (I, II, III), kuriuos 17 disulfidinių ryšių skiria į devynias kilpas (L1-L9). JSA dažnai naudojamas kaip dengiamasis reagentas nanodalelių paviršiaus modifikacijai dėl jo pritaikomumo įvairioms nanodalelėms, pavyzdžiui, aukso nanodalelėms, sidabro nanodalelėms ar kvantiniams taškams. Serumo albuminai taip pat suriša daug įvairių rūšių amfifilinių biologinių molekulių, kurios, kaip manoma, atlieka svarbų vaidmenį nustatant jų fiziologinę funkciją. Joninės paviršinio aktyvumo medžiagos jungiasi su JSA molekulėmis dėl elektrostatinės ir hidrofobinės sąveikos [38,39]. JSA, sąveikaudamas su kvantiniais taškais ir suformuodamas naują apsauginį KT dangos sluoksnį, priklausomai nuo KT paviršiaus ligandų neleidžia KT agreguotis, gali pagerinti fotoluminescencijos kvantinį našumą bei padaro juos stabilus (1.6 pav.) [40–44]. Taip pat pastebėta, kad JSA poveikis taip pat priklauso ir nuo kvantinį tašką dengiančių ligandų [44]. Panašūs rezultatai gaunami ir su ŽSA, kuomet baltymas, apgaubdamas kvantinį tašką, ne tik neturi neigiamos įtakos

nanodalelių optinėms savybėms, bet ir pagerina konkrečiai CdTe KT fotoluminescenciją, chemiluminescenciją ir cheminį stabilumą [45].

1.5 Žalieji vienaląsčiai dumbliai

Žalieji vienaląsčiai dumbliai – tai organizmai, augantys vandens aplinkoje ir naudojantys šviesą bei anglies dioksidą (CO₂) biomasės ir bioproduktų gamybai. Dumbliuose esantys lipidai ir riebalų rūgštys yra membranų sudedamosios dalys, sandėliavimo produktai, metabolitai ir energijos šaltinis [46,47]. *Scenedesmus sp.* yra nedidelis, nejudrus, dažniausiai į kolonijas besitelkiantis žaliasis vienaląstis dumblis. Kolonijose dažniausiai būna dvi arba keturios ląstelės, bet gali pasitaikyti ir aštuonios, šešiolika, rečiau trisdešimt dvi, kartais jos būna vienaląstės. Šie dumbliai dažniausiai aptinkami gėlavandenių upių, tvenkinių ir ežerų planktone, kartais ir sūrioje buveinėse. Kaip ir daugelis kitų dumblių, *Scenedesmus sp.* yra svarbus pirminis gamintojas ir maisto šaltinis aukštesniems trofiniams lygiams. Šie dumbliai taip pat yra įprastas fizikinių ir cheminių aplinkos sąlygų pokyčių bioindikatorius. Ši gentis įprastai naudojama siekiant nustatyti dėl antropogeninių veiksnių atsirandančių maistinių medžiagų ar toksinų, patenkančių į vandens sistemas, buvimą [48].

Žaliuosiuose vienaląsčiuose dumbliuose šviesą sugeria ir sužadino energiją į fotoreakcijos centrus perduoda chlorofilų ir karotinoidų deriniai. Nors yra nustatyta daugiau kaip 50 chlorofilų ir bakteriochlorofilų rūšių, svarbiausi yra chlorofilas a (chl a) ir chlorofilas b (chl b). Už energijos sugertį ir pernašą atsakingi mechanizmai vadinami fotosistemomis, kurios skirstomos į pirmą (PSI) ir antrą (PSII) fotosistemas [49]. Abi fotosistemos yra bendrai organizuotos ir funkciškai sudarytos iš dviejų pagrindinių dalių: pagrindinio komplekso, sudaryto iš reakcijos centro, kuriame vyksta fotocheminės reakcijos, ir periferinės antenų sistemos, didinančios šviesos surinkimo našumą bei dalyvaujančios reguliuojant fotosintezės procesą [50]. Dumblių chlorofilų fluorescencijos principas gana paprastas. Fotono sugertis paskatina chl a molekulės elektroną pereiti į sužadintą būseną, o fluorescencijos fotonas tuoj pat išspinduliuojamas molekulei grįžtant į pradinę būseną [51]. Chl a yra svarbiausias fotosintezės pigmentas, nes jis yra vienintelis fotoaktyvus chromoforas visų fotosintetinančių organizmų I ir II fotosistemų (PSI ir PSII) I ir II reakcijos centruose (RCI ir RCII) [52]. Chl a fluorescencija gali būti apibrėžiama kaip raudona arba tolima raudona šviesa, kurią skleidžia fotosintetinantys audiniai ir (arba) organizmai, kai juos apšviečia maždaug 400-700 nm bangos ilgio šviesa. Šiame spektre mėlyna ir raudona šviesa sužadina chlorofilą veiksmingiau nei žalia šviesa [53]. Kambario temperatūroje žadinant žaliuosius dumblius raudona šviesa chl a fluorescencijos spektro smailė yra maždaug ties 685 nm bangos ilgiu bei pats spektras turi petį ties 740 nm bangos ilgiu [54]. Chl a fluorescencijos signalas yra labai turtingas; jis labai jautrus fotosintezės pokyčiams ir gali būti užregistruotas labai tiksliai. Daugelis

procesų turi įtakos fluorescencijos išeigai ir (arba) intensyvumui, todėl naudojant įvairius šviesos protokolus (blyksniai, impulsai, nuolatinė šviesa ir t.t.) galima tirti įvairius procesus [55].

Lin ir kiti [56] nagrinėdami kvantinių taškų (CdSe/ZnS-MUA) adsorbcijos poveikį dumblių (*Chlamydomonas sp.*) fotosintzei pastebėjo, kad kvantinių taškų adsorbcija į dumblių ląsteles logaritmiškai didėja priklausomai nuo kvantinių taškų koncentracijos. Įprastas dumblių ląstelių paviršiaus plotas (~10 μm skersmens) yra bent 250 000 kartų didesnis nei KT paviršiaus plotas (<20 nm skersmens), todėl dumblis gali adsorbuoti didelį kvantinių taškų kiekį. Pagal autorius kvantinių taškų adsorbcija ant dumblių ląstelių paviršiaus vyksta dėl nespecifinių sąveikų, taip pat dėl galimų reakcijų tarp dumblių ląstelių sienelės polisacharidų ar glikoproteinų amino grupių ir ant KT padengtų merkaptoundekano rūgšties (MUA) ligandų karboksilo grupių. Akyta dumblių ląstelės sienelės struktūra taip pat gali suteikti kvantiniams taškams sukibimo vietų. Be to buvo nustatyta, kad KT adsorbcija trukdo dumblių fotosintezės aktyvumui. Tai parodo sumažėjęs CO₂ išsiskyrimas, kai KT kiekis viršija 100 ppm, ir sumažėjusi O₂ gamyba, kai KT kiekis yra nedidelis. Šiuos fizikinius ir cheminius reiškinius greičiausiai sukėlė adsorbuoti KT, kurie trukdė dumbliams pasisavinti dujas ir maistingąsias medžiagas (nors šiame tyrime akivaizdi dumblių žūtis nebuvo registruota).

Nagrinėjant vienaląsčius dumblius, inkubuotus su kvantiniais taškais pastebėtas neigiamas poveikis dumblių autofluorescencijai. Kalnaitytė ir kiti [57] ištyrė, kad CdTe-MSA kvantiniais taškais esant kontakte su vandeninėje joninėje terpėje esančiomis *Scenedesmus sp.* ir *Chlorella sp.* dumblių ląstelėmis, po antros inkubacijos dienos sumažėjo dumblių autofluorescencija, susijusi su sumažėjusiu chlorofilų fluorescencijos kvantinių našumu. Papildomai pastebėta, kad dumblių ląstelės gali kaupti dalį kvantinių taškų ant ląstelių membranos, nepažeidžiant pačių dumblių, dėl to dumblius įmanoma panaudoti siekiant sumažinti nanodalelių taršą aplinkoje. Visgi reikalingi tolimesni tyrimai siekiant atskleisti kvantinių taškų toksiškumo mechanizmą dumbliams, bei dumblių poveikį kvantinių taškų spektrinių savybių stabilumui ir fotostabilumui.

2. Tyrimų medžiaga ir metodai

2.1 Medžiagos

Kvantiniai taškai

Tyrimo metu buvo naudojami šiek kvantiniai taškai:

- Hidrofiliniai **CdSe/ZnS-COOH** (Invitrogen, JAV, 625 ± 5 nm, toliau Cd-KT), pradinis tirpalas pH 9 borato buferyje. Šių KT koncentracija bandiniuose buvo 4 nM, fotoluminescencijos intensyvumo maksimumas dejonizuotame vandenyje registruotas ties 620-622 nm.
- Hidrofiliniai **CuInZnS/ZnS-COOH** (Nanooptical materials, JAV, 560 ± 10 nm, toliau Cu-KT) pradinis tirpalas vandenyje – pirma partija. Šių KT koncentracija bandiniuose buvo 4 μ M, fotoluminescencijos intensyvumo maksimumas dejonizuotame vandenyje registruotas ties 548-550 nm.
- Hidrofiliniai **CuInZnS/ZnS-COOH** (Nanooptical materials, JAV, 560 ± 10 nm), pradinis tirpalas pH 8,3 borato buferiniame tirpale – antra partija. Šių KT koncentracija bandiniuose buvo 4 μ M, fotoluminescencijos intensyvumo maksimumas dejonizuotame vandenyje registruotas ties 560 nm.

Vandeniniai tirpalai ir terpės

Eksperimentai su kvantiniais taškais buvo atlikti jiems esant šiose modulinėse biologinėse terpėse:

- dejonizuotame vandenyje (kontrolinė terpė), trumpinama dv;
- gręžinio vandenyje, pH 8,12 (virintas gręžinio vanduo turi pH 8,9), trumpinama gv. Gręžinio vandens sudėtis nurodyta 3.1 lentelėje. CuInZnS KT dar buvo patikrinti ir kitame gręžinio vandenyje, pH 7,8 (grafikuose trumpinama Zuikiai gv), šio gręžinio vandens sudėtis nurodyta 3.2 lentelėje;
- MWC (modifikuota Wilkins-Chalgren) dumblių auginimo terpė, pH 7,6, trumpinama mwc. Dumblių šioje terpėje nebuvo, receptas nurodytas 3.3 lentelėje.

3.1 lentelė. Giluminio gręžinio vandens cheminės savybės

Metalai		Katijonai (mg/L)		Anijonai (mg/L)	
Zn	0.0128	Na ⁺	3.2	Cl ⁻	3.7
Cu	<0.001	K ⁺	1.2	SO ₄ ²⁻	18.4

Cr	<0.001	Ca ²⁺	70.1	HCO ₃ ⁻	258
Ni	<0.002	Mg ²⁺	16.5	CO ₃ ⁻	0.18
Pb	<0.001	Fe ²⁺	0.1	NO ₂ ⁻	<0.010
Cd	<0.0003	Fe ³⁺	<0.01	NO ₃ ⁻	<0.050
		Fe _{visas}	0.1		
		NH ₄ ⁻	0.361		

3.2 lentelė. Zuikių g. gręžinio vandens sudėtis

Analitė	Tyrimo rezultatai (mg/L)	Analitė	Tyrimo rezultatai (mg/L)
Šarmingumas (hidrokarbonatai)	312	Geležis	3092
Kalcis	79.4	Manganas	76
Magnis	22.4	Sulfatas	23.5
Natris	15.0	Chloridas	6.45
Kalis	4.92	Boratas	<0.020
Amonis	0.258	Fluoridas	0.47
Nitratas	<0.057	Arsenas	2.8
Nitritas	0.077		

3.3 lentelė. Modifikuotos Wilkins-Chalgren dumblių auginimo terpės sudėtis

Medžiaga	Koncentracija, mg/l
CaCl ₂ x 2H ₂ O	36,8
MgSO ₄ x 7H ₂ O	37,0
NaHCO ₃	12,6
K ₂ HPO ₄ x 3H ₂ O	11,4
NaNO ₃	85,0
Na ₂ SiO ₃ x 5H ₂ O	21,2
Jungiantys elementai	
Na ₂ -EDTA	4,36
FeCl ₃ x 6H ₂ O	3,15

CuSO ₄ x 5H ₂ O	0,01
ZnSO ₄ x 7H ₂ O	0,022
CoCl ₂ x 6H ₂ O	0,01
MnCl ₂ x 4H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ x 2H ₂ O	0,006
H ₃ BO ₃	1,0
Na ₂ SeO ₃ x 5H ₂ O	0,0012
Vitaminai	
Thiamin HCl (B1)	0,1
Biotin (H)	0,0005
Cyanocobalmin (B12)	0,0005
Buferinis tirpalas	
TES (2-[(2-Hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl)amino]ethanesulfonic acid)	115

Buferiniai tirpalai

- **TES buferinis tirpalas** ((HOCH₂)₃CNHCH₂CH₂SO₃H, ThermoFisher), trumpinys spektruose TES. Šis buferinis tirpalas įeina į MWC dumblių auginimo terpę (3.1 lentelė), todėl buvo pasirinktas eksperimentuose. Buferinis tirpalas buvo ruoštas, kad palaikytų pH 8,0.
- **Fosfatinis buferinis tirpalas** (KH₂PO₄ – NaOH, 0,05M), trumpinys spektruose FOS. Šis buferinis tirpalas pasirinktas, kad būtų galima palyginti KT spektrinius pokyčius su TES buferiniu tirpalu. Buvo išlaikyta ta pati pH vertė – pH 8,0.

Papildomi biologiniai elementai

Kvantinių taškų eksperimentai taip pat buvo atlikti į bandinį įdedant:

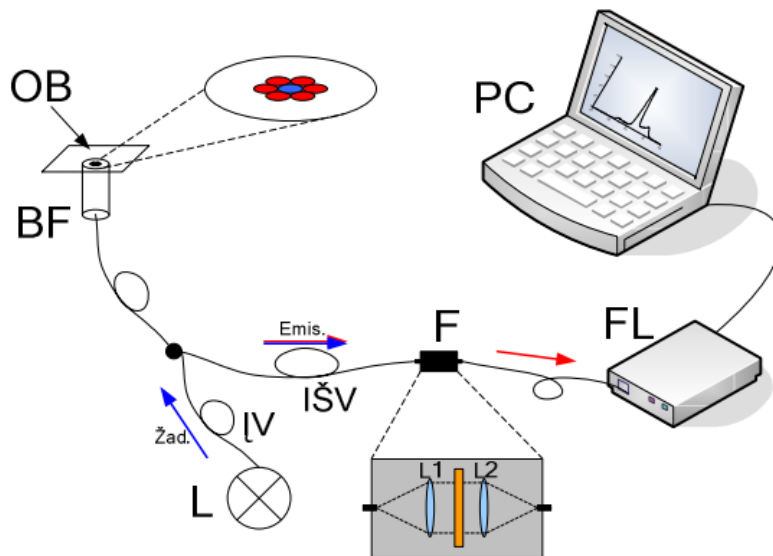
- Jaučio serumo albumino (Sigma Aldrich, JAV), pH 7, M = 69000 g/mol. Baltymo tirpalas buvo gautas ištirpinus baltymo miltelius 1 ml tūrio dejonizuotame vandenyje iki 4x10⁻⁴ M koncentracijos. Šis tirpalas buvo panaudotas vėliau ruošiant bandinius su kvantiniais taškais, galutinė baltymo koncentracija bandinyje buvo 10⁻⁵ M.;

- Žaliųjų vienaląsčių *Scenedesmus quadricauda* dumblių. Galutinė dumblių koncentracija bandinyje buvo 10^5 ląst./ml. Žaliųjų dumblių (Chlorophyceae) izoliatas (*Scenedesmus quadricauda* (Turpin) Breb. izoliatas 2012/KM/G2) buvo gautas iš Gamtos tyrimų centro grynujų dumblių ir cianobakterijų kultūros kolekcijos [58].

2.2 Prietaisai ir priemonės

Tyrimuose naudojami prietaisai, priemonės ir šviesos šaltiniai:

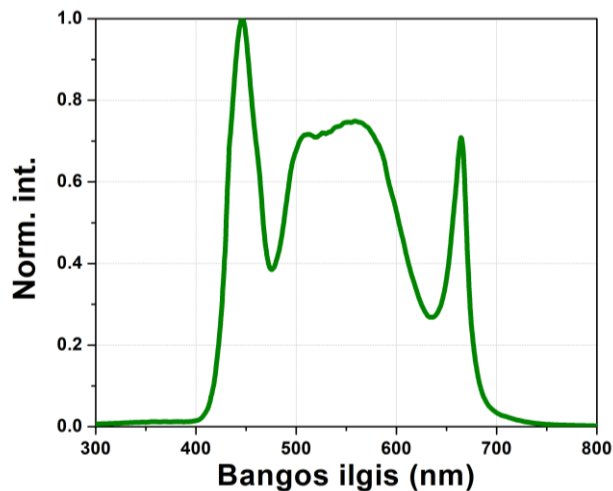
- **Šviesolaidinis spektrofotometras Avantes AvaSpec-3648** (Avantes, Nyderlandai). Šviesolaidiniu spektrofotometru buvo **matuojami optinio tankio spektrai**, bandiniams esant 10x4 mm **kvarcinėje kiuvetėje** (Hellma, Vokietija).
- **Skenuojantis fluorimetras Perkin Elmer LS55** (PerkinElmer, JAV). Prietaisu buvo matuojami bandinių fluorescencijos ir fluorescencijos žadinimo spektrai, bandiniui esant kvarcinėje 10x4 mm kiuvetėje (Hellma, Vokietija). Cd-KT FL buvo žadinama su 405 nm bangos ilgiu, FL žadinimo spektras matuotas ties 622 nm bangos ilgiu. Cu-KT FL buvo taip pat žadinama su 405 nm bangos ilgiu, FL žadinimo spektras registruotas ties 550 nm (560 nm matuojant antros partijos CuInZnS KT). Matavimai buvo atlikti esant 4,0 nm žadinimo ir 4,0 nm emisijos plyšiams (arba jei buvo kitokie plyšiai, rezultatai buvo atitinkamai paskaičiuoti į šiuos plyšius). Bandiniuose su dumbliais FL taip pat buvo žadinta su 411 nm, 435 nm ir 480 nm bangos ilgiais, FL žadinimo spektras registruotas ties 685 nm bangos ilgiu.
- **Optinė šviesolaidinė sistema** (2.1 pav.). Spektrometru buvo matuojama bandinių FL iš dugno, jo matavimo ribos yra nuo 200 nm iki 1100 nm. FL žadinimo atšaką sudaro šviesolaidinis šviesos šaltinis LS-450 (Ocean Optics, JAV) su adaptuotu mėlynos šviesos diodu bei bifurkacinis šviesolaidis. Naudojamas „saulutės“ tipo šviesolaidis, kuriame viena gija (200 μ m) yra centrinė, o šešios kitos gijos išsidėsčiusios aplink ją ratu (Ocean Optics, JAV). Eksperimente centrinė gija buvo naudojama sužadinti bandinių fluorescenciją 405 nm bangos ilgio šviesa, o likusios šešios gijos buvo skirtos surinkti fluorescencijos signalui. Spektras registruojamas su spektru įregistravimo įrenginiu USB2000+ (Ocean Optics, JAV), o žadinančiai šviesai atkirsti buvo naudojamas filtras, kuris praleidžia spinduliuotę nuo 510 nm [59].
- **Nikon TE2000-U mikroskopas** (Nikon, Japonija) su C1si lazerine skenuojančia konfokaline sistema. Mikroskopu buvo vaizdinami Cd-KT ir Cu-KT bandiniai su dumbliais. Vaizdinimui naudoti x20 didinimo ir 0,5 skaitinės apertūros objektyvas (Plan Fluor, Nikon, Japonija) bei imersinis (alyvos) x60 didinimo ir 1,4 skaitinės apertūros objektyvas Plan Apo VC (Nikon,



2.1 pav. Fluorescencijos spektrų registravimo schema. L – Ocean Optics LS-450 lempa; IV – šviesolaidis, naudojamas perduoti žadinančiajai spinduliui, IŠV – fluorescencijos signalo perdavimui naudojamas šviesolaidis, BF – bifurkacinio šviesolaidžio antgalis, OB – tiriamasis objektas, L₁ ir L₂ – lęšiai, F – optinis filtras, FL – spektrofluorimetras, PC – kompiuteris su sistemos valdymo sistema [57].

Japonija). Kvantinių taškų fotoluminescencija bei dumblių savitoji fluorescencija buvo žadinama 404 nm bangos ilgio diodiniu lazeriu (Roithner, Austrija). FL registruoti buvo naudotas trijų kanalų RGB detektorius bei skirtingi juostinio pralaidumo filtrų kubai. Pirmasis žaliame ir raudoname kanaluose turėjo atitinkamai 500-530 nm ir 569-640 nm juostinio pralaidumo filtrus, o antrasis – 501-590 nm ir 621-755 nm juostinio pralaidumo filtrus žaliai ir raudonam kanalams. Mėlyname kanale FL nebuvo registruojama. Buvo panaudota *Frame Lambda* funkcija, kad vienu metu būtų įjungti tik pasirinktas lazeris ir norimas detektorius, taip išvengiant signalo patekimo į gretimus detektorius. Kiti lazeriai ir detektoriai matavimo metu yra išjungti, tad pašaliniai fluoroforai nesužadinami arba į kanalus nukreipta pašalinė emisija nėra registruojama. Konfokalinis mikroskopas Nikon TE2000-U turi papildomai integruotą spektrinį priedą su 32 kanalų detektoriumi. Spektrinis priedas geba užregistruoti spektrus tiesiogiai iš bandinio norimam intervale iš 400-750 nm bangos ilgio diapazono. Vaizdų apdorojimui naudota Nikon EZ-C1 programinė įranga. Taip pat buvo vaizdinti trimačiai kvantinių taškų susikaupimo prie dumblių vaizdai (angl. *Z-stack*), kurie buvo gauti registruojant bandinio vaizdus skirtingose z ašies plokštumose. Taip surinkta daug bandinio z ašies pjūvių ir programiškai padaromas rekonstrukcinis dumblių su kvantiniais taškais 3D vaizdas.

- **Fluorescencinis mikroskopas Nikon eclipse 80i.** Šiuo prietaisu buvo vaizdinami dumblių su kvantiniais taškais vaizdai. Tyrimo metu naudotas x40/0.75 Plan Fluor DIC M/N2 objektyvas (Nikon) bei spalvota Nikon Digital Sight DS-SMc kamera (Nikon, Japonija). Taip pat buvo trys žadinimo/emisijos filtrų kubai: 1) UV-2A (FL žadinimo sritis 330-380 nm, dichroinis veidrodis (DV) 400 nm, atkirtimo filtras (AF) >420 nm), V-2A (FL žadinimo sritis 380-420 nm, DV 430 nm, AF >450 nm), G-2A (FL žadinimo sritis 510-560 nm, DV 575 nm, AF >590 nm).
- Elektrinės svarstyklės (Kern ABJ, Vokietija).
- pH matuoklis IQ150 (Scientific instruments, JAV).
- Shrimp Set Smart 10 L akvariumas (AquaEl, Lenkija).
- „Dienos/nakties“ ciklo laikmatis (Haushalt TG-16, 16A; 8/16 h dienos-nakties ciklas).
- Diodinė lempa (6 W), spektras pateiktas 2.2 pav.
- Baltos šviesos lempa (OSRAM DuluxStar 11W / 827 220-240 V 90mA 50/60 Hz), spektras 2.3 pav.
- Puslaidininkinis violetinės šviesos diodas (404 ± 9 nm, 30 mW/cm^2), spektras pateiktas 2.4 pav.

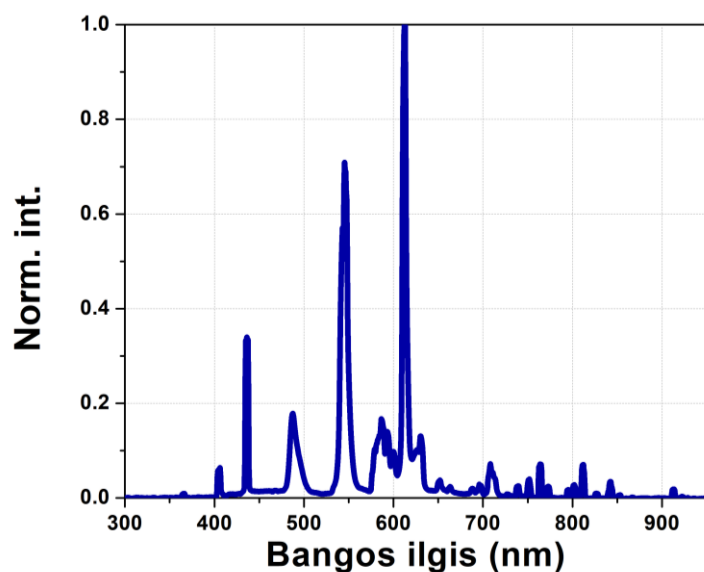


2.3 pav. Normuotas baltos šviesos lempos spektras.

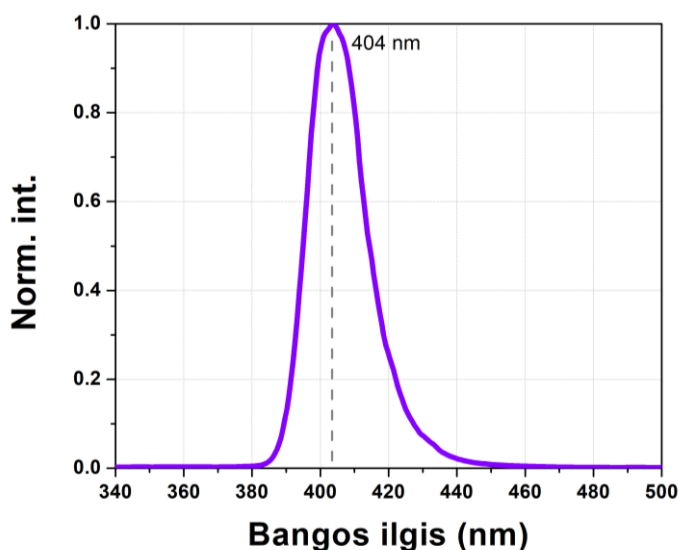
2.3 Metodai

Ruošiant visus bandinius buvo išlaikyta 4 nM Cd-KT, 4 μM Cu-KT (pirma partija) ir 4 μM Cu-KT (antra partija) koncentracija. Koncentracija skiriasi, kadangi Cd-KT FL intensyvesnė už Cu-KT FL.

1 ml tūrio bandiniai buvo paruošti skirtingose vandeninėse terpėse. Optinio tankio bei FL intensyvumo matavimai atlikti praėjus valandai nuo bandinių paruošimo. Šie 1 ml tūrio bandiniai toliau buvo laikomi skirtingomis apšvietimo ir temperatūros sąlygomis:



2.2 pav. Normuotas akvariumo lempos spektras.



2.4 pav. Normuotas puslaidininkinio violetinės šviesos diodo spektras.

- Tamsoje šaldytuve, esant 4 °C temperatūrai – grafikuose trumpinys t (tamsa).
- Augalų auginimui pritaikytame akvariume esant 22 °C temperatūrai bei dienos/nakties (8/16 h) apšvietimui (bandiniai buvo padėti ant stabilios platformos virš vandens, apšviesti iš viršaus diodine lempa) – grafikuose trumpinys a (apšvietimas).

2 ml tūrio bandiniai (didesnis bandinio kiekis reikalingas Petri lėkštei) buvo paruošti skirtingose vandeninėse terpėse, atitinkamai pradiniai spektrai pamatuoti praėjus valandai nuo bandinių paruošimo. Tuomet bandinys, esantis 12 šulinėlių Petri lėkštelės viename iš šulinėlių, buvo švitinimas violetinės šviesos puslaidininkiniu diodu ($404 \pm 9\text{ nm FWHM}$, spinduliuotės galia 30 mW/cm^2), esančiu 8 cm po

lėkšte. Švitinimo dozė surinkta esant tarpiniams švitinimams, kadangi tarp švitinimų buvo atliekami fotoluminescencijos matavimai iš dugno naudojant optinę šviesolaidinę sistemą. Atsižvelgiant į FL intensyvumo maksimumo mažėjimo spartą, vienas švitinimas trukdavo skirtingą laiko intervalą - pradedant 1 min, tada 5 min, 10 min ir t.t. FL intensyvumas buvo matuojamas 5 min. Per 1 min surinkta šviesos dozė šiomis švitinimo sąlygomis buvo 1.8 J/cm^2 .

Atitinkamai švitinti 2 ml tūrio Cd-KT bandinys su JSA (dejonizuotame vandenyje, gręžinio vandenyje ir MWC dumblių auginimo terpėje), Cu-KT (pirma partija) bandinys su JSA (dejonizuotame vandenyje) bei Cd-KT ir Cu-KT (pirma partija) bandiniai su dumbliais (MWC dumblių auginimo terpėje).

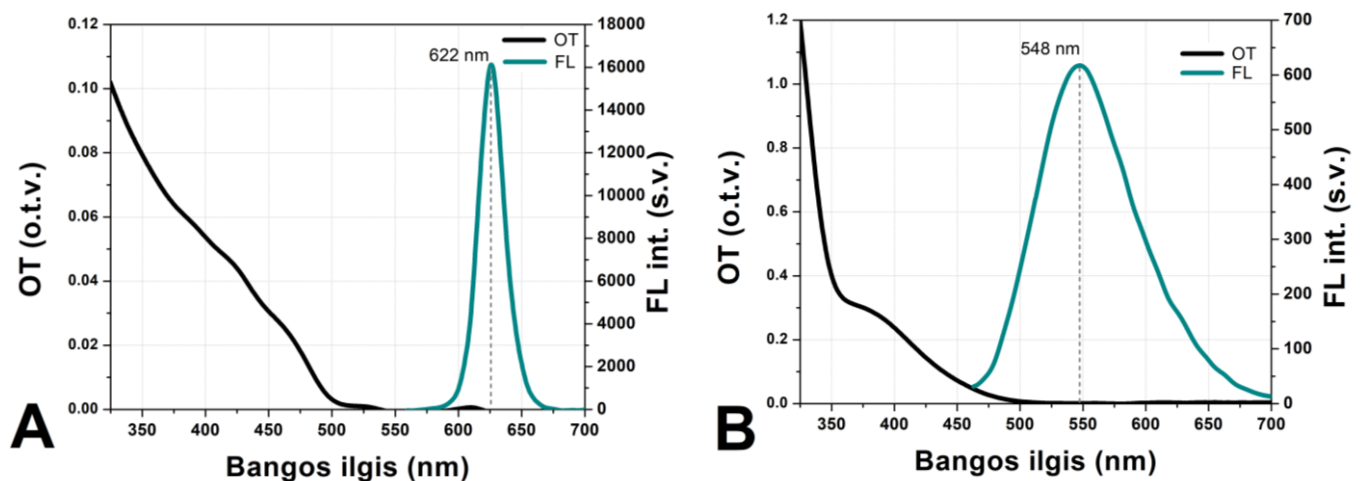
Dumbliai auginimo terpėje (MWC terpė ir gręžinio vanduo) 1:1 santykiu (2 ml dumblių ir 2 ml terpės) buvo atsėti 4 dienos prieš pradedant eksperimentą ir palikti augti eksperimentinėmis sąlygomis (akvariume, esant 24 val. diodinės lempos apšvietimui), kad jie prisitaikytų prie auginimo sąlygų. Ketvirtą dieną paruošti 2 ml dumblių bandiniai su Cd-KT ir Cu-KT (pirma partija) mwc terpėje ir gręžinio vandenyje. Vaizdai su konfokaliniu mikroskopu gauti po paros ir ketvirtą dieną po bandinių paruošimo. Ketvirtą dieną taip pat gauti bandinių vaizdai naudojantis fluorescenciniu mikroskopu. Bandiniai tarp vaizdų buvo laikomi tokiomis pačiomis sąlygomis, kaip prieš eksperimentą buvo auginami dumbliai. Tuo pačiu buvo išmatuoti bandinių kiuvetėje fotoluminescencijos spektrai, FL žadinant 405, 411, 435 ir 480 nm bangos ilgiais, o FL žadinimo spektras registruotas ties 550, 625 ir 685 nm bangos ilgiais.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

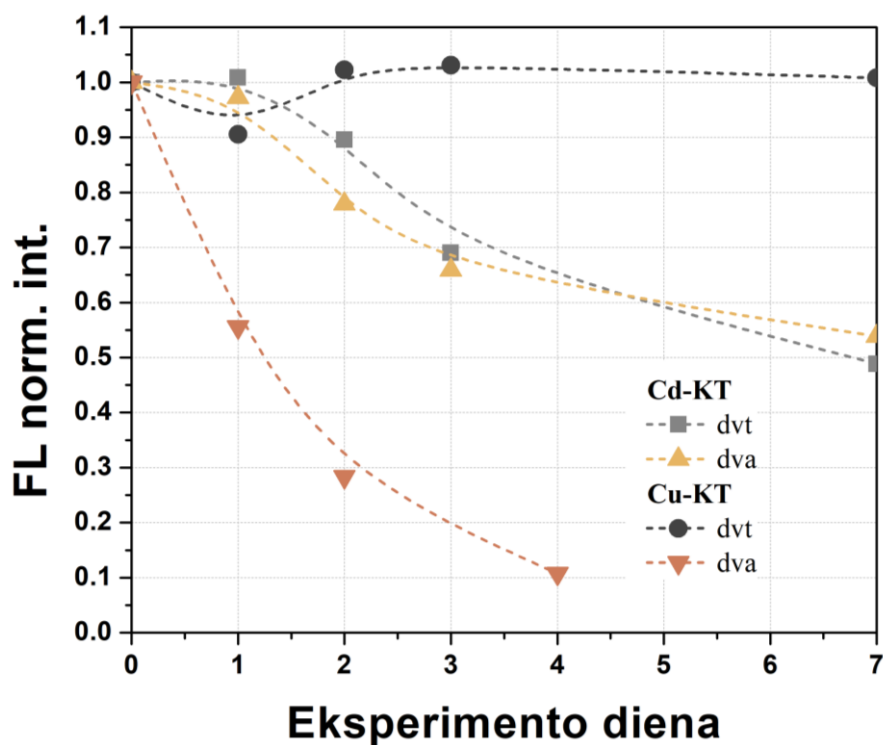
3.1 Šviesos poveikis Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje

Dejonizuotas vanduo eksperimentuose su kvantiniais taškais buvo pasirinktas kaip kontrolinė terpė dėl savo neutralumo bei jonų trūkumo, kurie galėtų turėti įtakos KT struktūros ir spektrinių savybių stabilumo pokyčiams [60]. Praėjus valandai nuo bandinių paruošimo, buvo išmatuoti jų optinio tankio (OT) ir fotoluminescencijos (FL) spektrai (3.1 pav.). Šiame tyrime naudojami Cd-KT pasižymėjo plačiu sugerties spektru, kurio optinis tankis didėjo einant į trumpųjų bangų pusę. Fotoluminescencijos spektras buvo siauras (registruotas nuo 550 nm iki 700 nm) ir turėjo maksimumą ties maždaug 622 nm (3.1 pav. A). Palyginimui, Cu-KT irgi turėjo platų sugerties spektrą, bet taip pat ir daug platesnę FL juostą (registruota nuo 450 nm iki 700 nm) su maksimaliu intensyvumu ties 548 nm (3.1 pav. B). Pradinių spektrų palyginimas nurodo pagrindines problemas, su kuriomis susiduriama, naudojant Cu-KT. Viena iš jų yra itin platus emisijos spektras, kuris gali persikloti tarpusavyje, naudojant skirtingo dydžio tos pačios sudėties Cu-KT. Taip pat akivaizdu, kad norint intensyvesnės fotoluminescencijos, Cd-KT yra geresnis pasirinkimas už Cu-KT.

Toliau atitinkami bandiniai buvo laikomi tamsoje (4 °C) tamsoje, siekiant eliminuoti šviesos poveikį kvantiniams taškams. Matuojant Cd-KT ir Cu-KT optinio tankio ir fotoluminescencijos spektrus kelias dienas iš eilės pastebėta, kad nors ir Cd-KT pradinė FL intensyvesnė už Cu-KT, vėliau Cd-KT FL intensyvumas per eksperimento dienas mažėjo, o Cu-KT FL intensyvumas beveik nekito ir išliko pastovus (3.2 pav., Cd-KT dvt ir Cu-KT dvt legendoje). Kiti spektriniai pokyčiai tarp šių KT taip pat skyrėsi: Cd-KT optinis tankis laikui bėgant mažėjo, be to atsirado FL spektrinis poslinkis į ilgabangę



3.1 pav. CdSe/ZnS-COOH (A) ir CuInZnS/ZnS-COOH (B) kvantinių taškų dejonizuotame vandenyje pradiniai optinio tankio ir fotoluminescencijos spektrai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.



3.2 pav. Cd-KT ir Cu-KT FL intensyvumo kitimas 7 dienų laikotarpiu, bandinius laikant skirtingomis apšvietimo sąlygomis. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu. FL vertė registruota ties spektro maksimumu ir normuota į pradinę vertę. Punktyrinė linija nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją.

sritį, o Cu-KT nepakito nei optinis tankis, nei slinkosi FL maksimumas (3.1 lentelė). Cu-KT spektrinių savybių stabilumui įtakos taip pat galėjo turėti ir didesnė KT koncentracija bandinyje už Cd-KT bandinius, tačiau vienoda koncentracija negalėjo būti išlaikyta, nes didesnės koncentracijos Cd-KT bandinių nebūtų galėję pirmomis dienomis užregistruoti prietaisai dėl itin didelio FL intensyvumo, o mažesnės Cu-KT koncentracijos bandinio FL intensyvumas būtų per silpnas.

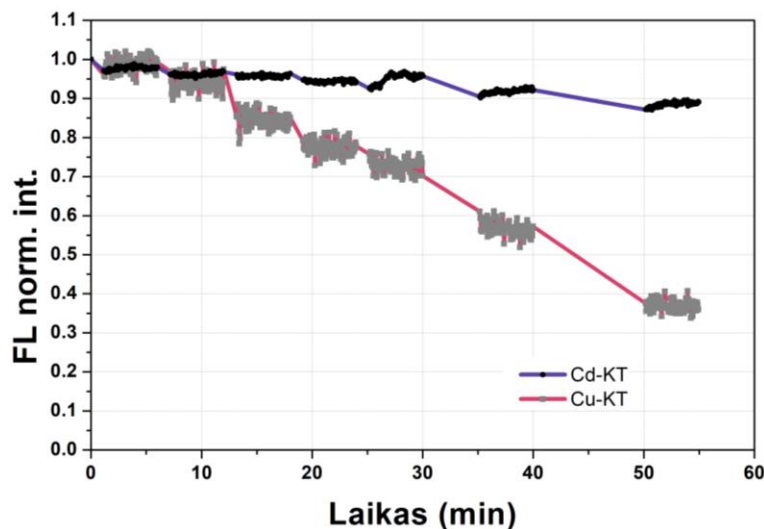
3.1 lentelė. Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje spektriniai pokyčiai per 7 eksperimento paras. Rodyklės nurodo spektrinius pokyčius: ↓ mažėja, ↑ didėja, – pokyčių nėra, → spektras pasislinkęs į ilgabangę pusę, ← spektras pasislinkęs į trumpabangę pusę

Laikymo sąlygos	Cd-KT			Cu-KT		
	OT	FL	FL poslinkis	OT	FL	FL poslinkis
Šaltai tamsoje (dvt)	↓	↓	→	–	↑	–
8 val. per parą apšvietime (dva)	↓	↓	→	↓	↓	→

Cd-KT FL intensyvumo gesimo dejonizuotame vandenyje priežastimi gali būti kvantinių taškų paviršiuje atsirandančios defektinės sritys, kurios atsiranda atsikabinus daliai KT apsaugančių ligandų. Tuomet vietoj jų ant kvantinio taško paviršiaus gali prisijungti terpės molekulės, jonus, taip pat kitus kvantinius taškus. Pakeitus stabilizuojančius ligandus terpės elementais, kvantinis taškas praranda kvantinį našumą, todėl stebimi spektriniai pokyčiai (sumažėjęs OT ir FL) [61]. FL spektro poslinkis į ilgabangę pusę gali atsirasti dėl padidėjusio kvantinių taškų dydžio, dėl prie paviršiaus prisijungusių terpės molekulių ar jonų. Priešingu atveju, defektinių sričių mažėjimas ant KT paviršiaus gali nulemti padidėjusį arba stabilų fotoluminescencijos intensyvumą, taip greičiausiai nutiko su Cu-KT. Teoriškai, kvantinių taškų FL intensyvumo padidėjimas gali būti paaiškinamas kaip nespindulinių šuolių sumažėjimu arba jų suletėjimu. Fotoluminescencijos intensyvumo pokytis parodo, kad kinta kvantinio taško dangalo savybės: dangalo molekulės greičiausiai persitvarko arba yra pakeičiamos kitomis molekulėmis [40,62], taip užimdamos defektines sritis ir stabilizuodamos kvantinį tašką. Panašūs veiksniai gali vykti ir su ligandais, todėl stebimas stabilus Cu-KT FL intensyvumo kitimas.

Norint ištirti Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje spektrinių savybių fotostabilumą buvo atlikti skirtingi eksperimentai. Akvariume laikyti bandiniai buvo apšviesti 8 valandas per parą diodine lempa. Pirmas dvi eksperimento paras Cd-KT bandinio FL intensyvumas mažėjo santykinai greičiau už bandinio, laikyto tamsoje, tačiau trečią parą tiek po apšvietimu, tiek tamsoje laikyti bandiniai buvo praradę apie 50% pradinio FL intensyvumo (3.2 pav., legendoje Cd-KT dva ir Cu-KT dva). Kiti spektriniai pokyčiai sutapo su Cd-KT bandinio laikyto tamsoje (3.1 lentelė). Kita vertus, įtraukus šviesą į Cu-KT laikymo sąlygas pastebėta, kad KT FL intensyvumas per keturias eksperimento paras sumažėjo beveik 90%. Be to, atsirado ir kiti spektriniai pokyčiai, kaip sumažėjęs OT ir FL intensyvumas bei atsiradęs FL spektro poslinkis į ilgabangę sritį (3.1 lentelė). Iš šių rezultatų galima pastebėti, kad Cd-KT dejonizuotame vandenyje spektrinės savybės yra fotostabilesnės už Cu-KT.

Kitame eksperimente kvantinių taškų dejonizuotame vandenyje bandiniai buvo švitinami violetinės šviesos diodu, o tarp švitinimų FL intensyvumo kitimas buvo registruojamas iš dugno. FL intensyvumas buvo matuojamas tamsoje, 5 min. 3.3 pav. matyti, kad švitinimo pradžioje Cd-KT FL intensyvumas mažėja iš lėto, tačiau vėliau, nors ir FL intensyvumas po švitinimo sumažėdavo, tamsoje, per matavimo laiką, FL intensyvumas pradėdavo šiek tiek didėti. Kiti šio bandinio spektriniai pokyčiai buvo panašūs į bandinio, laikyto po 8 val. per parą apšvietimu – sumažėjęs OT, FL intensyvumas bei FL spektro poslinkis į ilgabangę sritį. Tuo tarpu Cu-KT FL intensyvumas didėjant švitinimo dozei – mažėja. Grafike matavimas daug triukšmingesnis už Cd-KT grafiką, kadangi Cu-KT FL iš pat pradžių buvo beveik 10 kartų mažesnio intensyvumo už Cd-KT bandinio, o tai lėmė padidėjusį signalo ir triukšmo santykį.

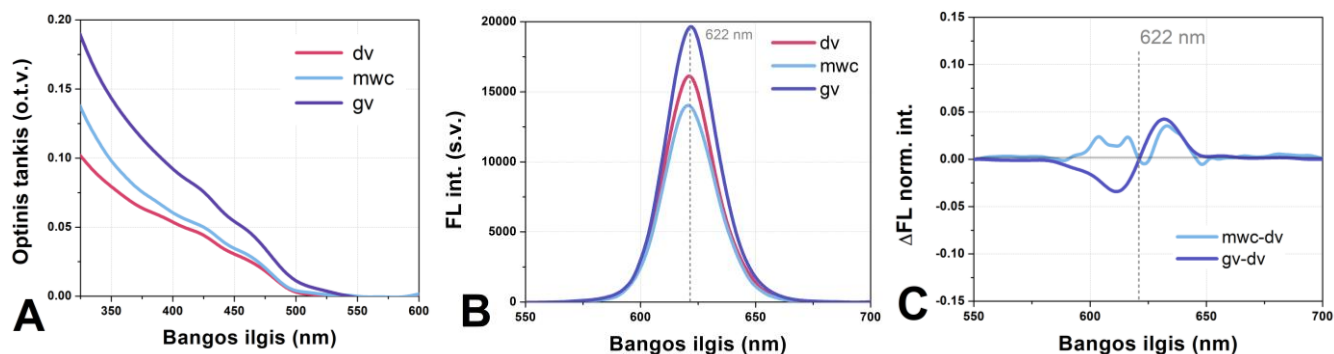


3.3 pav. Šviesos sukeltas Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje FL intensyvumo kitimas. Simboliai nurodo gautas FL intensyvumo vertes ties spektro maksimumu matavimo metu. Linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją, bet taip pat tuo metu buvo švitinami bandiniai. FL vertės normuotos į pradinę FL vertę prieš švitinimą. FL intensyvumas Cd-KT bandinyje registruotas ties 622 nm, Cu-KT bandinyje ties 550 nm.

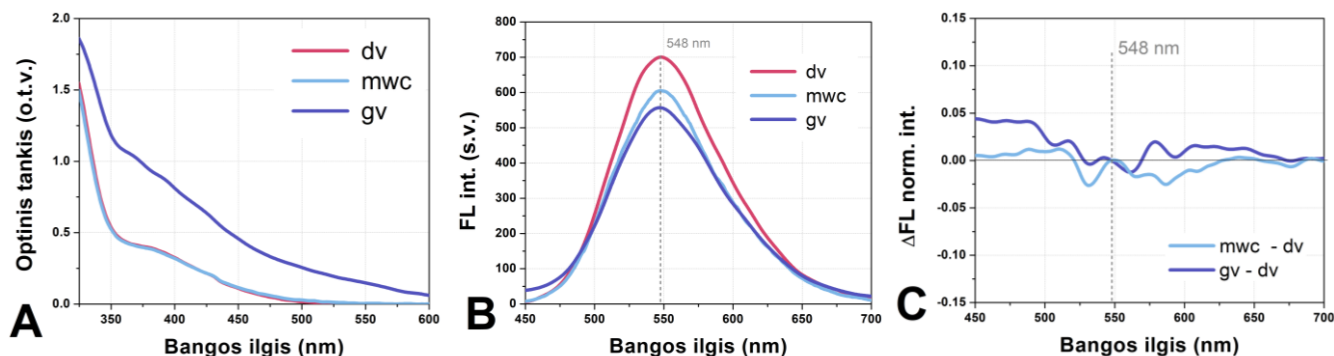
Nepaisant to, kiti spektriniai pokyčiai buvo panašūs į bandinio, laikyto apšvietimo sąlygomis – sumažėjęs OT, FL intensyvumas – tik FL spektro poslinkis buvo nežymus, ir labiau į trumpabangę sritį. Pagal gautus rezultatus pastebėta, kad Cd-KT dejonizuotame vandenyje FL intensyvumas mažėja nepaisant apšvietimo sąlygų, o šviesos spinduliuotė nepaspartina dejonizuoto vandens sukkelto stabilizuojančių ligandų persitvarkymo. Tuo tarpu Cu-KT būdami tamsoje gali išlaikyti spektrinių savybių stabilumą, bet veikiami šviesos spinduliuotės Cu-KT yra mažiau fotostabilūs lyginant su Cd-KT dejonizuotame vandenyje.

3.2 Šviesos poveikis Cd-KT ir Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse

Natūraliomis gamtos sąlygomis nerasime visiškai neutralios aplinkos. Dažniausiai įvairiose vandeninėse terpėse bus jonų, ištirpusių medžiagų, mikroorganizmų ir kitų terpės elementų, kurie gali daryti įtaką kvantinių taškų struktūrai [23]. Šiame darbe, siekiant imituoti natūralios gamtos sąlygas buvo pasirinktos dvi biologinės vandeninės terpės – MWC dumblių auginimo terpė (kitur trumpinama mwc) bei gręžinio vanduo (toliau trumpinama gv). Pradiniai Cd-KT optinio tankio, FL intensyvumo ir skirtuminiai spektrai pavaizduoti 3.4 pav. Optinio tankio spektruose matyti, kad visuose bandiniuose sugerties eksitoninė juosta yra spektriškai išplitusi, bet mažiausiai – kvantinių taškų bandinyje dejonizuotame vandenyje. Cd-KT mwc terpėje bandinio optinis tankis yra didesnis už Cd-KT bandinio



3.4 pav. Cd-KT skirtingose vandeninėse terpėse pradiniai optinio tankio (A), fotoluminescencijos intensyvumo (B) ir skirtuminiai (C) spektrai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.



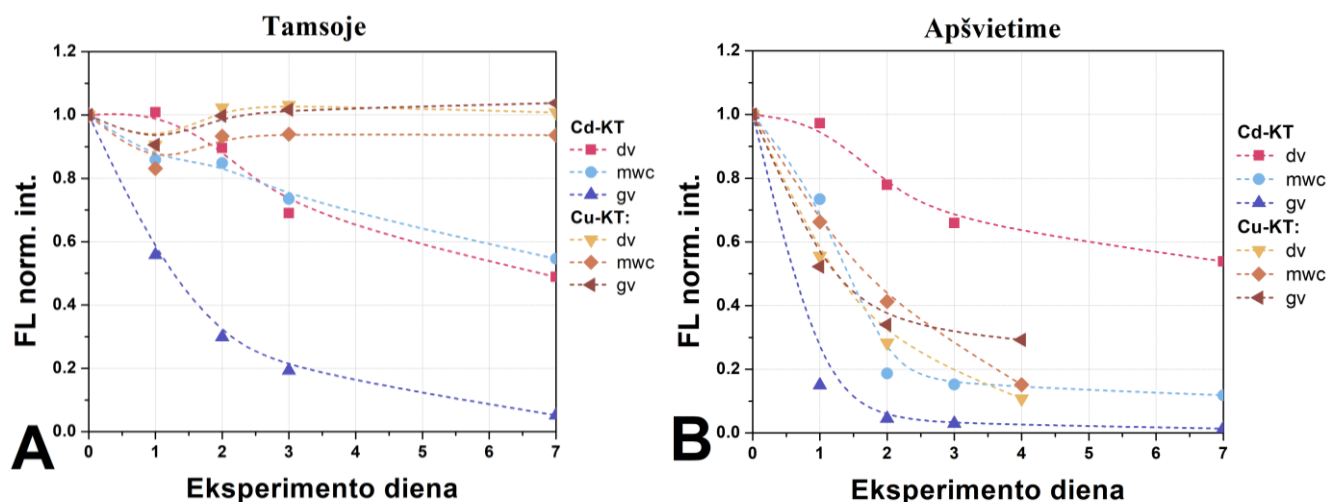
3.5 pav. Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse pradiniai optinio tankio (A), fotoluminescencijos intensyvumo (B) ir skirtuminiai (C) spektrai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

dejonizuotame vandenyje, bet mažesnis už Cd-KT bandinio gręžinio vandenyje, kuriame optinis tankis buvo didžiausias iš visų bandinių bei registruota labiausiai išplitusi sugerties eksitoninė juosta. Atitinkamai FL intensyvumas taip pat didžiausias Cd-KT bandinio gręžinio vandenyje, mažiausias – Cd-KT bandinio mwc terpėje. Skirtuminiai spektrai gauti normuojant pradinis FL spektrus į smailės maksimumo vertę ir atimant normuotus spektrus vieną iš kito (3.4 pav. C). Atėmus Cd-KT bandinio su dv spektrą iš Cd-KT bandinio su gv, matomas nedidelis FL spektro gręžinio vandenyje poslinkis į ilgabangę sritį. Atitinkamai atlikus veiksmus Cd-KT bandinyje su mwc stebimas FL spektro praplatėjimas lyginat su Cd-KT bandinio su dv spektru.

Pradiniai Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse optinio tankio, fotoluminescencijos ir skirtuminiai spektrai pavaizduoti 3.5 pav. Iš A dalies matyti, kad Cu-KT dejonizuotame vandenyje bandinio ir Cu-KT su mwc bandinio optinio tankio spektrai sutampa, tuo tarpu Cu-KT bandinio su gręžinio vandeniu optinis tankis didesnis bei sugerties eksitoninė juosta praplatėjusi ilgabangėje pusėje. Iš turimų bandinių Cu-KT fotoluminescencijos intensyvumas buvo didžiausias Cu-KT bandinyje su dv, bandinyje su gv – mažiausias. Skirtuminiuose FL spektruose matyti, kad abeiose terpėse žymių poslinkių neatsiranda.

Gauti rezultatai parodo, kad per valandą nuo bandinių paruošimo terpė paveikia kvantinių taškų struktūrą. Kadangi visos vandeninės terpės yra skirtingų cheminių sudėčių bei pH verčių, jų poveikis kvantiniams taškams taip pat yra skirtingas. Padidėjusi Cd-KT ir Cu-KT bandinių gręžinio vandenyje sklaida parodo, kad terpės joninė sudėtis gali paskatinti kvantinių taškų stabilizuojančio ligandų sluoksnio persitvarkymą, ligandų atkibimą bei defektinių sričių atsiradimą kvantinio taško paviršiuje, dėl ko KT apkimba terpėje esantys jonai, vandens molekulės ar kitos medžiagos bei prasideda kvantinių taškų agregacija [44,63]. Sklaidą sukelti taip pat gali ir bandinyje nuo KT atkibę MWC terpėje taip pat yra ištirpusių medžiagų ir jonų, tačiau lyginant su gręžinio vandeniu, joje šis procesas su KT stabilizuojančių ligandų persitvarkymu vyksta lėčiau. Be to, iš pradinių fotoluminescencijos spektrų matyti, kad Cd-KT gręžinio vandenyje FL intensyvumas ne tik, kad nėra sumažėjęs, lyginant su kitais bandiniais, bet yra ir didžiausias, nepaisant taip pat registruotos padidėjusios sklaidos optinio tankio spektre, tad greičiausiai šioje terpėje paėjus valandai nuo bandinio paruošimo tebevyksta greiti nepusiausvyriniai procesai. Cu-KT bandinio su gręžinio vandeniu FL intensyvumas buvo mažiausias lyginant su kitomis tirtomis terpėmis, o optinis tankis daug didesnis, todėl galima manyti, kad šiame bandinyje Cu-KT ligandai atkibo greičiau ir juos pakeitė terpėje esantys jonai ar molekulės, dėl to stebima didesnė sklaida bei sumažėjęs FL intensyvumas. Kadangi nėra Cu-KT FL spektro poslinkių į ilgabangę pusę, agregatai praėjus valandai po bandinio paruošimo dar nesusidaro, arba jų buvo labai nedaug.

Išmatavus pradinius spektrus, bandiniai buvo palikti skirtingomis laikymo sąlygomis – tamsoje (4 °C temperatūroje) bei po 8 val. per parą apšvietimu (palaikant 22 °C temperatūrą). Pastebėtas kadmio kvantinių taškų FL intensyvumo kitimas per eksperimento parą priklauso nuo bandinio terpės (3.6 pav. A). Nors pradinuose fotoluminescencijos spektruose Cd-KT su gv FL intensyvumas buvo didžiausias iš visų bandinių, 7 eksperimento parą bandinys, laikytas tamsoje, praranda beveik 90% savo pradinio intensyvumo. Tuo tarpu Cd-KT dejonizuotame vandenyje ir mwc terpėje FL intensyvumas mažėjo maždaug vienodai, tik iki 3 paros Cd-KT su mwc FL intensyvumas mažėjo lėčiau nei bandinio su dejonizuotu vandeniu. 7 parą abu bandiniai buvo praradę apie 50% pradinio intensyvumo. Kiti spektriniai pokyčiai, nepriklausomai nuo terpės, buvo daugmaž vienodi (3.1-3.3 lentelės). Pagal juos tikėtina, kad terpė ir toliau veikia kvantinių taškų struktūrą, atsikabina daugiau ligandų, pradeda mažėti KT kvantinis našumas, formuotis daugiau KT agregatų. Šis procesas gręžinio vandenyje vyksta greičiau nei kitose tirtose vandeninėse terpėse. Tuo tarpu Cu-KT bandinių skirtingose vandeninėse terpėse, laikyti tamsoje,



3.6 pav. Cd-KT ir Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse FL intensyvumo kitimo per eksperimento paras grafikai, bandinius laikant tamsoje (A) ir apšvietus 8 val. per parą (B). FL žadinta 405 nm bangos ilgiu. FL vertė registruota ties spektro maksimumu ir normuota į pradinę vertę. Punktyrinės linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją.

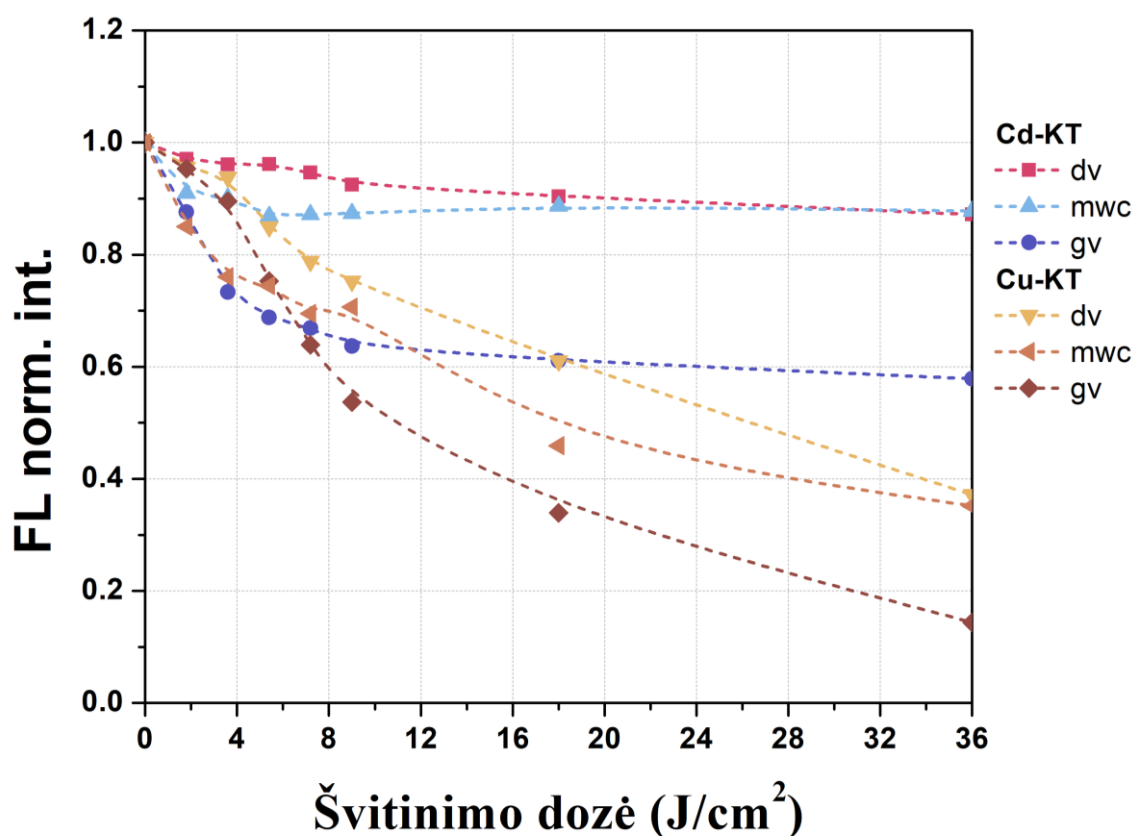
FL intensyvumas per 7 eksperimento paras išlieka stabilus, nepriklausomai nuo bandinio terpės (3.6 pav. A). Kiti spektriniai pokyčiai per šias dienas taip pat nebuvo registruoti.

3.2 lentelė. Cd-KT ir Cu-KT gręžinio vandenyje spektriniai pokyčiai per 7 eksperimento paras (↓ mažėja, ↑ didėja, – nėra, → spektras pasislinkęs į ilgabangę pusę, ← spektras pasislinkęs į trumpabangę pusę)

Laikymo sąlygos	Cd-KT			Cu-KT		
	OT	FL	FL poslinkis	OT	FL	FL poslinkis
Tamsoje	↓	↓	→	–	↑	–
Apšvietime	↓	↓	→	–	↓	←

3.3 lentelė. Cd-KT ir Cu-KT mwc terpėje spektriniai pokyčiai per 7 eksperimento paras (↓ mažėja, ↑ didėja, – nėra, → spektras pasislinkęs į ilgabangę pusę, ← spektras pasislinkęs į trumpabangę pusę)

Laikymo sąlygos	Cd-KT			Cu-KT		
	OT	FL	FL poslinkis	OT	FL	FL poslinkis
Tamsoje	↓	↓	→	–	↑	–
Apšvietime	↓	↓	→	↓	↓	→



3.7 pav. Šviesos sukeltas Cd-KT ir Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse FL intensyvumo kitimas. Simboliai nurodo gautas FL intensyvumo vertes ties spektro maksimumu matavimo metu.

Punktyrinės linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją. Švitinimas atliktas tarp FL matavimų. FL intensyvumas Cd-KT bandinyje registruotas ties 622 nm, Cu-KT bandinyje ties 548 nm. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

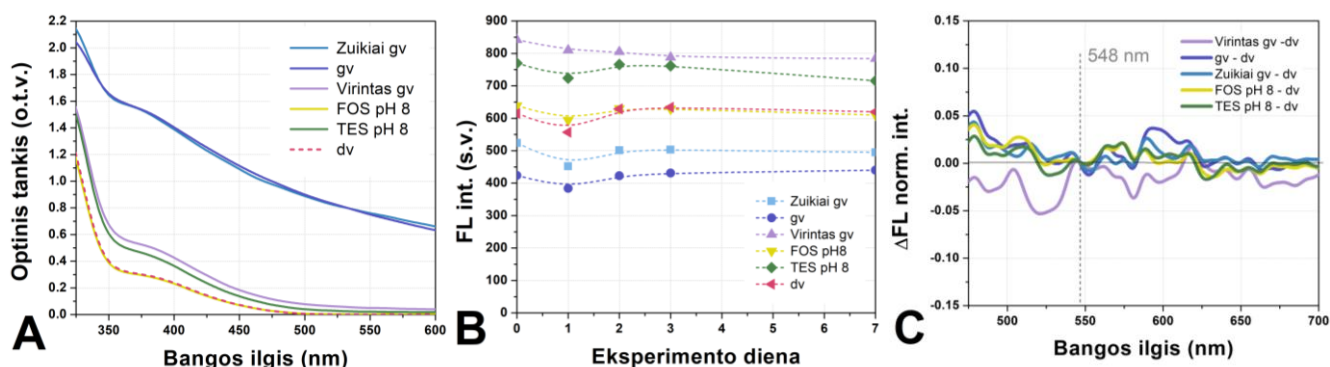
Įtraukus šviesos spinduliuotės poveikį, pastebėta, kad Cd-KT visų bandinių FL intensyvumas pirmąsias tris eksperimento paras mažėja, tada stabilizuojasi (3.6 pav. B). Kiti spektriniai pokyčiai sutampa su Cd-KT bandinių, laikytų tamsoje, tačiau įtraukus šviesos spinduliuotę, procesai, keičiantys kvantinio taško struktūrą, vyksta greičiau. Šviesos spinduliuotės sukeltas fotoluminescencijos stabilizavimas ir atstatymas nėra visiškai aiškūs procesai, tačiau gali būti aiškinami tokiais mechanizmais kaip kvantinių taškų krūvininkų fotoneutralizacija, topologinių paviršiaus defektų pašalinimas arba fotoindukuotas paviršiaus stabilizatorių persitvarkymas [44]. Analogiškas FL stabilizavimas Cu-KT bandiniuose nebuvo stebimas. Cu-KT bandinių FL buvo smarkiai sumažėjusi jau 4 eksperimento parą (lyginant Cd-KT ir Cu-KT FL intensyvumą, pastarųjų fotoluminescencija buvo ypač maža). Cu-KT gręžinio vandenyje taip pat atsirado FL spektro poslinkis į trumpabangę pusę. Pagal gautus rezultatus šviesos poveikis gali būti paaiškintas KT stabilizuojančių ligandų sluoksnio poveikiu – paveikti šviesos

Cd-KT paviršiaus ligandai galimai persitvarko, dalis atkimba, susidaro agregatai, tačiau šis procesas nepakankamas, kad šviesa ir terpė paveiktų Cd-KT branduolio-apvalkalo struktūrą. Tuo tarpu paveikti šviesos Cu-KT paviršiaus ligandai greičiausiai atsikabina, o terpė ir šviesos spinduliuotė pradeda veikti Cu-KT struktūrą, paskatindama KT degradaciją.

Atlikus KT bandinių biologinėse vandeninėse terpėse FL intensyvumo matavimus, kuomet bandiniai tarp matavimų buvo švitinami violetinės spalvos diodu, gautos atitinkamos FL intensyvumo kitimo nuo švitinimo dozės tendencijos, kaip ir bandinių, laikytų apšvietimo sąlygomis (3.7 pav.). Cd-KT vandeninėse terpėse FL intensyvumo kitimas priklauso tiek nuo terpės, tiek nuo švitinimo dozės. Rezultatuose matyti, kad Cd-KT gręžinio vandenyje FL intensyvumas iš visų tirtų terpių sumažėja greičiausiai esant mažoms švitinimo dozėms. Tuomet, nepriklausomai nuo terpės, surinkus maždaug 7-9 J/cm² švitinimo dozę, Cd-KT FL intensyvumas stabilizuojasi, taip, kaip buvo stebima Cd-KT bandiniuose, kurie po 8 val. per parą būdavo apšviečiami. Tuo tarpu, Cu-KT bandinių FL intensyvumas mažėja didėjant surinktai švitinimo dozei. Cu-KT bandinyje su dejonizuotu vandeniu FL intensyvumas mažėjo lėčiausiai, o su gręžinio vandeniu – greičiausiai. Kiti spektriniai pokyčiai taip pat indikuoja, kad esant didelėms švitinimo dozėms, šviesos spinduliuotės poveikis kvantinio taško struktūrai yra negrįžtamas, mažėja tiek optinis tankis, tiek FL, o atsiradęs FL spektro poslinkis į trumpabangę pusę parodo, kad mažėja kvantinio taško dydis (3.4 lentelė). Taigi, nors tamsoje vandeninėse terpėse CuInZnS/ZnS-COOH KT spektrinės savybės stabilesnės nei CdSe/ZnS-COOH KT, atsiradus šviesos spinduliuotės poveikiui, Cu-KT spektrinės savybės yra mažiau fotostabilios už Cd-KT. Surinkus 9 J/cm² švitinimo dozę, Cd-KT FL intensyvumo kitimas stabilizuojasi, o Cu-KT FL intensyvumas ir toliau mažėja iki surinktos 36 J/cm² švitinimo dozės.

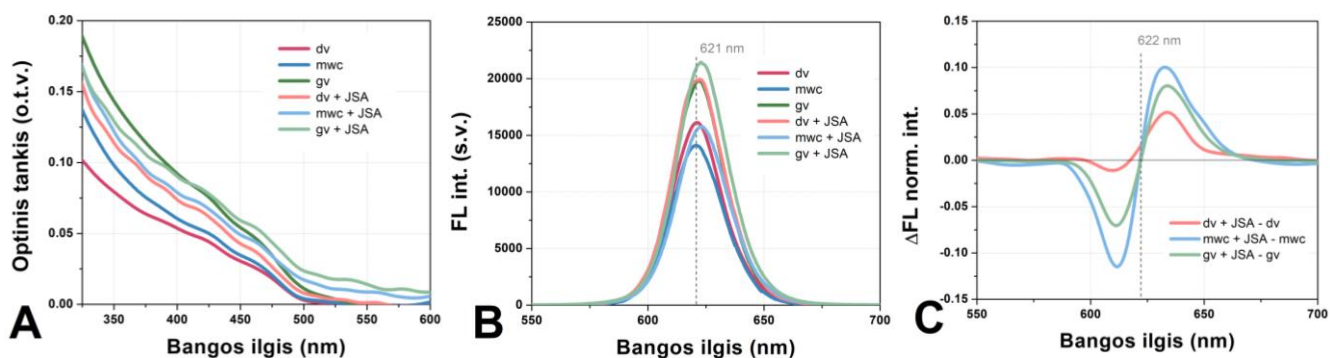
3.4 lentelė. Cd-KT ir Cu-KT spektriniai pokyčiai po švitinimo (↓ mažėja, ↑ didėja, – nėra, → spektras pasislinkęs į ilgabangę pusę, ← spektras pasislinkęs į trumpabangę pusę)

Vandeninė terpė	Cd-KT			Cu-KT		
	OT	FL	FL poslinkis	OT	FL	FL poslinkis
Dejonizuotas vanduo	↑	↓	→	↓	↓	←
Gręžinio vanduo	↑	↓	–	↓	↓	←
MWC	↑	↓	–	↓	↓	←



3.8 pav. Cu-KT skirtingose vandeninėse terpėse pradiniai optinio tankio (A), fotoluminescencijos intensyvumo kitimo per eksperimentines dienas (B) ir pradiniai FL intensyvumo skirtuminių spektrų (C) grafikai.

Gręžinio vandenyje stebima KT agregacija pastebėta ne tik šitame darbe [26]. Visgi, tebelieka klausimas, kas gręžinio vandens sudėtyje gali turėti įtakos ryškiems kvantinių taškų spektriniais pokyčiams lyginant su kitomis tirtomis vandeninėmis terpėmis? Tam nustatyti Cu-KT bandiniai buvo paruošti fosfatiniame ir TES buferiniuose tirpaluose (abiejų pH 8) (siekiant eliminuoti terpės pH įtaką, kadangi ir gręžinių vandens yra panašaus pH), kitame natūraliame gręžinio vandenyje (Zuikių g. gręžinio vanduo išgautas iš kitos lokacijos, todėl tai irgi gali turėti įtaką KT spektriniam stabilumui) bei virintame gręžinio vandenyje. Iš pradinių sugerties spektrų (3.8 pav. A) matyti, kad Cu-KT bandinių su gręžinio vandeniu ir Zuikių g. gręžinio vandeniu optinio tankio spektrai sutampa ir turi didžiausią optinį tankį iš visų tirtų Cu-KT bandinių. Cu-KT bandinys su fosfatiniu buferiniu tirpalu pH8 ir dejonizuotu vandeniu taip pat turi sutampančius spektrus, kurie turi mažiausią optinį tankį iš visų tirtų bandinių. Cu-KT bandinys su virintu gręžinio vandeniu turi šiek tiek didesnę sugerties eksitoninės juostos intensyvumą už KT bandinio su TES buferiniu tirpalu pH 8, bet trumpabangėje srityje šių bandinių optinis tankis sutampa. Bandinių FL intensyvumo kitimas per eksperimento paras (3.8 pav. B), bandinius laikant šaltai parodo, kad visų bandinių FL intensyvumas išliko daugmaž stabilus, lyginant su bandinių pradinėmis FL vertėmis. Cu-KT bandinių su gv ir Zuikiai gv FL intensyvumas buvo mažiausias iš visų tirtų bandinių, o KT bandinio su virintu gv FL intensyvumas buvo didžiausias. FL spektro poslinkių tarp bandinių nebuvo (3.8 pav. C). Nors gręžinio vanduo turi apie pH 8,12 (Zuikiai gv pH 7,8), gauti rezultatai parodo, kad pH vertė nėra lemiančioji detalė, kodėl šioje terpėje paruošti Cu-KT jau po valandos turi tokią didelę sklaidą bei mažesnę FL intensyvumą nei kitos terpės. Tą paaiškinti gali bandinys su virintu gręžinio vandeniu. Šis bandinys buvo paruoštas užvirinus gręžinio vandenį, palaukus, kol atvės ir po to reikiamą tūrio dalį paėmus nuo paviršiaus. Virimas nepanaikina nei terpėje esančių metalų, nei jonų (o pastebėta, kad Na^+ ir Ca^{2+} turi įtakos KT agregacijai [23]), tik jie nusėda ant dugno – kietas vanduo yra suminkštinamas. Tai

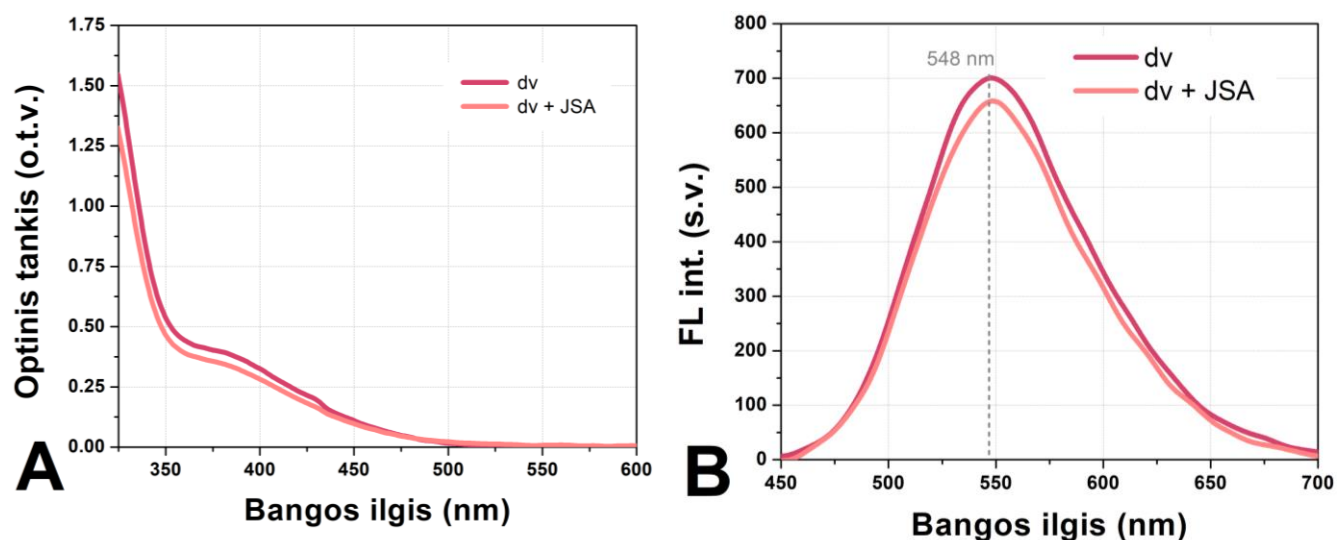


3.9 pav. Cd-KT skirtingose vandeninėse terpėse su ir be JSA pradiniai optinio tankio (A), fotoluminescencijos intensyvumo (B) ir skirtuminiai (C) grafikai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu. galėjo turėti įtakos pakitusioms tų pačių Cu-KT spektrinėms savybėms toje pačioje terpėje, tik užvirintoje. Galimai būtent vandens kietumas turi įtakos greitesnei terpės sąveikai su Cu-KT struktūra bei agregatų formavimuisi.

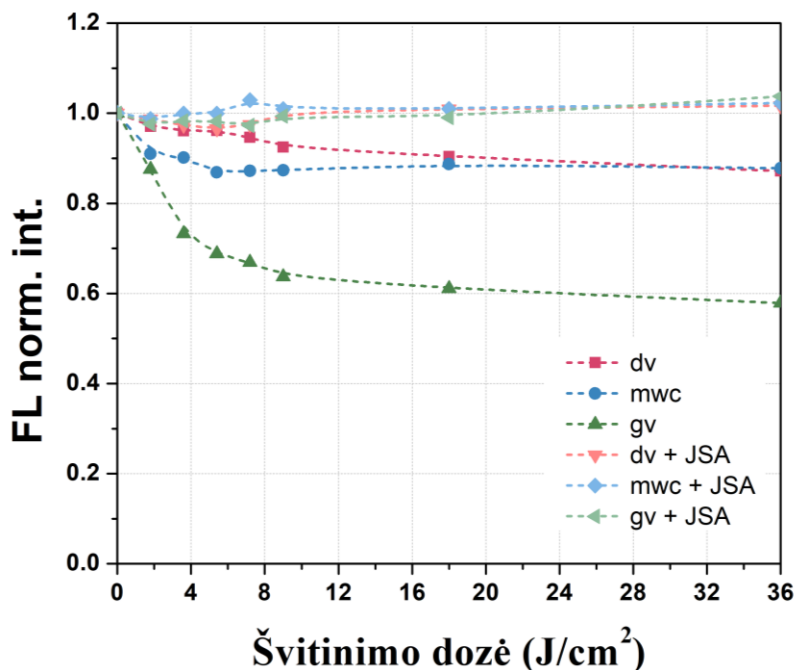
3.3 Šviesos poveikis Cd-KT ir Cu-KT bandiniams su JSA ir vienalaščiais žaliaisiais dumbliais

Dažnai ieškoma būdu, kaip pagerinti kvantinių taškų stabilumą ir fotostabilumą, jiems esant vandeninėje terpėje. Siekiant išlaikyti KT struktūrą, jie padengiami dangalu, stabilizuojančiais ligandais [14]. Norint išsiaiškinti JSA poveikį šiame tyrime naudotiems CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantiniams taškams, buvo paruošti šių KT bandiniai vandeninėse terpėse su JSA. Cd-KT bandiniai su JSA buvo paruošti visose anksčiau tirtose terpėse – dejonizuotame vandenyje, gręžinio vandenyje bei mwc dumblių auginimo terpėje. Pradiniame Cd-KT optinio tankio spektruose palyginti bandinių be ir su JSA spektrai (3.9 pav. A.). Juose matyti, kad į tirpalą įdėjus JSA, padidėja optinis tankis, išskyrus gręžinio vandenyje, kuriame bandinio su JSA optinis tankis yra šiek tiek mažesnis. FL intensyvumo spektruose (3.9 pav. B) taip pat matosi, kad Cd-KT FL intensyvumas su JSA yra didesnis, už bandinių be JSA. Be to, skirtuminiuose spektruose matomas Cd-KT bandinių su JSA poslinkis į ilgabangę pusę (3.9 pav. C). Šie spektriniai pokyčiai parodo, kad JSA reaguoja su Cd-KT stabilizuojančiais ligandais, aplimpa galimai sudarydamas papildomą stabilizuojantį dangalą, apsaugantį Cd-KT nuo terpės poveikio. Tai ypač pastebima Cd-KT gręžinio vandenyje, kadangi bandinio su JSA optinis tankis mažesnis už bandinio be JSA, vadinasi JSA, nors ir padidina dalelės dydį, apsaugo nuo terpės sukeltos agregacijos, kuri buvo stebima Cd-KT bandiniuose su gręžinio vandeniu be JSA.

Cu-KT bandinys su JSA buvo ištirtas tik dejonizuoto vandens terpėje. Pradiniuose spektruose matyti, kad Cu-KT bandinio su JSA optinis tankis yra šiek tiek mažesnis už bandinio be JSA (3.10 pav. A), kaip ir mažesnis FL intensyvumas. Spekto poslinkiai nebuvo registruoti. Iš šių rezultatų galima pastebėti,

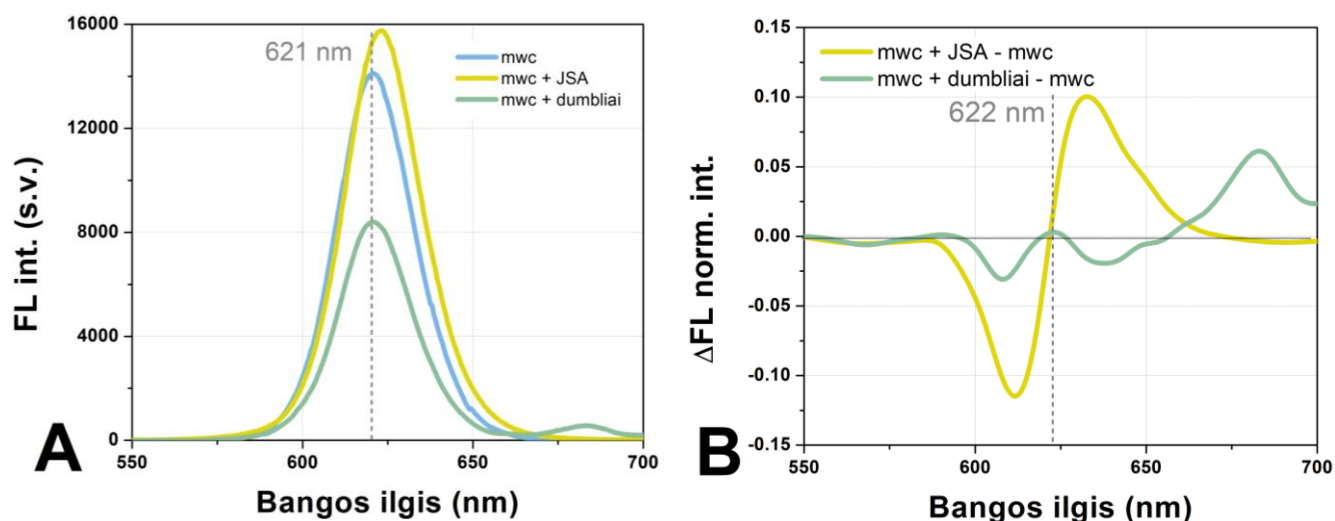


3.10 pav. Cu-KT dejonizuotame vandenyje su ir be JSA pradiniai optinio tankio (A), fotoluminescencijos intensyvumo (B) ir skirtuminiai (C) grafikai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.



3.11 pav. Šviesos sukeltas Cd-KT KT skirtingose vandeninėse terpėse su ir be JSA FL intensyvumo kitimas. Simboliai nurodo gautas FL intensyvumo vertes ties spektro maksimumu matavimo metu. Punktyrinės linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją. Švitinimas atliktas tarp FL matavimų. FL intensyvumas Cd-KT bandinyje registruotas ties 622 nm, FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

kad JSA Cu-KT neapsaugo taip, kaip Cd-KT. Tam galėjo turėti įtakos patyčių Cu-KT stabilizuojantis apsauginis sluoksnis, kadangi iš ankstesnių rezultatų taip pat pastebėta, kad nepriklausomai nuo terpės sudėties, jei joje nėra daug jonų ar ištirpusių medžiagų, terpės įtaka Cu-KT bus maža.



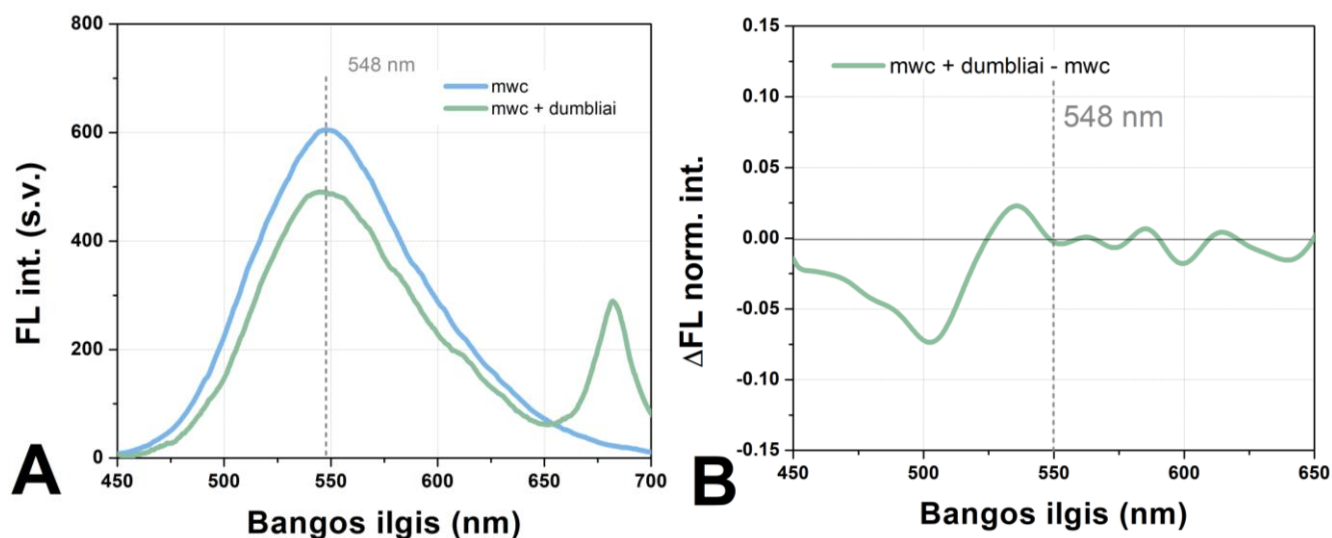
3.12 pav. Cd-KT mwc terpėje, mwc terpėje su JSA ir mwc terpėje su dumbliais pradiniai FL intensyvumo (A) ir skirtuminiai (B) spektrai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

Švitinant Cd-KT bandinius vandeninėse terpėse su JSA pastebėta, kad FL intensyvumas didėjant surinktai švitinimo dozei nesikeičia ir išlieka stabilus. Akivaizdus skirtumas tarp Cd-KT bandinių be ir su JSA matomas 3.11 paveikslėlyje. Kiti spektriniai pokyčiai nurodyti 3.5 lentelėje. Šie spektriniai pokyčiai parodo, kad surinkus 36 J/cm^2 švitinimo dozei, Cd-KT su JSA struktūrinių pokyčių neatsiranda. Šie rezultatai parodo, kad JSA baltymui ant Cd-KT paviršiaus suformavus apsauginį dangalą, jis apsaugo nuo šviesos sukkelto neigiamo poveikio, nepriklausomai nuo terpės joninės sudėties.

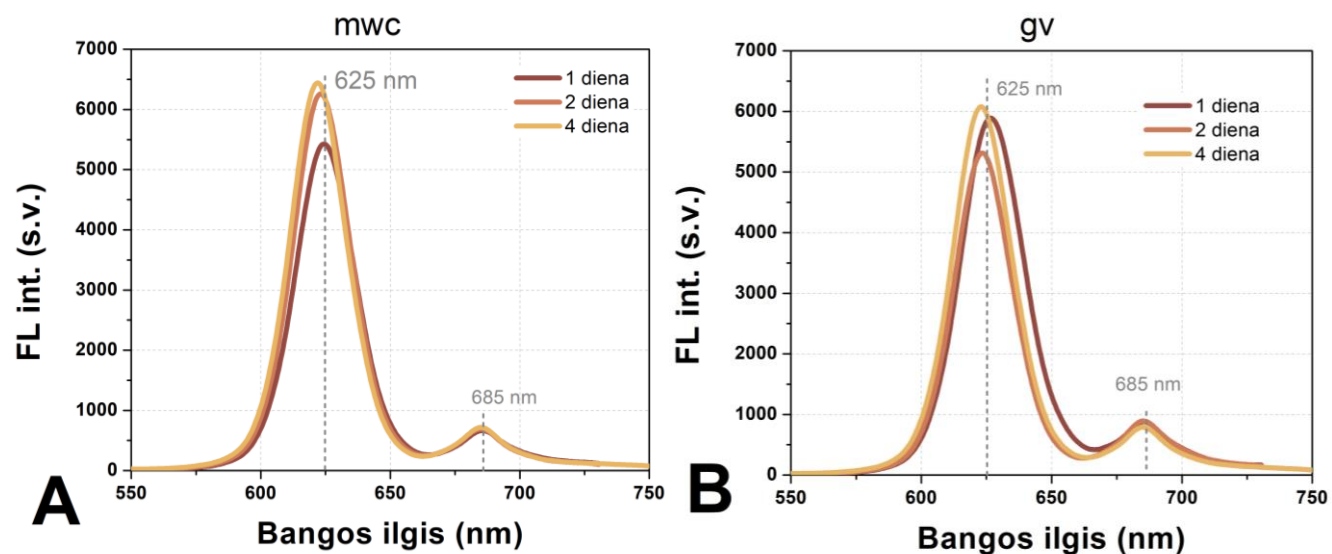
3.5 lentelė. Cd-KT be ir su JSA spektriniai pokyčiai po švitinimo (↓ mažėja, ↑ didėja, – nėra, → spektras pasislinkęs į ilgabangę pusę, ← spektras pasislinkęs į trumpabangę pusę)

Vandeninė terpė	Cd-KT be JSA			Cd-KT su JSA		
	OT	FL	FL poslinkis	OT	FL	FL poslinkis
Dejonizuotas v.	↑	↓	→	–	–	–
Gręžinio vanduo	↑	↓	–	–	–	–
MWC	↑	↓	–	–	–	–

Žalieji vienaląsčiai dumbliai *Scenedesmus quadricauda* į tyrimą buvo įtraukti, siekiant praplėsti žinias apie dumblių poveikį KT struktūrai. Dumblių ekstraląstelinė medžiaga būna baltyminės kilmės, todėl galėtų veikti kaip baltymas ir galimai sukurti tokią pačią apsauginę funkciją kaip JSA. Tam ištirti, buvo paruošti Cd-KT ir Cu-KT mwc terpėje bandiniai su dumbliais. Pradiniai Cd-KT fotoluminescencijos intensyvumo spektrai parodo, kad terpėje atsiradus dumbliais, Cd-KT FL

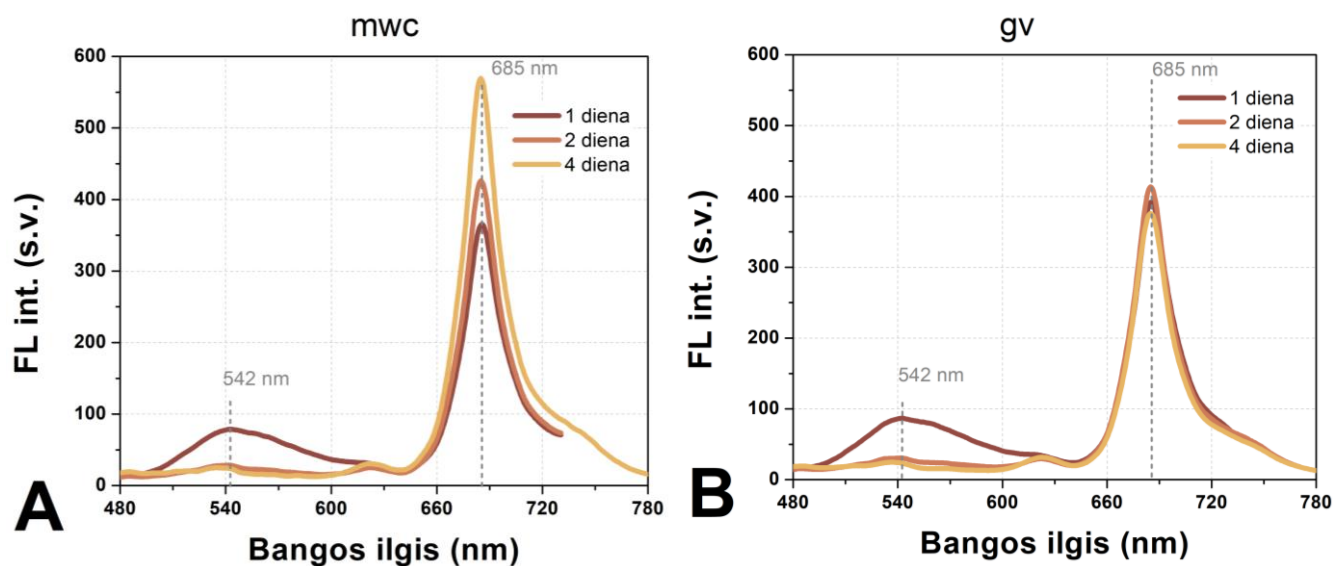


3.13 pav. Cu-KT mwc terpėje ir mwc terpėje su dumbliais pradiniai FL intensyvumo (A) ir skirtuminiai (B) spektrai. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.



3.14 pav. Cd-KT mwc terpėje (A) ir gręžinio vandenyje (B) bandinių su ir be dumblių FL intensyvumo kitimas per eksperimento dienas. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

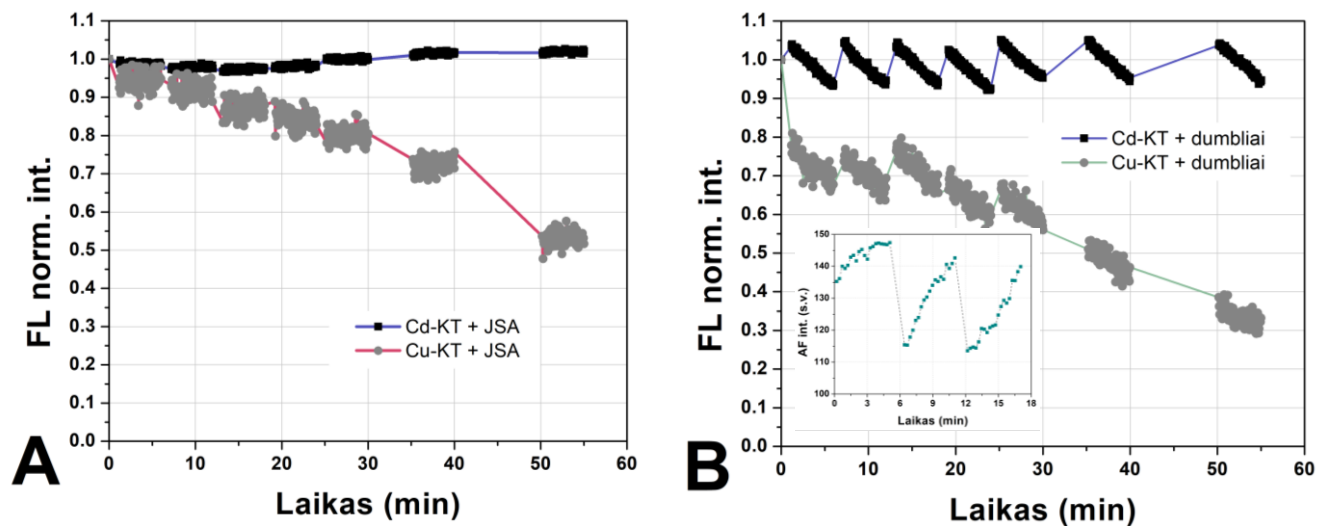
intensyvumas yra 1.75 karto mažesnis už bandinio be dumblių, ir beveik du kartus mažesnis už bandinio su JSA (3.12 pav. A). Skirtuminiuose spektruose (3.12 pav. B), kad terpėje atsiradus dumbliams FL spektrinių poslinkių neatsirado, tik nedidelis spektrinis susiaurėjimas, lyginant su bandiniu be dumblių. Panašūs rezultatai gauti ir su Cu-KT bandiniais – terpėje esant dumbliams, FL intensyvumas sumažėja, tačiau ryškių spektrinių poslinkių neatsiranda (3.13 pav.). Iš šių rezultatų galima spręsti, kad praėjus valandai nuo bandinių paruošimo, žalieji vienaląsčiai dumbliai nepaveikia Cd-KT ir Cu-KT taip kaip JSA bei nepagerina kvantinių taškų pradinių spektrinių savybių, nulemtų terpės cheminės sudėties.



3.15 pav. Cu-KT mwc terpėje (A) ir gręžinio vandenyje (B) bandinių su ir be dumblių FL intensyvumo kitimas per eksperimento dienas. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

Norint suprasti dumblių įtaką Cd-KT ir Cu-KT spektrinių savybių fotostabilumui, Cd-KT ir Cu-KT bandiniai mwc terpėje ir gręžinio vandenyje su dumbliais buvo laikomi akvariume, esant 24 val. apšvietimui. Iš FL intensyvumo kitimo per eksperimento paras pastebėta, kad Cd-KT FL intensyvumas didėja, be to atsiranda poslinkis į trumpabangę spektro pusę tiek bandinyje su mwc terpe, tiek su gręžinio vandeniu (3.14 pav.). Tuo tarpu Cu-KT FL intensyvumas tiek bandinyje su mwc terpe, tiek su gręžinio vandeniu mažėja, be to, taip pat atsiranda FL spektro poslinkis į trumpabangę pusę. Iš šių rezultatų galima pastebėti, kad nors ir pradinis Cd-KT FL intensyvumas nėra toks didelis, kaip bandinių be dumblių, ar JSA, tačiau esant pastoviam apšvietimui, dumbliai apsaugo Cd-KT nuo šviesos spinduliuotės sukeltų spektrinių pokyčių, tokių kaip FL intensyvumo mažėjimas. Galimai Cd-KT reaguodami su dumbliais, praranda dalį stabilizuojančių ligandų, tačiau vietoj jų prikimba prie vienaląsčių dumblių sienelės, taip pagerinant Cd-KT kvantinę našumą. Visgi, su Cu-KT panašus efektas nėra stebimas, bandiniuose Cu-KT FL intensyvumas smarkiai sumažėja, ir yra mažesnis už pačių dumblių autofluorescenciją. Poslinkiai į trumpabangę pusę šituose bandiniuose gali reikšti Cu-KT degradaciją, bet, sprendžiant iš ankstesnių rezultatų, labiau dėl šviesos spinduliuotės įtakos, o ne dumblių buvimo terpėje.

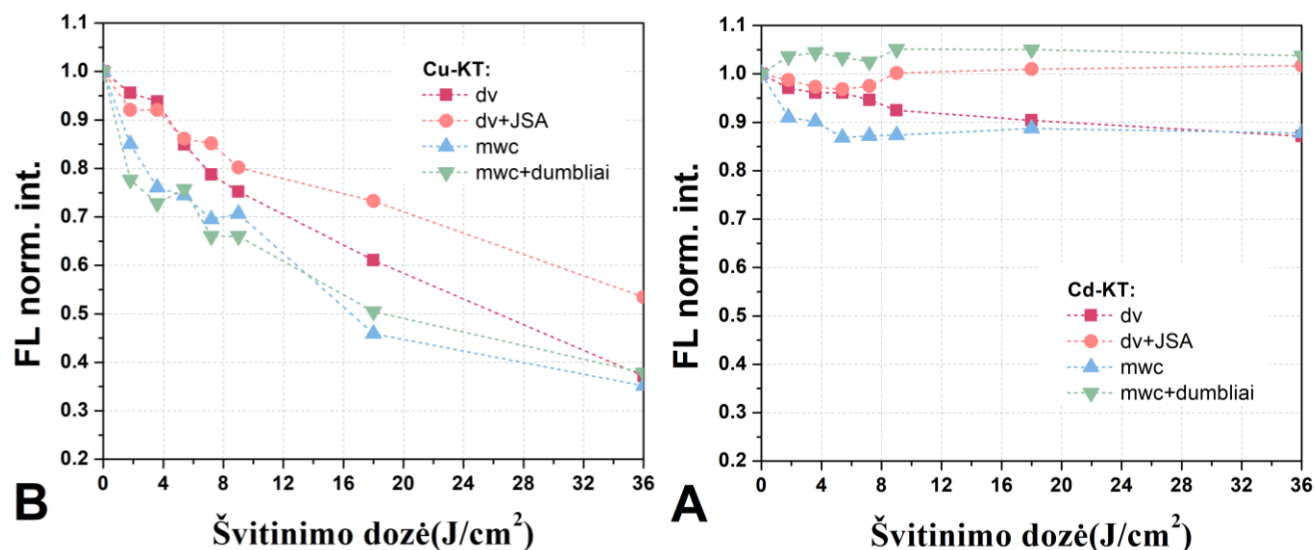
Siekiant nustatyti surinktos švitinimo dozės įtaką Cd-KT ir Cu-KT FL intensyvumo kitimui, bandinyje esant JSA ir žaliesiems vienaląsčiams dumbliams, buvo paruošti Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje bandiniai su JSA ir Cd-KT ir Cu-KT mwc terpėje bandiniai su dumbliais. Tarp švitinimų matuojant FL intensyvumo kitimą per penkias minutes pastebėta, kad Cd-KT bandinyje su JSA FL intensyvumas išlieka stabilus tiek matavimo metu, tiek po vis ilgėjančio švitinimo laiko (3.16 pav.



3.16 pav. Šviesos sukeltas Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje su JSA (A) ir mwc terpėje su dumbliais (B) FL intensyvumo kitimas. Simboliai nurodo gautas FL intensyvumo vertes ties spektro maksimumu matavimo metu. Linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją, bet taip pat tuo metu buvo švitinami bandiniai. FL vertės normuotos į pradinę FL vertę prieš švitinimą. FL intensyvumas Cd-KT bandinyje registruotas ties 622 nm, Cu-KT bandinyje ties 550 nm.

A). Cu-KT bandinyje su JSA panašus FL intensyvumo stabilumas nebuvo registruotas – jame FL intensyvumas mažėjo ilgėjant švitinimo laikui. Tuo tarpu Cd-KT bandinyje su dumbliais stebėtas procesas, kuomet po švitinimo Cd-KT FL intensyvumas padidėja, tačiau matavimo metu vėl sumažėja. Patikrinus kaip tuo metu keičiasi dumblių autofluorescencijos spektras ties 685 nm pastebėta, jog šie, po švitinimo turi mažesnę FL intensyvumą, kuris matavimo metu kyla (3.16 pav. B, ir mažesnis grafikas B dalyje). Kadangi atstumas tarp KT ir dumblių chlorofilų nėra toks mažas, kad galėtų vykti Förster'io rezonansinė pernaša (kur KT būtų donoras, o chlorofilas akceptorius), čia greičiausiai vyksta dumblių ekranavimas. Palyginus Cd-KT ir Cu-KT bandinių FL intensyvumo kitimą nuo švitinimo dozės pastebėta, kad JSA ir dumblių buvimas bandinyje apsaugo Cd-KT nuo surinktos mažos švitinimo dozės poveikio Cd-KT FL intensyvumui. Visgi, surinkus maždaug 9 J/cm^2 švitinimo dozę, FL intensyvumuose visuose Cd-KT bandiniuose stabilizuojasi (3.17 pav. A). Taip pat, nors Cu-KT spektroskopinių savybių pokyčių įdėjus JSA beveik nebuvo, tačiau švitinant didesne nei 9 J/cm^2 švitinimo dozę, JSA pagerino tiek Cd-KT, tiek Cu-KT spektrinių savybių fotostabilumą lyginant su KT atitinkamoje terpėje be baltymo.

Norint labiau suprasti žaliųjų vienląsčių dumblių poveikį Cd-KT ir Cu-KT buvo taip pat pasitelkti ir mikroskopijos metodai. *Scenedesmus quadricauda* ląstelių su Cd-KT mwc ir gręžinio vandens terpėje



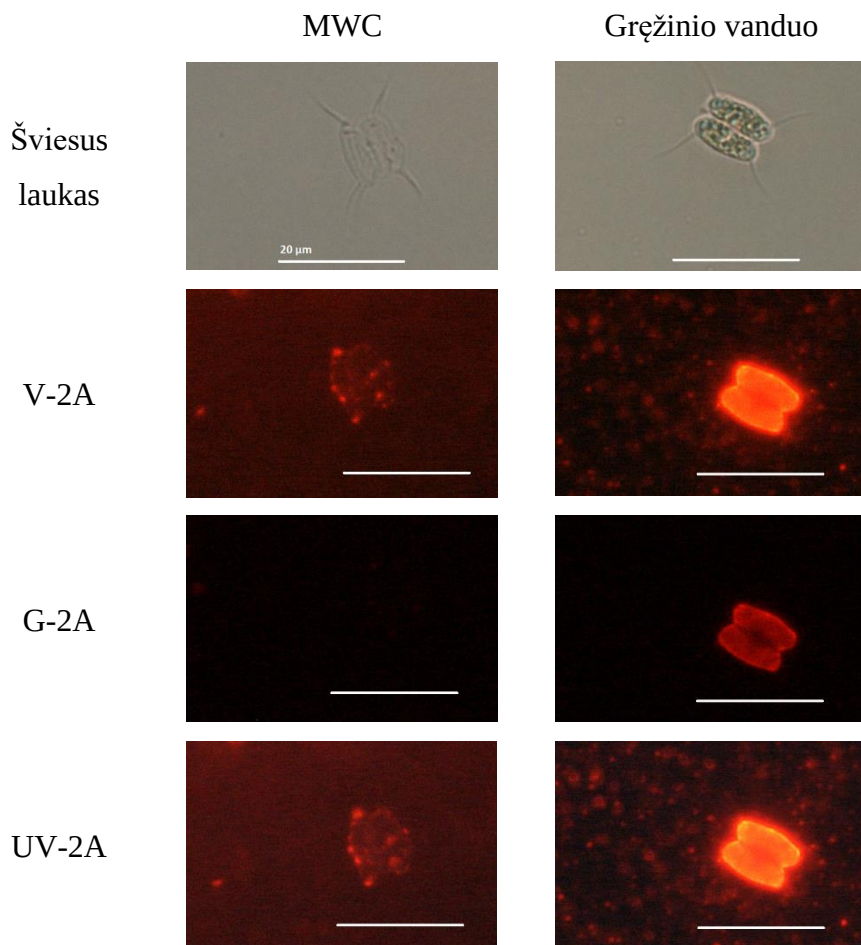
3.17 pav. Šviesos sukeltas Cd-KT ir Cu-KT dejonizuotame vandenyje su ir be JSA bei mwc terpėje su ir be dumblių FL intensyvumo kitimas. Simboliai nurodo gautas FL intensyvumo vertes ties spektro maksimumu matavimo metu. Punktyrinės linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją. Švitinimas atliktas tarp FL matavimų. FL intensyvumas Cd-KT bandinyje registruotas ties 622 nm, FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

vaizdai su fluorescenciniu mikroskopu pateikti 3.5 lentelėje. Gyvos dumblių ląstelės, matuojant visais kanalais, fluorescuoja raudonai, taip pat kaip ir Cd-KT. Kadangi bandiniai buvo laikomi pastovaus apšvietimo sąlygomis, šie vaizdai padeda labiau suprasti, kaip fotoluminescuoja Cd-KT, terpėje esant ir dumbliams. Nors dumblio ląstelė, esanti mwc terpėje, jau negyva (šviesaus lauko vaizde matomas tik permatomas ląstelės kontūras, o fluorescenciniuose vaizduose ji nebešviečia), atrodo, kad Cd-KT yra aplipę ląstelės paviršiuje, bet iš šių vaizdų negalima nuspręsti, ar pačių Cd-KT nėra ląstelės viduje. Panašūs rezultatai gauti ir su Cd-KT gręžinio vandenyje bandiniu. Iš dumblių ląstelės vaizdo matyti, kad ši ląstelė gyva bei fluorescuoja visuose kanaluose. Šiuose vaizduose visgi sudėtingiau nuspręsti, kurioje ląstelės vietoje yra Cd-KT, dėl jau minėtos dumblių ir Cd-KT raudonos fluorescencijos. Šiame bandinyje taip pat matyti, kiek terpėje yra dalelių, kurios galėtų sklaidyti šviesą ir taip pat paaiškintu padidėjusią sklaidą gręžinio vandens bandiniuose. Dumblių ląstelių su Cu-KT nepateikti, kadangi ketvirtą eksperimento dieną, esant pastoviam apšvietimui, šių Cu-KT fotoluminescencija fluorescenciniuose vaizduose nesimatė ir buvo užgožta dumblių autofluorescencijos.

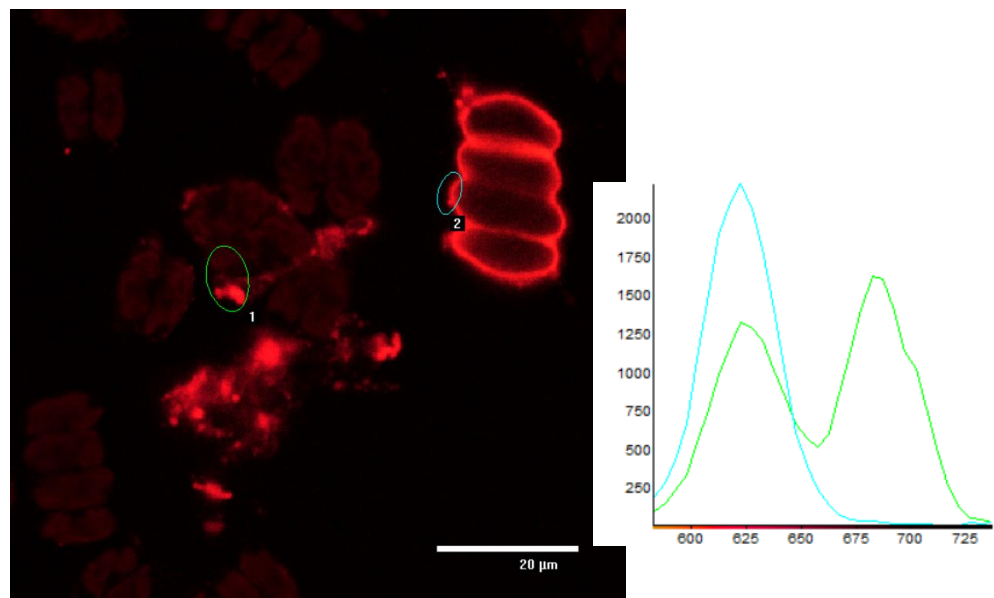
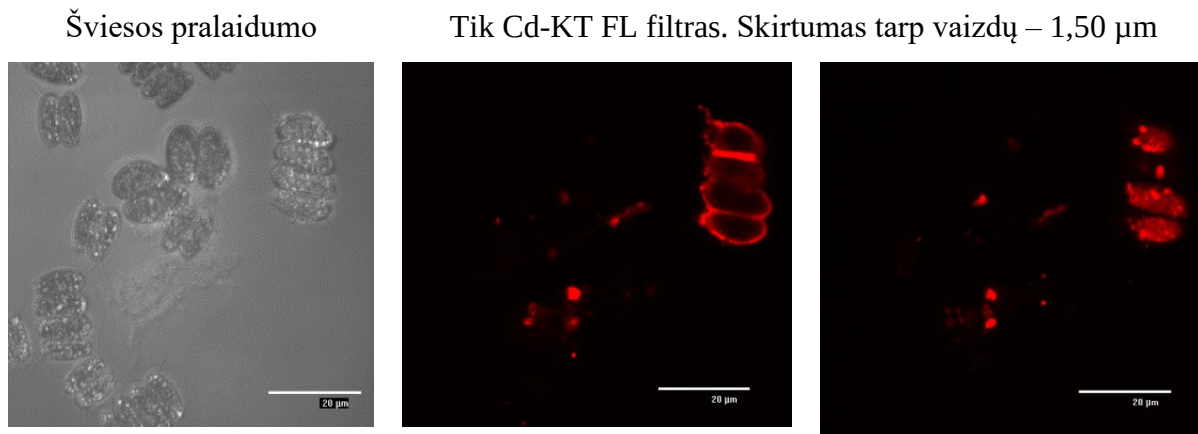
Kadangi iš fluorescencinių vaizdų negalime spręsti apie kvantinių taškų padėtį dumblių ląstelėse, buvo gauti dumblių ląstelių konfokalinės mikroskopijos 3D vaizdai. Dumblių ląstelių mwc terpėje su Cd-KT vaizdai pateikti 3.6 lentelėje. Šviesos pralaidumo vaizde matomos dumblių ląstelės, kuriose, turint filtrą, kuris praleidžia tik Cd-KT fotoluminescenciją, matoma, kad Cd-KT mwc terpėje formuoja

agregatus, bet taip ir susitelkia aplink ląsteles, tačiau į jų vidų nepatenka. Naudojant konfokalinį mikroskopą, taip pat galima gauti ir spektrinius vaizdus. Atitinkamos dumblių ląstelės spektrinis vaizdas pateiktas 3.18 pav. Jame matyti, kad aplink dumblių ląsteles kaupiasi kvantiniai taškai, formuodami agregatus, arba padengdami dumblių ląstelės paviršių. Cd-KT į dumblių ląstelės vidų greičiausiai nepatenka dėl storos dumblių sienelės arba susiformavusių agregatų. Dumblių ląstelės Cd-KT atžvilgiu gali veikti kaip apsauga nuo terpės ir spinduliuotės poveikio. Gręžinio vandenyje buvo gauti atitinkami rezultatai su Cd-KT, o Cu-KT bandiniai paveikti šviesos, turėjo labai silpną fluorescenciją, todėl sunku įvertinti jų padėtį dumbliuose naudojantis mikroskopijos metodais.

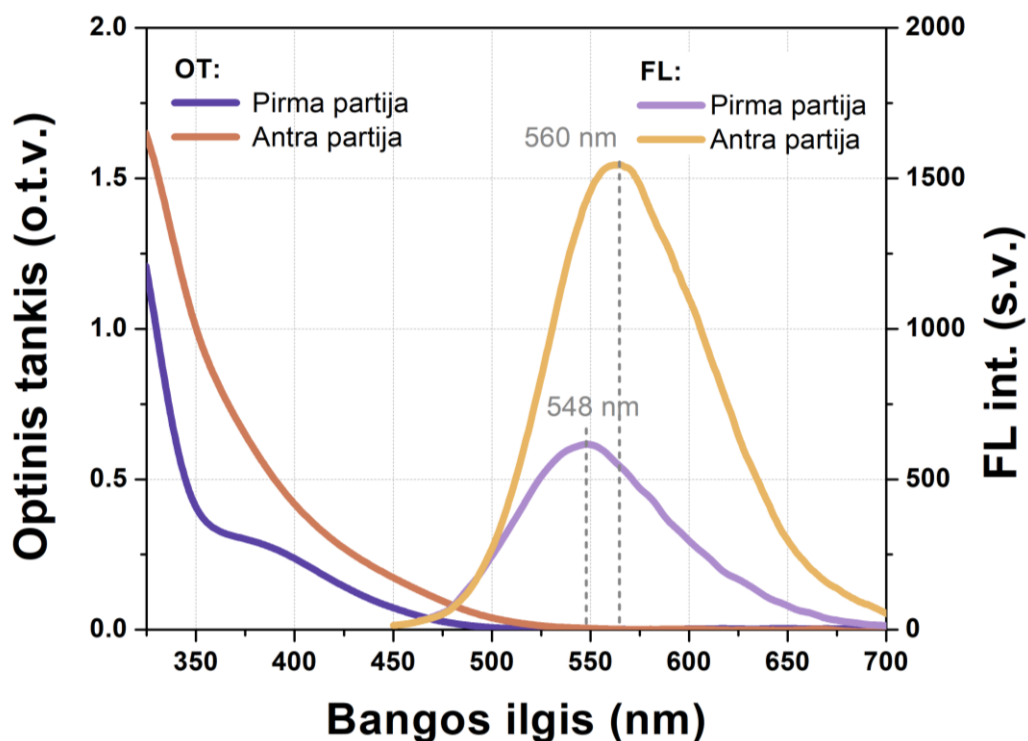
3.5 lentelė. Cd-KT su dumbliais mwc terpėje ir gręžinio vandenyje vaizdai gauti fluorescenciniu mikroskopu, matuoti ketvirtą parą. Mastelis 20 μm



3.6 lentelė. Cd-KT su dumbliais mwc terpėje vaizdai gauti konfokalinio mikroskopo, po paros nuo dumblių paruošimo. Mastelis 20 μm



3.18 pav. Spektrinis Cd-KT mwc terpėje su dumbliais vaizdas. FL žadinta 404 nm bangos ilgiu.

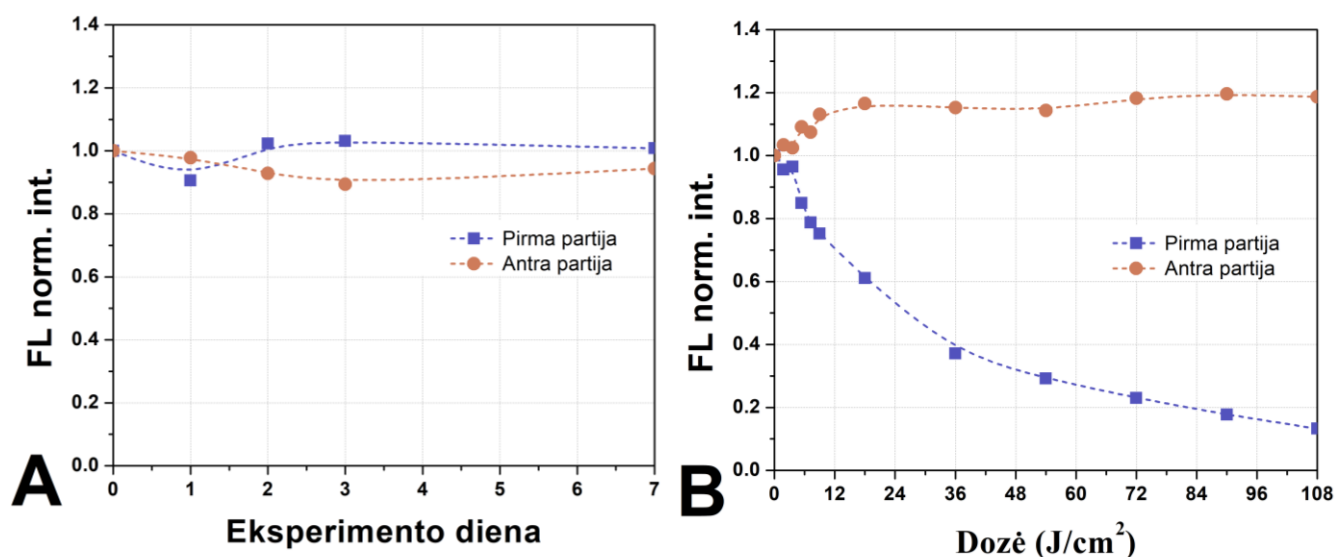


3.19 pav. CuInZnS/ZnS-COOH KT pirmos ir antros partijos bandinių, paruoštų dejonizuotame vandenyje, pradinių optinių tankių ir fotoluminescencijos intensyvumų spektrų palyginimas. FL žadinta 405 nm bangos ilgio šviesa.

3.4 Pirmos ir antros Cu-KT partijos palyginimas

Tyrimo eigoje buvo gauta nauja CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų partija. Nors tiek pirmos, tiek antros partijos kvantinių taškų branduolio ir apvalkalo sudėtis vienoda bei abi partijos susintetintos to pačio gamintojo, pastebėta, kad skiriasi pradinis kvantinių taškų tirpalas. Pirmos partijos CuInZnS/ZnS-COOH kvantiniai taškai buvo vandenyje, antros partijos kvantinių taškų pradinis tirpalas buvo pH 8,3 borato buferiniame tirpale. Pirmos partijos kvantinių taškų pradinio tirpalo vandens pH nenurodytas, be to nėra žinomi sintezės skirtumai dėl komercinės paslapties. Galima numanyti, kad gamintojai siekė pagerinti šiuos CuInZnS/ZnS-COOH kvantinius taškus, todėl buvo pakeistas sintezės protokolas. Be to, skiriasi šių kvantinių taškų apsauginis ligandų sluoksnis

Paruošus pirmos ir antros partijos kvantinių taškų bandinius dejonizuotame vandenyje ir išmatavus pradinius optinio tankio ir fotoluminescencijos intensyvumo spektrus pastebėta pora skirtumų tarp šių kvantinių taškų (3.19 pav.). Pirmiausia, lyginant šių bandinių optinio tankio spektrus galima pastebėti, kad antros partijos vario kvantinių taškų optinis tankis yra didesnis už pirmos partijos vario kvantinių taškų, be to, neturi išreikšto sugerties eksitoninės juostos intensyvumo. Lyginant bandinių fotoluminescencijos spektrus taip pat akivaizdžiai matyti, kad antros partijos bandinio pradinis FL



3.20 pav. CuInZnS/ZnS-COOH KT pirmos ir antros partijos bandinių dejonizuotame vandenyje FL intensyvumo kitimas nuo eksperimento pradžios bandinius laikant šaltai tamsoje (A) ir priklausomai nuo švitinimo dozės (B). Punktyrinės linijos nurodo eksperimentinę rezultatų tendenciją, B dalyje taip pat švitinimo kiekį. FL žadinta 405 nm bangos ilgiu.

intensyvumas maždaug 2,5 karto didesnis už pirmos partijos bandinio. Taip pat skiriasi ir spektrų smailės maksimumo padėtis – pirmos partijos bandinio FL intensyvumo maksimumas registruotas ties 548 nm, o antros partijos FL intensyvumo maksimumas buvo pasislinkęs per 12 nm į ilgabangę pusę ir registruotas ties 560 nm (kaip ir nurodo gamintojas).

Kadangi šiame darbe svarbus šviesos spinduliuotės poveikis kvantiniams taškams, buvo palyginti pirmos ir antros partijų FL intensyvumo kitimas bandinius laikant šaltai tamsoje (3.20 pav A) bei švitinant violetinės šviesos diodu (3.20 pav B). Pastebėta, kad tiek pirmos, tiek antros vario kvantinių taškų partijos bandiniai, laikomi šaltai tamsoje, išlaiko optinio tankio ir fotoluminescencijos spektrinių savybių stabilumą per 7 eksperimento paras. Tuo tarpu, lyginant pirmos ir antros partijų kvantinių taškų FL intensyvumo kitimą nuo surinktos šviesos dozės, akivaizdu, kad antros partijos CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų fotoluminescencijos intensyvumas išlieka stabilus, didėjant surinktai švitinimo dozei. Kita vertus, pirmos partijos bandinio fotoluminescencijos intensyvumas, didėjant surinktos švitinimo dozės kiekiui, mažėja, ir surinkus 108 J/cm² švitinimo dozę, būna praradęs apie 90% pradinio FL intensyvumo. Pirmos partijos bandinyje, surinkus 18 J/cm² švitinimo dozę, jau stebimas sumažėjęs optinis tankis bei FL spektro poslinkis į trumpabangę sritį. Didinant surinktą švitinimo dozę, optinis tankis ir toliau mažėja, o FL spektrinis poslinkis didėja. Tai parodo, kad šios partijos kvantiniuose taškuose, net esant mažoms švitinimo dozėms prasideda negrįžtami pokyčiai kvantinio taško struktūroje.

Šviesos spinduliuotė pradžioje galimai pertvarko ir atkabina paviršiaus ligandus, taip sumažindama kvantinio taško apsaugą nuo terpės ir spinduliuotės poveikio. Vėliau atsiradęs FL spektro poslinkis į trumpabangę sritį indikuoja, kad mažėja kvantinio taško dydis, o kadangi mažėja tiek optinis tankis, tiek FL intensyvumas, galima manyti, kad esant 18 J/cm^2 ir didesnei švitinimo dozei, šviesos spinduliuotė paveikia ne tik paviršiaus ligandus, bet galimai ir pačio kvantinio taško apvalkalą. Tokie spektriniai pokyčiai nebuvo registruoti antros partijos bandinyje, kuriame, net esant bendrai 108 J/cm^2 švitinimo dozei, neatsirado FL spektrinių poslinkių, o optinis tankis taip pat nesumažėjo. Vadinasi spektriniai pokyčiai nebuvo registruoti nei bandinyje, laikytame tamsoje, nei švitintame bandinyje. Iš rezultatų galima pastebėti, kad šviesos poveikis kvantinių taškų stabilizuojančių ligandų sluoksniuose priklauso tik nuo kvantinio taško paviršiaus sudėties, kadangi turint dvi tos pačios sudėties CuInZnS/ZnS-COOH KT, bet skirtingų dangalų partijas pastebėta, kad šių Cu-KT spektrinių savybių fotostabilumas smarkiai skiriasi.

Išvados

- CdSe/ZnS-COOH KT spektroskopinių savybių, kurių stabilumą labiau paveikia joninė terpės sudėtis, fotostabilumas yra geresnis nei pirmos partijos CuInZnS/ZnS-COOH KT, tačiau blogesnis nei antros partijos, kurių abiejų optinės savybės, nepriklausomai nuo terpės, tamsoje laikosi stabiliau nei Cd-KT. Taigi, šviesa, priklausomai nuo ligandų rūšies bei švitinimo dozės, paveikia kvantinių taškų stabilizuojančio sluoksnio vientisumą, tačiau jos poveikis nepriklauso nuo kvantinio taško branduolio ir apvalkalo cheminės sudėties.
- Jaučio serumo albuminas, paveikus didesnėmis švitinimo dozėmis, apsaugo kvantinių taškų optines savybes nuo šviesos spinduliuotės sukkelto paviršinių ligandų sluoksnio ardymo, suformuodamas apsauginį dangalą, nepriklausomai nuo jų branduolio ir apvalkalo bei terpės joninės sudėties.
- CdSe/ZnS-COOH KT lokalizuojasi ant žaliųjų vienaląsčių *Scendesmus quadricauda* dumblių ląstelių paviršiaus, dėl šios sąveikos Cd-KT spektrinių savybių jautrumas neigiamam šviesos spinduliuotės poveikiui sumažėja ir FL intensyvumas net padidėja lyginant su bandinių šviesoje be dumblių. CuInZnS/ZnS-COOH KT ant žaliųjų vienaląsčių dumblių paviršiaus nesilokalizavo, todėl atitinkamas dumblių apsauginis poveikis šiuose kvantiniuose taškuose stebėtas nebuvo.

Santrauka

Pastaraisiais metais tobulėjant puslaidininkinių technologijoms, kvantiniai taškai užima vis didesnę vaidmenį įvairiose panaudojimo srityse. Tačiau didėjanti kvantinių taškų paklausa kelia riziką, kadangi jie dažnai savo sudėtyje turi sunkiųjų metalų. Tad kyla klausimas, kas nutiks kvantiniams taškams, jiems atsidūrus natūralioje aplinkoje. Šio magistro baigiamojo darbo tikslas – įvertinti hidrofilinių CdSe/ZnS-COOH (Cd-KT) ir CuInZnS/ZnS-COOH (Cu-KT) kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumą skirtingose biologinėse vandeninėse terpėse. Darbo uždaviniai: palyginti CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumą skirtingose biologinėse vandeninėse terpėse; nustatyti, kokią įtaką CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumui daro tirpale esantis jaučio serumo albuminas (JSA) ir žalieji vienaląsčiai *Scenedesmus quadricauda* dumbliai; įvertinti CdSe/ZnS-COOH ir CuInZnS/ZnS-COOH kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumą nuo švitinimo dozės.

Tyrimai atlikti naudojant optinės spektroskopijos metodus. Kvantinių taškų tirpalai ruošti dejonizuotame vandenyje, gręžinio vandenyje, dumblių auginimo terpėje bei įvairiuose buferiniuose tirpaluose. Papildomai į bandinius būdavo įmaišoma JSA ir žaliųjų vienaląsčių *Scenedesmus quadricauda* dumblių. Mikroskopijos vaizdai gauti fluorescenciniu bei konfokaliniu mikroskopais.

Naudojantis spektroskopiniais metodais pastebėta, kad terpės joninė sudėtis Cd-KT spektrinių savybių stabilumą paveikia labiau nei Cu-KT, kurie, nepriklausomai nuo terpės sudėties, tamsoje išlieka stabilūs. Atsiradus šviesos poveikiui, Cd-KT, priklausomai nuo terpės, spektrinės savybės yra fotostabilesnės už Cu-KT. Priklausomai nuo šviesos dozės ir ligandų rūšies, spinduliuotė paveikia kvantinių taškų stabilizuojančio sluoksnio integralumą, bet jos poveikis nepriklauso nuo kvantinio taško branduolio ir apvalkalo cheminės sudėties. Įtraukus JSA poveikį Cd-KT ir Cu-KT, pastebėta, kad JSA suformuoja apsauginį dangalą ant Cd-KT paviršiaus nepriklausomai nuo terpės joninės sudėties, taip pagerindamas pradines Cd-KT optines savybes lyginant su bandiniu be JSA. Cu-KT baltymo buvimas tirpale pradinių optinių savybių nepagerina, tačiau esant didesnėms švitinimo dozėms, JSA apsaugo abiejų kvantinių taškų optines savybes nuo šviesos sukulto paviršinių ligandų sluoksnio ardymo. Žalieji vienaląsčiai dumbliai nepagerina pradinių Cd-KT ir Cu-KT optinių savybių, tačiau sumažina neigiamą šviesos poveikį Cd-KT kvantiniams taškams, dėl šių lokalizacijos ant dumblių ląstelių paviršiaus.

Summary

With advances in semiconductor technology in recent years, quantum dots are playing an increasingly important role in various applications. However, the growing demand for quantum dots poses risks as they often contain heavy metals. The question is what happens to quantum dots once they are in their natural environment. The aim of this MSc thesis is to evaluate the photostability of the spectral properties of hydrophilic CdSe/ZnS-COOH (Cd-QDs) and CuInZnS/ZnS-COOH (Cu-QDs) quantum dots in different biological aqueous media. Objectives: To compare the photostability of the spectral properties of CdSe/ZnS-COOH and CuInZnS/ZnS-COOH quantum dots in different biological aqueous media; to determine the influence of bovine serum albumin (BSA) and the green unicellular alga *Scenedesmus quadricauda* on the photostability of the CdSe/ZnS-COOH and CuInZnS/ZnS-COOH quantum dots; to assess the dose-dependent photostability of the CdSe/ZnS-COOH and CuInZnS/ZnS-COOH quantum dot spectral properties.

The studies were carried out using optical spectroscopy techniques. Quantum dot solutions were prepared in deionised water, deep well water, and mwc algae culture medium. In addition, BSA and the green unicellular algae *Scenedesmus quadricauda* were added to the samples. Microscopy images were obtained using fluorescence and confocal microscopes.

Using spectroscopic techniques, it was observed that the ionic composition of the medium has a greater effect on the stability of the spectral properties of Cd-QDs than Cu-QDs, which remains stable in the dark, regardless of the composition of the medium. When exposed to light, Cd-QDs is more photostable than Cu-QDs in terms of spectral properties, depending on the medium. Depending on the dose of light and the type of ligands, the radiation affects the integrity of the stabilising layer of the quantum dots, but its effect is independent of the chemical composition of the quantum dot core and shell. When the effect of BSA on Cd-QDs and Cu-QDs is included, it is observed that BSA forms a protective coating on the surface of the Cd-QDs independent of the ionic composition of the medium, thus improving the initial optical properties of the Cd-QDs compared to the sample without BSA. The presence of the Cu-QDs protein in the solution does not improve the initial optical properties, but at higher irradiation doses, BSA protects the optical properties of both quantum dots from light-induced depletion of the surface ligand layer. Green unicellular algae do not improve the initial optical properties of Cd-QDs and Cu-QDs, but reduce the negative effect of light on the Cd-QDs quantum dots due to their localisation on the surface of the algal cells.

Literatūros sąrašas

1. Panja A, Patra P. A review on Quantum Dots (QDs) and their biomedical applications. 4open. 2023;6:1.
2. Maxwell T, Nogueira Campos MG, Smith S, Doomra M, Thwin Z, Santra S. Chapter 15 - Quantum Dots. In: Chung EJ, Leon L, Rinaldi C, editors. Nanoparticles for Biomedical Applications [Internet]. Elsevier; 2020 [cited 2023 May 9]. p. 243–65. (Micro and Nano Technologies). Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128166628000151>
3. Resch-Genger U, Grabolle M, Cavaliere-Jaricot S, Nitschke R, Nann T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat Methods*. 2008 Sep;5(9):763–75.
4. Girma W, Fahmi Z, Permadi A, Abate M, Chang JY. Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots. *J Mater Chem B*. 2017 Jun 29;5.
5. Mahato R. Chapter 2 - Multifunctional Micro- and Nanoparticles. In: Mitra AK, Cholkar K, Mandal A, editors. Emerging Nanotechnologies for Diagnostics, Drug Delivery and Medical Devices [Internet]. Boston: Elsevier; 2017 [cited 2023 May 9]. p. 21–43. (Micro and Nano Technologies). Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323429788000024>
6. Kuang H, Zhao Y, Ma W, Xu L, Wang L, Xu C. Recent developments in analytical applications of quantum dots. *TrAC Trends Anal Chem*. 2011 Nov 1;30(10):1620–36.
7. Pathak S, Cao E, Davidson MC, Jin S, Silva GA. Quantum Dot Applications to Neuroscience: New Tools for Probing Neurons and Glia. *J Neurosci*. 2006 Feb 15;26(7):1893–5.
8. Cotta MA. Quantum Dots and Their Applications: What Lies Ahead? *ACS Appl Nano Mater*. 2020 Jun 26;3(6):4920–4.
9. Bentolila LA. 5 - Photoluminescent quantum dots in imaging, diagnostics and therapy. In: Hamblin MR, Avci P, editors. Applications of Nanoscience in Photomedicine [Internet]. Oxford: Chandos Publishing; 2015 [cited 2023 May 9]. p. 77–104. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781907568671500058>

10. Li L, Daou TJ, Texier I, Kim Chi TT, Liem NQ, Reiss P. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chem Mater*. 2009 Jun 23;21(12):2422–9.
11. Karlsson HL, Toprak Muhammet S, Fadeel B. Chapter 4 - Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles. In: Nordberg GF, Costa M, editors. *Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition)* [Internet]. Academic Press; 2022 [cited 2023 May 9]. p. 87–126. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128232927000024>
12. Tsolekile N, Parani S, Matoetoe MC, Songca SP, Oluwafemi OS. Evolution of ternary I–III–VI QDs: Synthesis, characterization and application. *Nano-Struct Nano-Objects*. 2017 Oct 1;12:46–56.
13. Derfus AM, Chan WCW, Bhatia SN. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Lett*. 2004 Jan 1;4(1):11–8.
14. Paydary P, Larese-Casanova P. Water chemistry influences on long-term dissolution kinetics of CdSe/ZnS quantum dots. *J Environ Sci*. 2020 Apr 1;90:216–33.
15. Kulvietis V, Streckytė G, Rotomskis R. Spectroscopic investigations of CdTe quantum dot stability in different aqueous media. *Lith J Phys* [Internet]. 2011 Apr 1 [cited 2023 May 10];51(2). Available from: <https://www.lmaleidykla.lt/ojs/index.php/physics/article/view/2018>
16. Tsipotan AS, Gerasimova MA, Aleksandrovsky AS, Zharkov SM, Slabko VV. Effect of visible and UV irradiation on the aggregation stability of CdTe quantum dots. *J Nanoparticle Res*. 2016 Nov 9;18(11):324.
17. Carrillo-Carrión C, Cárdenas S, Simonet BM, Valcárcel M. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. *Chem Commun*. 2009 Aug 26;(35):5214–26.
18. Marşan D, Şengül H, Özdil AMA. Comparative assessment of the phase transfer behaviour of InP/ZnS and CuInS/ZnS quantum dots and CdSe/ZnS quantum dots under varying environmental conditions. *Environ Sci Nano*. 2019 Mar 14;6(3):879–91.
19. Hardman R. A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors. *Environ Health Perspect*. 2006 Feb;114(2):165–72.

20. Reshma VG, Mohanan PV. Quantum dots: Applications and safety consequences. *J Lumin.* 2019 Jan 1;205:287–98.
21. Sadjadi S. Chapter 4 - The utility of carbon dots for photocatalysis. In: Sadjadi S, editor. *Emerging Carbon Materials for Catalysis* [Internet]. Elsevier; 2021 [cited 2023 May 12]. p. 123–60. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128175613000044>
22. Giroux MS, Zahra Z, Salawu OA, Burgess RM, Ho KT, Adeleye AS. Assessing the environmental effects related to quantum dot structure, function, synthesis and exposure. *Environ Sci Nano.* 2022 Mar 17;9(3):867–910.
23. Li C, Hassan A, Palmai M, Snee P, Baveye PC, Darnault CJG. Colloidal stability and aggregation kinetics of nanocrystal CdSe/ZnS quantum dots in aqueous systems: Effects of ionic strength, electrolyte type, and natural organic matter. *SN Appl Sci.* 2022 Mar 14;4(4):101.
24. Leigh K, Bouldin J, Buchanan R. Effects of Exposure to Semiconductor Nanoparticles on Aquatic Organisms. *J Toxicol.* 2012;2012:1–9.
25. Kauffer FA, Merlin C, Balan L, Schneider R. Incidence of the core composition on the stability, the ROS production and the toxicity of CdSe quantum dots. *J Hazard Mater.* 2014 Mar 15;268:246–55.
26. Rotomskis R, Jurgelėnė Ž, Stankevičius M, Stankevičiūtė M, Kazlauskienė N, Jokšas K, et al. Interaction of carboxylated CdSe/ZnS quantum dots with fish embryos: Towards understanding of nanoparticles toxicity. *Sci Total Environ.* 2018 Sep 1;635:1280–91.
27. Xiao A, Wang C, Chen J, Guo R, Yan Z, Chen J. Carbon and Metal Quantum Dots toxicity on the microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2016 Nov 1;133:211–7.
28. Yan K, Liu Y, Yang Q, Liu W, Guo R, Sui J, et al. Evaluation of the novel nanoparticle material – CdSe quantum dots on *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus*: Concentration-time-dependent responses. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019 Apr 30;171:728–36.
29. Chuang PH, Lin CC, Liu RS. Emission-Tunable CuInS₂/ZnS Quantum Dots: Structure, Optical Properties, and Application in White Light-Emitting Diodes with High Color Rendering Index. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014 Sep 10;6(17):15379–87.

30. Pons T, Pic E, Lequeux N, Cassette E, Bezdetnaya L, Guillemin F, et al. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. *ACS Nano*. 2010 May 25;4(5):2531–8.
31. Moon H, Lee C, Lee W, Kim J, Chae H. Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications. *Adv Mater*. 2019;31(34):1804294.
32. Döllefeld H, Hoppe K, Kolny J, Schilling K, Weller H, Eychmüller A. Investigations on the stability of thiol stabilized semiconductor nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*. 2002;4(19):4747–53.
33. Jones M, Nedeljkovic J, Ellingson RJ, Nozik AJ, Rumbles G. Photoenhancement of Luminescence in Colloidal CdSe Quantum Dot Solutions. *J Phys Chem B*. 2003 Oct 1;107(41):11346–52.
34. Jose Varghese R, Parani S, Remya VR, Maluleke R, Thomas S, Oluwafemi OS. Sodium alginate passivated CuInS₂/ZnS QDs encapsulated in the mesoporous channels of amine modified SBA 15 with excellent photostability and biocompatibility. *Int J Biol Macromol*. 2020 Oct 15;161:1470–6.
35. Panda SK, Hickey SG, Waurisch C, Eychmüller A. Graded alloyed CdZnSe nanocrystals with high luminescence quantum yields and stability for optoelectronic and biological applications. *J Mater Chem*. 2011 Jul 26;21(31):11550–5.
36. Yoon SY, Kim JH, Jang EP, Lee SH, Jo DY, Kim Y, et al. Systematic and Extensive Emission Tuning of Highly Efficient Cu–In–S-Based Quantum Dots from Visible to Near Infrared. *Chem Mater*. 2019 Apr 9;31(7):2627–34.
37. Tan Y, Jin S, Hamers RJ. Photostability of CdSe Quantum Dots Functionalized with Aromatic Dithiocarbamate Ligands. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013 Dec 26;5(24):12975–83.
38. Kelley D, McClements DJ. Interactions of bovine serum albumin with ionic surfactants in aqueous solutions. *Food Hydrocoll*. 2003 Jan 1;17(1):73–85.
39. Liang J, Cheng Y, Han H. Study on the interaction between bovine serum albumin and CdTe quantum dots with spectroscopic techniques. *J Mol Struct*. 2008 Dec 15;892(1):116–20.

40. Poderys V, Matulionyte M, Selskis A, Rotomskis R. Interaction of Water-Soluble CdTe Quantum Dots with Bovine Serum Albumin. *Nanoscale Res Lett*. 2010 Aug 22;6(1):9.
41. Idowu M, Lamprecht E, Nyokong T. Interaction of water-soluble thiol capped CdTe quantum dots and bovine serum albumin. *J Photochem Photobiol Chem*. 2008 Jul 5;198(1):7–12.
42. Wang Q, Kuo Y, Wang Y, Shin G, Ruengruglikit C, Huang Q. Luminescent Properties of Water-Soluble Denatured Bovine Serum Albumin-Coated CdTe Quantum Dots. *J Phys Chem B*. 2006 Aug 1;110(34):16860–6.
43. Sahoo B, Goswami M, Nag S, Maiti S. Spontaneous formation of a protein corona prevents the loss of quantum dot fluorescence in physiological buffers. *Chem Phys Lett*. 2007 Sep 13;445(4):217–20.
44. Kalnaitytė A, Bagdonas S, Rotomskis R. Effect of light on stability of thiol-capped CdSe/ZnS quantum dots in the presence of albumin. *Lith J Phys [Internet]*. 2014 [cited 2023 May 29];54(4). Available from: <https://www.lmaleidykla.lt/ojs/index.php/physics/article/view/3014>
45. Motevalian M, Ghavamipour F, Maroufi B, Mirshahi M, Sajedi RH. Mutual effects of protein corona formation on CdTe quantum dots. *Anal Biochem*. 2020 Dec 1;610:113983.
46. Tan T, Yu J, Shang F. Biorefinery Engineering. In: *Comprehensive Biotechnology [Internet]*. Elsevier; 2011 [cited 2023 May 21]. p. 815–28. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080885049001380>
47. Jin H, Zhang H, Zhou Z, Li K, Hou G, Xu Q, et al. Ultrahigh-cell-density heterotrophic cultivation of the unicellular green microalga *Scenedesmus acuminatus* and application of the cells to photoautotrophic culture enhance biomass and lipid production. *Biotechnol Bioeng*. 2020;117(1):96–108.
48. *Scenedesmus [Internet]*. [cited 2023 May 21]. Available from: https://fmp.conncoll.edu/Silicasecchidisk/LucidKeys3.5/Keys_v3.5/Carolina35_Key/Media/Html/Scenedesmus_Ecology.html
49. Harbinson J, Rosenqvist E. An Introduction to Chlorophyll Fluorescence. In: DeEll JR, Toivonen PMA, editors. *Practical Applications of Chlorophyll Fluorescence in Plant Biology [Internet]*. Boston,

MA: Springer US; 2003 [cited 2023 May 21]. p. 1–29. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-0415-3_1

50. Caffarri S, Tibiletti T, Jennings RC, Santabarbara S. A Comparison Between Plant Photosystem I and Photosystem II Architecture and Functioning. *Curr Protein Pept Sci*. 2014 Jun;15(4):296–331.
51. Sánchez-Moreiras AM, Graña E, Reigosa MJ, Araniti F. Imaging of Chlorophyll a Fluorescence in Natural Compound-Induced Stress Detection. *Front Plant Sci* [Internet]. 2020 [cited 2023 May 22];11. Available from: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2020.583590>
52. Papageorgiou GC. Fluorescence of Photosynthetic Pigments in Vitro and in Vivo. In: Papageorgiou GC, Govindjee, editors. *Chlorophyll a Fluorescence* [Internet]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2004 [cited 2023 May 22]. p. 43–63. (Advances in Photosynthesis and Respiration; vol. 19). Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-3218-9_2
53. Kalaji HM, Schansker G, Brestic M, Bussotti F, Calatayud A, Ferroni L, et al. Frequently asked questions about chlorophyll fluorescence, the sequel. *Photosynth Res*. 2017;132(1):13–66.
54. Ghosh AK, Govindjee, Crespi HL, Katz JJ. Fluorescence studies on deuterated *Chlorella vulgaris*. *Biochim Biophys Acta BBA - Biophys Photosynth*. 1966 May 12;120(1):19–22.
55. Kalaji HM, Schansker G, Ladle RJ, Goltsev V, Bosa K, Allakhverdiev SI, et al. Frequently asked questions about in vivo chlorophyll fluorescence: practical issues. *Photosynth Res*. 2014 Nov 1;122(2):121–58.
56. Lin S, Bhattacharya P, Brune D, Rajapakse N, Ke P. Effects of Quantum Dots Adsorption on Algal Photosynthesis. *J Phys Chem C*. 2009 Jan 1;113:10962.
57. Kalnaitytė A, Bagdonas S. Light-mediated effects of CdTe-MSA quantum dots on the autofluorescence of freshwater green microalgae: Spectroscopic studies. *J Photochem Photobiol B*. 2019 Oct 1;199:111629.
58. Koreiviene J, Kasperovičienė J, Savadova-Ratkus K, Karosienė J, Vitonytė I. Collection of pure cultures of algae and cyanobacteria for research, teaching and biotechnological applications (Nature Research Centre, Lithuania). *Bot Lith*. 2016 Jun 29;22.

59. bandiniu_fluorescencija_ir_blukimas.pdf [Internet]. [cited 2023 May 19]. Available from: http://www.biofotonika.ff.vu.lt/wp-content/uploads/2014/02/bandiniu_fluorescencija_ir_blukimas.pdf
60. Dong C, Qian H, Fang N, Ren J. Study of Fluorescence Quenching and Dialysis Process of CdTe Quantum Dots, Using Ensemble Techniques and Fluorescence Correlation Spectroscopy. *J Phys Chem B*. 2006 Jun 1;110(23):11069–75.
61. Shi X, Tu Y, Liu X, Yeung ES, Gai H. Photobleaching of quantum dots by non-resonant light. *Phys Chem Chem Phys*. 2013 Feb 6;15(9):3130–2.
62. Byrne SJ, Corr SA, Rakovich TY, Gun'ko YK, Rakovich YP, Donegan JF, et al. Optimisation of the synthesis and modification of CdTe quantum dots for enhanced live cell imaging. *J Mater Chem*. 2006 Jul 11;16(28):2896–902.
63. Zhang Y, Mi L, Wang PN, Ma J, Chen JY. pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solutions. *J Lumin*. 2008 Dec 1;128(12):1948–51.