

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Agnė  
KALNAITYTĖ

Hidrofilinių kvantinių taškų  
fotostabilumo ir fototoksiškumo tyrimai  
modelinėse biosistemose

**DAKTARO DISERTACIJA**

Gamtos mokslai,  
Biofizika N 011

---

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014 – 2018 metais Vilniaus universiteto Gyvybės mokslų centro Gamtos mokslų institute.

**Mokslinis vadovas – prof. dr. Saulius Bagdonas** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, biofizika, N 011)

VILNIUS UNIVERSITY

Agnė  
KALNAITYTĖ

# The photostability and phototoxicity studies of hydrophilic quantum dots in model biosystems

**DOCTORAL DISSERTATION**

Nature sciences,  
Biophysics N 011

---

VILNIUS 2019

This dissertation was written between 2014 and 2018 in Vilnius University Life sciences center Institute of Biosciences.

**Academic supervisor – Prof. Dr. Saulius Bagdonas** (Vilnius University, Nature Sciences, Biophysics, N 011).

## TURINYS

Sutartiniai žymėjimai .....	7
ĮVADAS .....	8
Darbo tikslas ir uždaviniai .....	11
Mokslinis naujumas ir aktualumas .....	12
Ginamieji teiginiai .....	13
Autoriaus indėlis .....	14
Padėka .....	15
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>16</b>
1.1 Biosuderinamos puslaidininkinės nanodalelės .....	16
1.2. KT sąveika su neorganinėmis ir organinėmis molekulėmis .....	18
1.3. Kvantinių taškų fotostabilumas .....	19
1.4. Vienaląsčių dumblių autofluorescencija .....	21
1.5. Sunkiųjų metalų ir nanodalelių sąveika su dumblių ląstelėmis ....	22
1.6. Kvantinių taškų poveikis dumblių ląstelėms ir jų autofluorescencijai .....	24
<b>2. Medžiagos ir metodai .....</b>	<b>26</b>
2.1. Medžiagos .....	26
2.2. Prietaisai .....	31
2.3. Metodai .....	34
<b>3. Rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>39</b>
3.1. CdTe-MSR kvantinių taškų optinių savybių stabilumas .....	39
3.2. CdTe-MSR kvantinių taškų fotostabilumo priklausomybė nuo švitinimo dozės .....	48
3.3. CdTe-MSR kvantinių taškų fotostabilumas joninėse terpėse .....	67
3.4. Baltymo įtaka kvantinių taškų stabilumui ir fotostabilumui skirtingose joninės sudėties terpėse .....	79

3.5. Kvantinių taškų stabilumo ir fotostabilumo priklausomybė nuo paviršiaus ligandų fosfatiniame buferiniame tirpale .....	89
3.6. Dumblių įtaka CdTe-MSR kvantinių taškų stabilumui ir fotostabilumui .....	97
3.7. CdTe-MSR kvantinių taškų poveikis gėlavandeniams vienląsčiams dumbliams.....	105
IŠVADOS .....	117
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	119
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS .....	134

## Sutartiniai žymėjimai

- A – optinis tankis;
- AF – autofluorescencija;
- AF int – autofluorescencijos intensyvumas;
- AkF – atkirtimo filtras;
- BR – pralaidumo filtras;
- BSA –Jaučio (buliaus) serumo albuminas;
- Chls – chlorofilai;
- DchV – dichroinis veidrodis;
- DL – dumblių ląstelės;
- DV – distiliuotas vanduo;
- FL – fotoluminescencija;
- FL int – fotoluminescencijos intensyvumas;
- FWHM – plotis pusės maksimumo aukštyje (angl. k. *full width at half maximum*);
- KN – kvantinis našumas;
- KT – kvantiniai taškai;
- MPR – merkaptopropioninė rūgštis;
- MSR – merkaptosukcininė rūgštis;
- ND – nanodalelės;
- FBT – fosfatinis buferinis tirpalas;
- PSI – pirmoji fotosistema (angl. k. *the first photosystem*);
- PSII – antroji fotosistema (angl. k. *the second photosystem*);
- ROS – aktyviosios deguonies formos (angl. k. *reactive oxygen species*);
- o. t. v. – optinio tankio vienetai;
- s. v. – sutartiniai vienetai;
- snt. vnt. – santykiniai vienetai;
- ŠV – šaltinio vanduo;
- TDV – trąšos ištirpintos distiliuotame vandenyje;
- TGR – tioglikolio rūgštis;
- UV – ultravioletinė spinduliuotė.

## ĮVADAS

Sparti nanotechnologijų plėtra paskatino daugybės naujų medžiagų ir produktų, pasižyminčių naujomis ir neįprastomis savybėmis, atsiradimą. Dalis šių medžiagų ir produktų skirta tiesioginiam kontaktui su gyvu organizmu, todėl yra pritaikyta sąveikai su vandenine biologine aplinka. Pavyzdžiui, biologiškai suderinamos nanodalelės (ND) pradėtos naudoti kosmetologijoje ir medicinoje: įvairių ligų diagnostikai, pakitusių audinių vaizdinimui operacijų metu ir ligų gydymui, pasitelkiant nanodaleles vaistų pernašai. Tačiau tik kai kurių rūšių nanodalelės turi išskirtinę optinę savybę liuminescuoti žadinant šviesos spinduliuote. Fotoluminescuojančios puslaidininkinės ND – kvantiniai taškai (KT), – naudojamos optiniuose prietaisuose arba detekcijos metoduose, kurių taikymo metu šios ND gali būti lengvai aptinkamos ir sekamos. Kvantiniai taškai pasižymi didesniu fotoluminescencijos kvantiniu našumu ir ilgesne sužadintos būsenos gyvavimo trukme, nei šiuo metu medicinoje naudojami nestabilūs organiniai fluoroforai, ir gali, dėl paviršiaus modifikacijų, susikaupti norimoje organizmo vietoje. Todėl fotoluminescuojantys hidrofiliniai kvantiniai taškai vis plačiau taikomi biologinių sistemų vaizdinimui ir kaip modeliniai objektai viduląstelių vyksmų tyrimuose.

Šiuolaikiniais biotechnologiniais metodais susintetinama daugybė įvairių kvantinių taškų rūšių, besiskiriančių įvairiais parametrais: dydžiu, forma, krūviu, sudėtimi, struktūra, paviršiaus apvalkalu ir t.t., nuo kurių visų priklauso ir KT sąveika su biosistemomis. Sunkiųjų metalų turintys nanokristalai, dengti hidrofobiniais ligandais ir ištirpinti nepoliniuose tirpikliuose, pasižymi optinių savybių stabilumu. Tačiau pritaikant KT biologinei aplinkai, prie ND paviršiaus prikabinami hidrofiliniai ligandai, sumažinantys KT optinių savybių stabilumą, bet paverčiantys puslaidininkines nanodaleles tirpiomis vandenyje, ir palengvinantys jų patekimą į ląsteles [1]. Neigiamą krūvį vandeninėse terpėse įgaunantys KT dažniausiai dengiami tiolio rūgštimis, pavyzdžiui, tioglikolio (TGR), merkaptopropionine (MPR) ir merkaptosukcinine (MSR), kurios dėl skirtingos molekulinės struktūros sudaro skirtingo stabilumo konfigūracijas su Cd molekulėmis. MSR molekulės struktūra išsiskiria tuo, kad apima tiek TGR, tiek MPR savybes, todėl gali jungtis prie vieno (kaip MPR) arba dviejų (kaip TGR) kadmio jonų. Dėl hidrofilinių puslaidininkinių nanodalelių spektrinių savybių jautrumo aplinkos veiksniams (terpės pH, joninei ar baltyminei terpių sudėčiai, kitiems gyvų sistemų parametrams),



kvantiniai taškai gali būti panaudoti ir kaip aplinkos sąlygų indikatoriai. Kita vertus, švitinant kvantinius taškus nuolatine spinduliuote ir naudojant kaip liuminescuojančius žymeklius, fotoluminescencijos (FL) gesimas supančioje aplinkoje išlieka problema. Pirmiausia kvantinių taškų FL stabilumą paveikia kintanti paviršiaus dangalo struktūra, ir tai apsunkina vaizdinimą nanodalelėmis, o vėliau, yrant susikaupusiems organizme kvantiniams taškams, galimas apsinuodijimas sunkiaisiais metalais. Kadangi hidrofiliųjų kvantinių taškų fizikocheminės savybės gali būti paveikiamos apšvietimo sąlygų, sugertos spinduliuotės sukelti KT fotoluminescencijos pokyčiai tampa itin svarbiais, įvertinant galimą ND likimą biologinėje aplinkoje. Potenciali KT toksiškumo grėsmė biosistemoms bei aplinkos sąlygų įtaka vis dar nėra gerai iširta. Vis dar trūksta informacijos apie šviesos poveikį hidrofiliiniams kvantiniams taškams, kuri padėtų paaiškinti poveikio prigimtį ir mechanizmus, surasti sprendimus, pagerinančius KT fotostabilumą biologinėse aplinkose, ir paskatintų naujas puslaidininkinių ND panaudojimo galimybes.

Didėjantis pritaikomumas kasdieninėms reikmėms padidina ir galimybę, kad hidrofiliinės nanodalelės atsitiktinai pateks į gamtinę aplinką, pavyzdžiui, vandens telkinius. Pasaulio vandenynuose diduma fotoautotrofų, atsakingų už didžiąją dalį susidariusio atmosferinio deguonies, yra vienaląsčiai dumbliai – svarbi pirminė grandis mitybos grandinėje. Kaip ir daugialąsčiai dumbliai, vienaląsčiai turi daug maistingųjų medžiagų, kurių nėra gausu sausumos organizmuose, todėl yra naudojami tiek maisto pramonėje, tiek farmacijoje. Maisto papildai su lengvai kultivuojamais vienaląsčiais dumbliais plačiai vartojami visame pasaulyje dėl gausių naudingųjų medžiagų, pavyzdžiui, fikocianinų, karotinoidų ir chlorofilų, pasižyminčių stipriomis antioksidacinėmis savybėmis ir padedančių slopinti uždegimus, skatinančių ląstelių atsinaujinimą bei stiprinančių imuninę sistemą. Chlorofilai dumblių ląstelėse sugeria kritusios šviesos energiją ir didžiąją jos dalį panaudoja fotosintezėje, kurios metu absorbuoja ir į atmosferą patenkančias šiltnamio efektą skatinančias CO<sub>2</sub> dujas. Būtent vienaląsčiai dumbliai pasaulio vandenynuose yra aktyviausiai fotosintezę vykdančios organizmai, sunaudojantys didžiąją dalį šių dujų iš atmosferos, ir taip lėtinantys pasaulinius klimato pokyčius. Dalis dumblių ląstelėje sugertos nepanaudotos energijos, apsaugant ląstelę nuo žalingo šviesos poveikio, yra išspinduliuojama fluorescencijos keliu [2]. Galimybė apsisaugoti nuo perteklinės energijos yra svarbi dumblių gyvybinėms savybėms ir veiksmingam fotosintezės mechanizmui užtikrinti. Tačiau vienaląsčiai

dumbliai gali kaupti įvairius teršalus, pvz., sunkiuosius metalus, kurie gali pakenkti pigmentų sintezei, sutrikdyti fotosintezės procesą, sukelti žalą fotoadaptacijos mechanizmui, o per mitybos grandinę gali patekti ir į žmogaus organizmą. Todėl dumblių ląstelės dažnai naudojamos kaip modeliniai organizmai, tiriant sudėtingesnius augalus ir vertinant medžiagų toksinį poveikį ekosistemoms ir globaliems procesams. Vis dar trūkstant žinių apie įvairių hidrofilinių puslaidininkinių nanodalelių sąveiką su vienaląščiais dumbliais, sunku įvertinti, kokią žalą padarytų nekontroliuojamas ND patekimas į vandens telkinius.

Nors fotosintezė ir fluorescencija yra konkuruojantys, priešingi vienas kitam procesai, fluorescencijos kvantinis našumas gali būti reguliuojamas veiksniais, kurie tiesiogiai ar netiesiogiai susiję su fotosintezės mechanizmu. Dumblių ląstelių autofluorescencija (AF) galima pasinaudoti spektroskopiniais metodais vertinant fotosintezės procesuose dalyvaujančių pigmentų pokyčius, tokiu būdu atskleidžiant ir toksinius poveikius ląstelėms. Chlorofilo a fluorescencijos registravimas įvardinamas kaip universalus neinvazinis metodas fiziologinių procesų, vykstančių dumblių gyvybinio ciklo metu, pokyčiams tyrinėti [3]. Kita vertus, kvantinių taškų fotoluminescencijos juostos spektrinis poslinkis bei intensyvumo pokyčiai gali būti požymiais, rodančiais, kad nanodalelės yra paveiktos aplinkos sąlygų (tirpiklio, šviesos) ir gali tapti nestabiliomis bei atpalaiduoti gyvam organizmui nuodingas medžiagas. Taigi, spektroskopiniai ir mikroskopiniai metodai yra patogūs ir tinkami tiek fotoluminescuojančių kvantinių taškų fotostabilumo tyrimams, tiek vertinant nanodalelių sąveikas su autofluorescuojančiais vienaląščiais dumbliais.

Kadangi hidrofiliniai kvantiniai taškai skirti naudoti biologinėse aplinkose, kuriose yra ištirpusių jonų ir įvairių baltymų, šiame darbe tirtas hidrofilinių CdTe kvantinių taškų, dengtų tioliniais ligandais, optinių savybių stabilumas ir fotostabilumas skirtingose joninėse terpėse ir terpėse su serumo albuminu. Vandeninėje terpėje su serumo albuminu taip pat vertinta, kokią įtaką kvantinių taškų su ZnS apvalkalu spektrinių savybių fotostabilumui daro skirtingi tioliniai ligandai (TGR ir MPR). Be to, įvertinus CdTe dengtų MSR kvantinių taškų fotostabilumą terpėje su laukinių vienaląščių gėlavandenių *Scenedesmus sp.* ir *Chlorella sp.* dumblių ląstelėmis, spektroskopiniais ir mikroskopiniais metodais ištirti kvantinių taškų sukelti dumblių autofluorescencijos pokyčiai bei stebėtas nanodalelių poveikis dumblių fotoadaptaciniam atsakui.

## Darbo tikslas ir uždaviniai

### Darbo tikslas

Ištirti hidrofilinių kvantinių taškų (KT) fotostabilumą modelinėse biosistemose skirtingomis aplinkos sąlygomis ir šių nanodalelių fototoksiinį poveikį vienaląsčiams gėlavandeniams dumbliams.

### Darbo uždaviniai:

- 1) Ištirti šviesos poveikį CdTe kvantinių taškų dengtų merkaptosukcinine rūgštimi (MSR) spektrinėms savybėms ir įvertinti jų pokyčių priklausomybę nuo švitinimo dozės.
- 2) Įvertinti joninės terpės ir serumo albumino poveikį tioliais dengtų CdTe ir CdSe/ZnS kvantinių taškų optinių savybių stabilumui ir fotostabilumui.
- 3) Palyginti tioglikolio ir merkaptopropionine rūgšties ligandų įtaką CdSe/ZnS kvantinių taškų spektrinių savybių stabilumui ir fotostabilumui vandeninėje buferinėje terpėje su serumo albuminu.
- 4) Ištirti vienaląsčių žaliųjų gėlavandenių *Scenedesmus sp.* dumblių poveikį hidrofilinių CdTe-MSR kvantinių taškų spektrinių savybių stabilumui ir fotostabilumui modelinėje joninėje terpėje.
- 5) Spektroskopiniais ir mikroskopiniais metodais ištirti hidrofilinių CdTe-MSR kvantinių taškų sukeltus vienaląsčių *Scenedesmus sp.* dumblių autofluorescencijos pokyčius ir įvertinti KT poveikį dumblių fotoadaptaciniam atsakui.

## Mokslinis naujumas ir aktualumas

Šiame darbe pirmą kartą nustatytos nuo švitinimo dozės priklausančios kelios kvantinių taškų fotomodifikacijos stadijos, kurios atsispindėjo įvairiuose spektroskopiniuose parametruose: FL intensyvumo mažėjimo kreivėje ir intensyvumo atsistatinėjimo tamsoje dėsninguose, sugerties ir fotoluminescencijos spektro formos pokyčiuose bei FL gyvavimo trukmių kinetikose. Šios fotomodifikacijos stadijos apjungtos į bendrą šviesos poveikio kvantiniams taškams vandeninėje terpėje schemą.

Pirmą kartą parodyta, kaip KT optinių savybių stabilumo priklausomybę nuo švitinimo dozės paveikia joninė terpė. Parodyta, kaip nuo ardančio švitinimo poveikio apsaugo serumo albuminas ir vienlaščiai dumbliai. Pademonstruota, kad šie išoriniai veiksniai pirmiausia veikia kvantinio taško paviršių, todėl galutinis poveikis KT stabilumui bei sukelti optinių savybių pokyčiai labiau priklauso nuo dengiamojo sluoksnio ligandų atsako, o ne nuo kvantinių taškų branduolį gaubiančio apvalkalo.

Nustatytas priklausomybės nuo švitinimo dozės pobūdis, veikiant kvantinius taškus jonais, prisideda prie galimybės kvantinius taškus panaudoti, kaip jonų biojutiklius, pavyzdžiui, vertinant vandens taršą.

Taip pat fluorescencinės mikroskopijos metodu pirmą kartą pastebėta kvantinių taškų fotoluminescencija ant dumblių ląstelių membranų. Aptikta kai kurių dumblių ląstelių savybė sukaupti dalį kvantinių taškų ant membranos ir nebūti pažeistoms, atvertų galimybes ateityje panaudoti dumblių ląsteles kvantinių taškų surinkimui, nanodalelėms pakliuvus į vandens telkinius.

Kadangi nanotechnologijos yra sparčiai besivystanti sritis, daugybė mokslinių tyrimų atliekama su nanomedžiagomis. Tačiau dėl nanodalelių įvairovės ir jų savybių priklausomybės nuo aplinkos sąlygų mokslinėje literatūroje yra pateikiama daugybė prieštaringos informacijos apie išorinių veiksnių įtaką kvantinių taškų savybėms. Šiame darbe pateikti rezultatai apie hidrofiliųjų kvantinių taškų fotostabilumą ir fototoksiškumą modelinėse biosistemose prisidės prie bendro švitinimo ir terpės poveikio optinėms nanodalelių savybėms mechanizmo aiškinimo, apibendrinant įvairių tyrimų rezultatus, ir padės ne tik efektyviau taikyti nanodaleles, bet ir apsisaugoti nuo tam tikromis sąlygomis žalingo jų poveikio.

## Ginamieji teiginiai

- 1) CdTe kvantinių taškų, dengtų merkaptosukcinine rūgštimi (MSR), fotoluminescencijos fotoblukimo vandeninėse terpėse priklausomybė nuo švitinimo dozės susijusi su registruojamais fotoluminescencijos ir sugerties spektrų intensyvumų ir formos pokyčiais.
- 2) Serumo albumino ir šviesos poveikiai optinėms hidrofilinių kvantinių taškų savybėms priklauso nuo dengiamojo ligandų sluoksnio kokybės ir joninės terpės sudėties.
- 3) Vienaląsčiai dumbliai dalinai stabilizuoja CdTe-MSR kvantinių taškų spektrines savybes jų stabilumą bloginančių veiksnių aplinkoje, kurią sąlygoja terpės joninė sudėtis ir švitinimas.
- 4) CdTe-MSR kvantiniai taškai paveikia vienaląsčių dumblių ląstelių autofluorescencijos intensyvumą ir spektrinę formą bei daro neigiamą įtaką jų fotoadaptaciniams atsakams.

## Autoriaus indėlis

Disertacijoje pateikti tyrimai atlikti Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Biofotonikos laboratorijoje ir Nacionalinio vėžio instituto Biomedicininės fizikos laboratorijoje.

Nacionalinio vėžio instituto Biomedicininės fizikos laboratorijoje buvo atlikti mikroskopijos matavimai su lazerine skenuojančia konfokaline sistema, fotoluminescencijos gyvavimo trukmių ir modifikuotų kvantinių taškų pradiniai spektroskopiniai matavimai. Visi kiti disertacijoje pateikti tyrimai atlikti Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Biofotonikos laboratorijoje.

Autorė planavo tyrimus, ruošė bandinius, atliko mikroskopijos ir spektroskopijos matavimus, apdorojo ir interpretavo gautus rezultatus, juos pristatė mokslinėse konferencijose ir paruošė mokslines publikacijas.

Darbo vadovas prof. dr. Saulius Bagdonas padėjo planuoti tyrimus ir suformuluoti darbo užduotis, konsultavo metodiniais ir rezultatų interpretavimo klausimais, dalyvavo rengiant mokslines publikacijas ir medžiagą pristatymui konferencijose.

Pagrindiniai publikacijų bendraautorai yra prof. dr. Saulius Bagdonas ir prof. habil. dr. Ričardas Rotomskis.

Prof. habil. dr. Ričardas Rotomskis konsultavo interpretuojant rezultatus.

Dumblių rūšis paimtuose vandens mėginiuose nustatė Dr. Danguolė Montvydienė iš Gamtos tyrimų centro.

CdSe/ZnS kvantiniai taškai buvo modifikuoti Nacionalinio vėžio instituto, Mokslinių tyrimų centro, Biomedicininės fizikos laboratorijos darbuotojų.

## Padėka

Dėkoju darbo vadovui prof. dr. Sauliui Bagdonui už vertingas, nuoširdžias diskusijas, už visapusišką palaikymą studijuojant, patarimus ir pagalbą rengiant šią disertaciją ir už šiltą arbatą.

Taip pat už konstruktyvias pastabas ir nuoširdžias diskusijas dėkoju straipsnių bendraautoriui prof. R. Rotomskiui.

Dėkoju Nacionalinio vėžio instituto, Mokslinių tyrimų centro, Biomedicininės fizikos laboratorijos darbuotojams, ypač doc. V. Karabanovui, už paruoštus modifikuotus kvantinius taškus bei pagalbą įvaldant naujus tyrimo metodus.

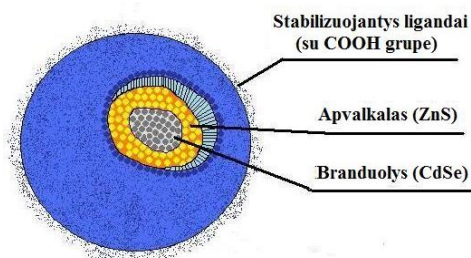
Dėkoju Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimo centro kolektyvui už palaikymą, patarimus ir malonią darbo atmosferą. Prof. V. Barzdai už pastabas rengiant disertaciją.

Esu labai dėkinga savo šeimai už paramą, supratingumą ir visapusišką palaikymą. Ypač dėkoju savo mamai už begalinę kantrybę ir rūpestį.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Biosuderinamos puslaidininkinės nanodalelės

Kvantinių taškų – puslaidininkinių nanodalelių (1.1.1 pav.) – branduolys dažniausiai gaminamas iš puslaidininkinių nanokristalų, pavyzdžiui, kadmio selenido (CdSe) ar kadmio telurido (CdTe), kurių sintezės metodai jau yra ganėtinai išstobulinti [4, 5]. Kadangi nanodalelių labai didelis paviršiaus ploto ir tūrio santykis, iš viso apie 10–50% atomų kontaktuoja su išorine aplinka, KT paviršiaus struktūra ir jos vientisumas apibrėžia pagrindines kvantinių taškų optines savybes. Norint pagerinti KT branduolio stabilumą ir fotoluminescencijos kvantinį našumą, kadmio pagrindo nanokristalai gali būti apgaubiami plonu (kelių atomų storio) neorganinių molekulių sluoksniu (dažnai tai būna ZnS), turinčiu didesnę draustinės juostos tarpą ir formuojančiu KT branduolio apvaskalą [6].



1.1.1 pav. Kvantinio taško su apvaskalu struktūra.

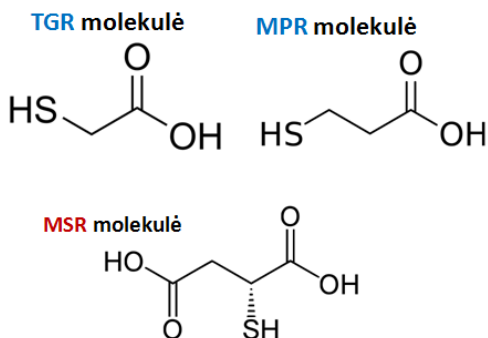
Į kvantinio taško laidumo juostą patekęs sužadintas elektronas elektrostatiškai sąveikauja su valentinėje juostoje likusia nesukompensuoto krūvio dalimi, – skylė, ir dėl šios sąveikos susiformuoja elektrono ir skylės pora, vadinama eksitonu. Kvantiniai taškai ima fotoluminescuoti, kai eksitonas rekombinuoja spindulinės relaksacijos keliu. Fotoluminescencijos gesimas (FL intensyvumo mažėjimas) gali būti paveiktas draustinės juostos energinio tarpo, ND dydžio ir paviršiaus kreivumo – parametrų, kurie susiformuoja KT sintezės proceso metu. Prekyboje esančių nanodalelių fotoluminescencijos kvantinis našumas, apibrėžiantis fotoluminescencijos proceso efektyvumą ir priklausantis nuo eksitono relaksacijos būdo, yra didelis. Kvantinių taškų fotoluminescencijos KN sumažėja eksitonui relaksuojant nespinduliniu būdu, per defektines, su kvantinio taško paviršiumi susietas, būsenas, arba dėl rezonansinės energijos pernašos kaimyninėms molekulėms [7, 8].



Prie nanokristalo paviršiaus ar apvalkalo (jei kvantinis taškas jį turi) yra prikabinami atitinkami paviršiaus ligandai, stabilizuojantys kvantinio taško struktūrą ir jo optines savybes. Kvantinio taško branduolys, padengtas ligandų sluoksniu, turi mažesnę paviršinių būsenų tankį [9], taigi ir didesnę FL kvantinę našumą bei yra stabilesnis dėl geresnės apsaugos nuo išorinių aplinkos faktorių [10]. Nuo ligandų taip pat priklauso KT paviršiaus krūvis, nanodalelių tirpumas [11] ir kiti parametrai, darantys įtaką KT bioakumuliacijai ir toksiškumui [12, 13]. Hidrofobiniai organiniai stabilizuojantys ligandai užtikrina gerą KT apsaugą nuo struktūrinės degradacijos ir įprastai sąlygoja didelį KT fotoluminescencijos kvantinę našumą. Tačiau, norint pakeisti KT savybes (paversti juos tirpiaisiais vandeninėse terpėse), tenka modifikuoti jų paviršių, pakeičiant hidrofobinius ligandus hidrofiliniais [14]. Visgi, organiniuose tirpikliuose puikias optines savybes turinčių KT dengiamasis paviršiaus sluoksnio vientisumas, kvantinius taškus tirpinant stipriuose poliniuose tirpikliuose, smarkiai pablogėja, ir tai paverčia nanodalelių paviršiaus pasyvavimą ypač keblia procedūra vandeninėse sistemose.

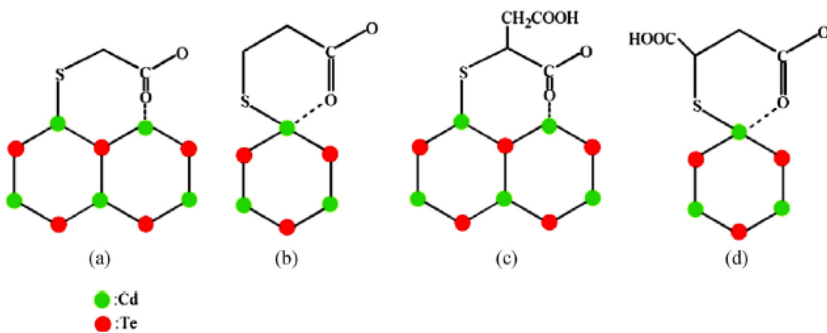
Stabilizuojančio ligando anglies atomų grandinės ilgis yra svarbus faktorius, kontroliuojantis kvantinio taško stabilumą [15]. Ligandai su ilgesne grandine suformuoja silpnesnius ryšius su KT paviršiumi [16], ir nors šiais ligandais padengti KT dažnai turi didesnę pradinę FL KN, dėl sąveikos su išoriniais veiksniais šių KT optinės savybės greičiau praranda stabilumą. Nanodalelės paviršiaus padengimas yra dinaminis procesas, todėl labai svarbi yra ne tik pradinė ligandų jungčių konfigūracija, bet ir galimybė ją keisti bei atstatyti.

Dengiamajam KT paviršiaus sluoksniui vandeninėse terpėse dažnai pasirenkamos ligandų molekulės yra tiolio rūgštys, pavyzdžiui, tioglikolio, merkaptopropioninė ir merkaptosukcininė (1.1.2 pav.).



1.1.2 pav. Kvantinių taškų paviršių stabilizuojančių ligandų cheminės formulės.

Viena MPR molekulė gali prisikabinti tik prie vieno Cd jono (1.1.3 pav.), suformuodama viengubą koordinacinį ryšį su KT paviršiumi [17]. Tačiau TGR molekulė su viena metileno grupe yra trumpesnė už MPR molekulę, ir gali jungtis prie dviejų gretimų Cd molekulių per vieną tiolio sieros atomą ir vieną karboksilo deguonies atomą, įgydama stabilesnę konfigūraciją [18]. MSR molekulės struktūra apima tiek TGR, tiek MPR savybes [17], todėl MSR ligandai turi galimybę jungtis prie vieno arba dviejų kadmio jonų [18]. Kartais pastebimas papildomas KT fotoluminescencija intensyvėja po paviršiaus modifikacijos, galintis vykti dėl sieros jonų, atsirandančių tiolių ligandų dalinės hidrolizės metu, įsiterpimo į CdTe nanokristalą, suformuojant mišrią CdTe(S) struktūrą [19].



1.1.3 pav. Scheminis paveikslas, vaizduojantis skirtingų ligandų jungimąsi prie CdTe kvantinių taškų paviršiaus: (a) TGR, (b) MPR, (c ir d) MSR. [18]

## 1.2. KT sąveika su neorganinėmis ir organinėmis molekulėmis

Puikios optinės savybės ir santykinai didelis paviršiaus plotas, prie kurio lengva prikabinti žymeklius, suteikia kvantiniams taškams didelį pritaikomumo potencialą biojutiklių srityje [20 - 22]. CdSe ir CdTe kvantiniai taškai su siauru draustinės juostos tarpu taip pat laikomi naudingais sensibilizatoriais saulės energijos surinkimui regimojoje ir infraraudonojoje srityse [23, 24]. Kvantiniai taškai tapo vertingomis analitinėmis priemonėmis kuriant naujus fotoluminescencinius metodus, paremtus žymeklių stebėjimu [25]. Kadangi nėra tobulo kvantinio taško apvalkalo, kuris užtikrintų absoliučią nanodalelės apsaugą nuo išorinių veiksnių skirtingose aplinkose, kvantinių taškų fotofizikinės savybės tampa priklausomos nuo daugybės parametrų: nuo temperatūros [26, 27], pH verčių

[28, 29], jonų koncentracijos terpėje [30 - 33] bei kitų gyvos sistemos parametrų [34]. Sąveikos su išorine aplinka paskatintas ligandų atsikabinimas gali atidengti struktūrinius KT branduolio paviršiaus defektus ir sudaryti sąlygas tirpiklio molekulėmis tiesiogiai paveikti nanokristalą. Atsiradusios kvantinio taško paviršiaus vientisumo pažaidos paveikia KT fotoluminescenciją. Atidengti defektai gali sukelti nespindulines paviršiaus būsenas su mažesnėmis energijomis [35], besielgiančias kaip elektronų ir skylių gaudyklės ir sukeliančias FL KN sumažėjimą dėl atsirandančių alternatyvių eksitono relaksacijos kelių [36]. Tirpiklio sukeltos sąveikos tarp kvantinių taškų gali paskatinti ND agregaciją [37, 38], atsispindinčią spektriniuose pokyčiuose: FL intensyvumo sumažėjime, sugerties bei FL juostos poslinkyje į ilgabangę pusę.

Kvantiniai taškai plačiai naudojami biologiniam vaizdinimui dėl didesnio fotostabilumo, ryškios ir derinamos fotoluminescencijos bei plačių paviršiaus modifikacijų galimybių, kurios gali smarkiai paveikti KT fizikochemines charakteristikas, sąveiką su ląstelės membrana ir patekimą į ląstelės vidų [1, 34, 39]. KT paviršius gali būti keičiamas papildomai prijungiant organines molekules, kurios padidina KT tirpumą, sumažina jų citotoksiškumą ir sudaro sąlygas ND specifiniam kaupimuisi, pavyzdžiui, vėžiniuose audiniuose, pasitelkiant išskirtines aplinkos savybes [40]. Dėl išsamiai aprašytos jaučio serumo albumino (BSA) baltymo struktūros ir fizikocheminių savybių jis dažnai naudojamas, kaip modelinis globulinis maistinis baltymas [41] ir tyrimuose su nanodalelėmis. Buvo parodyta, kad denatūruotos serumo albumino molekulės gali jungtis prie KT paviršiaus ir pagerinti vandenyje tirpių CdTe kvantinių taškų cheminį stabilumą bei fotoluminescencijos kvantinį našumą [42]. Hidrofilinių kvantinių taškų sąveika su baltymu vandeninėse terpėse galimai suformuoja papildomą KT paviršiaus dengiamąjį sluoksnį, apsaugantį nanodaleles nuo agregacijos ir stabilizuojantį kvantinių taškų spektrines savybes [43, 44].

### 1.3. Kvantinių taškų fotostabilumas

Naudojant kvantinius taškus kaip liuminescuojančius žymeklius, jie švitinami nuolatine spinduliuote, kurios sukelti KT optinių savybių pokyčiai (ypač FL gesimas) ne tik svarbūs prognozuojant nanodalelių likimą biologinėje aplinkoje, bet ir plečiant KT panaudojimo galimybes. Tai kaip bus paveiktos kvantinių taškų savybės, švitinant tam tikra doze, siejasi su ND struktūra. Susintetintų ar modifikuotų KT tyrimuose buvo užregistruotas

šviesos sukeltas FL intensyvumo padidėjimas, sąlygotas kvantinio taško padengimo apvalkalu [45, 46]. Iš karto po sintezės ar modifikacijos blogesnes optines savybes (mažesnę FL kvantinį našumą, platesnę fotoluminescencijos juostą) turinčių KT švitinimas gana dažnai naudojamas kaip kvantinio taško paviršių stabilizuojantis veiksnys, siekiant padidinti kvantinių taškų FL kvantinį našumą ir stabilumą. Kvantinių taškų be apvalkalo sugerties sumažėjimas buvo stebėtas veikiant mažo intensyvumo 405 nm spinduliuote [45], o taškams su apvalkalu sugertis nepasikeitė net po intensyvaus UV spinduliuotės poveikio [46]. Yra žinoma, kad švitinimas gali skatinti neįsotintų būsenų Te atomų oksidaciją ir CdS apvalkalo apie CdTe branduolį formavimąsi dėl oksiduotų paviršinių Te atomų pakeitimo sieros atomais iš paviršinių ligandų [47]. Ryškūs skirtumai tarp šviesos sukeltų optinių savybių pokyčių buvo aptarti tiriant CdTe kvantinius taškus, dengtus TGR ir MPR [48]. Šviesos sukeltas CdTe nanokristalo, dengto TGR, fotoluminescencijos padidėjimas buvo stipriai susijęs su tioglikolio rūgšties fotodegradacija ir sieros jonų išlaisvinimu, kurie jungdamiesi su paviršiniaisiais kadmio jonais suformavo CdS apvalkalo struktūrą [48]. Kitoks švitinimo poveikis MPR dengtiems KT buvo aiškinamas MPR ligandų molekulės fotooksidacijos metu neišskiriamais sieros jonais, kurie galėtų jungtis prie nanokristalo [49]. Šviesos poveikio suformuotas CdS apvalkalas ant KT paviršiaus stipriai keičia CdTe kvantinių taškų FL savybes [48], sukeldamas tiek eksitoninės sugerties juostos, tiek fotoluminescencijos spektro poslinkį į ilgabangę sritį bei padidindamas FL intensyvumą [50 - 52]. Tad kvantinio taško paviršiaus dangalo vientisumą ir gebėjimą apsaugoti kvantinį tašką nuo šviesos sukeltos degradacijos apsprendžia ir stabilizuojančių ligandų prigimtis [47].

Kadangi santykinai silpnėsi ryšiai tarp ligando ir KT branduolio yra laikomi specialia koordinuojančio ryšio atmaina, ligandų atsikabinimas ir jų persiskirstymas ant KT branduolio paviršiaus priskiriami dinaminės pusiausvyros reguliuojamiems procesams, sukeliantiems tirpale nepageidaujamą KT agregaciją [53]. Sąveikaudami su vandeniu ir ištirpusiais jonais ligandai ilgainiui, pakeitimo reakcijos metu, gali būti pašalinti nuo KT paviršiaus ir paskatinti KT agregatų formavimąsi [54]. Glaudžiai sukibusių agregatų formavimasis sukelia FL intensyvumo mažėjimą dėl pasireiškiančio vidinio gesinimo mechanizmo [37,55] ir mažina FL kvantinį našumą didesnės KT koncentracijos bandiniuose. Agregacijos poveikis KT spektrinėms savybėms, nepaisant ND koncentracijos bandinyje, ir, neretai, veikiant įvairiems išoriniams

veiksniams, gali būti susijęs su KT dengiamojo sluoksnio stabilumo ir vientisumo pokyčiais [56].

Buvo pastebėta, kad kai kurie ligandai, pvz., merkaptopropioninė rūgštis (MPR), kurios anglies atomų grandinėle trumpesnė, sudaro sąlygas vandens molekulėms priartėti prie ND paviršiaus ir taip paveikti KT fotostabilumą šviesoje (deguoninėje aplinkoje) [57]. Taip pat atkreiptas dėmesys į švitinimo spinduliuotės spektrinę sritį. Liuminescencijos gesinimas šviesoje buvo aiškinamas paviršiaus defektų atsidengimu dėl ligandų molekulių atsikabinimo ir šio proceso paskatinta staigia KT agregacija [58,59]. Remiantis Tsipotan ir kolegų darbu [58], švitinimas UV spinduliuote gali sukelti KT dydžio sumažėjimą, o regimoji šviesa sukelia stabilizuojančio ligandų sluoksnio degradaciją dėl fotodisociacijos. Taip pat pastebėta [57], kad po trumpo MPR dengtų kvantinių taškų bandinių švitinimo vyravo paviršiniai defektai, o ilgesnis švitinimas gyvsidabrio lempa paskatino KT branduolio degradaciją. Neigiamas šviesos poveikis FL savybėms buvo aiškinamas fotokatalitine ligandų oksidacija, sukeliančia stabilizuojančio ligandų sluoksnio ant kvantinio taško degradaciją [58] ir palengvinančia paviršinio oksidacinio sluoksnio formavimąsi ant KT branduolio [60], tokiu būdu paskatinant gesinančių būsenų formavimąsi CdSe/CdSeO<sub>x</sub> paviršių sandūroje [61].

#### 1.4. Vienaląsčių dumblių autofluorescencija

Vienaląsčiai dumbliai, kurių natūraliose ekosistemose randama daugybė skirtingų rūšių, yra pirminis maisto šaltinis vandens organizmams. *Scenedesmus sp.* dumbliai yra viena iš labiausiai paplitusių gėlavandenių dumblių genčių ir dažniausiai aptinkama kaip beveik gryna kultūra fitoplanktone [62]. Šie dumbliai yra nejudrūs, dažniausiai telkiasi į kolonijas, tačiau geresnėmis aplinkos sąlygomis, spartėjant populiacijos augimui, randami ir pavienėmis ląstelėmis [63]. Dumblių ląstelės gali būti naudojamos kaip modeliniai organizmai aukštesniųjų augalų tyrimuose. Jie panašiai kaupia krakmolą, kurį panaudoja kaip energijos atsargas bei turi panašius fotosintezės mechanizmus, įskaitant svarbiausias biomolekules žaliuosiuose fotosintetinančiuose organizmuose – chlorofilus (Chls). Žaliuosiuose dumbliuose esantys chlorofilai sužadinus fluorescuoja raudoną spinduliuotę, kurios spektras kambario temperatūroje paprastai susideda iš pavienės smailės ties 685 nm su spektro pečiu ties maždaug 740 nm [64]. Apie 90% spinduliuotės išfluorescuoja Chl a esantis fotosistemoje II (PSII),

o jo fluorescencija iš fotosistemos I (PSI) yra labai silpna [65]. Vis dėlto, žaliųjų dumblių ląstelių chloroplastų fotosintezės aparatas ir jų sudėtis bei funkcijos nėra statinės ir nekintančioje būsenoje, bet, atvirkščiai, svyruoja vegetacijos periodo metu, priklausomai nuo aplinkos sąlygų ir dirgiklių, kurie paveikia augalus [66]. Tamsoje adaptuotose fotosintetinančiose ląstelėse, paveikus jas nuolatine spinduliuote, chlorofilas jose fluorescuoja charakteringai, ir jo intensyvumo pokyčiai susiję su fotosintezės aktyvumu, o kreivė, gaunama matuojant chlorofilų fluorescencijos pokyčius šviesoje, nusako Kautsky efektą [66]. Fotosintetinančių ląstelių Chl a fluorescencijos pokyčiai, sukelti mažo intensyvumo šviesos trunka iki kelių minučių ir atspindi AF kvantinio našumo bei chlorofilų kiekio PSII pokyčius. Pradinis FL intensyvumo kilimas yra sukeltas PSII reakcinio centro sužadintų būsenų laipsniško įsisotinimo. Vėlesnis nespirtus FL intensyvumo mažėjimas yra sukeltas nefotocheminio gesinimo, apsauginio mechanizmo fotosintetinančiuose organizmuose, siekiant išvengti neigiamo perteklinės šviesos poveikio. Natūraliomis sąlygomis chlorofilo a kiekio įvertinimas atskleidžia daug dumblių vidinių savybių ir laikomas geru atrankos metodu, padedančiu aptikti galimas stresines sąlygas, ypač sunkiuosius metalus terpėje [67]. Šio pigmento kiekis, atitinkantis dumblių ląstelių skaičių, atskleidė priklausomybę nuo nanodalelių dozės, kai dumblių ląstelės buvo paveiktos skirtinga KT koncentracija [68]. Taigi, fotosistemos II chlorofilo a fluorescencijos matavimai gali būti panaudoti kaip unikali, greita, nedestruktyvi ir universali priemonė, suteikianti informacijos apie augalų ir dumblių gyvybinius ir apsauginius atsakus [3].

### 1.5. Sunkiųjų metalų ir nanodalelių sąveika su dumblių ląstelėmis

Dėl galimybės tiesiogiai kontaktuoti su aplinka vienaląsčiai dumbliai yra parankūs modeliniai organizmai tirti ekotoksikologinius rizikos veiksnius. Nuo išorinės terpės jų ląsteles skiria tik plona membrana ir sienelė, kurios veikia kaip apsauginis barjeras, apsaugantis nuo potencialiai žalingų medžiagų, pvz., nanodalelių, patekimo į citozolį [69]. Dumblių ląstelės sienelė prie neigiamą krūvį turinčių paviršiaus sričių (ląstelės išorėje) gali prijungti didelį kiekį metalų jonų, tačiau dalis jų gali susikaupti ir organizmo viduje. Kitaip nei kompleksiniai organiniai teršalai, metalų junginiai negali būti suskaidyti mikroorganizmų. Nors vandens augaluose ir gyvūnuose vykstanti biosorbicija ir nuo organizmo metabolizmo priklausanti bioakumuliacija galėtų būti panaudota šalinant sunkiuosius metalus iš

vandens [70, 71], šie metalai, susikaupę vienalaščių dumblių organizmuose, gali patekti į maisto grandinę ir taip paveikti žmonių sveikatą. Sunkieji metalai gali tiesiogiai ir netiesiogiai skatinti aktyviųjų deguonies formų (ROS) susidarymą, sukelti ląstelės žūtį. Kadmio, patenkantis ir į puslaidininkinių nanodalelių sudėtį, yra vienas iš nuodingiausių sunkiųjų metalų. Augaluose jis sutrikdo maistinių medžiagų pasisavinimą, transportavimą ir panaudojimą [72], bei sukelia daugybę citotoksinių simptomų, pvz., chlorofilo ar biomasės sumažėjimą [73]. Individualus kadmio poveikis dumbliams yra jau gan plačiai aprašytas [74, 75], tačiau nanodalelės su kadmiu ar kitais sunkiaisiais metalais, nors ir sudarytos iš tų pačių elementų, elgiasi skirtingai nei makromedžiagos.

Pastebėta, kad nanodalelių sukeltas toksinis poveikis susijęs su jų dydžiu, aktyviuoju paviršiaus plotu, bet ne su jų mase [76, 77]. Metalų oksidų nanodalelės yra toksiškesnės nei jas sudarantys elementai, ir šis elgesys negali būti paaiškinamas vien tik degraduojant nanodalelėms išsiskyrusių metalų jonų toksiškumu [78]. Pastebėta, kad didelių nanodalelių agregatų formavimasis vandeninėse terpėse stipriai paveikė fotoautotrofų augimą dėl šešėlio efekto [79 - 81]. Agregavusios nanodalelės taip pat gali paskatinti dumblių ląstelių aglomeraciją ir nusėdimą ant dugno, toliau nuo šviesos, kuri yra būtina fotosintezės vykdymui, ir kurios sutrikdymas gali sukelti šių mikroorganizmų žūtį [82]. Mikrodumblių ląstelių gyvybingumas gali būti paveiktas didėjančios metalų oksidų nanodalelių koncentracijos [83], tačiau šių dalelių toksiškumas negali būti paaiškinamas vien tik išlaisvintų metalų jonais ir šešėlio efektu [84].

Nanodalelės vandeniniame tirpale turi galimybę tiesiogiai adsorbuotis prie dumblių ląstelių sienelės, tada toksiškumas gali pasireikšti per paviršiaus sąveikas [77, 85, 86]. Adsorbiciją sąlygoja van der Valso, hidrofobinės, elektrostatinės traukos ir specifinės cheminės sąveikos jėgos, įskaitant vandenilinius ryšius ir receptoriaus-ligando sąveiką [87, 88]. Kita vertus, tiek ND, tiek ląstelės paviršius gali būti neigiamai įkrauti, todėl buvo pasiūlyta, kad jų adhezijos metu veikia ir kitokie sąveikos mechanizmai nei elektrostatinės jėgos [89]. Adsorbicija stipriai priklauso nuo biologinio substrato, pavyzdžiui, ląstelės tipo, ląstelės membranos, sienelės ir dalijimosi stadijos [90]. Dėl ląstelės sienelės nevienodumų, skirtingos rūšies dumbliai, paveikus juos tuo pačiu tokio paties dydžio metalo nanodalelių kiekiu, suformavo skirtingo dydžio aglomeratus [86]. Metalų oksidų nanodalelių adhezija prie dumblių ląstelių gali sukelti fizikinę ląstelės sienelės suardymą [91]. Taip pat ND turi neigiamą poveikį dumblių ląstelėms ir sukelia

akivaizdų chlorofilo kiekio, gyvybingų dumblių ląstelių sumažėjimą, padidėjusį ROS formavimąsi [83; 86].

Be to, net netoksiškos nanodalelės, adsorbcijos ar patekimo į mikroorganizmus atveju, gali padidinti sunkiųjų metalų koncentraciją ant dumblių ląstelių paviršiaus dėl nešėjo efekto, bei pažeisti membranos vientisumą ar sukelti kitokią biologinę žalą [69]. Pvz., aptiktas Cd(II) jonų toksiškumas buvo didesnis nei galėtų būti paaiškinama ištirpusių Cd(II) jonų koncentracija tirpale, kai bandinių aplinkoje dar buvo netoksiškų TiO<sub>2</sub> nanodalelių [91]. Vis dėlto, metalų biologinis prieinamumas (taigi, ir jų toksiškumas) gali būti ir sumažintas, jei metalai prisijungia prie nanodalelių paviršiaus. Tokiu atveju būtų galima tikėtis, kad ND apsaugos mikroorganizmus nuo toksinio metalų sukkelto streso taip pat, kaip ir natūralios nano dydžio dalelės [69].

#### 1.6. Kvantinių taškų poveikis dumblių ląstelėms ir jų autofluorescencijai

Nanodalelių toksinis aktyvumas yra natūraliai susijęs su jų struktūriniu degradavimu, sukeliančiu sunkiųjų metalų jonų patekimą į aplinką. Skirtingi poveikiai, sukelti kadmio ir vario jonų abiejų fotosistemų funkcinėms būsenoms, buvo nustatyti [92, 93], pabrėžiant padidintą PSII jautrumą užterštumui metalais [94]. Vis dėlto, KT branduolio degradacija dažniausiai įvyksta po ilgoko laikotarpio nepalankiomis sąlygomis, tad yra mažai tikėtina kvantiniams taškams inkubacinio periodo pradžioje. Nors joninė jėga dumblių augimo terpėje yra didesnė nei distiliuotame vandenyje ir sukelia laikinę KT agregaciją [95], tai nesustabdo kvantinių taškų kontaktų su dumbliais, ir jie adsorbuojasi ant ląstelių paviršiaus [95, 96]. Glaudus KT tarpusavio kontaktas, sukeliantis agregaciją vandeninėje terpėje, gali laikinai apsaugoti kvantinius taškus nuo degradacijos. Dar daugiau, dumblių ląstelės sukelia stabilizuojantį poveikį optinėms KT savybėms, kurios gali būti sustiprintos tiesioginio ląstelių kontakto su KT metu. Kita vertus, KT adsorbcija ant ląstelių paviršiaus gali neabejotinai sukelti ryškius dumblių autofluorescencijos atsakus. Nuo dozės priklausantis dumblių augimo spartos slopinimas vyksta drauge su padidėjusia aktyviųjų deguonies formų (ROS) gamyba ir išaugusiu fermentinės apsaugos mechanizmo aktyvumu, stebėtu po poveikio su CdSe kvantiniais taškais [97]. Vėlesnė KT degradacija jūros vandenyje teigiamai koreliuoja su fitochelatų, susijusių su detoksikaciniu mechanizmu cheluojant kadmio jonus, sinteze jūrinių



dumblių ląstelėse [98]. Kaip minėta, kvantinių taškų bioakumuliacija ir biologinis atsakas negali būti paaiškintas tiesiog nanodalelės degradacija [99]. Genetiniai tyrimai atskleidė, kad paveikus dumblius kvantiniais taškais, buvo padaryta įtaka daugumai tų pačių genų, kaip ir po sąveikos su kadmiumu, tačiau poveikis buvo mažesnis [99, 100], todėl hidrofiliųjų kvantinių taškų toksiškumas nepriklauso vien tik nuo išsiskyrusių kadmio jonų koncentracijos. Be to, nustatyta, kad toksiškumas priklauso ir nuo kvantinių taškų dydžio: mažesni KT buvo labiau citotoksiški [101]. Apibendrinant galima teigti, kad, kol užregistruoti biologiniai atsakai negali būti paaiškinti paprasčiausiu ištirpusių  $Cd^{2+}$  jonų koncentracijos didėjimu [98, 99], tol sunkiųjų metalų turinčių ND sukeltas atsakas negali būti tiesiogiai siejamas su jų degradacija.

Nors fotosintezė yra svarbiausias procesas autotrofiniuose organizmuose, tyrimų apie nanodalelių, o ypač kvantinių taškų, galimybes tiesiogiai paveikti šiuos procesus vandeninėse sistemose nėra daug. Yra nustatyta, kad kai kurios metalų ir metalų oksidų ND gali pakeisti dumblių ląstelių viduląstelines funkcijas, sukeldamos aktyvių deguonies formų formavimąsi [102]. ROS šiomis sąlygomis sukelia pigmento Chl pažeidimą ir reikšmingą PSII pirminių fotocheminių procesų slopinimą dumblių fotosintezės metu. Dumblių fluorescencijos intensyvumo pokyčių kreivės (Kautsky kinetikos) kai kurių smailių sumažėjimas, atspindintis elektrocheminio protonų gradiento elektrinės ir cheminės dedamųjų sumažėjimą, buvo užregistruotas paveikus sidabro nanodalelėmis [103]. Kvantiniai taškai taip pat gali adsorbuotis ant dumblių ląstelių paviršiaus ir sutrikdyti dumblių fotosintezės aktyvumą dėl apsunkintos dujų apykaitos ir maistinių medžiagų įsisavinimo ląstelėse [96]. Rezultatų apie toksiškumą ir sunkiųjų metalų pašalinimo galimybes įvairovė liudija, kad kontaktuojant daugybei vandens organizmų, jie turi skirtingus atsakus į toksinius elementus. Kai kurie *Scenedesmus* rūšies dumbliai, naudojami toksikologiniuose tyrimuose, keičia savo morfologiją, pakitus aplinkos sąlygoms [104]. Priklausomai nuo augimo sąlygų dumbliai gali ne tik turėti skirtingą morfologiją ir pigmentų sudėtį, bet ir aktyvuoti skirtingus apsauginius mechanizmus.

## 2. MEDŽIAGOS IR METODAI

### 2.1. Medžiagos

#### **Buferinis tirpalas**

Fosfatinis  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  –NaOH buferinis tirpalas (0,05 M, pH 7).

#### **Modelinė joninė terpė su ištirpusiomis mineralinėmis trąšomis**

Modelinė joninė terpė su distiliuotame vandenyje ištirpusiomis mineralinėmis trąšomis (TDV, pH 6,2) buvo paruošta ištirpinus mineralines augalų trąšas (Schultz All Purpose Water Soluble Plant Food 20-20-20, Schultz Company, JAV) distiliuotame vandenyje iki 160 mg/ml koncentracijos, kuri buvo pateikta gamintojų kaip rekomenduojama vidaus augalams, ir šioje terpėje augintos dumblių ląstelės. Gamintojų pateikta procentinė cheminė šių trąšų sudėtis ir apskaičiuotos ištirpintų elementų koncentracijų vertės pateiktos 2.1.1 lentelėje.

**2.1.1 lentelė.** Augalų mineralinių trąšų\* naudotų ruošiant modelinę joninę terpę cheminė sudėtis.

Elementas	Kiekis, %	Kiekis, mg/ml
Azotas (N)	20	32
Fosforas ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	20	32
Kalis ( $\text{K}_2\text{O}$ )	20	32
Boras (B)	0,02	0,032
Varis (Cu)	0,07	0,112
Geležis (Fe)	0,325	0,52
Manganas (Mn)	0,07	0,112
Molibdenas (Mo)	0,0005	0,0008
Cinkas (Zn)	0,07	0,112
<u>Gauta iš:</u> amonio nitrato, urėjos, kalio nitrato, amonio fosfato, natrio borato, vario sulfato, mangano sulfato, amonio molibdato, cinko sulfato.		

\*[http://www.kellysolutions.com/erenewals/documentssubmit/KellyData/ND%5CFertilizer%5CProduct%20Label%5CSCHULTZ\\_AP\\_WATER\\_SOLUBLE\\_PLANT\\_FOOD\\_1\\_11\\_2011\\_5\\_51\\_44\\_PM.pdf](http://www.kellysolutions.com/erenewals/documentssubmit/KellyData/ND%5CFertilizer%5CProduct%20Label%5CSCHULTZ_AP_WATER_SOLUBLE_PLANT_FOOD_1_11_2011_5_51_44_PM.pdf)

### Šaltinio vanduo

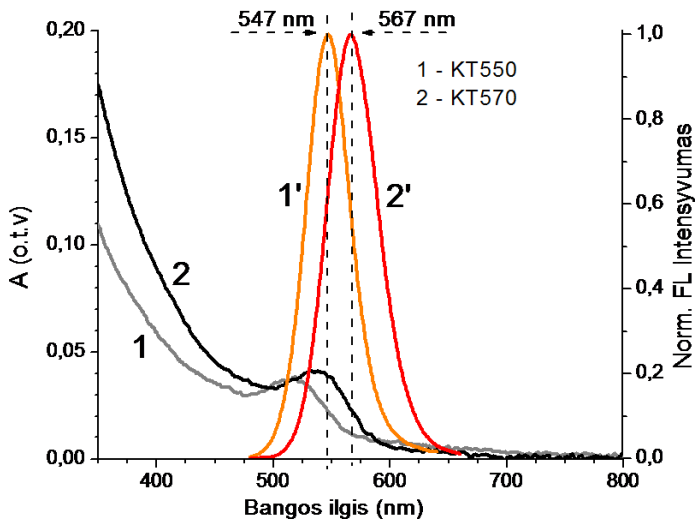
Šaltinio vanduo naudotas kvantinių taškų bandiniams – *Žalia giria* (UAB “Gelsva”, grėžinio nr. 31099, Lietuva), kurio pH 7,7. Šiame vandenyje pagal gamintojų pateiktus duomenis katijonų sudėtis ir koncentracijos: Na<sup>+</sup> 0,005 mg/ml, K<sup>+</sup> 0,004 mg/ml, Ca<sup>2+</sup> 0,06 mg/ml, Mg<sup>2+</sup> 0,016 mg/ml, Fe<sup>+</sup> 0,00002 mg/ml.

### Baltymas

**Jaučio serumo albuminas – BSA** (Albuminas, V frakcija, M = 69000 g/mol, Carl Roth GmbH, Vokietija). Šis albuminas yra globulinis baltymas, dėl stabilumo dažnai naudojamas modelinėse sistemose daugybėje biotechnologinių sričių. Pradinis baltymo tirpalas gautas ištirpinus BSA miltelius nedideliame tūryje distiliuoto vandens iki 10<sup>-3</sup> M, vėliau paruošiant reikiamus bandinius su kvantiniais taškais (FBT arba TDV), kuriuose galutinė BSA koncentracija buvo 10<sup>-5</sup> M. Kvantinių taškų su jaučio serumo albuminu bandiniai tarp matavimų laikyti +4°C temperatūroje.

### Kvantiniai taškai

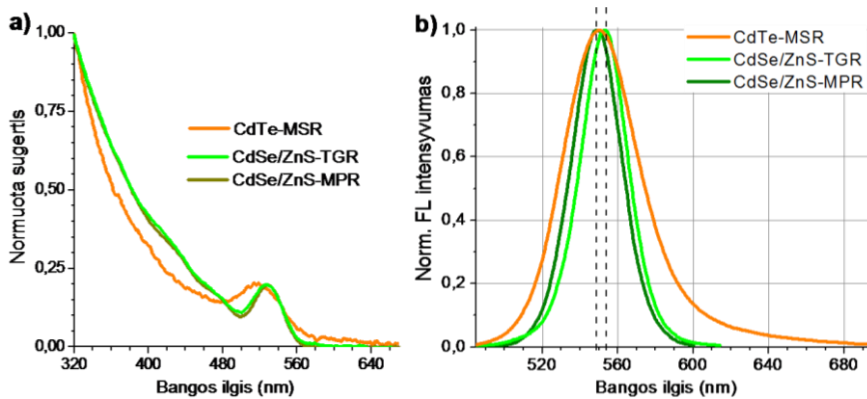
Tyrimuose naudoti ties 550 nm (KT550) ir 570 nm (KT570) fotoluminescuojantys **CdTe kvantiniai taškai** (2.1.1 pav.) (PlasmaChem GmbH, Vokietija) dengti merkaptosukcinine rūgštimi (MSR), ištirpinus vandeninėse terpėse įgaunantys neigiamą paviršiaus krūvį. Pradinis kvantinių taškų tirpalas (2 mg/ml ar 3 mg/ml) buvo paruoštas ištirpinus KT miltelius distiliuotame vandenyje (DV), ir iš karto buvo paruošiami eksperimentiniai bandiniai, arba tirpalas per naktį laikytas tamsoje, +4°C temperatūroje. Abiem atvejais, galutiniai eksperimentiniai KT bandiniai buvo paruošti prieš valandą iki eksperimento pradžios, kad KT spektrinės savybės būtų registruojamos nusistovėjus molekulių pusiausvyrai po tirpinimo.



**2.1.1 pav.** Pradiniai dviejų skirtingų dydžių CdTe-MSR kvantinių taškų KT550 ir KT570 sugerties ir normuotos fotoluminescencijos spektrai.

Dalis CdTe-MSR (KT550) kvantinių taškų bandinių buvo paruošti pradinį KT tirpalą skiedžiant fosfatiniu buferiniu tirpalu (FBT), šaltinio vandenyje (ŠV) ar modeline jonine terpe su distiliuotame vandenyje ištirpintomis mineralinėmis augalų trąšomis (TDV), gaunant pagrindinę 25  $\mu\text{g/ml}$  KT koncentraciją (kai kuriuose eksperimentuose dar buvo naudotos 100  $\mu\text{g/ml}$  ir 200  $\mu\text{g/ml}$  koncentracijos). Kvantinių taškų bandiniai su dumblių ląstelėmis buvo paruošti įpilant mažą kiekį pradinio KT tirpalo į TDV tirpalą su dumblių ląstelėmis, bei išlaikant tokias pačias KT ir dumblių koncentracijas, kaip ir atitinkamuose kontroliniuose bandiniuose.

Tyrimuose taip pat naudoti **CdSe/ZnS kvantiniai taškai** (Invitrogen, JAV), kurių paviršius Biomedicininės fizikos laboratorijoje, Nacionaliniame vėžio institute buvo modifikuotas su tioglikolio (TGR) ir merkaptopropionine (MPR) (PlasmaChem GmbH, Vokietija) rūgštimis, paverčiant juos tirpiaisiais vandeniniuose tirpikliuose (2.1.2 pav.). Kvantiniai taškai buvo ištirpinti fosfatiniame buferiniame tirpale (0,05 M, pH 7), kuris dažnai naudojamas kvantinių taškų stabilumo tyrimuose. Galutinė kvantinių taškų koncentracija bandiniuose ( $c = 3,6 \cdot 10^{-7}$  M) buvo gauta pradinį KT tirpalą skiedžiant 200 kartų.



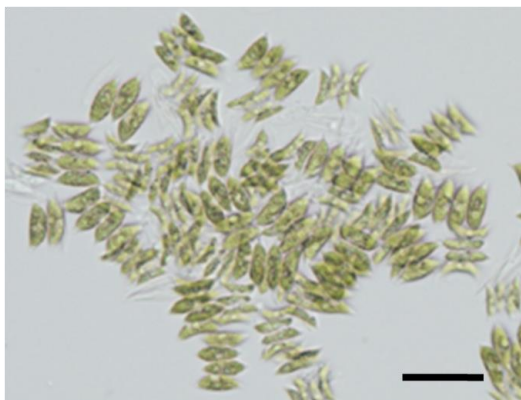
**2.1.2 pav.** Kvantinių taškų (be apvalkalo ir su ZnS apvalkalu, padengtu dviem skirtingais paviršiaus ligandais) normuoti sugerties (a) ir fotoluminescencijos (b) spektrai fosfatiniame buferiniame pH 7 tirpale.

Kvantinių taškų (su apvalkalu ir be jo) bandiniai su baltymu buvo paruošti įpilant mažą kiekį pradinio BSA molekulių tirpalo distiliuotame vandenyje į FBT tirpalą su kvantiniais taškais ir į TDV tirpalus su CdTe-MSR bei išlaikant tokias pat KT koncentracijas, kaip ir atitinkamuose kontroliniuose bandiniuose.

Tikrinant, kaip kvantinių taškų fotoluminescencijos juostos padėtis ir forma priklauso nuo žadinimo bangos ilgio, dar buvo atlikti eksperimentai su CdTe (PlasmaChem GmbH, Vokietija) kvantiniais taškais dengtais TGR (125 µg/ml), kurių FL smailės maksimumas, remiantis gamintojo duomenimis, turėjo būti ties 550 nm. Tačiau dėl ilgo laikymo jie galimai jau buvo pradėję degraduoti ir praradę pradines spektrines savybes.

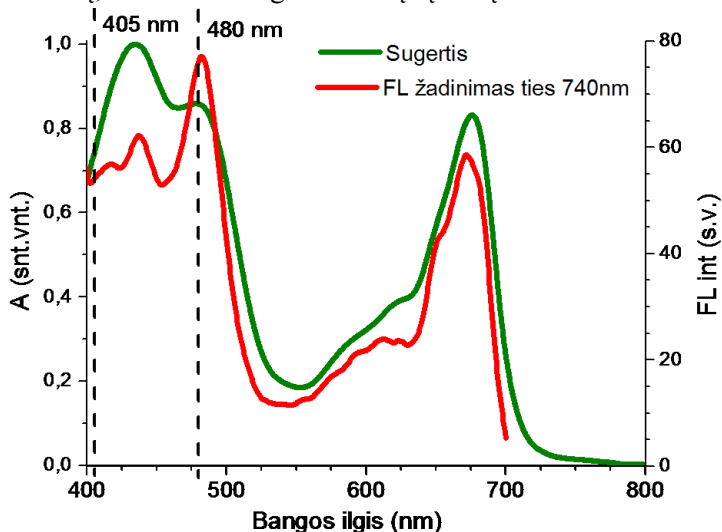
### Vienlaščiai dumbLIAI

Žalieji gėlavandeniai vienlaščiai dumbLIAI išskirti iš vandens mėginių, paimtų pavasarį iš Neries upės netoli Vilniaus miesto. Bandiniuose dominavo *Scenedesmus sp.* dumbLIAI, tačiau buvo aptinkamas ir nedidelis santykis *Chlorella sp.* dumblių ląstelių. Dumblių ląstelės iki eksperimento pradžios beveik keturis mėnesius buvo auginamos 10 ml apvaliuose skaidraus stiklo buteliukuose (Sigma-Aldrich GmbH, Vokietija) kambario temperatūroje (20-22°C), esant natūralaus apšvietimo sąlygomis, bet vengiant tiesioginių saulės spindulių, retkarčiais bandinius lengvai supurtant ranka, kad išvengtų dumblių ląstelių prikibimo prie indo sienelių. Dumblių ląstelės buvo auginamos joninėje modelinėje terpėje, paruoštoje iš mineralinių augalų trąšų (žr. 2.1.1 lentelė)



**2.1.3 pav.** Žalieji gėlavandeniai vienaląsčiai *Scenedesmus sp.* dumbliai. Mastelis 20  $\mu\text{m}$ .

Eksperimentiniai bandiniai su dumblių ląstelėmis buvo ruošti 24-šulinių lėkštelėse (Buddeberg GmbH, Vokietija), atskiedžiant atitinkamą tūrį dumblių kultūros su TDV tirpalu, ir pridėdant nedidelį kiekį KT pradinio tirpalo arba distiliuoto vandens, kad būtų išlaikytos vienodos pasirinktos KT ir dumblių ląstelių koncentracijos bandiniuose. Pradinė dumblių ląstelių koncentracija paruoštuose bandiniuose apskaičiuota naudojantis plastikine ląstelių skaičiavimo plokštele *Fast-Read 102* (Biosigma, Italija) ir siekė apie  $2.6 \cdot 10^7$  ląstelių/ml. Bandiniai buvo lengvai supurtomi ranka vieną ar du kartus per dieną, siekiant išvengti dumblių ląstelių sukibimo.



**2.1.4 pav.** Žaliųjų gėlavandenių vienaląsčių dumblių normuoti sugerties ir autofluorescencijos žadinimo (registruojant ties 740 nm) spektrai.

### **Rodaminas**

Rodaminas B (Sigma-Aldrich, Vokietija) ( $c = 4.7 \cdot 10^{-6}$  M) 64 % m/m vandeniniame etanolyje buvo naudojamas kaip standartinis tirpalas kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinio našumo įvertinimui.

## 2.2. Prietaisai

Elektrinės svarstyklės (Kern ABJ, Vokietija)  
pH matuoklis IQ150 (Scientific Instruments, JAV)

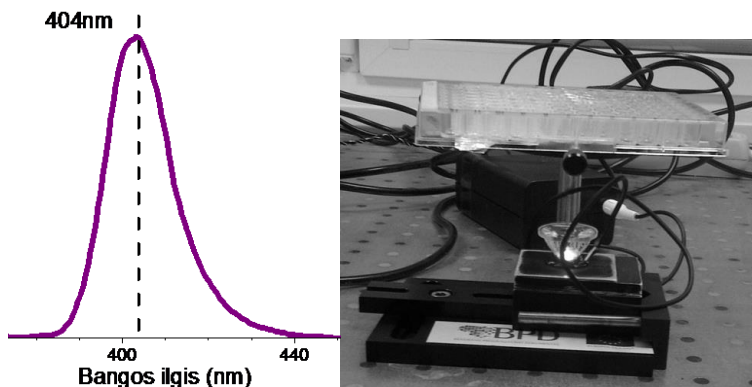
## ŠVIESOS ŠALTINIAI

### **Lazeris**

Kvantinių taškų fotostabilumo FBT su baltymu tyrimuose naudotas nuolatinės veikos puslaidininkinis lazeris (532 nm.) (Altechna Co. Ltd., Lietuva). Bandinių apšvietimui pasirinktas spinduliuotės galia 38 mW/cm<sup>2</sup>. Kiekvieno bandinio tūris buvo 2 ml, ir KT bandiniai buvo švitinti 10 × 4 mm kvarcinėje kiuvetėje (Hellma, Vokietija). Spekriniai matavimai buvo atliekami iš karto po švitinimo, o tarp matavimų bandiniai laikyti tamsoje, +4 °C temperatūroje. Lazerio spinduliuotė buvo išplėsta lęšiais, bandinį pastatant tokiu atstumu, kad spinduliuotė apšviestų 1 cm<sup>2</sup> plotą kiuvetėje. 11,4 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozė surenkama per 5 minutes.

### **Šviestukas**

Šviestukas (puslaidininkinis diodas, 404 ± 9 nm (FWHM)), pasirinkta spinduliuotės galia 30 mW/cm<sup>2</sup>, švitinant apie 8 cm atstumu (2.1.5 pav.) buvo panaudotas kvantinių taškų fotostabilumui tirti, juos papildomai švitinant violetine šviesa. Po 2 ml kiekvieno bandinio supylus į 24-šulinėlių lėkštelę, kolimuota šviestuko spinduliuote iš lėkštelės dugno pusės buvo apšviečiamas 1 cm<sup>2</sup> plotas pasirinktuose šulinėliuose, kitus šulinėlius iš dugno uždengus aliuminio folijos sluoksniu, arba laikant tamsoje kitoje lėkštelėje. Prieš registruojant KT spektrus bandiniai buvo kiekvieną kartą sumaišomi ir, pagal poreikį, perpilami iš šulinėlių į kvarcines kiuvetes fluorescencijos matavimams.



2.1.5 pav. Šviestuko (puslaidininkinio diodo) spinduliuotės spektras ir bandinio švitinimo sistemos vaizdas.

### Šviesos šaltinis „diena/naktis“ apšvietimui sukurti

Dalis eksperimentų, ypač su dumbliais, buvo atliekami bandinius tarp matavimų laikant kontroliuojamose diena/naktis apšvietimo sąlygose. Siekiant tai padaryti, lėkštelė su bandiniais kambario temperatūroje buvo apšviečiama baltos šviesos fluorescencine lempa (11W/827, Osram Duluxstar, Kinija) 12 val. per parą 25 cm atstumu. Šis 12/12 val. „diena/naktis“ ciklas dumblių bandiniams buvo pradedamas taikyti prieš keturias dienas iki pagrindinio eksperimento su kvantiniais taškais pradžios, kad dumblių ląstelės adaptuotųsi prie pasikeitusių apšvietimo sąlygų. Šiomis sąlygomis auginti dumbliai priskiriami I grupei.

## SPEKTROMETRAI

**Varian Cary Win UV sugerties spektrometru** (Varian Inc., Australija) buvo pamatuoti pradiniai sugerties spektrai iš karto po CdSe/ZnS kvantinių taškų paviršiaus modifikacijos.

Kiti sugerties matavimai atlikti **Avantes AvaSpec-3648 šviesolaidiniu optiniu spektrometru** (Avantes, Nyderlandai). Bandiniai matuoti  $10 \times 4$  mm kvarcinėje kiuvetėje.

**Varian Cary Eclipse spektrofluorimetru** (Varian Inc., Australija) pamatuoti pradiniai fotoluminescencijos spektrai iš karto po CdSe/ZnS kvantinių taškų paviršiaus modifikacijos. Žadinimo bangos ilgis buvo 405 nm, o žadinimo ir emisijos plyšiai - po 5 nm.

Kiti fluorescencijos ir fluorescencijos žadinimo matavimai atlikti **PerkinElmer LS55 spektrofluorimetru** (PerkinElmer, JAV).



Fotoluminescencijos žadinimo bangos ilgis matuojant CdSe/ZnS kvantinius taškus pasirinktas 450 nm, žadinimo plyšys buvo 4 nm, o emisijos – 3 nm. Visuose kituose KT ir dumblių matavimuose fotoluminescencijos žadinimui pasirinkti bangos ilgiai 405 nm, 411 nm, 440 nm, 450 nm, 460 nm ir 480 nm ir visą laiką žadinimo ir emisijos plyšiai buvo po 3 nm.

Visi bandinių matavimai atlikti  $10 \times 4$  mm kvarcinėse kiuvetėse.

Fluorescencijos matavimai lėkštelėse atlikti **optine šviesolaidine sistema (OŠS)**. Bifurkacinės šviesolaidinės pynės, sudarytos iš septynių 200  $\mu\text{m}$  šviesolaidžių (Somta Ltd, Latvija), antgalis buvo naudojamas sužadinti ir surinkti bandinių fluorescenciją iš lėkštelės dugno. Vienas pynės galas su centriniu šviesolaidžiu buvo prijungtas prie žadinimo šviesos šaltinio, mažo intensyvumo ( $< 1$  mW) 405 nm bangos ilgio šviesą skleidžiančio šviestuko LS-450 korpuse (Ocean Optics, JAV). Kitas pynės galas su šešiais apskritimu išdėstytais šviesolaidžiais buvo panaudotas fluorescencijos signalui surinkti. Žadinančiai šviesai optinėje sistemoje atkirsti buvo naudojamas filtras, praleidžiantis spinduliuotę nuo 510 nm, kuris buvo prijungtas prie USB2000+ (Ocean Optics, JAV) spektrometro papildomu 400  $\mu\text{m}$  šviesolaidžiu.

Kvantinių taškų **fotoluminescencijos gesimo kinetikos ir trukmės matuotos spektrofotometru FL920** (Edinburgh Instruments, JK). Žadinimo šaltinis buvo pikosekundinis impulsinis diodinis lazeris EPL-405, kurio impulsų pasikartojimo dažnis buvo reguliuojamas pagal bandinio charakteristikas. Kinetikų analizei naudotos FAST (Edinburgh Instruments, JK) ir OriginPro8 (OriginLab, JAV) programinės įrangos.

Vienlaščių dumblių sugerties spektras 12-šulinėlių lėkštelėje (Buddeberg GmbH, Vokietija) buvo išmatuotas reflektometrijos būdu šviesolaidine sistema, kurią be šviesolaidžių dar sudarė **Avantes AvaSpec-3648 šviesolaidinis optinis spektrometras** (Avantes, Nyderlandai) ir šviesos šaltinis - fotografinė **kсенoninė blykstės lempa**.

Spektroskopinių eksperimentinių duomenų analizė ir aproksimacija atlikti OriginPro8 (OriginLab, JAV) programine įranga.

## MIKROSKOPAI

Mikroskopiniai matavimai buvo atlikti **fluorescenciniu mikroskopu Nikon eclipse 80i**. Vaizdinant fazinio kontrasto ar fluorescenciniu režimu naudotas x40/0.75 *Plan Fluor DIC M/N2* objektyvas (Nikon). Vaizdų registravimas atliktas su spalvota *Nikon Digital Sight DS-SMc* kamera (Nikon, Japonija), fluorescenciniams vaizdams gauti pasirenkant kiekvieną iš trijų žadinimo/emisijos filtrų kubų, kurių optiniai parametrai buvo: **UV-2A**, (fluorescencijos žadinimo sritis  $\Delta\lambda_{\text{žad}} = 330\text{-}380$  nm, dichroinis veidrodis (DchV) 400 nm, atkirtimo filtras (AkF) >420 nm), **V-2A** ( $\Delta\lambda_{\text{žad}} = 380\text{-}420$  nm, DchV 430 nm, AkF >450 nm) ir **G-2A** ( $\Delta\lambda_{\text{žad}} = 510\text{-}560$  nm, DchV 575 nm, AkF >590 nm).

Dalis matavimų atlikta **fluorescenciniu mikroskopu Nikon eclipse TE 2000-U su konfokalinio skenavimo sistema CI si** (Nikon, Japonija). Naudotas x60/1,4 *Plan Apo VC oil* objektyvas. Vaizdai registruoti DFC-290 RGB CCD (Leica, Vokietija) kamera. Lazerinės konfokalinės mikroskopijos matavimuose fluorescencija žadinta su diodiniu lazeriu  $\lambda_{\text{žad}} = 405$  nm. Fluorescencinių vaizdų registravimui naudotas trijų spalvų RGB detektorius, kurio pralaidumo filtrų spektrinės sritys: 433-467 nm (mėlynas kanalas), 500-590 nm (žalias kanalas), 620-755 nm (raudonas kanalas). Vaizduose regimos ne tikrosios, o pseudo spalvos pagal filtrų pralaidumo sritis: kvantinių taškų liuminescencijai tenka žalias kanalas, dumblių žydrai autofluorescencijai - mėlynas kanalas, o raudonai autofluorescencijai - raudonas kanalas (620-755 nm). Vaizduose stebima geltona spalva atsiranda srityse, kuriose persidengia raudona dumblių ląstelių fluorescencija ir žalia kvantinių taškų fotoluminescencija. Vaizdų analizė atlikta „Nikon EZ-C1 Bronze version 3.80“ programine įranga.

### 2.3. Metodai

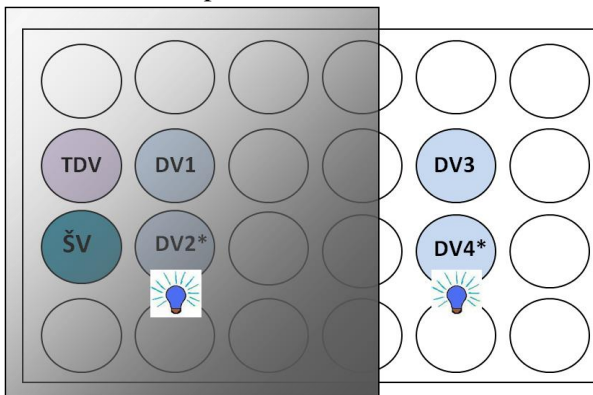
Kiekvieno bandinio tūris buvo 2 ml, matuojant tiek lėkštelėse, tiek ir kiuvetėse. Visi pradiniai KT spektroskopiniai matavimai buvo atlikti praėjus valandai po bandinių paruošimo. Tyrimuose KT bandiniai tarp matavimų buvo laikomi skirtingomis sąlygomis:

- Tamsoje, +4 °C temperatūroje (tyrimuose su baltymu);
- Tamsoje, kambario temperatūroje (tik viename iš tyrimų distiliuotame vandenyje);

- Kambario temperatūroje, šešėlyje (uždengti apsauginiu folijos sluoksniu);
- Kambario temperatūroje, netiesioginėje saulės šviesoje;
- Kambario temperatūroje, „diena/naktis“ apšvietimo sąlygomis (tyrimuose su vienalaščiais dumbliais).

### **Kvantinių taškų stabilumo tyrimai įvairios joninės sudėties terpėse**

Tiriant CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) stabilumą joninėse terpėse buvo paruošti KT bandiniai (25 µg/ml) 24-šulinėlių lėkštelėje (2.1.6 pav.). Pagal tą pačią metodiką tirti ir 200 µg/ml koncentracijos KT bandiniai. KT bandiniai buvo paruošti distiliuotame vandenyje (DV), šaltinio vandenyje (ŠV) ar modelinėje joninėje terpėje su mineralinėmis augalų trąšomis (TDV). KT bandiniai distiliuotame vandenyje laikyti netiesioginėje saulės šviesoje (DV3 ir DV4), o dalis (DV1, DV2, TDV ir ŠV) buvo uždengti apsauginiu aliuminio folijos sluoksniu – laikyti šešėlyje. Tačiau po 24 val. DV2 ir DV4 bandiniai buvo papildomai švitinti šviestuku (108 J/cm<sup>2</sup> švitinimo doze). Spektroskopiniai visų bandinių matavimai atlikti kiuvetėje, pasinaudojant Avantes AvaSpec-3648 šviesolaidiniu optiniu spektrometru ir PerkinElmer LS55 spektrofluorimetru.



**2.1.6 pav.** Kvantinių taškų stabilumo pokyčių įvertinimo skirtingose joninės sudėties terpėse nuo bandinių laikymo sąlygų schema. \* papildomas švitinimas 108 J/cm<sup>2</sup> doze šviestuku po paros nuo bandinių paruošimo.

### **KT fotostabilumo priklausomybė nuo švitinimo dozės**

CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550 ir KT570) koncentracija vandeniniuose tirpaluose, skiestuose distiliuotu vandeniu, buvo 25 µg/ml, o bandiniuose skiestuose su TDV - 25 µg/ml, 100 µg/ml ir 200 µg/ml. Visi 3.2 skyriuje su DV bandiniais ir 3.3 skyriuje TDV bandiniais pateikti spektrai

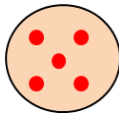
gauti iš trijų atskirų bandinių. Vieną parą iki švitinimo eksperimentų pradžios ir vieną valandą po švitinimo bandiniai buvo laikomi tamsoje +4 °C temperatūroje.

CdTe-MSR kvantinių taškų fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo pertraukiamo švitinimo spektriniai matavimai buvo atlikti iš karto po 2 ml tirpalo 24-šulinėlių lėkštelėje švitinimo šviestuku, surenkant suminę dozę dalimis (2.1.7 pav.). 3,6 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozė surenkama per dvi minutes trunkantį švitinimą šviestuku.



**2.1.7 pav.** Švitinimo dozių surinkimas.

Tarp švitinimų prieš matuojant KT bandinius, terpė buvo atsargiai maišoma, ir jų fotoluminescencijos intensyvumo spektrai išmatuoti nuo 24-šulinėlių lėkštelės dugno optine šviesolaidine sistema penkių minučių laikotarpiu penkiuose atsitiktine tvarka pasirinkamuose taškuose pagal 2.1.8 paveikslėlyje pateiktą schemą.



**2.1.8 pav.** Taškų šulinėlyje, kuriuose buvo atliekami dumblių AF arba KT FL intensyvumo matavimai su OŠS, pasirinkimo schema.

Spektroskopiniai bandinių matavimai prieš švitinimą, po 27 J/cm<sup>2</sup> ir po 108 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozių taip pat atlikti kiuvetėje Avantes AvaSpec-3648 šviesolaidiniu optiniu spektrometru ir PerkinElmer LS55 spektrofluorimetru.

Prailginti (trunkantys 15-30 minučių) KT570 kvantinių taškų FL intensyvumo pokyčių matavimai tamsoje ties 567 nm (atitinkamai ties FL juostos smaile) buvo atlikti šviesolaidine optine sistema viename šulinėlio taške iš karto po bandinių švitinimo 3,6 J/cm<sup>2</sup>, 7,2 J/cm<sup>2</sup>, 27 J/cm<sup>2</sup> ir 108 J/cm<sup>2</sup> dozėmis.

### **CdTe-MSR KT ir dumblių ląstelių sąveika (3.6 skyrius)**

Tiriant spektrines KT savybes ir sąveiką su dumblių ląstelėmis prailgintos inkubacijos sąlygomis (18 dienų), buvo paruošti trijų rūšių

bandiniai: a) KT terpėje su mineralinėmis trąšomis, b) dumblių bandiniai TDV be KT ir c) KT terpėje su mineralinėmis trąšomis ir dumblių ląstelėmis. Pirmiausia 24-šulinėlių lėkštelėje paruošti du sektetai dumblių ląstelių bandinių TDV, po maždaug 2 ml tūrio kiekviename bandinyje. Bandiniai laikyti kambario temperatūroje, taikant 12/12 arba, kitaip, diena/naktis apšvietimo ciklą. Dumblių bandiniai buvo adaptuojami prie šių sąlygų 4 dienas prieš prasidedant pagrindiniam eksperimentui (I grupė). Šeši bandinių su dumbliais šulinėliai ir kiti 6 su TDV buvo paveikiami 25  $\mu$ l pradinio KT tirpalo (2 mg/ml), gaunant galutinę KT koncentraciją 25  $\mu$ g/ml, taip pradėdant eksperimentą, kurio metu (18 dienų) apšvietimo ciklas vyko be pokyčių. Bandinių spektriniai matavimai buvo atliekami praėjus valandai po KT inkubacijos ir tęsiami kitomis pasirinktomis dienomis, „dienos“ apšvietimo ciklo dalies pradžioje registruojant su OŠS nuo lėkštelės dugno pusės penkiuose atsitiktine tvarka pasirinktuose taškuose (2.1.8 pav.). Bandinių terpė buvo atsargiai maišoma kiekvieną kartą prieš matuojant FL intensyvumą.

Spektriniai matavimai kiuvetėje Avantes AvaSpec-3648 šviesolaidiniu optiniu spektrometru ir PerkinElmer LS55 spektrofluorimetru buvo atliekami 1- 3 eksperimentų dienomis, o taip pat dar kartą 2 dieną, iš karto po kiekvieno KT bandinio papildomo švitinimo šviestuku 27 J/cm<sup>2</sup> doze, perpylus juos iš lėkštelės į kiuvetę, ir pakartotinai - po 3 val., per kurias bandiniai buvo laikyti kambario temperatūroje apsaugant nuo tiesioginių saulės spindulių. papildomai švitintų ar nešvitintų kiekvienos rūšies trejeto bandinių matavimų rezultatai buvo suvidurkinti skaičiuojant pateiktą galutinį spektrą.

### **CdTe-MSR KT poveikis dumblių ląstelėms (3.7 skyrius)**

Norint išvengti atsitiktinio papildomo KT švitinimo, dumblių bandiniai eksperimento metu laikyti kambario temperatūroje natūralioje netiesioginėje saulės šviesoje (II grupė). Nustatant KT poveikį vienaląsčių dumblių ląstelėms natūraliomis apšvietimo sąlygomis, buvo paruošti dviejų rūšių su dumblių ląstelėmis bandinių dvejetainiai po 2 ml: kontroliniai ir su CdTe-MSR kvantiniais taškais, į kuriuos buvo įpiltas nedidelis tūris (65  $\mu$ l) KT pradinio tirpalo (3 mg/ml), gaunant galutinę 100  $\mu$ g/ml KT koncentraciją. Bandiniai supilti į 12-šulinėlių lėkštelę (Buddeberg GmbH, Vokietija). Bandiniai, atrinkti matuoti šviesos sukulto dumblių AF mažėjimo kinetikas (lėtąją Kautsky efekto kinetikos dalį), buvo laikyti tamsoje per naktį (apie 12 val.). Prailginti autofluorescencijos intensyvumo matavimai ties pagrindiniu

fluorescencijos juostos maksimumu, 683 nm, optine šviesolaidine sistema nuo lėkštelės dugno truko apie dvidešimt minučių. Kiekvieno bandinio dvejetai taip pat buvo naudojami AF spektro matavimams kiuvetėse PerkinElmer LS55 spektrofluorimetru.

### **Kvantinio našumo matavimai**

Kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinis našumas (KN) buvo paskaičiuotas pagal formulę [105]:

$$\Phi = \Phi_s \times \frac{1 - 10^{-As}}{1 - 10^{-A}} \times \frac{Int}{Int_s} \times \frac{n^2}{n_s^2},$$

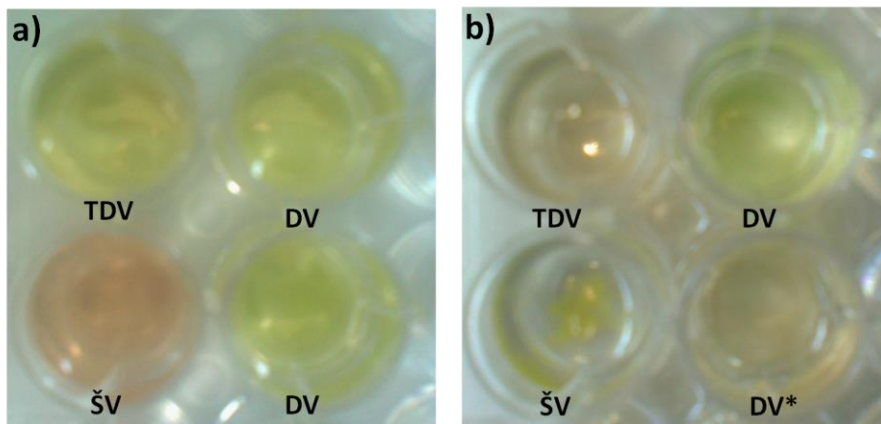
čia indeksas  $s$  žymi standartinį bandinį, o kiti simboliai žymi:  $\Phi$  - kvantinį našumą,  $A$  - optinį tankį ties žadinimo bangos ilgiu,  $Int$  – integrinį visos emisijos juostos plotą (atvirkštinių centimetrų skalėje),  $n$  - lūžio rodiklį. Rodamino B tirpalas ( $c = 4.7 \cdot 10^{-6}$  M) 64 % m/m vandeniniame etanolyje buvo panaudotas kaip standartinis tirpalas. Rodamino B fluorescencijos kvantinis našumas  $\Phi_s$  yra 0,70 žadinant ties 510 nm, ir 0,65 žadinant ties 610 nm [106]. Remiantis kitu tyrimu, rodamino B kvantinis našumas yra 71 %, bet priklauso nuo temperatūros [107, 108]. Šioje disertacijoje atliktuose skaičiavimuose pasinaudota KT fotoluminescencijos KN verte  $\Phi_s = 0,7$ , priskiriant ją žadinimo sąlygoms ties 450 nm. Kadangi bandinių liuminescencija matuota vandeninėje terpėje, o standartinio tirpalo fluorescencija išmatuota 64 % etanolyje, skaičiuojant kvantinio našumo vertes pasirinktos lūžio rodiklio vertės vandeniui ( $n = 1.34$  [109]) ir 64 % etanolio tirpalui ( $n_s = 1.36$  [110]) 20 °C temperatūroje. Kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinio našumo paklaidos apskaičiuotos, įskaičius sugerties matavimų sisteminę paklaidą ( $\pm 0,001$  o. t. v.).

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. CdTe-MSR kvantinių taškų optinių savybių stabilumas

##### Kvantinių taškų optinių savybių stabilumas skirtingos joninės sudėties terpėse

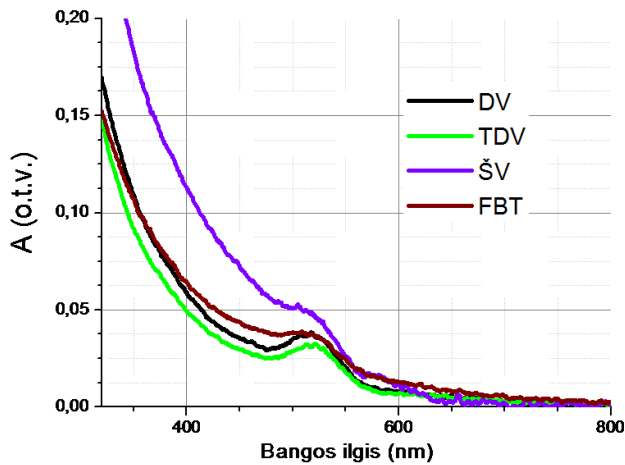
CdTe kvantinių taškų (200  $\mu\text{g/ml}$ ) dengtų MSR ligandais bandiniai skirtingose vandeninėse terpėse iš karto po paruošimo įgavo skirtingas spalvas (3.1.1 a pav.). Ties 550 nm fotoluminescuojantys kvantinių taškų tirpalai tiek distiliuotame vandenyje (DV), tiek modelinėje joninėje terpėje su ištirpintomis mineralinėmis trąšomis (TDV) spalviškai beveik nesiskyrė ir buvo geltonos spalvos, tačiau tirpalas šaltinio vandenyje (ŠV) buvo rausvas. Nors po dviejų parų bandinio distiliuotame vandenyje spalva nepasikeitė, terpėje su mineralinėmis trąšomis tirpalas tapo blyškiai rausvas, o šaltinio vandenyje pastebėtos iškritusios geltonos nuosėdos (3.1.1 b pav.).



**3.1.1 pav.** Kvantinių taškų bandiniai (200  $\mu\text{g/ml}$ ) skirtingose joninėse terpėse iš karto paruošus (a) ir po dviejų dienų šešėlyje, kambario temperatūroje (b). DV – distiliuotas vanduo, TDV- modelinėje joninėje terpėje su ištirpintomis mineralinėmis trąšomis, ŠV – šaltinio vanduo. \* nurodo, kad bandinys prieš parą buvo švitintas 404 nm spinduliuote, 108  $\text{J/cm}^2$  švitinimo doze.

Šie pradinių kvantinių taškų (25  $\mu\text{g/ml}$ ) tirpalų spalviniai skirtumai buvo patvirtinti registruojant sugerties ir nuostoviosios fluorescencijos spektrus skirtingos joninės sudėties vandeninėse terpėse, praėjus valandai po bandinių paruošimo (3.1.2 ir 3.1.3 pav.). Siauriausia ir didžiausia santykinio

intensyvumo paskutinė (eksitoninė) sugerties juosta ties 520 nm išmatuota kvantinių taškų bandinyje su distiliuotu vandeniu (3.1.2 pav.). Nors KT bandinio fosfatiniame buferiniame pH 7 tirpale (FBT) optinis tankis buvo didesnis nei distiliuotame vandenyje, eksitoninė sugerties juosta spektriškai išplito. Kvantinių taškų bandinio modelinėje joninėje terpėje pradinis optinis tankis sumažėjo, lyginant su kitomis terpėmis, tačiau neišplitusios eksitoninės juostos santykinis intensyvumas liko toks pats, kaip bandinio distiliuotame vandenyje, tik ši juosta paslinko apie 3 nm į ilgabangę spektro pusę. Kvantinių taškų bandinio šaltinio vandenyje optinis tankis padidėjo trumpabangėje srityje, bet santykinis eksitoninės juostos intensyvumas tapo mažesnis, ir jos smailė labiausiai iš visų bandinių joninėse terpėse pasislinko į ilgabangę pusę.



**3.1.2 pav.** Pradiniai CdTe-MSR kvantinių taškų tirpalų (25  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) sugerties spektrai skirtingose joninėse terpėse.

Pradinis CdTe-MSR kvantinių taškų FL intensyvumas tiek fosfatiniame buferiniame tirpale, tiek modelinėje joninėje terpėje (TDV) buvo apie 3,5 karto mažesnis nei gryname distiliuotame vandenyje (3.1.3 a pav.). Kvantinių taškų vidutinis FL kvantinis našumas fosfatiniame buferiniame tirpale siekė  $21,8 \pm 0,8 \%$ , modelinėje joninėje terpėje –  $23,5 \pm 0,5 \%$ , o distiliuotame vandenyje gauta tris kartus didesnė vertė ( $67,3 \pm 1,4 \%$ ). Kvantinių taškų FL juosta distiliuotame vandenyje skyrėsi nuo užregistruotos TDV ir FBT ne tik intensyvumu, bet ir forma bei smailės padėtimi (3.1.3 b pav.). Distiliuotame vandenyje jos maksimalus intensyvumas užregistruotas ties 547 nm, joninėje terpėje FL juosta pasislinko apie 2 nm, o buferiniame tirpale – apie 5 nm į ilgabangę pusę. Bandinio

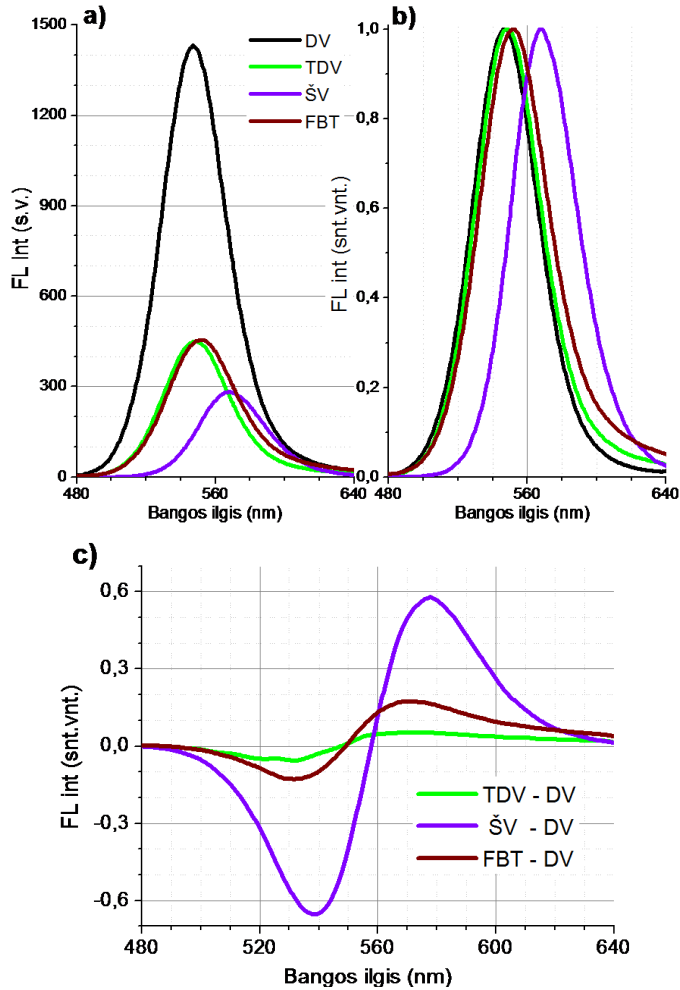


šaltinio vandenyje FL intensyvumas buvo mažiausias, o juosta labiausiai (apie 20 nm, lyginant su DV) paslinkta į raudonąją pusę.

Kvantinių taškų FL intensyvumo sumažėjimas (3.1.3 a pav.) bei sugerties eksitoninės juostos (3.1.2 pav.) ir FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę, registruotas pirmą dieną po bandinių paruošimo joniniuose tirpaluose (3.1.3 pav.), galėtų būti paaiškintas agregatų susiformavimu [53, 111]. Po kvantinių taškų ištirpinimo vidutinis suspenduotų skirtingose vandeninėse terpėse dalelių dydis dėl agregacijos padidėjo, ir netgi distiliuotame vandenyje KT be apvaskalo buvo linkę formuoti didesnius agregatus, lyginant su apvaskalą turinčiais KT [112]. Viena iš priežasčių, sukeliančių kvantinių taškų agregaciją vandeninėje terpėje, yra didesnė terpės joninė jėga [53, 113], sąlygota daugiavalentinių metalų katijonų [56]. Daugiavalentinių katijonų, anijonų ar jų hidratuotų formų kiekiai paruoštoje modelinėje joninėje terpėje, fosfatiniame buferiniame tirpale ir šaltinio vandenyje buvo didesni, todėl sąveika tarp šių jonų ir neigiamą krūvį turinčių CdTe kvantinių taškų paviršiaus ligandų stipriau paveikė pradinį ND FL spektrus (3.1.2 ir 3.1.3 pav.). Buvo pasiūlyta, kad katijonai, kokių būta ir tyrimams naudotuose joniniuose tirpaluose, elektrostatiškai adsorbuodamiesi ant paviršiaus, sąveikų dėka gali koordinuoti kelis kvantinius taškus, taip suformuojant glaudžius agregatus [56]. Be to, joninių kompleksų su paviršiaus ligandais formavimasis ilgainiui gali lokaliai paveikti ligandų pasiskirstymą ir tankį. Tokia sąveika pajėgi neutralizuoti ligandų krūvį [56], pažeisdama dengiamojo sluoksnio vientisumą, apsauganti kvantinių taškų paviršių nuo terpės poveikio, ir taip sukelti atitinkamus spektrinių savybių pokyčius [114].

Kvantinių taškų bandiniuose joninėse terpėse taip pat buvo užregistruotas nesimetris FL intensyvumo padidėjimas raudonojoje FL spektro pusėje (arba „uodega“) (3.1.3 b pav.), kuris FBT tirpale buvo didesnis nei TDV. Tikėtina, kad jonų sąveika su nanodalelės paviršiumi, pakeičianti pradinį FL spektrą (3.1.3 pav.), galėtų paskatinti ir ligandų atkibimą. Atsidengę kvantinio taško branduolio paviršiaus struktūriniai defektai, veikiami terpėje ištirpusių jonų, gali tapti FL intensyvumo mažėjimo ir kitų spektrinių pokyčių priežastimi (3.1.2 ir 3.1.3 pav.). Tokie defektai sukuria nespindulines KT paviršiaus atomų būsenas su mažesne energija [35]. Jonai, atsidūrę prie ligandų greta defektinių branduolio paviršiaus sričių, sukuria svarbią išankstinę sąlygą kvantinių taškų energiniams lygmenims pažemėti [36, 115], taip, tikėtina, paskatinant

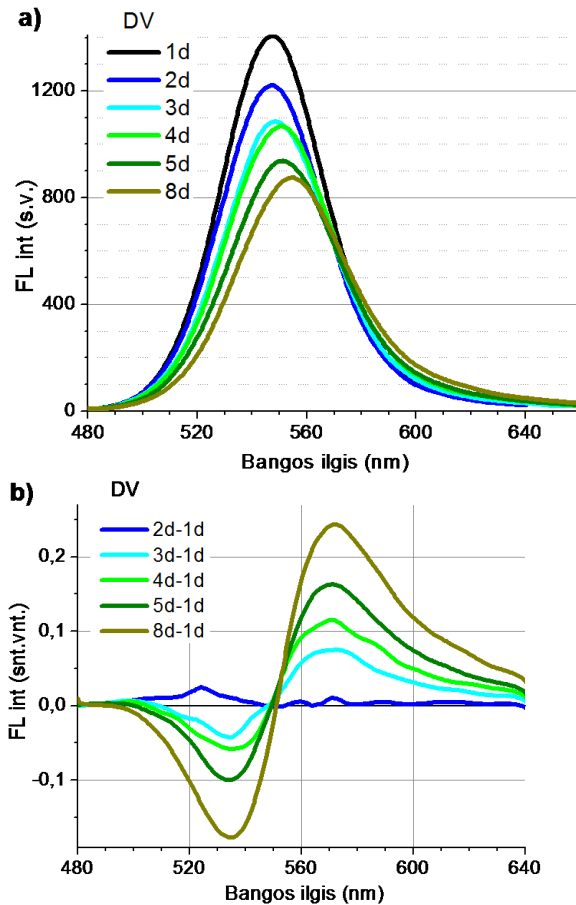
„uodegos“ raudonoje FL spektro juostos dalyje atsiradimą ir didėjimą (3.1.3 pav.).



**3.1.3 pav.** Pradiniai CdTe-MSR kvantinių taškų fotoluminescencijos intensyvumo spektrai skirtingose joninėse terpėse (25 mg/ml) (a) (normuoti ties smaile (b)) ir kvantinių taškų fotoluminescencijos joninėse terpėse santykiniai skirtumai, gauti normuotuose skirtuminiuose spektruose bandinių distiliuotame vandenyje atžvilgiu (c).

Kvantinių taškų FL intensyvumo nedideli laikiniai pokyčiai, kurių atsiradimą skatina papildomi išoriniai veiksniai, gali būti paryškinti normuojant FL spektrus į smailės intensyvumo vertes. Skirtuminis kvantinių taškų FL spektras, gautas atėmus normuotą pradinį (ar išmatuotą prieš

poveikį) spektrą iš kito normuoto spektro, leidžia palyginti santykinius FL intensyvumo nuokrypius skirtingose spektrinėse srityse. Iš pradinių kvantinių taškų bandinių sugerties ir fotoluminescencijos spektrų matyti, kad geriausi ir stabiliausi spektriniai parametrai (didžiausias FL intensyvumas ir kvantinis našumas, siauriausia spektro juosta ir kt.), lyginant su kitomis joninėmis terpėmis, yra distiliuotame vandenyje. Todėl tiriant, kokį poveikį joninės terpės darė FL spektrams, iš normuotų atitinkamų spektrų buvo atimtas normuotas pradinis FL spektras distiliuotame vandenyje (3.1.3 c pav.). Gautame normuotame skirtuminiame spektre pastebėta, kad kvantinių taškų bandiniai šaltinio vandenyje neturėjo fotoluminescencijos „uodegos“, arba jos intensyvumas buvo per mažas aptikti tyrime naudota spektroskopine aparatūra.



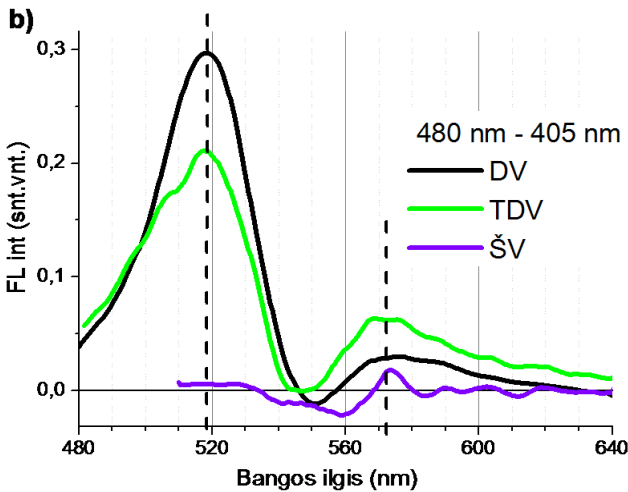
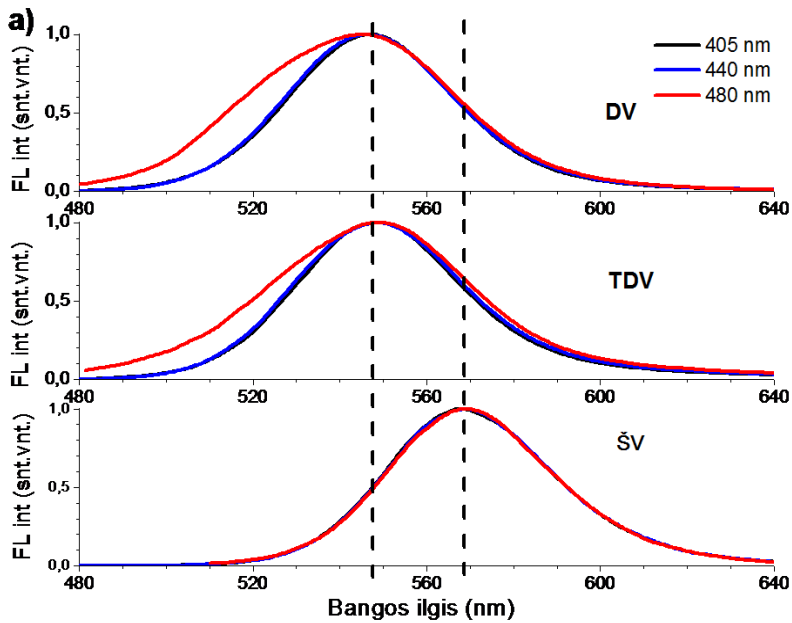
**3.1.4 pav.** Skirtingomis dienomis užregistruoti CdTe-MSR kvantinių taškų bandinių (25 mg/ml) laikytų tamsoje, kambario temperatūroje fotoluminescencijos

intensyvumo spektrai distiliuotame vandenyje (a) ir kvantinių taškų fotoluminescencijos santykiniai laikiniai skirtumai išryškėję normuotuose skirtuminiuose spektruose pradinės dienos spektro atžvilgiu (b).

Kvantinių taškų, dengtų MSR, optinis tankis distiliuotame vandenyje po savaitės tamsoje, kambario temperatūroje, beveik nepasikeitė, tačiau FL intensyvumas mažėjo, ir 8-ą dieną tesiekė apie du trečdalius pradinės vertės (3.1.4 a pav.). Taip pat pastebėtas FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę, ir šioje FL spektro pusėje besiformuojanti „uodega“, kuri TDV ir FBT terpėse buvo užregistruota iš karto po bandinių paruošimo (3.1.4 a ir 3.1.4 b pav.). Tikėtina, kad šiuos laikinius pokyčius distiliuotame vandenyje sukėlė vis dar likęs nedidelis kiekis jonų, kurie gali ilgai paveikti kvantinių taškų FL spektrines savybes taip, kaip ir jonai, ištirpę joninėse terpėse.

#### Kvantinių taškų fotoluminescencijos savybių stabilumas keičiant žadinimo bangos ilgį

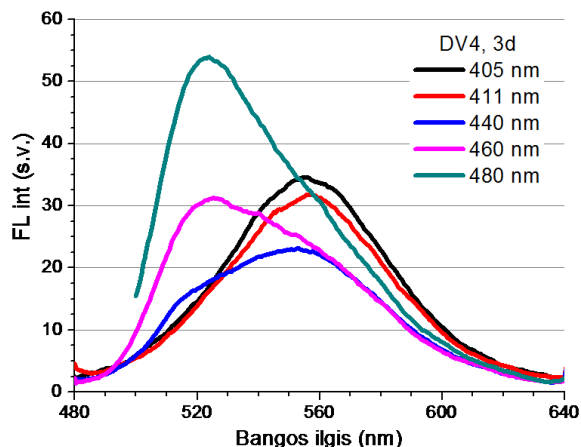
Didinant fotoluminescencijos žadinimo bangos ilgį nuo 405 nm iki 480 nm, kvantinių taškų FL intensyvumas mažėjo nepriklausomai nuo aplinkinės terpės. Kvantinių taškų FL spektro forma nuo žadinimo bangos ilgio nepriklausė, kai buvo žadinama ties 405 nm, 411 nm ir 440 nm. Tačiau žadinant ties 480 nm FL spektro juosta išplito į trumpabangę pusę bandiniuose distiliuotame vandenyje DV ir terpėje su trąšomis TDV (3.1.5 a pav.).



**3.1.5 pav.** Pradiniai normuoti kvantinių taškų (25 mg/ml) fotoluminescencijos spektrai išmatuoti skirtingose terpėse (distiliuotame vandenyje, terpėje su mineralinėmis trąšomis ir šaltinio vandenyje) žadint skirtingais bangos ilgiais (405 nm, 440 nm ir 480 nm) (a). Normuoti skirtuminiai kvantinių taškų FL intensyvumo spektrai, vaizduojantys santykinius pokyčius skirtingose terpėse, atsirandančius dėl žadinimo ties skirtingais bangos ilgiais (iš FL spektrų, žadintų ties 480 nm, atimti spektrai, žadinti ties 405 nm) (b).

Šaltinio vandenyje toks spektrinis plitimas neužregistruotas, bet, lyginant su kitomis joninėmis terpėmis, tiek eksitoninės sugerties juostos smailė (3.1.2 pav.), tiek FL juosta, nepriklausomai nuo pasirinkto žadinimo bangos ilgio, (3.1.5 a pav.) buvo labiausiai paslinkta į ilgabangę spektro pusę. Spektriniai pokyčiai, pastebimi distiliuotame vandenyje ir modelinėje joninėje terpėje žadinant ties 405 nm ir 480 nm, nebuvo užregistruoti normuotuose skirtuminiuose bandinių spektruose šaltinio vandenyje (3.1.5 b pav.). Tačiau žadinant bandinius distiliuotame vandenyje ir TDV, išryškėjo smailė ties 520 nm. Šios smailės santykinis intensyvumas normuotame skirtuminiame kvantinių taškų bandinio TDV spektre sumažėjo, lyginant su spektru distiliuotame vandenyje (3.1.5 b pav.), kur ir bandinio eksitoninė sugerties juosta slinkosi apie 3 nm į trumpabangę spektro pusę modelinės joninės terpės atžvilgiu (3.1.2 pav.). Taigi, papildoma smailė fotoluminescencijos spektre ties 520 nm (3.1.5. pav.) buvo intensyviausia kvantinių taškų bandiniuose, kuriuose eksitoninė sugerties juosta buvo labiausiai paslinkta į mėlynąją spektro sritį. Šios smailės FL spektre išnykimas, žadinant ties tuo pačiu bangos ilgiu skirtingose joninėse terpėse galėtų būti susijęs su KT agregacija ir jos sukeltu eksitoninės sugerties juostos poslinkiu į ilgabangę spektro pusę.

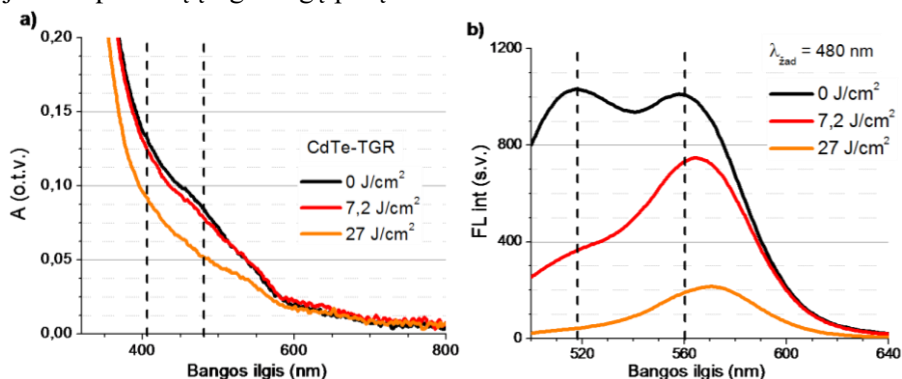
Kvantinių taškų FL spektrinių savybių priklausomybė nuo žadinimo bangos ilgio dar ryškiau atsiskleidė po dviejų parų bandiniuose distiliuotame vandenyje, laikuose kambario temperatūroje ir netiesioginėje saulės šviesoje, kurie antrą eksperimento dieną buvo paveikti  $108 \text{ J/cm}^2$  švitinimo doze (3.1.6 pav.). Žadinant ties 405 nm ir 411 nm, kvantinių taškų FL spektro smailė užregistruota ties 558 nm, tik jos FL intensyvumas žadinant ties 411 nm sumažėjo. Tačiau parinkus žadinimo bangos ilgį ties 440 nm, fotoluminescencijos spektre atsirado smailė ties 520 nm, kurios intensyvumas didėjo, bandinį sužadinant vis ilgesnių bangų spinduliuote. Pradiniuose spektruose ši smailė aptikta tik žadinant ties 480 nm, ir ji buvo daug mažesnio intensyvumo nei pagrindinė FL smailė ties 555 nm (3.1.5 pav.). Taigi, papildomos smailės ties 520 nm, kuri žadinant ties 440 nm ir 460 nm bangos ilgiais pradinėmis dienomis fluorescencijos spektre nestebėta, užregistravimas žadinant ties tais pačiais bangos ilgiais po dviejų dienų (3.1.6 pav.) galėtų būti susijęs su eksitoninės sugerties juostos poslinkiu į trumpabangę pusę ir atspindėti kvantinių taškų fotodegradacijos procesus.



**3.1.6 pav.** Kvantinių taškų (25 mg/ml) bandinių distiliuotame vandenyje, laikytų kambario temperatūroje ir netiesioginėje saulės šviesoje bei antrą dieną paveiktų 404 nm spinduliuote (108 J/cm<sup>2</sup> doze) fotoluminescencijos spektrai, išmatuoti žadinant skirtingais bangos ilgiais trečią eksperimento dieną.

Tiriant sąryšį tarp FL spektro formos pokyčių priklausomybės nuo žadinimo bangos ilgio ir tikėtinos kvantinių taškų degradacijos, buvo pasirinkti CdTe kvantiniai taškai dengti TGR, kurių struktūrinis stabilumas, remiantis gamintojų nurodyta rekomenduojama laikymo trukme, galėjo sumažėti, sukeldamas KT optinių savybių pokyčius. Šių kvantinių taškų eksitoninė sugerties juosta iš karto po bandinių paruošimo buvo smarkiai (nuo 450 nm iki 575 nm) išplitusi (3.1.7 a pav.), tikėtina, dėl dalies bandinyje esančių nanodalelių skirtingo lygio struktūros pažeidimų, o FL spektras, užregistruotas žadinant ties 480 nm, prieš švitinimą turėjo dvi smailes: pagrindinę ties 560 nm ir papildomą ties maždaug 520 nm (3.1.7 b pav.). Po švitinimo pagrindinė fotoluminescencijos juosta slinko į raudonąją spektro pusę, o jos intensyvumas mažėjo (3.1.7 b pav.). Papildomos FL smailės ties 520 nm intensyvumas didinat švitinimo dozę mažėjo netgi sparčiau nei pagrindinės, ir po 27 J/cm<sup>2</sup> dozės spektre jos beveik nebeliko (3.1.7 b pav.). Eksitoninės sugerties juostos intensyvumas mėlynojoje spektro srityje po 7,2 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozės sumažėjo, o po 27 J/cm<sup>2</sup> – sumažėjo dar daugiau, ir ji susiaurėjo iki 500 nm spektrinės atžymos (3.1.7 a pav.). Švitinimas galėjo pasyvuoti dalį struktūrinių defektų ant skirtingą degradavimo lygį pasiekusių kvantinių taškų paviršiaus, galbūt paskatinant atsikabinusių terpėje esančių TGR ligandų ar vandens molekulių prisikabinimą prie KT paviršiaus. Pagerintas dengiamojo sluoksnio

vientisumas pasireiškė spektruose daliniu eksitoninės juostos šlaito nykimu trumpabangėje pusėje. Švitinimas gali sukelti tioglikolio molekulės degradaciją ir išlaisvinti sieros joną, kuris ant nanokristalo paviršiaus gali suformuoti paviršiaus defektus pasyvuojantį CdS apvalkalą [48; 116], padidinantį nanodalelės dydį [117], bandinyje sukeltiant pagrindinės FL juostos poslinkį į ilgabangę pusę.



**3.1.7 pav.** CdTe-TGR kvantinių taškų (125  $\mu\text{g/ml}$ ) distiliuotame vandenyje prieš švitinimą ir po 7,2  $\text{J/cm}^2$  bei 27  $\text{J/cm}^2$  švitinimo dozės sugerties (a) ir fotoluminescencijos intensyvumo ( $\lambda_{\text{zad}} = 480 \text{ nm}$ ) spektrai (b).

Taigi, papildoma juosta ties maždaug 520 nm CdTe kvantinių taškų FL spektre atsiranda, kai pasirinktas FL žadinimo bangos ilgis yra ties eksitonine sugerties juosta. Nepriklausomai nuo to, kokie procesai (terpėje esantys jonai, švitinimas ar kt.) paveikė kvantinius taškus, ši FL spektre atsirandanti/išnykstanti papildoma juosta atspindi eksitoninės sugerties juostos poslinkį ar išplitimą/susiaurėjimą. Kadangi nedideli eksitoninės juostos pokyčiai gali būti sunkiai pastebimi sugerties spektruose, kvantinių taškų energinių lygmenų pokyčių sąlygota FL spektro formos priklausomybė nuo žadinimo bangos ilgio galėtų padėti fluorescenciniais metodais nustatyti net ir nedidelius kvantinių taškų struktūros pasikeitimus.

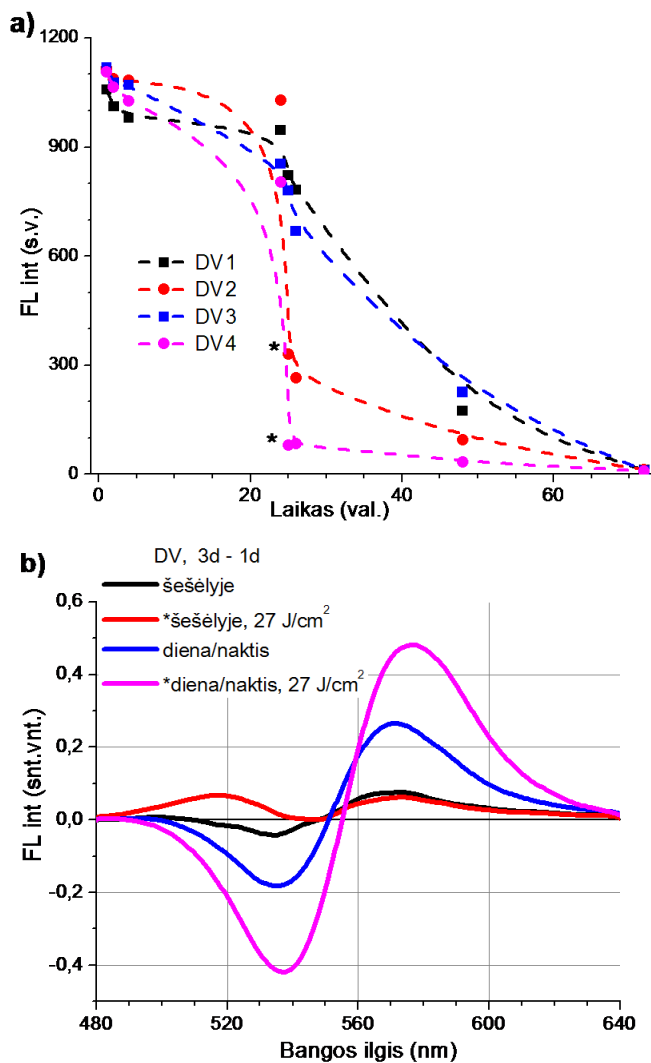
### 3.2. CdTe-MSR kvantinių taškų fotostabilumo priklausomybė nuo švitinimo dozės

Naudojant kvantinius taškus kaip liuminescuojančius žymeklius, svarbu įvertinti aplinkos veiksnių, tarp jų ir švitinimo įtaką KT fotoluminescencijos stabilumui, todėl šiame skyriuje aptariama CdTe-MSR kvantinių taškų



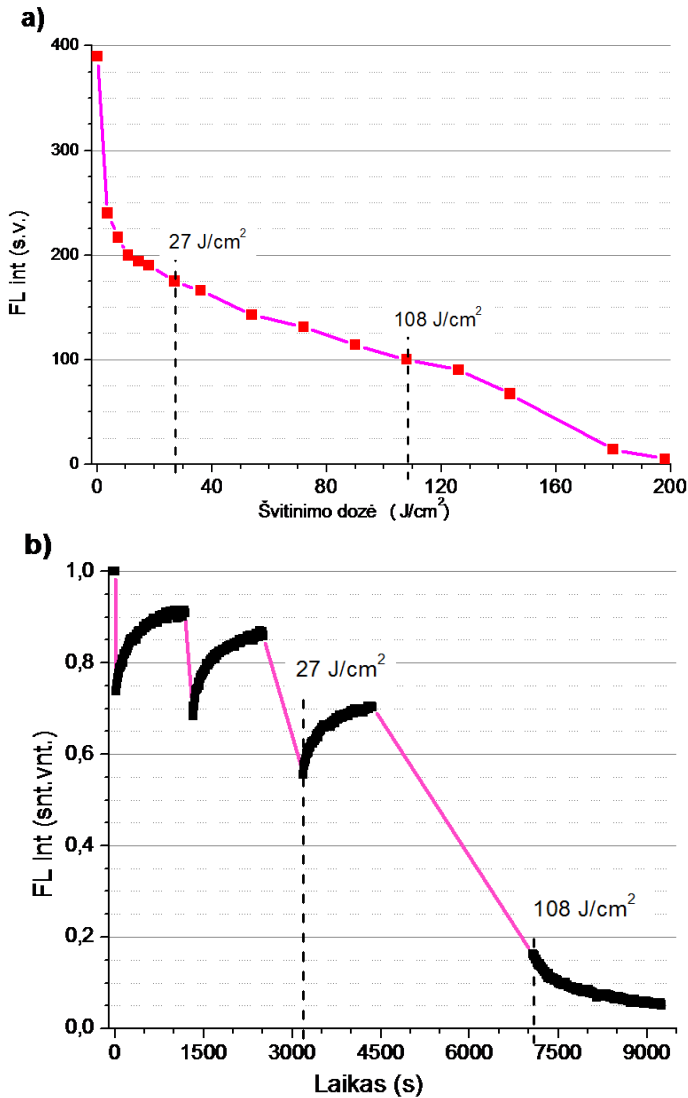
optinių savybių fotostabilumo priklausomybė nuo švitinimo dozės, pateikiami ją atskleidžiantys spektrinių savybių pokyčiai ir įvardijami galimi procesai, vykstantys su nanodalelėmis švitinimo metu. 3.1.1 b paveiksle pateiktoje kvantinių taškų bandinio distiliuotame vandenyje nuotraukoje matyti, jog, praėjus dviem paroms nuo paruošimo, prieš parą švitintas  $108 \text{ J/cm}^2$  doze bandinys spalviškai buvo raudonesnis nei nešvitintas ir labiau panašus į bandinį modelinėje joninėje terpėje, kurioje vyko KT agregacija. Matuojant kvantinių taškų FL intensyvumą ties smailės verte bandiniuose distiliuotame vandenyje, kurie buvo laikomi skirtingomis apšvietimo sąlygomis, ir kurių dalis buvo papildomai švitinta šviestuku  $108 \text{ J/cm}^2$  doze, gautos kinetikos pateiktos 3.2.1 a paveiksle. Bandinių, laikytų šešėlyje ir netiesioginėje saulės šviesoje, FL intensyvumai kito panašiai ir per pirmą parą truputį sumažėjo. Užregistravus spektrus iš karto po papildomo švitinimo  $108 \text{ J/cm}^2$  doze, kvantinių taškų tirpalo, laikyto šešėlyje, FL intensyvumas sumažėjo daugiau nei per pusę, o tirpalo, buvusio tiesioginėje saulės šviesoje, atveju, – net aštuonis kartus.

Spektriniai bandinių tirpalų, tris paras laikytų skirtingomis apšvietimo sąlygomis, matavimai atskleidė, kad pasikeitė ne tik kvantinių taškų FL intensyvumas, bet ir spektro forma. Lyginant su pradiniais FL spektrais, bandinių, dvi dienas laikytų šešėlyje, FL juosta slinko į ilgabangę pusę, o paveiktų  $27 \text{ J/cm}^2$  švitinimo doze – juosta simetriškai išplito abiejose spektro srityse (3.2.1 b pav.). Po dviejų dienų kvantinių taškų bandinių, laikytų diena/naktis švitinimo sąlygomis, FL juosta paslinko į ilgabangę pusę maždaug  $7 \text{ nm}$ , tačiau laikytų tomis pačiomis sąlygomis ir papildomai švitintų bandinių atveju – net  $16 \text{ nm}$ . Apšvietimas „dienos/nakties“ režimu sukėlė MSR dengtų KT fotoluminescencijos intensyvumo sumažėjimą, o papildomas švitinimas  $404 \text{ nm}$  spinduliuote FL intensyvumą dar labiau sumažino. Eksperimentiniai FL matavimų rezultatai leidžia teigti, kad bandinius veikiant skirtingomis švitinimo dozėmis pasireiškia kaupiamasis poveikis: registruojami KT FL pokyčiai išryškėja ir keičiasi priklausomai nuo suminės dozės, o ne nuo apšvietimo intensyvumo ar bangos ilgio.



**3.2.1 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) bandinių distiliuotame vandenyje, laikytų skirtingomis apšvietimo sąlygomis, fluorescencijos intensyvumo ties spektro smailės vertė pokyčiai paveikus skirtingomis šviesos dozėmis: (a) DV1 – laikyti šėšėlyje, DV2 – laikyti šėšėlyje ir švitinti 108 J/cm<sup>2</sup> doze, DV3 – laikyti netiesioginėje saulės šviesoje, DV4 – laikyti netiesioginėje saulės šviesoje ir švitinti 108 J/cm<sup>2</sup> doze; (b) ir santykiniai spektriniai FL intensyvumo pokyčiai, vaizduojami pradinių kvantinių taškų bandinių distiliuotame vandenyje atžvilgiu. \*nurodo švitinimą.  $\lambda_{\text{zad}} = 405$  nm.

Siekiant detaliau iširti, kaip kvantinių taškų fotostabilumas priklauso nuo švitinimo dozės, registruoti šviesos sukelti FL intensyvumo pokyčiai KT570 bandiniuose distiliuotame vandenyje ties jų FL juostos smailės padėtimi (3.2.2 a pav.). Stebėtas FL intensyvumo sumažėjimas buvo netolygus ir priklausė nuo švitinimo dozės: jis prasidėjo staigiu pradiniu kritimu, kurį sekė laikinas sulėtėjimas, o pabaigoje FL mažėjimas vėl tapo staigesniu.



3.2.2 pav. CdTe-MSR kvantinių taškų (KT570) (25 mg/ml) fotoluminescencijos intensyvumo pokyčiai išmatuoti ties juostos smailės verte tarp

švitinimų 404 nm spinduliuote (a); normuoti FL intensyvumo pokyčiai ties 567 nm, registruoti perkėlus bandinius į tamsą iš karto po poveikio 3,6 J/cm<sup>2</sup>, 7,2 J/cm<sup>2</sup>, 27 J/cm<sup>2</sup> ir 108 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozėmis (b). KT fotoluminescencija užregistruota optine šviesolaidine sistema ( $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ ).

Kvantinių taškų FL savybių pokyčiai, sukelti mažų spinduliuotės dozių, gali būti labai kontrastingi. Šviesos sukeltas FL intensyvumo padidėjimas naujai susintetintų KT atveju pademonstruotas keliuose tyrimuose [118, 119]. Skirtingai negu paminėtais atvejais, šiame darbe tirtų CdTe-MSR kvantinių taškų bandiniuose po švitinimo registruotas šviesos sukeltas fotoblukimas, bet FL intensyvumas tamsoje atsistatinėjo. 3.2.2 b paveiksle pateikiami KT570 FL smailės intensyvumo verčių pokyčiai, gauti pamatavus po tam tikrų keturių švitinimo dozių ir sunormavus į pradinę vertę prieš švitinimą. Po pirmos 3,6 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozės FL intensyvumas tamsoje didėjo, kol po maždaug 20 minučių įsisotino, bet iki pradinės vertės neatsistatė. Panaši tendencija buvo stebėta ir tamsos periodais po didesnių (7,2 ir 27 J/cm<sup>2</sup>) dozių, tik atsistatymo mastas po kiekvienos didesnės švitinimo dozės buvo vis mažesnis. Atsistatinėjančio FL intensyvumo verčių duomenis geriausiai atitiko eksponentinė funkcija su dviem laikiniais koeficientais (3.2.1 lentelė).

**3.2.1 lentelė.** Normuotų eksperimentinių duomenų, užregistruotų po CdTe-MSR kvantinių taškų (KT570) švitinimo 3,6 J/cm<sup>2</sup>, 7,2 J/cm<sup>2</sup> ir 27 J/cm<sup>2</sup> dozėmis, aproksimacijos eksponentine funkcija ( $y = -A_1 \cdot \exp(-x-x_0)/t_1) - A_2 \cdot \exp(-x-x_0)/t_2) + y_0$ ) rezultatai.

Dozės	3,6 J/cm <sup>2</sup>	7,2 J/cm <sup>2</sup>	27 J/cm <sup>2</sup>
R <sup>2</sup>	0,989	0,992	0,991
Amplitudė, A <sub>1</sub>	(9 ± 2)*10 <sup>-2</sup>	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,02
Laikinis koeficientas, t <sub>1</sub> [s]	<b>40 ± 20</b>	<b>60 ± 10</b>	<b>50 ± 10</b>
Amplitudė, A <sub>2</sub>	0,22 ± 0,01	0,197 ± 0,006	0,226 ± 0,008
Laikinis koeficientas, t <sub>2</sub> [s]	<b>(3,5 ± 0,3)*10<sup>2</sup></b>	<b>(5,3 ± 0,6)*10<sup>2</sup></b>	<b>(4,7 ± 0,4)*10<sup>2</sup></b>
x <sub>0</sub> , fiksuotas	16	12	15
y <sub>0</sub>	1,240 ± 0,003	1,280 ± 0,006	1,280 ± 0,005

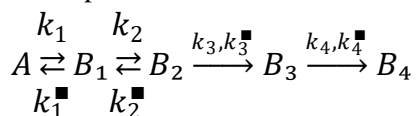
Mažesniojo laikinio koeficiento vertės apibūdina spartesnę FL atsistatymo dalį, kuri buvo panaši visuose trijų dozių duomenų rinkiniuose. Didesniojo laikinio koeficiento vertės buvo šiek tiek didesnės matavimų

duomenims, gautiems po 7,2 J/cm<sup>2</sup> ir 27 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozių, lyginant su mažiausiąja doze. Spartesni FL atsistatymo procesai labiau išryškėja aproksimavus duomenis po švitinimo 7,2 J/cm<sup>2</sup> doze, tačiau duomenys užregistruoti po švitinimo 27 J/cm<sup>2</sup> doze atskleidė nežymiai padidėjusį santykinį lėtesnių procesų aktyvumą greitesnių procesų sąskaita. Panašu, kad kvantinių taškų tamsinio FL atsistatymo metu vyksta keli vienas kitą keičiantys ir laike persiklojantys procesai. Tamsoje po 108 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozės FL intensyvumas, priešingai negu po mažesnių dozių, mažėjo. Tiksliausia mažėjančio FL intensyvumo aproksimacija, gauta pritaikius eksponentinę funkciją, taip pat turėjo du laikinius koeficientus (3.2.2 lentelė).

**3.2.2 lentelė.** Normuotų eksperimentinių duomenų, užregistruotų po CdTe-MSR kvantinių taškų (KT570) švitinimo 108 J/cm<sup>2</sup> doze, aproksimacijos eksponentine funkcija ( $y = A_1 \cdot \exp((-x-x_0)/t_1) + A_2 \cdot \exp((-x-x_0)/t_2) + y_0$ ) rezultatai.

Dozės	108 J/cm <sup>2</sup>
R <sup>2</sup>	0,993
Amplitudė, A <sub>1</sub>	0,34 ± 0,03
Laikinis koeficientas, t <sub>1</sub> [s]	(2,0 ± 0,3)*10 <sup>2</sup>
Amplitudė, A <sub>2</sub>	0,54 ± 0,02
Laikinis koeficientas, t <sub>2</sub> [s]	(1,6 ± 0,3)*10 <sup>3</sup>
x <sub>0</sub> , fiksuotas	16
y <sub>0</sub>	0,19 ± 0,05

Stebėti FL intensyvumo pokyčiai leido išskelti prielaidą, kad preliminari procesų, vykstančių kvantinių taškų tirpalų švitinimo metu ir po jo, seka atrodo taip:

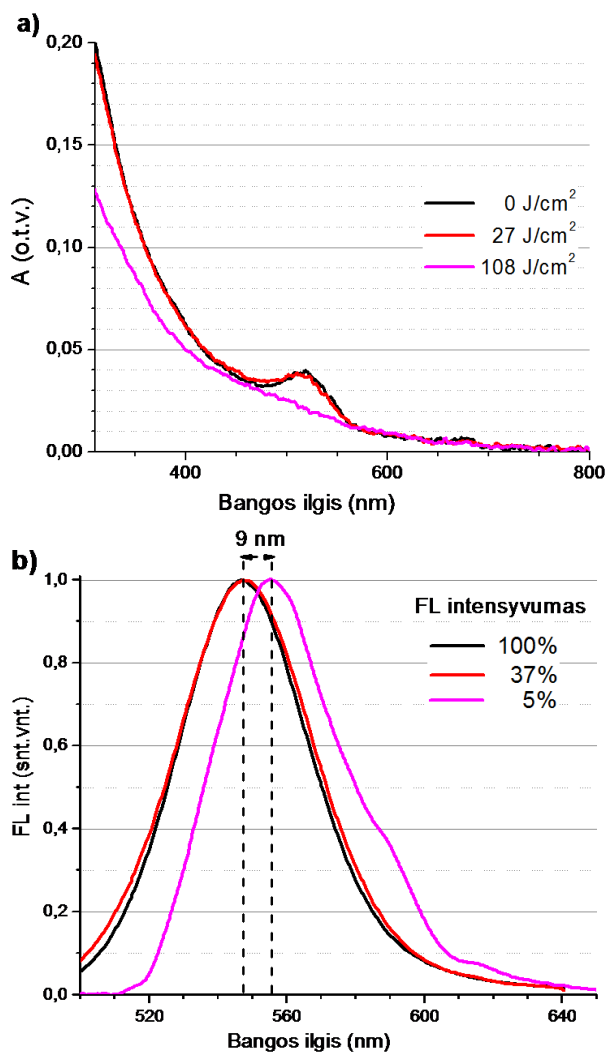


čia A žymi nepaveiktus kvantinius taškus, B<sub>i</sub> – tam tikras fotoproduktų būsenas, o k<sub>i</sub> ir k<sub>i</sub><sup>■</sup> yra šviesos sukeltų ir tamsinių procesų laikiniai koeficientai. Nepasiektas visiškas FL intensyvumo atsistatymas po pradinių šviesos poveikio dozių, bei šio proceso aprašymas dviejų eksponenčių suma leidžia manyti, kad šviesoje kvantiniai taškai (A) virsta keletu tarpusavyje susijusių fotoproduktų (B<sub>1</sub> ir B<sub>2</sub>), kurie tamsoje gali patirti grįžtamus pokyčius, nusakomus atitinkamais spartos koeficientais. Nereikėtų pamiršti, kad bandinyje švitinant vienu metu yra skirtingas šviesos dozės sugėrę KT,

atsidūrę skirtingose švitinimo sukeltų procesų sekos dalyje. Todėl, pavyzdžiui, tikėtina, kad kvantinių taškų tamsinio FL atsistatymo metu mažesniojo laikinio koeficiento vertės, apibūdinančios spartesnę atsistatymo dalį, susijusios su  $k_1$  laikiniu koeficientu, o apibūdinančio lėtesnius – daugiau su  $k_2$  laikiniu koeficientu.

Gebėjimas atstatyti prarastą FL intensyvumą po švitinimo buvo aprašytas kvantinių taškų su apvalkalu atveju, ir aiškintas tam tikrų šviesos sukeltų gardelės defektų pranykimu, laikant bandinius po švitinimo tamsoje [120]. Pilnai nepašalinti defektai gali tapti nuolatiniais ir ilgai visiškai nuslopinti KT liuminescenciją [121]. Tad FL intensyvumo pokyčiai, eksperimentų metu stebėti vandeninėse terpėse po pasikartojančių kvantinių taškų tirpalų švitinimų, taip pat galėtų atspindėti pažaidas, greičiausiai atsirandančias ND paviršiuje. Didesnės švitinimo dozės, tikėtina, sukelia poslinkį pažaidų formavimosi procesų grandinėje, skirtingose terpėse sužadindamos daugiau pokyčių, kurie toliau savarankiškai vyksta tamsoje, susidarant negrįžtamai pakitusioms būsenoms ( $B_3$  ir  $B_4$ ). Pastaroji būseną jau neaptinkama fotoluminescenciniais matavimais.

Laipsniška CdTe-MSR kvantinių taškų fotomodifikacija, tam tikru dėsningumu keičianti FL intensyvumą, išmatuotą tamsoje iškart po švitinimo, atsispindi ir atitinkamuose sugerties ir fotoluminescencijos spektrinių savybių pokyčiuose. Nors po mažesnių švitinimo dozių kvantinių taškų bandinių FL intensyvumas krito staigiai, KT550 sugertis nepasikeitė net po  $27 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozės (3.2.3 a pav.). Vis dėlto, ši dozė sumažino bandinių FL intensyvumą trimis penktadaliais nuo pradinės vertės prieš švitinimą ir sukėlė nedidelį FL juostos platėjimą (3.2.3 b pav.). Nors nešvitintų (kontrolinių) KT bandinių sugerties spektras eksperimento metu nepasikeitė, po suminės  $108 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozės eksitoninės sugerties juostos ties maždaug  $520 \text{ nm}$  santykinis intensyvumas beveik išnyko (3.2.3 a pav.). Šių švitintų tirpalų FL intensyvumas taip pat sumažėjo apie 20 kartų, o FL juosta pasislinko į ilgabangę spektro pusę maždaug  $9 \text{ nm}$ , lyginant su nešvitintų tirpalų spektru (3.2.3 b pav.).



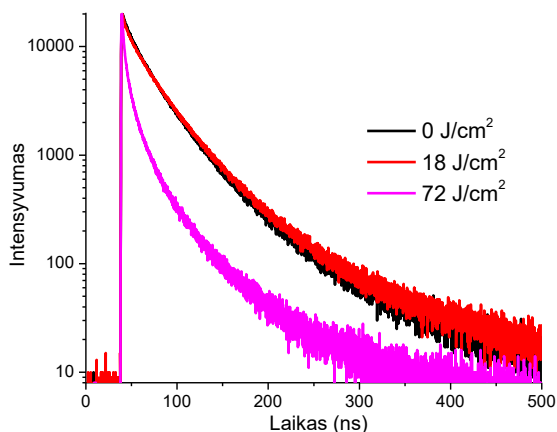
**3.2.3 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) (25 mg/ml) sugerties (a) ir fotoluminescencijos (b) spektrai distiliuotame vandenyje antrą eksperimento dieną, užregistruoti prieš švitinimą ir po švitinimo dviem skirtingomis dozėmis. Fotoluminescencijos  $\lambda_{\text{žad}} = 405$  nm.

Iš sužadintų būsenų fotoluminescencijos gesimo kinetikų, užregistruotų nešvitintų kvantinių taškų (KT570) tirpalų bandiniuose ir po bandinių švitinimo 18 J/cm<sup>2</sup> ir 72 J/cm<sup>2</sup> dozėmis (3.2.3 lentelė, 3.2.4 pav.), duomenų pagal [8] formulę apskaičiuotos vidutinės gyvavimo trukmių  $\langle \tau \rangle$  vertės 27 ns, 30 ns ir 13 ns demonstravo netiesinę fotoluminescencijos trukmės pokyčių priklausomybę nuo švitinimo dozės. Iš 3.2.3 lentelėje pateiktų

laikinių koeficientų verčių matyti, kad vidutinės gyvavimo trukmės  $\langle \tau \rangle$  po mažesnės švitinimo dozės padidėjimas susijęs su lėtojo FL kinetikos ( $t_4$ ) koeficiento pasikeitimu, o jo vertė aprašo procesus, kurių prigimtis lemta paviršinių procesų priklausančios CdTe kvantinių taškų fotoluminescencijos [122].

**3.2.3 lentelė.** Fotoluminescencijos sužadintų būsenų gesimo kinetikų, užregistruotų nešvitintuose ir švitintuose ( $18 \text{ J/cm}^2$  ir  $72 \text{ J/cm}^2$ ) CdTe-MSR kvantinių taškų (KT570) bandiniuose, aproksimacijos eksponentine funkcija su keturiais laikiniais koeficientais parametru vertės.

Bandiniai	$0 \text{ J/cm}^2$	$18 \text{ J/cm}^2$	$72 \text{ J/cm}^2$
$\chi^2$	1,111	1,135	1,108
Amplitudė, $A_1$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,19 \pm 0,01) \cdot 10^4$
Laikinis koeficientas, $t_1$ [s]	<b><math>6,7 \pm 0,3</math></b>	<b><math>3,5 \pm 0,1</math></b>	<b><math>2,24 \pm 0,04</math></b>
Amplitudė, $A_2$	$(9,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(6,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Laikinis koeficientas, $t_2$ [s]	<b><math>23 \pm 1</math></b>	<b><math>21,7 \pm 0,5</math></b>	<b><math>9,6 \pm 0,2</math></b>
Amplitudė, $A_3$	$(5,9 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,06) \cdot 10^3$
Laikinis koeficientas, $t_3$ [s]	<b><math>44 \pm 1</math></b>	<b><math>46,5 \pm 0,8</math></b>	<b><math>31,8 \pm 0,6</math></b>
Amplitudė, $A_4$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,08 \pm 0,06) \cdot 10^2$
Laikinis koeficientas, $t_4$ [s]	<b><math>(1,53 \pm 0,04) \cdot 10^2</math></b>	<b><math>(1,78 \pm 0,05) \cdot 10^2</math></b>	<b><math>(1,18 \pm 0,03) \cdot 10^2</math></b>



**3.2.4 pav.** Fotoluminescencijos gesimo kinetikos, užregistruotos nešvitintuose ir švitintuose ( $18 \text{ J/cm}^2$  ir  $72 \text{ J/cm}^2$ ) CdTe-MSR kvantinių taškų (KT570) (25 mg/ml) bandiniuose. Fotoluminescencijos  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

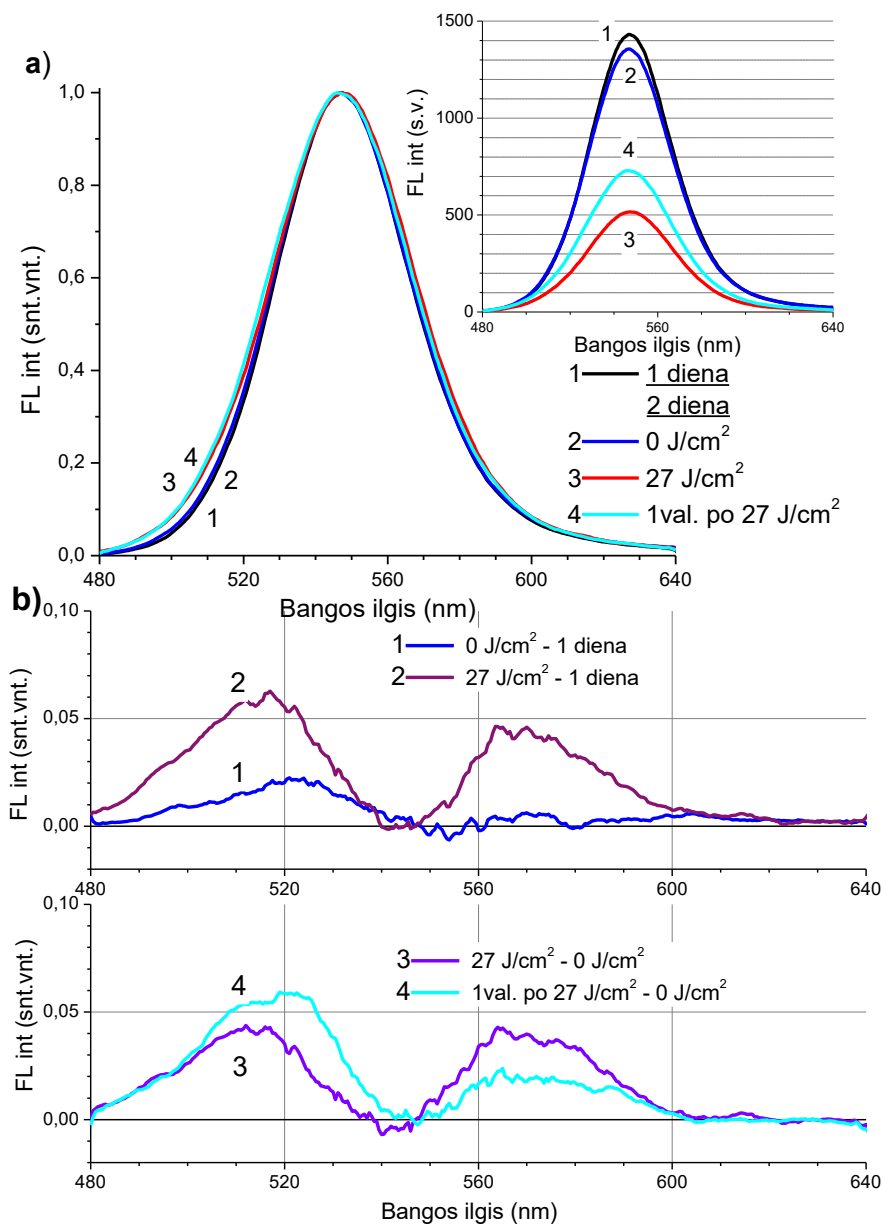


Kvantinių taškų fotoluminescencijos intensyvumo sumažėjimas keliuose tyrimuose buvo užregistruotas drauge su eksitoninės sugerties juostos poslinkiu į trumpabangę spektro pusę, o šie pokyčiai aiškinti nanodalelės dydžio sumažėjimu. Buvo pasiūlyta, kad tiolių cheminė oksidacija arba kadmio-tiolio jungčių hidrolizė ant nanokristalo paviršiaus gali sukelti pažaidas ligandų monosluoksnyje ir paspartinti KT fotooksidaciją, kuri gali sukelti nanokristalų iškritimą nuosėdomis pašvitinus didesnėmis dozėmis [15]. Tačiau KT dydžio sumažėjimas po bandinių švitinimo, pasireiškiantis FL juostos smailės poslinkiu į trumpabangę sritį, eksperimentų metu užregistruotas nebuvo (3.2.3 b pav.), tad pasirinktomis poveikio sąlygomis CdTe nanokristalo fotooksidacijos galimybė gali būti atmesta. Pastebėta, kad švitinimo sukeltas oksiduotų paviršinių Te atomų pakeitimas sieros atomais iš paviršinių ligandų [47] gali paskatinti CdS apvalkalo ant KT paviršiaus formavimąsi, kuris stipriai keičia CdTe kvantinių taškų FL savybes [48], sukeldamas tiek eksitoninės sugerties juostos, tiek fotoluminescencijos spektro poslinkį į ilgabangę sritį bei padidindamas FL intensyvumą [50 - 52]. Vis dėlto, išmatuotų KT bandinių FL ir santykinis eksitoninės sugerties juostos intensyvumas po švitinimo sumažėjo, todėl tai neatitinka aptartų KT branduolio paviršiaus modifikacijų pobūdžio.

CdTe koloidinio tirpalo spektras neturi nei gerai išreikštos eksitoninės sugerties juostos, nei liuminescencijos smailės, kuri tirpale atsiranda tik susidarius nanodalelėms su prie paviršiaus prisijungusiu tam tikru ligandų kiekiu [121]. Vis dėlto, be KT dydžio įtakos, KT sugerties spektro forma yra labiausiai susijusi su paviršiaus struktūros ypatumais, pavyzdžiui, paviršiaus ligandų rūšimi ir jų dengiamojo sluoksnio vientisumu. Dengiamojo sluoksnio vientisumo svarba buvo pabrėžta [58], aiškinant šviesos sukeltą KT optinio tankio sumažėjimą stabilizuojančio ligandų poveikio nykimu. Nors ligandų atsikabinimas ir jų persiskirstymas ant KT branduolio paviršiaus priskiriami dinaminės pusiausvyros reguliuojamiems procesams, sąveikaudami su vandeniu ir ištirpusiais jonais ligandai ilgainiui gali būti pašalinti nuo KT paviršiaus. Toks ligandų atsiskyrimas yra laikomas pakeitimo reakcija, skatinančia formuotis KT agregatus, kurių dydis auga tęsiantis procesui [54]. Agregatų formavimasis, neretai, veikiant įvairiems išoriniams veiksniams, susijęs su KT dengiamojo sluoksnio stabilumo ir vientisumo pokyčiais [56], sukelia FL intensyvumo mažėjimą dėl pasireiškiančio savaiminio gesinimo mechanizmo [37,55]. Buvo pastebėta, kad ligandai, turintys trumpesnę anglies atomų grandinę, sudaro sąlygas

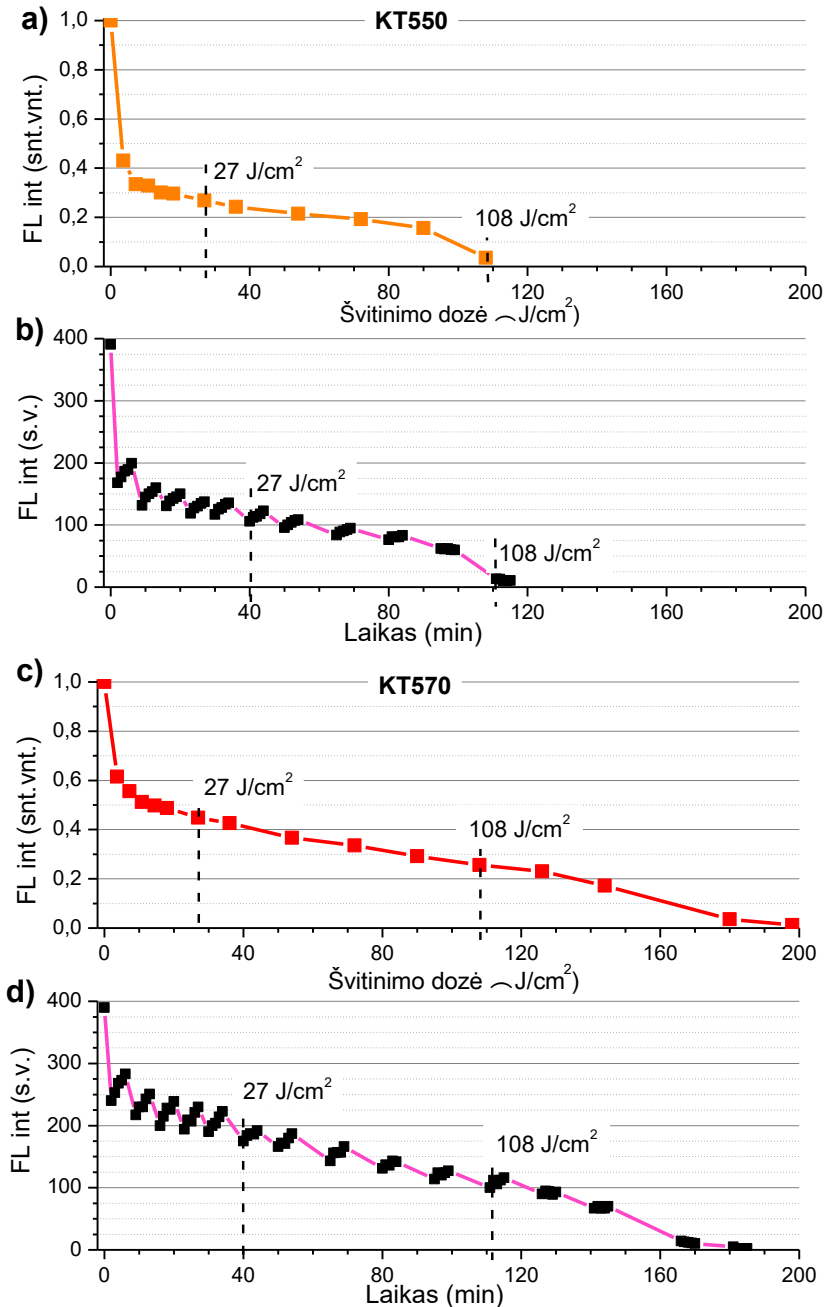
vandens molekulėms priartėti prie ND paviršiaus ir taip paveikti KT fotostabilumą [57]. Liuminiscencijos gesinimas šviesoje buvo aiškinamas paviršiaus defektų formavimusi dėl ligandų molekulių atsikabinimo ir staigia KT agregacija [58,59]. Remiantis šiame darbe pateiktais rezultatais, jog sugerties spektras liko nepaveiktas po 27 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozės (3.2.3 a pav.), tikėtina, kad ši poveikio dozė buvo per maža, kad sukeltų reikšmingą paviršiaus ligandų atsikabinimą KT550 bandiniuose. Vis dėlto, didžiausia švitinimo dozė galėjo paveikti didžiąją paviršinių ligandų dalį, sukeldama agregaciją, kurią atspindėjo tiek beveik visiškai išnykusi eksitoninė sugerties juosta (3.2.3 a pav.), tiek akivaizdus FL juostos intensyvumo sumažėjimas ir poslinkis į ilgabangę sritį (3.2.3 b pav.), tiek sutrumpėjusios vidutinės sužadintų būsenų gyvavimo trukmės (3.2.4 pav.). Tikėtina, kad KT agregacijos procesą tirpaluose galėtų skatinti bet koks išorinis veiksnys, paveikiantis KT paviršių dengiančio sluoksnio vientisumą, tačiau proceso trukmė tamsoje yra daug ilgesnė, nei sukeliant šviesa [15].

Nedideli KT FL intensyvumo pokyčiai, atsirandantys dėl skirtingų išorinių veiksnių, gali būti išryškinti normuojant spektrus į smailės intensyvumo vertes. Skirtuminis FL spektras, gautas atėmus normuotą pradinį KT spektrą iš kito normuoto spektro, leidžia palyginti FL juostos intensyvumo santykinius nuokrypius skirtingose spektrinėse srityse (3.2.5 pav.). Pavyzdžiui, KT550 fotoluminescencijos spektro forma, atrodytų, per vieną dieną nepakito (3.2.5 a pav.). Tačiau skirtuminiuose normuotuose KT spektruose matyti nedidelis išaugimas (3.2.5 b pav., kreivė 1), kuris gali reikšti šiek tiek lėtesnį FL mažėjimą mėlynojoje spektro srityje, taip atskleidžiant netolygų FL intensyvumo mažėjimą laike. CdTe kvantiniai taškai yra laikomi minkštesniais negu CdSe, ir jų draustinės juostos energinis tarpas yra lengviau keičiamas [123], o tai padaro šių KT sugerties ir emisijos spektrus jautresniais paviršiaus pokyčiams [124]. Skirtingų paviršiaus ligandų su skirtingais krūviais poveikis FL juostos spektrinės padėties svyravimams buvo aprašytas KT su apvalkalu atveju [1]. Stipri paviršiaus ligandų sąveika su KT branduoliu gali sukelti FL juostos spektrinį ilgabangį poslinkį [10]. Tad lėtesnis FL juostos mažėjimas trumpabangėje spektro srityje (3.2.5 b pav.) galimai atspindi priešingą nuo laiko priklausantį reiškinį – ryšių tarp ligandų ir KT branduolio stiprio mažėjimą dėl trikdžių, sukeltų ligandų sąveikos su vandens molekulėmis, sukeliant FL juostos poslinkį į trumpabangę pusę.



**3.2.5 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) (25 mg/ml) distiliuotame vandenyje FL intensyvumo spektrai, užregistruoti prieš ir po švitinimo  $27 \text{ J/cm}^2$  doze bei praėjus valandai tamsoje po švitinimo (a). Skirtuminiai normuoti KT fotoluminescencijos spektrai atspindintys (viršuje) tarpės sąlygotus laikinius pokyčius ir švitinant sukeltus pokyčius bei (apačioje) tik šviesos sukeltus pokyčius iš karto po švitinimo, ir praėjus valandai.  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

27 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozė sukėlė nedidelį KT FL juostos plėtimą kuris išliko ir po vienos valandos (3.2.5 a pav.). Skirtuminiame spektre, vaizduojančiame tik šviesos poveikio sukeltus pokyčius, matyti, jog FL juostos spektrinis plėtimas tapo simetrišku abiejose spektro pusėse (3.2.5 b pav., kreivė 3). Palyginimui, santykinis KT FL intensyvumo padidėjimas trumpabangėje skirtuminio spektro pusėje (3.2.5 b pav., kreivė 2), kuris, kaip minėta, atspindi terpės poveikį, atskleidė, kad švitinimas nepanaikino laikinių, terpės sukeltų spektrinių pokyčių. Galima manyti, kad švitinimas dar labiau silpnina terpės paveiktą sąveiką tarp KT branduolio ir ligandų, sukeldamas dalinį ligandų atsikabinimą bei palengvindamas branduolio paviršiaus sąlytį su aplinkinėmis vandens molekulėmis, kurios gali adsorbuotis ant KT paviršiaus ir švitinimo metu pasyvuoti paviršinius defektus [60,125]. Iš skirtuminio spektro (3.2.5 b pav., kreivė 4) matyti, kad kvantinių taškų bandiniuose, laikytuose valandą po švitinimo tamsoje, FL intensyvumas ir toliau didėja trumpabangėje spektro pusėje bei mažėja ilgabangėje, taip atkartodamas nešvitintų bandinių spektrinius pokyčius didesniu masteliu. Be to, KT tirpalo FL intensyvumas per valandą po švitinimo padidėjo (3.2.5 a pav.). Šie tamsoje vykstantys spektriniai pokyčiai gali atspindėti dalinį KT apsauginio paviršiaus sluoksnio atsikūrimą po fotopazaidų, paveikus bandinius nedidelėmis švitinimo dozėmis. Galima manyti, kad tarpiniai virsmai KT fotomodifikacijos procesuose yra sietini ne tik su savitais požymiais, atsirandančiais normuotame skirtuminiame FL spektre, bet ir su skirtingomis stadijomis, kurios regimos šviesos sukulto FL intensyvumo mažėjimo kreivėse, pavaizduotose 3.2.2 ir 3.2.6 paveiksluose.



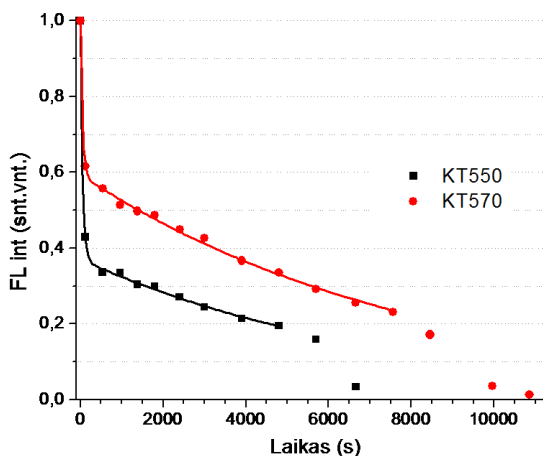
**3.2.6 pav.** Normuotas CdTe-MSR kvantinių taškų KT550 (a ir b) ir KT570 (c ir d) (25 mg/ml) fotoluminescencijos intensyvumo mažėjimas, išmatuotas ties atitinkamomis juostų smailėmis iš karto po švitinimo (a ir c), ir tie patys FL

intensyvumo pokyčiai, pateikti eksperimento trukmės laikinėje skalėje (b ir d). KT fotoluminescencija užregistruota šviesolaidine optine sistema,  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

3.2.6 paveiksle pateikti šviesos sukelti intensyvumo pokyčiai, užregistruoti ties FL juostos smailės padėtimi KT550 ir KT570 kvantinių taškų bandiniuose. Duomenys viršutiniuose grafikuose yra normuoti ties pradinėmis FL intensyvumo vertėmis. Išmatuotos abiejų KT bandinių FL intensyvumo mažėjimo kreivės atskleidė charakteringą intensyvumo priklausomybę nuo švitinimo dozės, pasižyminčią trimis fotoblukimo stadijomis. Eksperimentinių duomenų, užregistruotų iki poveikio  $72 \text{ J/cm}^2$  ir  $126 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozėmis (3.2.6 a ir c pav.), aproksimacijos eksponentine funkcija metu, juos geriausiai atitiko dviejų eksponenčių funkcija su panašiomis  $t_1$  laikinio koeficiento vertėmis abiejų dydžių KT atvejais (3.2.4 lentelė; 3.2.7 pav.).

**3.2.4 lentelė.** Normuotų eksperimentinių duomenų, užregistruotų KT550 ir KT570 kvantinių taškų švitintuose bandiniuose (iki  $72 \text{ J/cm}^2$  ir  $126 \text{ J/cm}^2$  dozių), aproksimacijos eksponentine funkcija ( $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2)$ ) vertės.

Bandiniai	KT550	KT570
$R^2$	0,999	0,998
Amplitudė, $A_1$	$0,629 \pm 0,009$	$0,41 \pm 0,01$
Laikinis koeficientas, $t_1$ [s]	<b><math>53 \pm 3</math></b>	<b><math>46 \pm 6</math></b>
Amplitudė, $A_2$	$0,371 \pm 0,006$	$0,594 \pm 0,006$
Laikinis koeficientas, $t_2$ [s]	<b><math>(7,4 \pm 0,4) \cdot 10^3</math></b>	<b><math>(8 \pm 2) \cdot 10^2</math></b>



**3.2.7 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų bandinių ( $25 \text{ mg/ml}$ ) normuoto FL intensyvumo mažėjimo, išmatuoto ties FL juostos smailės vertė (maždaug ties 547

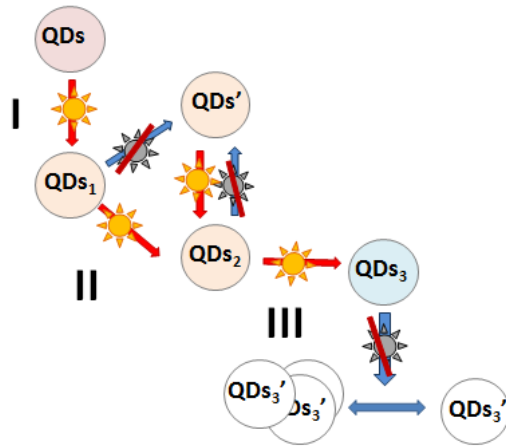
nm (KT550) ir 567 nm (KT570)) po skirtingų suminių švitinimo dozių, aproksimacija eksponentine funkcija (3.2.4 lentelė), atvaizduota ištisine linija. Laiko skalė vaizduoja tikrąją eksperimento trukmę.  $\lambda_{\text{zad}} = 405$  nm.

Santykinis pradinio FL intensyvumo mažėjimo įnašas bendroje švitinimo sukėltoje FL mažėjimo kreivėje buvo didesnis mažesnio branduolio kvantinių taškų (KT550) atveju. Santykinai lėtesnis FL intensyvumo mažėjimas (atitinkantis didesnę laikinio koeficiento vertę) buvo labiau būdingas KT570 bandiniams (3.2.7 pav.), kurių fotoluminescencijos KN vertės iš pradžių buvo mažesnės. Veikiant didesnėmis švitinimo dozėmis (iki maždaug  $72 \text{ J/cm}^2$  – KT550 kvantinius taškus, ir iki  $126 \text{ J/cm}^2$  – KT570 atveju), abiejų KT tirpaluose santykinis FL intensyvumas mažėjo lėtesne sparta (iki maždaug 20% nuo pradinės vertės), o dar didesnės dozės vėl sukėlė spartesnę FL mažėjimą. Taigi, ištyrus nuo šviesos dozės priklausantį poveikį švitintų CdTe-MSR kvantinių taškų fotoluminescencijos savybėms, šviesos sukulto FL intensyvumo mažėjimo kreivėje buvo nustatytos trys stadijos. Be to, FL sužadintų būsenų gesimo kinetikos vidutinių gyvavimo trukmių  $\langle \tau \rangle$  padidėjimas KT570 kvantinių taškų bandiniuose (3.2.4 pav.) po mažesnės švitinimo dozės ( $\langle \tau \rangle = 30$  ns), lyginant su nešvitintų KT bandiniais ( $\langle \tau \rangle = 27$  ns), ir tų pačių verčių sumažėjimas po didesnių švitinimo dozių ( $\langle \tau \rangle = 13$  ns) taip pat demonstruoja tris nuo dozės priklausančias FL savybių pokyčių stadijas.

Nors perėjimai tarp šių FL mažėjimo stadijų nebuvo staigūs, tikėtina, kad kiekviena stadija gali būti susijusi su atitinkamais FL smailės intensyvumo svyravimais, išmatuotais tamsoje tarp švitinimų. Apatiniai grafikai 3.2.6 paveiksle vaizduoja visus eksperimentinius FL duomenis užregistruotus eksperimento trukmės skalėje, įskaitant ir tuos, kurie buvo išmatuoti tamsoje po švitinimo. Aiškiai išreikštas KT pajėgumas padidinti FL intensyvumą tamsoje po pradinių švitinimo dozių (žr. 3.2.2 b pav.) buvo laipsniškai prarastas antrojoje stadijoje. Galiausiai jis susilpnėjo tiek, kad FL intensyvumas netgi ėmė mažėti ir tamsoje. Įdomu tai, kad kvantinių taškų KT550 FL intensyvumas nebeatsistatinėjo tamsoje po sukauptos  $72 - 90 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozės, o šiam efektui pasiekti KT570 atveju reikėjo didesnės – apie  $126 \text{ J/cm}^2$  (3.2.6 b ir d pav.) – dozės, ir šios vertės beveik atitinka tas dozes, po poveikio kuriomis prasidėjo spartesnis galutinis FL intensyvumo mažėjimas.

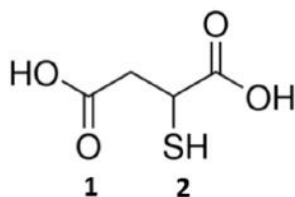
Remiantis šviesos sukeltų laipsniškų CdTe-MSR kvantinių taškų sugerties ir fotoluminescencijos pokyčių distiliuotame vandenyje

lyginamąją analizę, buvo pasiūlyta procesų, vykstančių per tris fotomodifikacijos stadijas, schema (3.2.8 pav.). Po pradinio švitinimo stebėtas staigus KT FL intensyvumo sumažėjimas, bet sugerties ir FL juostos formos nekito, o tai būdinga FL kvantinio našumo sumažėjimui. Didelis FL kvantinis našumas, susijęs su tvarkingu dangalo molekulių pasiskirstymu ant KT paviršiaus, yra tipinis komercinių KT dengtų MSR požymis. MSR molekulės struktūra (3.2.9 pav.) apima tiek TGR, tiek MPR savybes [17], todėl MSR ligandai turi galimybę suformuoti panašius dvigubus ir viengubus koordinacinius ryšius su KT paviršiumi, kaip TGR ir MPR [18]. Be to, ligandų molekulės struktūra gali paveikti jos gebėjimą tolygiai uždenkti skirtingus paviršius, kurių kreivumas priklauso nuo KT branduolio dydžio. Gali būti, kad ši dengiamojo sluoksnio molekulių savybė yra susijusi su mažesne pradine didesnių KT570 kvantinių taškų KN verte bei santykinai trumpesniu FL intensyvumo mažėjimu pirmosios fotomodifikacijos stadijos metu (3.2.6 pav.). Šis mažėjimas, tikėtina, apima ligandų persiskirstymą ant nanokristalo paviršiaus ir dalinį kai kurių koordinacinių ryšių nutrūkimą. Skirtumai fotoluminescencijos sužadintos būsenos gesimo kinetikoje buvo stebėti tarp artimo dydžio CdTe kvantinių taškų, dengtų MPR ir TGR, bandinių [122] ir paaiškinti skirtingu KT paviršiaus pasyvavimu šiais ligandais.



**3.2.8 pav.** Šviesos sukeltų procesų, atsispindinčių švitintų CdTe-MSR kvantinių taškų distiliuotame vandenyje FL intensyvumo pokyčius, schema.





**3.2.9 pav.** Merkaptosukcininės rūgšties (MSR) molekulinė struktūra su nurodytomis dviem jungtimis, kuriomis ji gali jungtis prie CdTe nanokristalo.

Antroji, tarpinė KT fotomodifikacijos stadija apima pereinamuosius procesus, kuriuos atspindi sulėtėjusi FL intensyvumo mažėjimo sparta (3.2.6 pav.), nedidelis FL juostos plėtėjimas (3.2.3 b pav.) bei dar nepakitusi sugerties spektro eksitoninė juosta (3.2.3 a pav.). Poveikis suminėmis švitinimo dozėmis atskleidė panašias tendencijas abiejų dydžių KT atveju: stebėtas dalinis sumažėjusio FL intensyvumo atsistatymas (3.2.6 b ir d pav.) ir spektriniai FL juostos pokyčiai tamsoje (3.2.5 pav.), kurie taip pat gali būti charakteringu šios stadijos požymiu. KT branduolio paviršiaus glotninimas ir pasyvavimo paviršiaus ligandais optimizavimas, pašalinant kitus paviršiaus defektus, buvo įvardinti pagrindine šviesos sukkelto FL intensyvumo didėjimo priežastimi [118, 119]. Šviesos sukkelto naujai susintetintų KT FL intensyvumo stiprinimo aiškinimas atkreipia dėmesį į tirpiklio poveikio svarbą, pvz., vandens molekulių adsorbciją ant švitintų KT defektnių paviršiaus vietų, kuri gali lemti FL kvantinio našumo padidėjimą [60, 125]. Vis dėlto, pradinis šių KT fotoluminescencijos KN dažnai gali būti mažesnis nei tikimasi iš nanokristalo, pasižyminčio idealiu paviršiaus padengimu ligando molekulėmis. Neidealaus padengimo ligandais atveju paveikus KT šviesa, tirpiklio molekulės KT paviršiuje gali sukelti dengiamojo sluoksnio molekulių persiskirstymą, suformuojant tvarkingesnę struktūrą ir sumažinant paviršinių defektų skaičių. Kita vertus, kvantinių taškų, kurių paviršinio ligandų sluoksnis buvo tolydesnis, o KN buvo didesnis iš pat pradžių, fotoluminescencijos intensyvumas švitinimo metu turėtų mažėti, o tamsoje – atsistatinėti. Tad spektriniai pokyčiai, registruojami iš karto po švitinimo tamsoje, gali atspindėti šviesos sutrikdytų branduolio-ligando sąveikų pokyčius, nutrūkusių koordinacinių ryšių atsiradimą ir vandens molekulių, kurios buvo prisijungusios prie KT branduolio, persiskirstymą. Po didesnių dozių sumažėjęs FL intensyvumo atsistatymo pajėgumas tamsoje gali būti susijęs su didėjančiu KT dengiamojo sluoksnio vientisumo pažaidų lygiu.

Trečioji, galutinė fototransformacijų stadija KT550 ir KT570 tirpaluose pasireiškė po tokių švitinimo dozių, kai FL intensyvumas tamsoje nebeatsistatinėjo. Šios stadijos pradžia stebėta ties panašiu santykiniu FL intensyvumu, nors didesnio dydžio kvantiniams taškams tam reikėjo didesnių dozių (3.2.6 pav.). Tik galutinėje FL intensyvumo mažėjimo stadijoje KT550 sugerties spektre beveik visiškai pradingo eksitoninė juosta ties 520 nm (3.2.3 a pav.), o FL juosta pasislinko į ilgabangę spektro pusę (3.2.3 b pav.), jos intensyvumui nukritus iki minimalių verčių. Sąveika tarp ligandų ir vandens, švitinant didesnėmis dozėmis, gali paskatinti visišką kai kurių MSR molekulių atkibimą. Taip tirpikliui atveriamą tiesioginę prieigą reaguoti su KT branduolio paviršiumi, padidinant negrįžtamų paviršinių branduolio defektų formavimosi galimybę, kurie gali sukelti negrįžtamus KT spektrinių savybių pokyčius. Registruojamas FL intensyvumo mažėjimas, besitęsiantis tamsoje (3.2.6 b ir d pav.), gali būti nespindulinių sužadavimo energijos relaksacijos kelių dominavimo pasekmė dėl KT branduolio paviršiaus struktūros modifikacijų. Pastebėta, kad po trumpo merkaptopropionine rūgštimi dengtų kvantinių taškų bandinių švitinimo vyravo paviršiniai efektai, o ilgesnis švitinimas gyvsidabrio lempa paskatino KT degradaciją [57]. KT paviršiaus apsauginio dengiamojo sluoksnio pažaidos, atsirandančios po didžiausių švitinimo dozių trečiojoje fotomodifikacijų stadijoje, gali būti ir agregaciją (kuri KT tirpalų spektruose sukelia beveik visišką FL juostos ir eksitoninės sugerties juostos išnykimą) skatinančiu veiksmu.

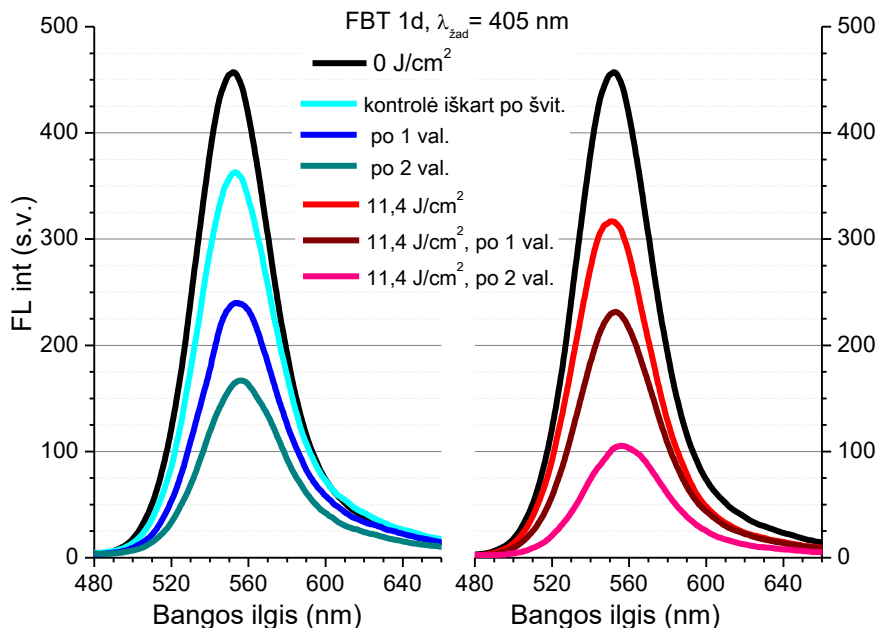
Taigi, remiantis įvairiais spektroskopiniais parametrais buvo nustatytos trys universalios nuo švitinimo dozės priklausančios CdTe-MSR kvantinių taškų fotomodifikacijos stadijos. Pirmoji stadija pasireiškė po mažiausių švitinimo dozių, ir jai buvo būdingas tik staigus FL intensyvumo kritimas, sąlygotas kvantinio našumo sumažėjimo. Tikėtina, kad pradinis švitinimas sukėlė ligandų persiskirstymą ant nanokristalo paviršiaus ir dalinį kai kurių koordinacinių ryšių nutrūkimą, todėl pirmoji stadija priklausė nuo KT dydžio ir pradinio dengiamojo sluoksnio vientisumo. Antroji stadija susijusi su pereinamaisiais procesais, kuriuos atspindi dar nepakitusi sugerties spektro eksitoninė juosta, sulėtėjusi FL smailės intensyvumo mažėjimo sparta ir jos atsistatymai tamsoje tarp švitinimų (3.2.6 pav.) bei nedidelis FL juostos plėtėjimas (3.2.3 b pav.). Po didesnių švitinimo dozių dar stipriau sutrikdomos KT branduolio-ligando sąveikos, nutrūksta dalis koordinacinių ryšių, tačiau juos gali pakeisti terpės molekulės, prisijungiančios prie KT branduolio. Trečioji fotomodifikacijos stadija pasireiškia didžiausiais ir

negrižtamais optinių savybių pokyčiais. Jos metu FL intensyvumo mažėjimo sparta vėl pagreitėjo ir net tamsoje nebeatsistatinėjo, o toliau mažėjo (3.2.6 pav.), sugerties spektre beveik visiškai pradingo eksitoninė juosta ties 520 nm (3.2.3 a pav.), sumažėjo KT sužadavimo būsenos gyvavimo trukmė (3.2.4 pav.), o FL intensyvumui nukritus iki minimalių verčių, jos juosta pasislinko į ilgabangę spektro pusę (3.2.3 b pav.). Panašu, kad trečiojoje stadijoje vyksta visiškas kai kurių MSR molekulių atkibimas, paskatinantis kvantinių taškų agregaciją.

### 3.3. CdTe-MSR kvantinių taškų fotostabilumas joninėse terpėse

CdTe-MSR kvantinių taškų FL spektriniai pokyčiai fosfatiniame buferiniame tirpale ir modelinėje joninėje terpėje

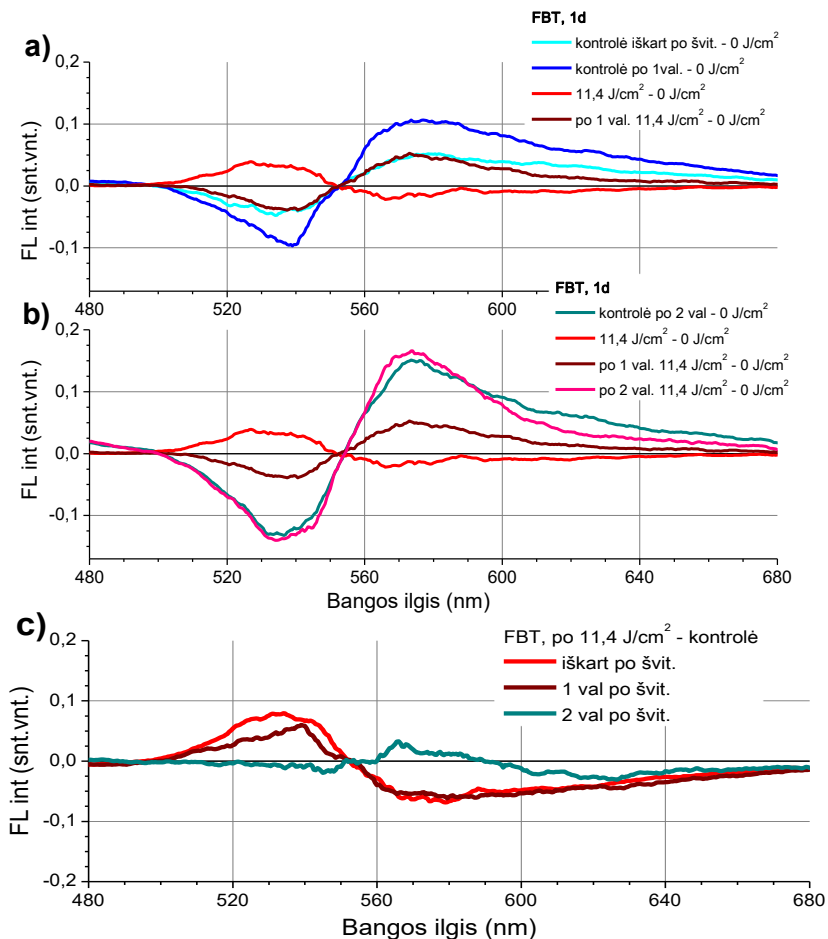
Kadangi aplinkinės terpės molekulės gali paskatinti šviesos sukeltus CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) spektrinių savybių pokyčius net distiliuotame vandenyje, tampa svarbu įvertinti ir joninės terpės, kuri iš karto po bandinių paruošimo smarkiai paveikė KT FL stabilumą, įtaką nanodalelių fotostabilumui. Fotoluminescencijos intensyvumas fosfatiniame buferiniame tirpale buvo 3,5 karto mažesnis nei užregistruotas distiliuotame vandenyje (žr. 3.1.3 pav.) bei mažėjo net kontrolinio, nešvitinto kvantinių taškų bandinio atveju, ir jau po pirmos valandos nuo eksperimento pradžios buvo nukritęs beveik perpus (3.3.1 pav.). Tuo tarpu iš karto po švitinimo 11,4 J/cm<sup>2</sup> doze KT bandinio FL intensyvumas sumažėjo 1,4 karto, ir šis pokytis buvo didesnis, nei nešvitintų KT per tą patį laikotarpį. Kaip ir kontrolinio bandinio, švitintų KT bandinio FL intensyvumas po švitinimo tebemažėjo, ir nors po valandos abiejų bandinių FL intensyvumai tapo beveik lygūs, po dviejų valandų švitintuose bandiniuose jis tesiekė penktadalį pradinės FL vertės ir apie du penktadalius - nešvitintų KT bandiniuose.



**3.3.1 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) švitintų ir kontrolinių bandinių fluorescencijos spektrai fosfatiniame buferiniame tirpale pirmą eksperimento dieną prieš švitinimą, ir jų kitimas iš karto po švitinimo 532 nm spinduliuote, po valandos ir po dviejų valandų laikant tamsoje,  $\lambda_{\text{žad}} = 405$  nm.

Nagrinėjant šviesos sukeltus spektrinius pokyčius, vėl pasitelkti normuoti skirtuminiai spektrai (3.3.2 pav.). Atimant normuotus spektrus prieš švitinimą iš atitinkamų vėlesnių kontrolinių ar švitintų bandinių spektrų po poveikio, gauti šviesos sukelti santykiniai spektriniai pokyčiai (3.3.2 a ir b pav.). Kontrolinio – nešvitinto – kvantinių taškų bandinio FL juosta per dvi valandas slinko į ilgabangę pusę, o iš karto po bandinio švitinimo FL intensyvumas santykinai išaugo trumpabangėje spektro pusėje ir šiek tiek sumažėjo ilgabangėje. Šis santykinis išaugimas trumpabangėje FL spektro srityje gali reikšti ir lėtesnį FL juostos mažėjimą šioje spektrinėje pusėje, tokį, koks buvo stebėtas per pirmą parą po bandinių paruošimo distiliuotame vandenyje (3.2.5 b pav.), ir atspindintį susilpnėjusius ryšius tarp ligandų ir KT branduolio. Tačiau po valandos santykinis šio išaugimo pobūdis pasikeitė, ir normuotas santykinis spektras nuo kontrolinio spektro, išmatuoto iškart po švitinimo, skyrėsi tik mažesne „uodega“ ilgabangėje FL spektro srityje (3.3.2 a pav.), kurios dydžiui, tikėtina, poveikį galėjo daryti

jonai, lokalizuoti prie ligandų greta defektinių sričių ant branduolio paviršiaus ir gebantys sumažinti KT lygmenų energiją [36, 115]. Palyginus santykinus pokyčius švitintų ir kontrolinių KT bandiniuose, galima įsitikinti, jog šviesos poveikis iš tiesų slopino FL juostos poslinkį į ilgabangę pusę ir sumažino FL spektre „uodegą“ ilgabangėje srityje (3.3.2 c pav.). Taigi, nors švitinimas nepadėjo visiškai išvengti, bet laikinai pristabdė bandinių terpės veikiamus kvantinių taškų FL spektrinius pokyčius. Tai matyti ir lyginant santykinus pokyčius, stebėtus švitintuose bandiniuose po dviejų valandų (3.3.2 b pav.), kai terpės sukelti FL spektriniai pokyčiai santykiu dydžiu susilygino su pokyčiais, užregistruotais kontroliniuose bandiniuose. Po dviejų valandų juostos formos spektriniai skirtumai tarp švitintų ir nešvitintų KT bandinių beveik išnyko. Tačiau švitintuose bandiniuose raudonoji „uodega“ FL spektre liko mažesnė nei kontroliniuose (3.3.2 b pav.), o kadangi jos atsiradimas sietinas su jonais, atsidūrusiais prie ligandų greta defektinių sričių ant branduolio paviršiaus, tikėtina, kad švitinimo sužadintas KT paviršius paskatina molekulių, ir ligandų, ir jonų atkibimą nuo jo. Atsiradęs nedidelis juostos poslinkis į ilgabangę pusę, lyginant su kontroliniais bandiniais (3.3.2 c pav.), leidžia teigti, kad per dvi valandas fosfatiniame buferiniame tirpale šviesos sukelti nanodalelių spektriniai pokyčiai beveik atsistatė ir „pasivijo“ laikinius terpės sukeltus pokyčius kontroliniuose bandiniuose. Ligandų ir jonų persiskirstymas ant kvantinio taško paviršiaus švitinimo metu, kai vis daugiau ligandų gali atsikabinti, o jonų prisikabinti prie nanodalelės, vėliau paspartino KT agregaciją švitintuose bandiniuose lyginant su kontroliniais.

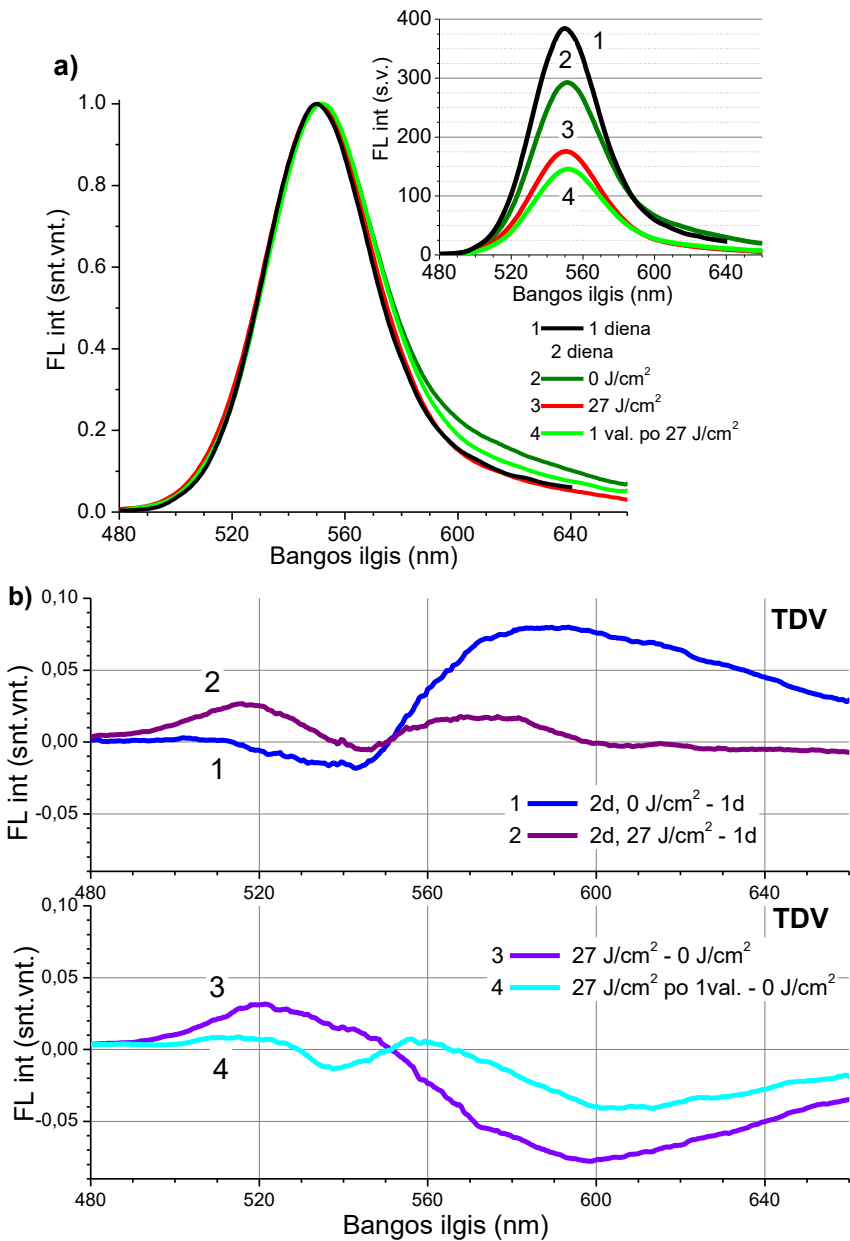


**3.3.2 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) švitintų ir kontrolinių bandinių normuoti skirtuminiai spektrai FL fosfatiniame buferiniame tirpale, užregistruoti pirmą eksperimento dieną (a ir b); santykiniai skirtuminiai pokyčiai sukelti švitintuose KT bandiniuose iš karto po poveikio, po vienos ir dviejų valandų tamsoje (c).  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

Pavienės švitinimo dozės (27 J/cm<sup>2</sup>) sukelti CdTe-MSR (KT550) kvantinių taškų bandinių FL spektrinių savybių pokyčiai modelinėje joninėje terpėje (TDV) pavaizduoti 3.3.3 paveiksle. KT FL intensyvumas terpėje su ištirpintomis mineralinėmis trąšomis per parą po bandinių paruošimo sumažėjo santykinai daugiau nei distiliuotame vandenyje (3.2.5 a pav.). Be to, KT bandiniuose TDV per dieną buvo užregistruotas „uodegos“ FL juostos ilgabangėje pusėje padidėjimas, lyginant su pradiniais KT bandinių spektrais (3.3.3 pav.). KT FL smailės intensyvumas dar daugiau sumažėjo po

švitinimo: jis tesiekė apie du penktadalius pradinio dydžio – distiliuotame vandenyje ir apie tris penktadalius – terpėje su jonais. Tačiau intensyvumas distiliuotame vandenyje po švitinimo vis dar buvo didesnis nei pradinis nešvitintų KT bandinių FL intensyvumas modelinėje joninėje terpėje. FL intensyvumo pokyčiai per valandą po bandinių švitinimo priklausė nuo terpės sudėties. Jei po valandos FL intensyvumas bandiniuose DV iš dalies atsistatė, TDV terpėje jis ir toliau mažėjo. Modelinėje joninėje terpėje užregistruotos „uodegos“ FL spektre intensyvumas po švitinimo sumažėjo ir laikinai pasiekė pradines pirmosios dienos vertes, tačiau per valandą tamsoje jis vėl padidėjo. Kadangi jonų koncentracijos pokyčiai terpėje taip pat daro įtaką paviršinėms defektinėms būsenoms ir nespindulinei eksitoninei relaksacijai [126], laikinas FL spektro raudonosios „uodegos“ santykinio intensyvumo sumažėjimas gali būti paaiškintas ir skirtingų jonų bei tirpiklio molekulių persiskirstymu KT branduolio aplinkoje, pvz., dėl šviesos poveikio sukkelto pačių ligandų irimo [119], išskiriant papildomus jonus į KT aplinką.

Jonai terpėje paveikė ir laikinius kvantinių taškų FL smailės intensyvumo pokyčius: po dienos FL sumažėjimas TDV tirpalų spektruose buvo santykinai didesnis (3.3.3 pav. ir 3.2.5 pav.). Skirtuminiai FL spektrai, gauti atėmus normuotus pradinius FL spektrus, leidžia ne tik palyginti santykinius FL intensyvumo pokyčius atskirose spektrinėse srityse, bet ir atskirai įvertinti skirtingų veiksmų poveikį KT spektrinėms savybėms (3.3.3 b pav.). Nesimetriiniai laikiniai pokyčiai buvo užregistruoti KT bandinių TVD spektruose, kuriuose stebėtas atsirandantis nedidelis poslinkis į ilgabangę pusę ir didėjanti FL juostos „uodega“, lyginant su pradiniu KT bandinių spektru (3.3.3 b pav., kreivė 1). Pavienė 27 J/cm<sup>2</sup> švitinimo dozė sukėlė ne tik simetrišką FL intensyvumo padidėjimą abiejose bandinio TDV skirtuminio spektro srityse (panašus padidėjimas buvo registruotas ir KT DV bandiniuose (3.2.5 b pav.)), bet ir FL „uodegos“ sumažėjimą, grąžindama jos santykinį intensyvumą iki pradinio dydžio (3.3.3 b pav., kreivė 2). Aptartas FL intensyvumo laikinas spektrinis persiskirstymas galėtų būti priskirtas šviesos sukeltiems adsorbuotų terpės jonų mainams ant KT branduolio paviršiaus, jonus galimai pakeičiant vandens molekulėms, kurios taip pat gali adsorbuotis ant KT paviršiaus ir dalyvauti pasyvuojant paviršinius defektus [60,125].



**3.3.3 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) (25 mg/ml) FL intensyvumo spektrai modelinėje joninėje terpėje prieš švitinimą ir po 27 J/cm<sup>2</sup> 404 nm spinduliuotės dozės bei praėjus valandai tamsoje po švitinimo (a). Skirtuminiai normuoti KT fotoluminescencijos spektrai vaizduojantys (viršuje) laikinius terpės ir švitinimo sukeltus pokyčius ir (apačioje) tik šviesos poveikio sukeltus pokyčius iš karto po švitinimo ir po valandos.  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

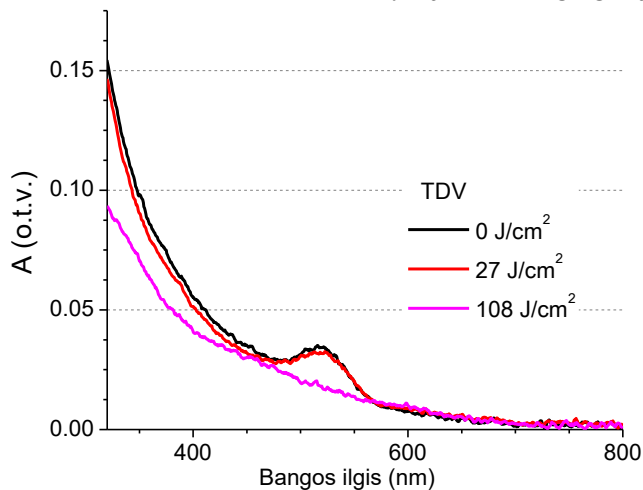


Tai, kad šviesos poveikis KT joninėje terpėje yra didesnis nei distiliuotame vandenyje, parodo ir skirtuminiai spektrai, kuriuose išskiriamas tik šviesos poveikis (3.3.3 b pav., kreivė 3). Modelinėje joninėje terpėje iš karto po švitinimo registruotas ir santykinis FL intensyvumo padidėjimas trumpabangėje spektro srityje, ir jau minėtas FL „uodegos“ sumažėjimas. Taigi, lyginant spektrinius pokyčius skirtingose terpėse ir numanant galimas jų priežastis, atrodytų, kad šviesos poveikis pirmiausia pašalina tuos FL spektro pokyčius, kuriuos sukėlė lėtas, galbūt difuzinės prigimties, terpės jonų judėjimas link KT branduolio paviršiaus ir tikėtina jų adsorbicija per parą po bandinių paruošimo. Nors po švitinimo (27 J/cm<sup>2</sup> doze) FL intensyvumas distiliuotame vandenyje (3.2.5 a pav.) šiek tiek atsistatė tamsoje, joninėse terpėse jis ir toliau mažėjo (3.3.1 ir 3.3.3 a pav.). Po valandos švitintuose bandiniuose joninėje terpėje santykinis padidėjimas trumpabangėje spektro srityje sumažėjo, ir iš dalies atsistatė „uodegos“ ilgabangėje FL spektro dalyje intensyvumas (3.3.3 b pav., kreivė 4). Be to, užregistruotas ir nedidelis FL juostos poslinkis į ilgabangę spektro pusę. Šie pokyčiai savo pobūdžiu buvo panašūs į pradinius terpės sukeltus pokyčius, sietinus su jonų poveikiu, šiems priartėjus prie KT branduolio paviršiaus. Šviesos sukelti jonų prie KT paviršiaus persiskirstymai buvo laikini, nes dėl susilpnėjusios po švitinimo ligandų-branduolio sąveikos terpėje esantys jonai galėjo lengviau priartėti prie nanodalelės paviršiaus, taip paspartinant laikinius terpės sukeltus pokyčius.

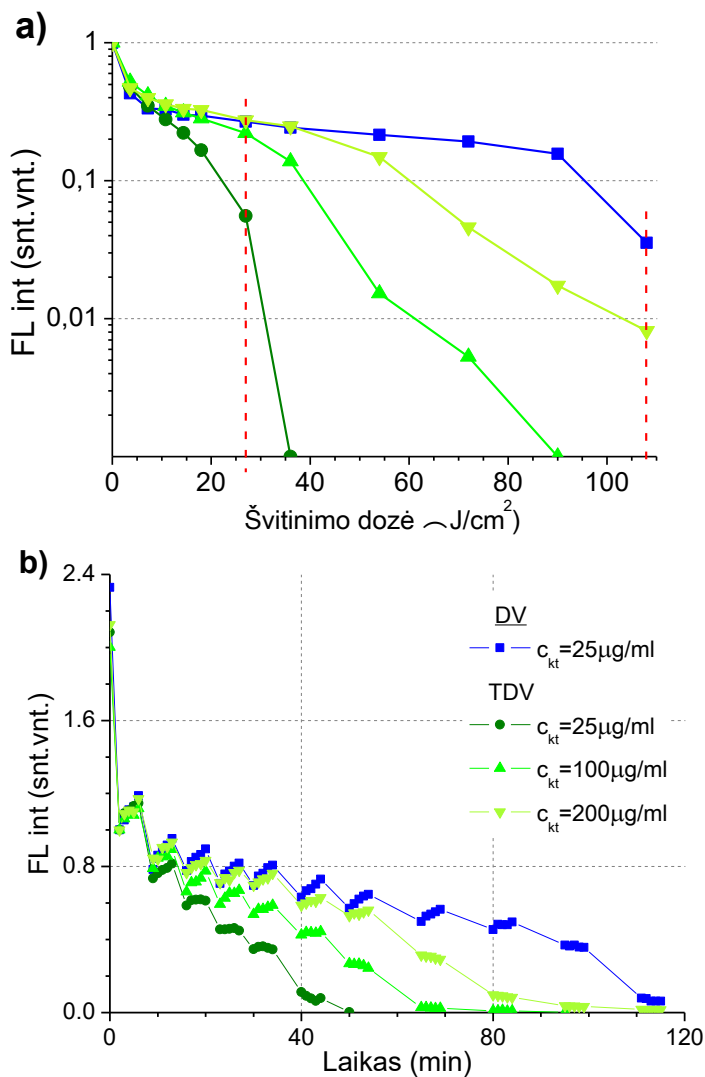
Atlikti švitintų KT bandinių spektrinių savybių matavimai skirtingose vandeninėse terpėse pademonstravo, kad joninė terpės sudėtis reikšmingai paveikia šviesos sukeltus pokyčius KT spektruose, nesvarbu ar šie pokyčiai buvo sukelti tik šviesos, ar buvo kompleksiniai ir pasireiškė kartu su terpės poveikiu laike. Taigi, terpėje esantys jonai priartėdami prie KT branduolio ir adsorbuodamiesi prie jo paviršiaus sukelia „uodegos“ ilgabangėje FL juostos dalyje augimą, o tada terpės jonų paskatintas ligandų atsikabinimas, sukuria sąlygas KT agregacijai, KT FL juostai paslenkant į ilgabangę pusę. Tačiau, kuris spektrinis pokytis pasireiškė labiau, ir kaip intensyviai, gali priklausyti nuo jonų koncentracijos ir tipo. Švitinimas, suaktyvinantis nanodalelės paviršių, sukuria sąlygas visoms prie KT paviršiaus esančioms molekulėms persiskirstyti, ir nuo terpės sudėties priklausys, koku mastu po šio persiskirstymo atsidengs KT paviršiniai defektai, bei ar jie bus pasyvuojami bandinius laikant tamsoje.

## Modelinės joninės terpės įtaka kvantinių taškų spektrinių savybių fotostabilumo priklausomybei nuo švitinimo dozės

Šviesos sukeltų CdTe-MSR kvantinių taškų sugerties ir fotoluminescencijos pokyčių pobūdis ir modelinėje joninėje terpėje, ir distiliuotame vandenyje priklausė nuo švitinimo dozės. Po  $27 \text{ J/cm}^2$  dozės švitintų KT bandinių distiliuotame vandenyje optinis tankis nepasikeitė (3.2.3 pav.), o KT bandinių modelinėje joninėje terpėje optinis tankis nežymiai sumažėjo (3.3.4 pav.). Todėl, atrodytų, ši dozė buvo per maža, kad švitintuose bandiniuose sukeltų spektroskopiškai užregistruojamą ligandų atkibimą nuo KT branduolio. Tačiau po  $108 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozės abiejų bandinių sugerties spektruose santykinis eksitoninės juostos intensyvumas ties  $520 \text{ nm}$  beveik išnyko. Kadangi nešvitintų KT bandinių sugerties spektrai eksperimento metu nepasikeitė, tikėtina, kad stebėti pokyčiai yra susiję su KT paviršių dengiančio sluoksnio vientisumo praradimu po didžiausios švitinimo dozės, ir dėl to suaktyvėjusia KT agregacija.



**3.3.4 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų ( $25 \text{ mg/ml}$ ) (KT550) sugerties spektrai modelinėje joninėje terpėje, užregistruoti antrą eksperimento dieną prieš švitinimą ir po švitinimo dviem skirtingomis dozėmis.



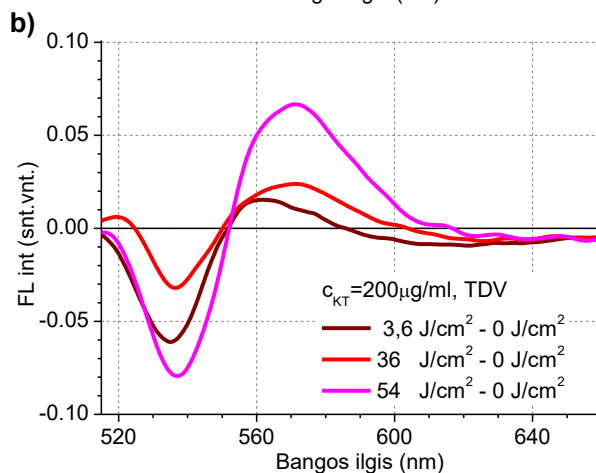
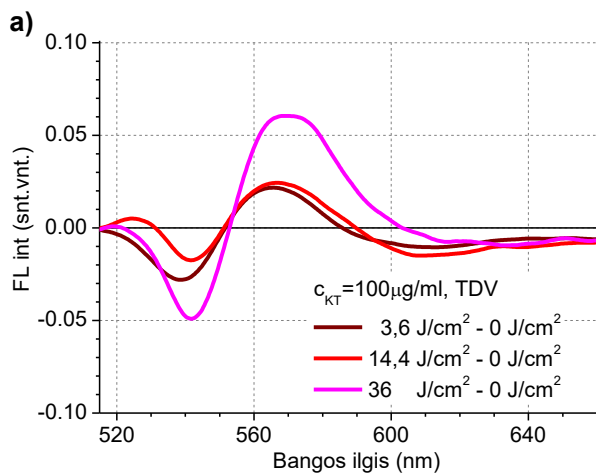
**3.3.5 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų KT550 fotoluminescencijos intensyvumo pokyčiai skirtingos KT koncentracijos bandiniuose (25  $\mu g/ml$ , 100  $\mu g/ml$  ir 200  $\mu g/ml$ ) modelinėje joninėje terpėje, išmatuoti ties juostos smailės vertė iš karto po švitinimo ir normuoti ties pradinėmis vertėmis (a) arba ties pradinėmis vertėmis po švitinimo (b), pavaizduojant eksperimento trukmės laikinę skalę. KT bandinių (25  $\mu g/ml$ ) FL intensyvumo distiliuotame vandenyje duomenys pateikti palyginimui. KT fotoluminescencija užregistruota šviesolaidine optine sistema,  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

3.3.5 paveiksle pateikti šviesos sukelti kvantinių taškų KT550 FL juostos smailės intensyvumo verčių pokyčiai. 3.3.5 a paveiksle duomenys pateikti sunormavus ties pradinėmis FL intensyvumo vertėmis. FL intensyvumo kitimo santykinis sumažėjimas priklausė nuo vandeninės terpės sudėties: distiliuotame vandenyje FL intensyvumas krito mažiau nei tos pačios KT koncentracijos TDV bandiniuose ( $25 \mu\text{g/ml}$ ). Duomenų, pavaizduotų 3.3.5 a paveiksle analizė atskleidė, kad po bandinių švitinimo  $23 \text{ J/cm}^2$  doze FL intensyvumas modelinėje joninėje terpėje sudarė apie 10 procentų pradinio KT FL intensyvumo, tačiau intensyvumui sumažinti tuo pat dydžiu distiliuotame vandenyje prireikė maždaug  $96 \text{ J/cm}^2$  dozės. Tos pačios švitinimo sąlygos buvo pasirinktos ir eksperimentui su didesnėmis ( $100 \mu\text{g/ml}$  ir  $200 \mu\text{g/ml}$ ) KT koncentracijomis modelinėje joninėje terpėje (3.3.5 a pav.). Šiuose bandiniuose sumažinti pradinį FL intensyvumą iki 10 procentų prireikė  $39 \text{ J/cm}^2$  ir  $60 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozių. Be to, trys fotomodifikacijos stadijos, aptiktos švitinant CdTe-MSR kvantinių taškų bandinius distiliuotame vandenyje, buvo stebimos ir skirtingų koncentracijų KT bandiniuose terpėje su jonais.

3.3.5 b paveiksle visi pavaizduoti kvantinių taškų FL eksperimentiniai duomenys buvo normuoti ties pradinėmis FL vertėmis, užregistruotomis po mažiausios švitinimo dozės, pateikiant juos eksperimento trukmės laikinėje skalėje. Duomenų palyginimas atskleidė, kad po pradinių švitinimo dozių normuotas FL intensyvumas per penkias minutes tamsoje padidėjo vienodai visuose KT bandiniuose. Po pakartotinių švitinimų FL intensyvumo geba padidėti tamsoje silpo visose terpėse, tačiau šios gebos slopimo sparta priklausė nuo KT koncentracijos ir bandinių tirpalų joninės sudėties. Nors trečioji, galutinė stadija bandinių FL intensyvumo pokyčiuose pasireiškė po skirtingų švitinimo dozių, tačiau kiekviena dozė buvo tokia, kad skirtingų KT koncentracijų bandinių ar, skirtingose terpėse paruoštų bandinių gebą didinti FL intensyvumą tamsoje sumažino iki panašaus lygio (3.3.5 b pav.). Mažiausios koncentracijos KT bandiniuose joninėje terpėje FL intensyvumas nustojo didėti tamsoje ties  $18 \text{ J/cm}^2$  švitinimo doze, o bandiniams su didesnėmis KT koncentracijomis ( $100$  ir  $200 \mu\text{g/ml}$ ) prireikė  $27 \text{ J/cm}^2$  ir  $36 - 54 \text{ J/cm}^2$  dozės. Ilgiausiai FL intensyvumas tamsoje didėjo švitintų KT bandinių distiliuotame vandenyje atveju, o procesą nuslopino  $72 - 90 \text{ J/cm}^2$  švitinimo dozė. Akivaizdžiai padidėjęs atsparumas šviesos sukeltiems FL pokyčiams modelinėje joninėje terpėje, būdingas didesnės KT koncentracijos bandiniams, gali būti siejamas su jonų ir ligandų santykio terpėje mažėjimu. Jonų svarbą fotomodifikacijos proceso terpėje tarpiniam

virsmams, kurie paveikia KT dengiamojo sluoksnio vientisumą, atspindi atsiskleidusi vidurinės fotomodifikacijos stadijos trukmės priklausomybė nuo KT koncentracijos ir terpės sudėties – ši trukmė ilgėjo, didėjant KT taškų arba mažėjant jonų koncentracijoms terpėje. Slopstanti FL intensyvumo atsistatymo geba, stebėta tarp švitinimų, taip pat gali atspindėti šviesos poveikio sukeltus trūkinėjančių ligandų jungčių su KT branduoliu vyksmus, kuriuose svarbus vaidmuo tenka aplinkos jonams. Taigi, registruojant FL intensyvumo pokyčius modelinėje joninėje terpėje po KT bandinių švitinimo buvo pastebėtos trys KT fotomodifikacijos stadijos, panašios į aptiktas distiliuotame vandenyje, tačiau tarp jų akivaizdžiai išsiskyrė trumpesnė vidurinioji stadija, apimanti tarpinius vyksmus. Pabrėžtina, kad ši stadija sutrumpėjo tuose bandiniuose, kur KT koncentracija buvo mažesnė ir/arba jonų kiekis terpėje didesnis, t.y., mažėjant KT ir jonų santykiui.

Tarpusavyje palyginus normuoto FL intensyvumo skirtuminius spektrus, gautus iš švitintų tam tikromis dozėmis bandinių spektrų atėmus nešvitintų bandinių spektrus (3.3.6 pav.), pastebėta, kad spektrinės ypatybės, pasireiškusios dviejų didesnių KT koncentracijų bandinių TDV terpėje atvejais, atskleidžia dar vieną būdą, kaip atskirti tris fotomodifikacijos stadijas. Stadijos aptinkamos ne tik matuojant FL smailės intensyvumo mažėjimo spartos pokyčius, ar FL atsistatymo tamsoje gebą, bet ir registruojant santykinius FL spektro intensyvumo pokyčius skirtingose spektrinėse srityse. Visuminis normuotų skirtuminių FL spektrų, išmatuotų vidutinės KT koncentracijos bandiniuose, palyginimas leido pastebėti tris išsiskiriančius spektrinius požymius ties skirtingomis švitinimo dozėmis (3.3.6 a pav.), kurie turėjo spektrinius atitikmenis ir didžiausios KT koncentracijos bandiniuose, tačiau ties didesnėmis švitinimo dozėmis (3.3.6 b pav.). Pažymėtina, kad šiuo būdu nustatytos trys dozės buvo ne atsitiktinės, bet atitiko tas pačias tris FL intensyvumo mažėjimo stadijas abiejuose KT bandiniuose (3.3.5 pav.). Tad nauji charakteringi požymiai, išryškėjantys normuotuose skirtuminiuose spektruose po skirtingų švitinimo dozių, taip pat gali būti susiję su anksčiau aptartais KT fotomodifikacijos vyksmais.



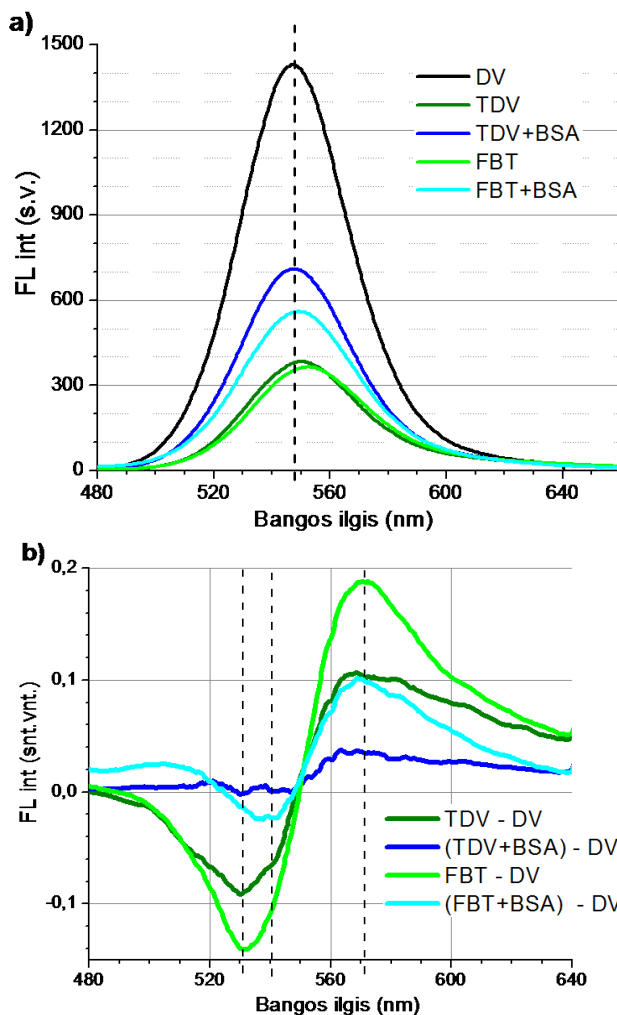
**3.3.6 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) skirtingos koncentracijos (100  $\mu\text{g/ml}$  (a) ir 200  $\mu\text{g/ml}$  (b)) bandinių TDV normuoti skirtuminiai FL intensyvumo spektrai, gauti po skirtingų švitinimo dozių. KT fotoluminescencija užregistruota šviesolaidine optine sistema,  $\lambda_{\text{zad}} = 405 \text{ nm}$ .

Taigi, kaip ir distiliuotame vandenyje, terpėje su jonais pasireiškia tos pačios trys nuo švitinimo dozės priklausančios kvantinių taškų fotomodifikacijos stadijos, atsispindinčios tuose pačiuose spektroskopiniuose parametruose: charakteringoje FL intensyvumo mažėjimo kreivėje ir smailės intensyvumo svyravimuose tamsoje tarp švitinimų, sugerties ir fotoluminescencijos spektro formos pokyčiuose. Kadangi pirmoji stadija priklauso tik nuo pradinės dengiamojo ligandų sluoksnio ant KT paviršiaus kokybės, jai įtakos beveik neturėjo jonai terpėje.

Tačiau antroji stadija prasideda, kai nutrūksta dalis ligandus laikančių koordinacinių ryšių, ir terpės molekulės priartėja prie KT paviršiaus, todėl ši stadija akivaizdžiai priklauso nuo terpėje esančių jonų ir sutrumpėjo bandiniuose, mažėjant KT ir jonų santykiui. Taigi, kada įvyks visiškas kai kurių ligandų, pvz., MSR molekulių atkibimas, paskatinantis kvantinių taškų agregaciją, vykstančią trečiojoje stadijoje, taip pat priklauso nuo terpės jonų aktyvumo ir koncentracijos, o ne tik tiesiogiai nuo sugertos švitinimo dozės.

#### 3.4. Baltymo įtaka kvantinių taškų stabilumui ir fotostabilumui skirtingose joninės sudėties terpėse

Tiriant, dar vieno veiksnio, biologinės aplinkos, poveikį KT fotostabilumui, į skirtingas jonines terpes su CdTe-MSR kvantiniais taškais, kaip modelinis baltymas, buvo dedamas jaučio serumo albuminas (BSA), santykinai gerai tirpstantis vandenyje, dėl turimų jonizuojamų aminorūgščių [127]. Spektroskopiniai matavimai atskleidė, kad baltymo molekulės smarkiai paveikė KT FL stabilumą joninėse terpėse iš karto po bandinių paruošimo. Kaip jau buvo aptarta anksčiau, pradinis kvantinių taškų FL intensyvumas tiek fosfatiniame buferiniame tirpale, tiek modelinėje joninėje terpėje sumažėjo maždaug 3,5 karto, lyginant su tų pačių KT fotoluminescencijos intensyvumu gryname distiliuotame vandenyje (3.1.3 a pav. ir 3.4.1 a pav.). Fosfatiniame buferiniame tirpale su baltymu pradinis KT fotoluminescencijos intensyvumas padidėjo 1,4 karto, o TDV terpėje – 1,8 (3.4.1 a pav.). Nors KT fotoluminescencijos intensyvumas terpėse su baltymu ir padidėjo, modelinėje joninėje terpėse vos pasiekė pusę FL intensyvumo dydžio išmatuoto bandiniuose su DV, o FBT atveju – dar mažiau (du penktadalius).



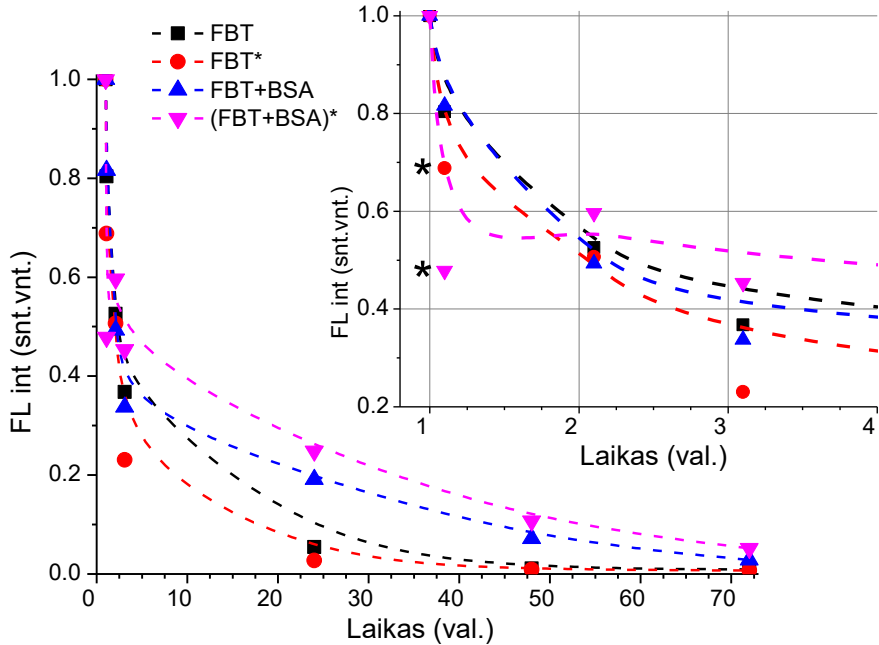
**3.4.1 pav.** Pradiniai CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) FL spektrų intensyvumo pokyčiai (a) ir normuoti skirtuminiai spektrai (b), užregistruoti skirtingose terpėse: distiliuotame vandenyje (DV), modelinėje joninėje terpėje (TDV), TDV terpėje su baltymu, fosfatiniame buferiniame tirpale (FBT) ir FBT su baltymu.  $\lambda_{zad} = 405$  nm.

Albumino molekules KT bandiniuose ne tik padidino jų FL intensyvumą, bet ir nuslopino modelinėje joninėje terpėje (TDV) atsiradusį FL smailės poslinkį į ilgabangę pusę. Nors FBT terpėje juostos poslinkis į raudonąją pusę, lyginant su DV, išliko (smailė detektuota ties 547 nm), jis buvo nedidelis (3.4.1 b pav.). Taigi, baltymas joninėse terpėse sukėlė KT bandinių FL juostos intensyvumo padidėjimą ir jos poslinkį į trumpabangę



pusę (link smailės spektrinės padėties distiliuotame vandenyje). Tikėtina, kad baltymas galėjo slopinti anksčiau aptartą joninės terpės poveikį KT paviršiniam sluoksniui, skatinantį ND agregaciją ir pasireiškiantį FL intensyvumo sumažėjimu ir juostos poslinkiu į ilgabangę pusę, didindamas KT ligandų sluoksnio stabilumą ir pristabdydamas KT agregacijos sukeltus spektrinius pokyčius. Terpėje su kvantiniais taškais stebėtas BSA fluorescencijos sumažėjimas dėl baltymo struktūros pokyčių [128], kylantys dėl galimų sąveikų tarp nanodalelės ir baltymo. Pastebėta, kad baltymai gali pagerinti kai kurių KT fotoluminescencines savybes [42 - 44], tikėtina, prikibdami prie KT paviršiaus ir sukurdami papildomą dengiamąjį sluoksnį vandeninėse terpėse. Susiformavęs apsauginis dangalas ne tik trukdo kvantiniams taškams priartėti vienas prie kito, taip apsaugodamas nuo nanodalelių sukibimo tarpusavyje, bet ir sumažina paviršinių KT ligandų atkibimo galimybę, skatinamą prie KT paviršiaus patenkančių terpės jonų. Tai, kad bandiniuose fosfatiname buferiniame tirpale net ir įdėjus BSA stebėtas kvantinių taškų FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę, patvirtina, kad fosfatinio buferinio tirpalo jonai esantys kvantinius taškus veikia agresyviau nei jonai modelinėje joninėje terpėje, kur toks poslinkis pridėjus BSA nebuvo registruotas. Tačiau be minėto poslinkio, joninėse terpėse dar buvo stebėta besiformuojanti „uodega“ ilgabangėje FL juostos pusėje, kurios intensyvumas, nors ir sumažėjo abiejose joninėse terpėse įdėjus baltymo, bet neišnyko dėl kai kurių jonų, ir pro baltymo suformuotą dangalą pasiekiančių KT paviršių bei reaguojančių su ligandų molekulėmis ar nanokristalu.

Kadangi albuminas pagerino KT optinių savybių stabilumą joninėse terpėse iš karto po bandinių paruošimo, buvo tiriama, ar galėtų jis daryti panašią įtaką ir KT fotostabilumui, kurią taip pat sumažina terpėje esantys jonai. Kvantinių taškų FL intensyvumas fosfatiname buferiniame tirpale sparčiai mažėjo viso eksperimento metu nepriklausomai net nuo terpėje esančio baltymo, tad KT spektroskopiniai matavimai buvo atliekami tik tris paras – iki tol, kol visuose bandiniuose registruojamas FL signalas tapo minimalus (3.4.2 pav.). Vidutinis nešvitintų bandinių FL kvantinis našumas, apskaičiuotas KT fosfatiname buferiniame tirpale, buvo  $21,8 \pm 0,8$  %, o terpėje su albuminu KN vertės padidėjo iki  $30,0 \pm 0,2$  %. Tačiau po dienos abiejose terpėse fotoluminescencijos signalo beveik neliko, radikalčiai sumažėjo ir KN vertės. Vis dėlto, terpėje su baltymu FL intensyvumas buvo trimis ketvirčiais didesnis, o apskaičiuota KN vertė – šiek tiek didesnė, nors ir ji tesiekė  $4,0 \pm 0,3$  %.

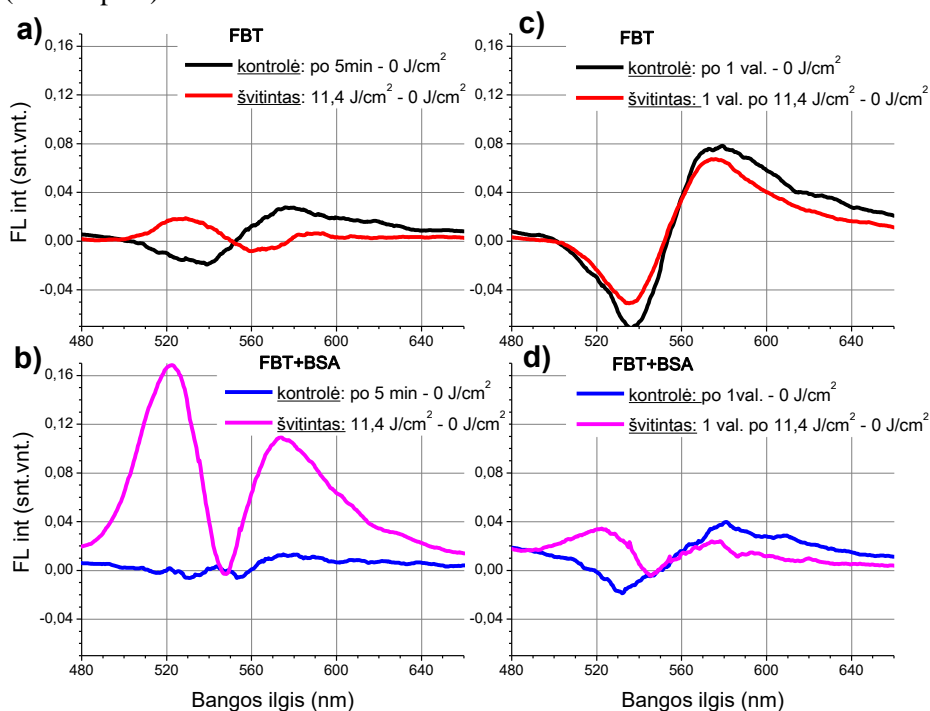


**3.4.2 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų bandinių (25 mg/ml) fosfatiniame buferiniame tirpale normuoto FL intensyvumo pokyčiai, registruoti ties juostos maksimumu tris dienas, tarp matavimų laikant bandinius tamsoje, +4°C temperatūroje. \*nurodo bandinius, švitintus 11,4 J/cm<sup>2</sup> doze lazeriniu šaltiniu (532 nm) iš karto po pradinių spektrų matavimų pirmą dieną.  $\lambda_{\text{zad}} = 405$  nm.

Atlikus švitintų bandinių spektroskopinius matavimus pastebėta, kad iš karto po švitinimo FL intensyvumas dar sumažėjo ir terpėje su baltymu, ir be baltymo, lyginant su kontroliniais bandiniais. Įdomus faktas tai, kad nors terpėje su BSA FL intensyvumas santykinai sumažėjo labiausiai, po valandos jis šiek tiek padidėjo (3.4.2 pav.). Švitintų KT bandinių FBT fotoluminescencijos santykinis intensyvumas buvo mažesnis nei nešvitintų KT ir po paros, ir po dviejų, kai abiejų bandinių FL spektrai tapo beveik nebeišmatuojami. Tačiau terpėje su baltymu švitintų KT bandinių FL santykinis intensyvumas mažėjo lėčiau nei nešvitintų, ir ši tendencija išliko per visą eksperimento trukmę. Tikėtina, kad dalis po švitinimo susidariusių KT ligandų sluoksnio pažeidų nevirto negrįžtamomis dėl nanodalelę gaubiančio baltyminio dangalo, trukdančio kitoms molekulėms patekti arčiau KT paviršiaus (pvz., terpės jonams), ar nuo jo atsitraukti (pvz., ligandams). Todėl, nors KT fotoluminescencijos intensyvumas po švitinimo

terpėje su BSA ir sumažėjo daugiausiai, tačiau po valandos dalinai atsistatęs, šio bandinio intensyvumas iki eksperimento pabaigos išliko didžiausias, lyginant su kitais bandiniais.

Normuotuose skirtuminiuose spektruose pavaizduoti KT FL pokyčiai, atsirandantys bandiniuose FBT su baltymu iš karto po jų švitinimo  $11,4 \text{ J/cm}^2$  doze ir praėjus valandai, lyginant su vienalaikiais pokyčiais kontroliniuose (nešvitintuose ir/ar be baltymo) bandiniuose (3.4.3 pav.). Nors KT fosfatiniame buferiniame tirpale FL juosta slinko į ilgabangę pusę, iš karto po švitinimo (trukusio 5 minutes) trumpabangėje FL spektro srityje intensyvumas sumažėjo santykinai mažiau (3.4.3 a pav.), tad ir po valandos buvo stebėtas santykinai mažesnis juostos poslinkis švitintuose bandiniuose (3.4.3 c pav.).



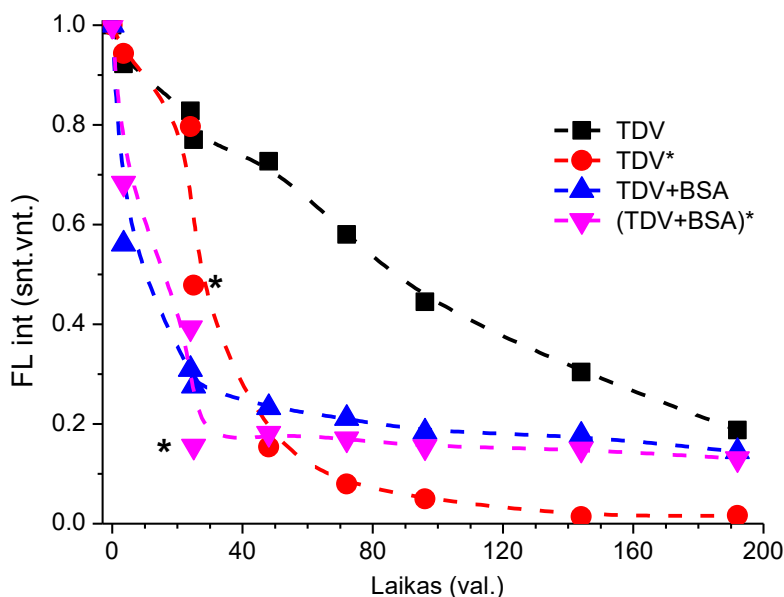
**3.4.3 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų ( $25 \text{ mg/ml}$ ) normuoti skirtuminiai FL intensyvumo spektrai švitintuose ir kontroliniuose bandiniuose fosfatiniame buferiniame tirpale su albuminu ir be albumino. Visi pokyčiai atvaizduoti atitinkamu pradinių FL spektrų prieš švitinimą atžvilgiu. Švitinimas truko 5 minutes. Bandiniai tarp matavimų laikyti  $+4^\circ\text{C}$  temperatūroje.  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

Terpėje su albuminu kvantinių taškų FL spektro juosta slinko į ilgabangę pusę lėčiau nei terpėje be albumino (3.4.3 b ir d pav.), tad ir po valandos

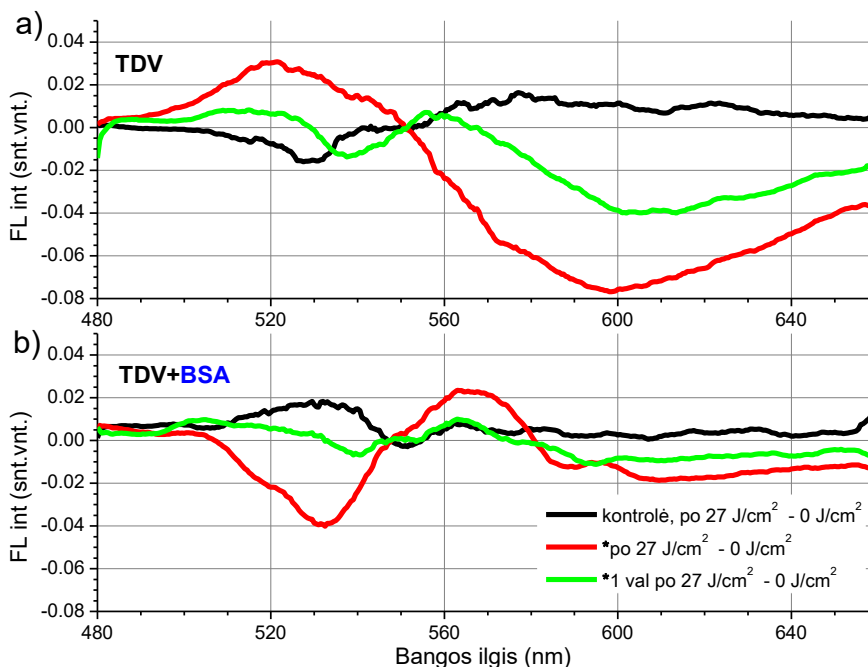
stebėtas santykinai mažesnis poslinkis, dar kartą įrodantis baltymo gebėjimą dalinai apsaugoti KT optinius parametrus, atspindinčius neigiamą terpės jonų poveikį nanodalelės paviršiaus stabilumui. Iš karto po švitinimo kartu su FL intensyvumo sumažėjimu buvo registruotas ir fotoluminescencijos spektrinės juostos smarkus išplatėjimas, kuris galėtų būti sąlygotas bandinyje esančių nanodalelių dydžio nehomogeniškumo [129]. Tačiau išplatėjimas buvo nesimetrinis, didesnis trumpabangėje pusėje. Tiek distiliuotame vandenyje (3.2.5 pav., kreivė 2), tiek modelinėje joninėje terpėje (3.3.3 pav., kreivė 2) stebėtas panašus santykinis spektrinis išplatėjimas (gautas iš normuotų spektrų po švitinimo atėmus pradinis KT bandinių spektrus) atspindėjo tiek terpės poveikį per parą, tiek šviesos poveikį. Todėl tikėtina, jog net ir švitinimo metu aktyvesni jonai fosfatinėje buferinėje terpėje galėjo smarkiai veikti KT optines savybes, ir gautas poveikis, nors ir užregistruotas iš karto po švitinimo, yra kompleksinis, t. y., bendras su terpės poveikiu. Kita vertus, iš 3.2.1 b) paveiksle pateiktų skirtuminių spektrų matyti, kad FL spektro platėjimas pasireiškė po mažesnių šviesos poveikio dozių, kol FL juosta dar neslinko į ilgabangę pusę. Todėl tikėtina, kad baltymas, apsaugodamas KT paviršių, sulauko nanodaleles ankstyvesnėje šviesos sukeltų pokyčių stadijoje. Tokį paaiškinimą patvirtina ir tai, kad šviesos sukelti pokyčiai terpėje su BSA buvo laikini, jau po valandos tamsoje FL intensyvumas šiek tiek padidėjo, o skirtuminiame spektre teliko simetriškas, bet smarkiai sumažėjęs spektrinis išplatėjimas (3.4.3 b ir d pav.). Susilpnėjusios ligando molekulių – KT branduolio sąveikos sukeltas santykinai lėtesnis FL intensyvumo mažėjimas trumpabangėje juostos pusėje buvo išmatuotas iš karto po švitinimo abiejuose bandiniuose, tik terpėje su baltymu šviesos poveikio pasekmės truko šiek tiek ilgiau.

Kvantinių taškų bandinių modelinėje joninėje terpėje FL intensyvumas beveik tiesiškai mažėjo aštuonias dienas po jų paruošimo, tarp matavimų bandinius laikant tamsoje ir +4°C temperatūroje, ir per tą laikotarpį nukrito iki penktadalio pradinės vertės (3.4.4 pav.). Tačiau po paros pašvitinus KT bandinį 27 J/cm<sup>2</sup> doze, jo fotoluminescencijos intensyvumas iš karto smarkiai krito ir toliau mažėjo eksponentiškai, 20% pradinės vertės atžymą pasiekdamas jau antrą eksperimento dieną. Nors TDV terpėje baltymas iš karto paruoštų bandinių atveju padidino kvantinių taškų FL intensyvumą ir vidutinį FL kvantinį našumą, kuris nuo 23,5 ± 0,5 % modelinėje joninėje terpėje išaugo iki 41,3 ± 0,4 % įdėjus baltymo, per pirmą parą FL intensyvumas bandiniuose su BSA santykinai sumažėjo sparčiau, nei bandiniuose be jo. Tačiau likusias dienas (nuo 2-os iki 8-os dienos), pasiekęs

20 % pradinės vertės ribą, FL intensyvumas beveik nesikeitė. Paveikus KT bandinius TDV terpėje su albuminu 27 J/cm<sup>2</sup> švitinimo doze, santykinis FL intensyvumas dar sumažėjo, tačiau, kaip ir kvantinių taškų bandinių fosfatiname buferiniame tirpale atveju, po švitinimo šiek tiek atsistatė. Vėlesnių matavimų metu FL intensyvumas išliko šiek tiek mažesnis nei šviesos nepaveiktame bandinyje su baltymu. Šie pokyčiai, taip pat kaip ir FBT atveju patvirtina baltymo gebą slopinti švitinimo sukeltus procesus, neigiamai veikiančius ND paviršiaus vientisumą ir kvantinių taškų optines savybes.



**3.4.4 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) bandinių modelinėje joninėje terpėje be baltymo ir su baltymu (BSA) normuoto FL intensyvumo pokyčiai ties juostos maksimumu registruoti aštuonias dienas, tarp matavimų laikant bandinius tamsoje, +4°C temperatūroje. \*nurodo švitintus bandinius 27 J/cm<sup>2</sup> doze diodiniu šviesos šaltiniu (404 nm) praėjus 24 val. po bandinių paruošimo.  $\lambda_{zad} = 405$  nm.



**3.4.5 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) bandinių modelinėje joninėje terpėje be baltymo (a) ir su BSA (b) normuoti skirtuminiai FL intensyvumo spektrai. Pokyčiai pateikti atlikus matavimus iš karto po švitinimo ir praėjus valandai tiek švitintuose, tiek ir kontroliniuose bandiniuose. Visi pokyčiai atvaizduoti atitinkamų FL spektrų prieš švitinimą atžvilgiu. Bandiniai tarp matavimų laikyti tamsoje, +4°C temperatūroje. \*nurodo švitintus bandinius.  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

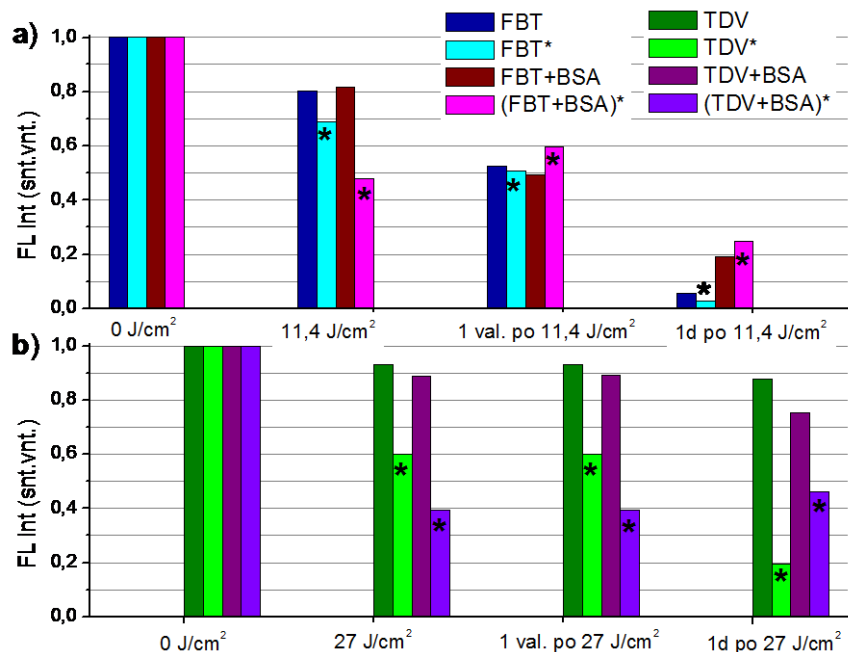
Nešvitinto KT bandinio TDV terpėje normuotuose skirtuminiuose spektruose stebėti pokyčiai, atsirandantys per švitinimo eksperimento trukmę (3.4.5. a pav.), buvo panašūs į registruotus FBT terpėje (3.4.3. a pav.): nedidelis FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę ir šiek tiek padidėjusi juostos raudonoji „uodega“. Pokyčiai, susiję su terpės jonų poveikiu KT stabilumui, bandiniuose su baltymu buvo mažiau raiškūs, nes skirtuminiame spektre nestebėtas juostos poslinkis, tik registruotas lėtesnis FL intensyvumo mažėjimas trumpabangėje spektro pusėje (3.4.5. b pav.). Po švitinimo terpėje su baltymu, kaip ir terpėje be baltymo, „uodega“ ilgabangėje FL juostos pusėje sumažėjo, tačiau, skirtingai negu terpėje be baltymo, stebėtas ir FL juostos poslinkis į ilgabangę spektrinę pusę (3.4.5. a ir b pav.). Nepaisant šio poslinkio, KT bandinio su BSA fotoluminescencijos juosta po švitinimo išliko ilgesnių bangų spektrinėje srityje nei terpėje be baltymo, o „uodega“

sumažėjo santykinai mažiau, tačiau pastarasis skirtumas galėjo atsirasti dėl to, kad ir pradinis jos dydis terpėje su baltymu buvo mažesnis. Santykiniai švitinimo sukelti KT bandinių FL spektro pokyčiai terpėje TVD su baltymu po valandos beveik išnyko, o bandiniuose be baltymo terpės kontroliuojami virsmai dar nebuvo nusistovėję. Šie švitinimo sukelti santykiniai FL spektriniai pokyčiai skirtingose joninėse terpėse skyrėsi savo dydžiu, skyrėsi ir pačios švitinimo dozės. Tačiau po švitinimo „uodega“ KT fotoluminescencijos juostos ilgabangėje srityje mažėjo visuose bandiniuose, kuriuose ji buvo registruota prieš švitinimą, nesvarbu, kokio pradinio intensyvumo ji buvo, ar kokia buvo terpės sudėtis (tiek FBT ar TDV, tiek abiejose terpėse su BSA). Tai patvirtina, kad „uodegą“ sukelia jonai greta KT paviršiaus, o švitinimo metu vykstantis molekulių ant ND paviršiaus persiskirstymas nepriklauso nuo albumino terpėje. Taip pat nepriklausomai nuo terpės joninės sudėties KT bandiniuose su BSA registruotas FL intensyvumo dalinis atsistatymas per valandą po švitinimo, dėl albumino gebėjimo apsaugoti KT dengiamąjį sluoksnį nuo pažaidų formavimosi.

Vertinant, kaip baltymas geba apsaugoti CdTe-MSR kvantinių taškų dengiamąjį sluoksnį ir lyginant, kokį poveikį baltymas ir šviesa, atskirai ir drauge, padarė jų FL intensyvumui ties smailės verte (apie 550 nm) skirtingose joninėse terpėse (3.4.6 pav.), pastebėta, kad KT bandiniuose FBT fotoluminescencijos intensyvumas mažėjo sparčiai, tačiau po paros jis vis dar buvo santykinai didesnis FTB terpėje su BSA (3.4.6 a pav.). Abiejose terpėse po švitinimo FL intensyvumas santykinai daugiau sumažėjo bandiniuose su baltymu, tai galėjo nutikti dėl švitinimo metu laikinai nutrūkstančių tarp ND ir biologinės makromolekulės susidariusių vandenilinių ryšių, susilpnėjusių hidrofobinių, elektrostatiinių ar van der Valso sąveikų [130]. Vis dėlto, buferiniame tirpale santykinai didžiausias FL intensyvumas tarp visų bandinių antrą dieną buvo švitinto bandinio su baltymu. Taigi, švitinant KT bandinius fosfatiname buferiniame tirpale su BSA molekulėmis 11,4 J/cm<sup>2</sup> doze buvo gautas geriausias KT FL spektrinių savybių apsauginis efektas nuo fosfatinės buferinės terpės jonų poveikio.

Modelinėje joninėje terpėje KT fotoluminescencijos intensyvumas buvo stabilesnis nei bandinių FBT, tačiau po švitinimo FL intensyvumas santykinai sumažėjo daugiau, lyginant su kontroliniais bandiniais, nepriklausomai nuo to, ar terpėje buvo baltymo (3.4.6 b pav.). Vis dėlto, praėjus parai, švitintų KT bandinių su baltymu santykinis intensyvumas buvo didesnis, lyginant su švitintais bandiniais be baltymo. Tad, nors modelinėje joninėje terpėje stabiliausi buvo nešvitinti KT bandiniai, nuo

šviesos poveikio KT optines savybes iš dalies apsaugojo bandiniuose buvusios BSA molekulės.



**3.4.6 pav.** CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) normuotos FL intensyvumo vertės ties juostos smaile (apie 550 nm), išmatuotos fosfatiniame buferiniame tirpale (a) ir modelinėje joninėje terpėje (b). Dalis bandinių grupėse buvo švitinami, o dalyje bandinių buvo pridėta baltymo. \*nurodo švitintus bandinius.  $\lambda_{zad} = 405$  nm.

Eksperimentiniai rezultatai atskleidė, kad tokių pačių ir tokios pat koncentracijos kvantinių taškų spektrinių savybių stabilumas skirtingose joninėse terpėse buvo skirtingas, todėl nėra netikėta tai, kad ir albuminas darė skirtingą poveikį KT spektrinėms savybėms. Fosfatiniame buferiniame tirpale, kuriame KT FL intensyvumas iš karto po bandinių paruošimo sparčiai mažėjo, baltymas šiek tiek sulėtino šį procesą. Tačiau modelinėje joninėje terpėje, kurioje KT FL intensyvumas buvo stabilus, bandiniuose su baltymu iki švitinimo FL intensyvumas staigiai sumažėjo, bet vėliau kritimas stabilizavosi. Šie skirtumai pademonstravo skirtingą baltymo poveikį ligandų ir įvairių jonų sąveikoms, vykstančioms KT paviršiuje. Kadangi fosfatinis buferinis tirpalas veikia KT spektrines savybes intensyviau nei modelinė joninė terpė, todėl ir baltymas mažiau efektyviai jas apsaugo nuo FBT esančių jonų poveikio KT paviršiaus vientisumui.

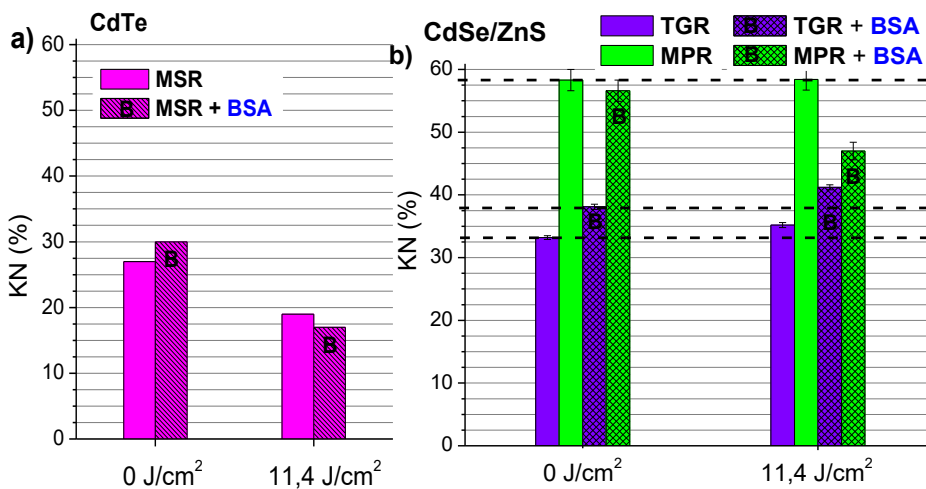


Nepriklausomai nuo albumino, skirtingus KT bandinių spektrinius pokyčius FBT ir TDV terpėse po švitinimo, tikėtina, labiau lėmė ne skirtingas jonų aktyvumas, o skirtingos švitinimo dozės, nes FBT stebėti KT FL pokyčiai po  $11,4 \text{ J/cm}^2$  dozės būdingesni ankstesnei fotomodifikacijos stadijai, nei stebėti TDV terpėje po  $27 \text{ J/cm}^2$ . Vis dėlto, BSA sumažina KT fotoluminescencijos juostos poslinkį į ilgabangę pusę, galimai apsaugodamas nuo jonų paskatintų nanodalelių paviršiaus pažaidų ir neleisdamas jonams paspartinti fotomodifikacinius procesus švitinimo metu. Taigi, nors baltymo sąveikos pobūdis su CdTe-MSR kvantiniais taškais priklauso nuo joninėje terpėje esančių jonų, serumo albuminas geba slopinti švitinimo paskatintus jonų sukeltus procesus, neigiamai veikiančius ND paviršiaus vientisumą ir kvantinių taškų spektrines savybes tiek fosfatiniame buferiniame tirpale, tiek modelinėje joninėje terpėje.

### 3.5. Kvantinių taškų stabilumo ir fotostabilumo priklausomybė nuo paviršiaus ligandų fosfatiniame buferiniame tirpale

Prieš tai aptartuose tyrimuose buvo pasirinkti CdTe kvantiniai taškai su nanodalelės (branduolio) paviršiuje MSR ligandų suformuotu dengiamuoju sluoksniu. Tačiau praktiniais sumetimais KT branduolys sintezės proceso metu gali būti apgaubiamas papildomu kristaliniu apvalkalu geriau apsaugančiu jį nuo neigiamo aplinkos poveikio. Šiame skyriuje apžvelgiami eksperimentai, skirti CdSe kvantiniams taškams su ZnS apvalkalu, kurių spektrinių savybių stabilumas ir fotostabilumas tyrinėti fosfatiniame buferiniame pH 7 tirpale. Siekiant užtikrinti tirpumą vandeninėse terpėse, KT paviršius buvo dengtas tioglikolio (TGR) ir merkaptopropionine (MPR) rūgštimis, tad skirtingi ligandai sudarė galimybę detaliau ištirti jų daromą įtaką spektrinėms KT savybėms, jų stabilumui ir fotostabilumui.

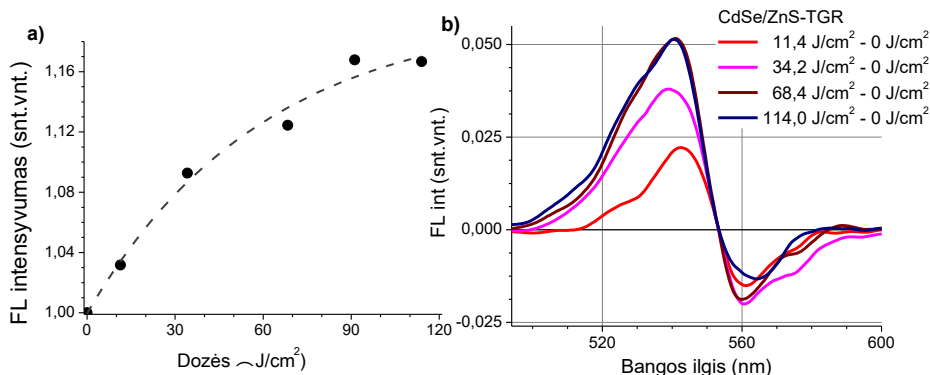
Visų kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinio našumo vertės, apskaičiuotos prieš švitinimą ir po bandinių švitinimo fosfatiniame buferiniame tirpale (be albumino ir pridėjus albumino), pateiktos 3.5.1 paveiksle. Nors ZnS apvalkalas CdSe nanodalelėms leido pasiekti didesnes fotoluminescencijos KN vertes, lyginant su CdTe-MSR kvantiniais taškais, KN vertės dydis smarkiai priklausė nuo pasirinkto ligando tipo: didesnės KN vertės gautos KT, modifikuotų MPR ligandais, atveju ( $58,3 \pm 1,7 \%$ ), lyginant su KT modifikuotais TGR ( $33,2 \pm 0,3 \%$ ).



**3.5.1 pav.** Kvantinių CdTe taškų, dengtų MSR ligandais (a), ir CdSe kvantinių taškų su ZnS apvalkalu, dengtų TGR ir MPR ligandais (b), kvantinio našumo vertės, apskaičiuotos prieš bandinių FBT švitinimą ir iš karto po švitinimo 532 nm lazeriniu šviesos šaltiniu (be albumino ir pridėjus albumino).

Kaip jau buvo aptarta ankstesniuose skyriuose, į CdTe-MSR bandinius FBT pridėjus albumino, FL KN keliais procentais padidėjo, tačiau po abiejų KT bandinių švitinimo jų FL KN sumažėjo (3.5.1. a pav.). CdSe/ZnS kvantinių taškų sąveika su baltymu ir spektrinių savybių pokyčiai priklausė nuo dengiamojo ligando tipo (3.5.1 b pav.): KT dengtų TGR kvantinis našumas terpėje su baltymu šiek tiek padidėjo, tad poveikis buvo panašus, kaip CdTe-MSR atveju. Tačiau KT dengtų MPR kvantinis našumas terpėje su BSA molekulėmis, atvirkščiai, nežymiai sumažėjo. Todėl, tikėtina, kad albumino geba formuoti apsauginį dangalą ant KT paviršiaus priklauso nuo ligandų molekulių. Po bandinių švitinimo CdSe/ZnS-MPR FL kvantinis našumas buferiniame tirpale nepasikeitė, tačiau terpėje su baltymu jis sumažėjo apie 10%. Kita vertus, nors KT dengti TGR ligandais ir neturėjo tokių didelių pradinių KN verčių, kaip KT dengti MPR, po švitinimo šios vertės didėjo ir terpėje be baltymo, ir su BSA molekulėmis. Todėl buvęs pradinis ryškus skirtumas tarp FL KN verčių, išmatuotų KT su skirtingais tiolių ligandais bandiniuose (apie 25%), po švitinimo terpėje su baltymu, dėl skirtingo šių išorinių veiksnių (baltymo ir šviesos) poveikio, tesiekė tik maždaug 6%. Mažesnis kvantinių taškų FL kvantinis našumas gali būti susijęs su neidealiu nanokristalo padengimu stabilizuojančiais hidrofiliniais ligandais. Todėl paveikus KT šviesa, kai tirpiklio molekulės KT paviršiuje

sukelia dengiamojo sluoksnio molekulių persiskirstymą neidealus pirminio padengimo atveju, gali būti suformuojama tvarkingesnė struktūra ir pagerinamas paviršinių defektų pasyvavimas. Kita vertus, kvantinių taškų, kurių paviršinis ligandų sluoksnis buvo tolydesnis, o KN buvo didesnis iš pat pradžių, fotoluminescencijos intensyvumas švitinimo metu turėtų mažėti, o tamsoje turėti galimybę atsistatinėti.



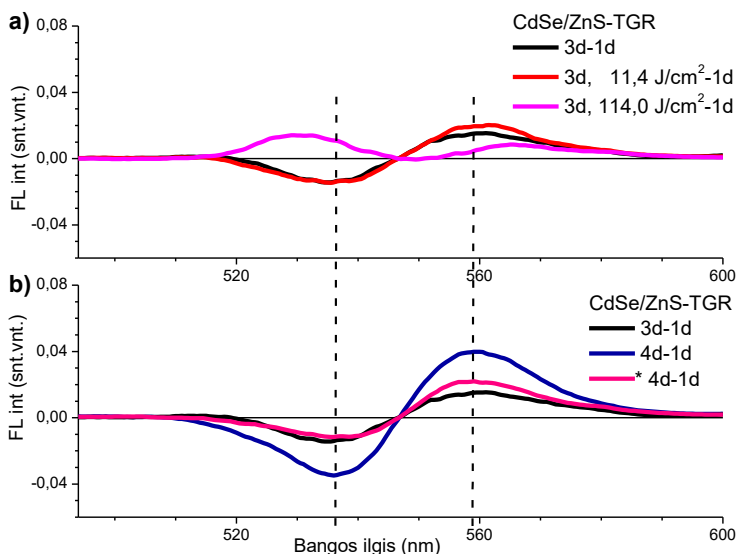
**3.5.2 pav.** Normuotų CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų FL intensyvumo (ties 549 nm) priklausomybė nuo švitinimo dozės (punktyrinė linija atspindi aproksimacijos su eksponentine funkcija rezultatus, pateiktus 3.5.1 lentelėje) (a) ir normuoti skirtuminiai spektrai, apskaičiuoti ties atitinkamomis švitinimo dozėmis (b).  $\lambda_{\text{zad}} = 450$  nm.

**3.5.1 lentelė.** CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų FL intensyvumo normuotų verčių pokyčių priklausomybės nuo švitinimo dozės aproksimacijos eksponentine funkcija vertės:  $y = -A \cdot \exp(-x/d) + y_0$ .

$R^2$	0,978
Amplitudė, $A$	$0,20 \pm 0,03$
Dozinis koeficientas, $d$ [ $J/cm^2$ ]	<b><math>59,9 \pm 19,2</math></b>
$y_0$	$1,20 \pm 0,03$

Kadangi CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų FL intensyvumas po švitinimo didėjo, ši tendencija buvo ištirta detaliau, paveikiant bandinius didesnėmis šviesos dozėmis. Gauta priklausomybė pateikta 3.5.2 a paveiksle. Aproximavus eksperimentinius duomenis buvo nustatyta, kad KT fotoluminescencijos intensyvumas didėjo eksponentiškai (aproksimacijos kreivės vertės pateiktos 3.5.1 lentelėje) iki maždaug  $114 J/cm^2$  švitinimo dozės ir, pagal apskaičiuotą amplitudės vertę ( $A = 0,20 \pm 0,03$ ), išaugo apie 20 %, lyginant su pradiniu intensyvumu.

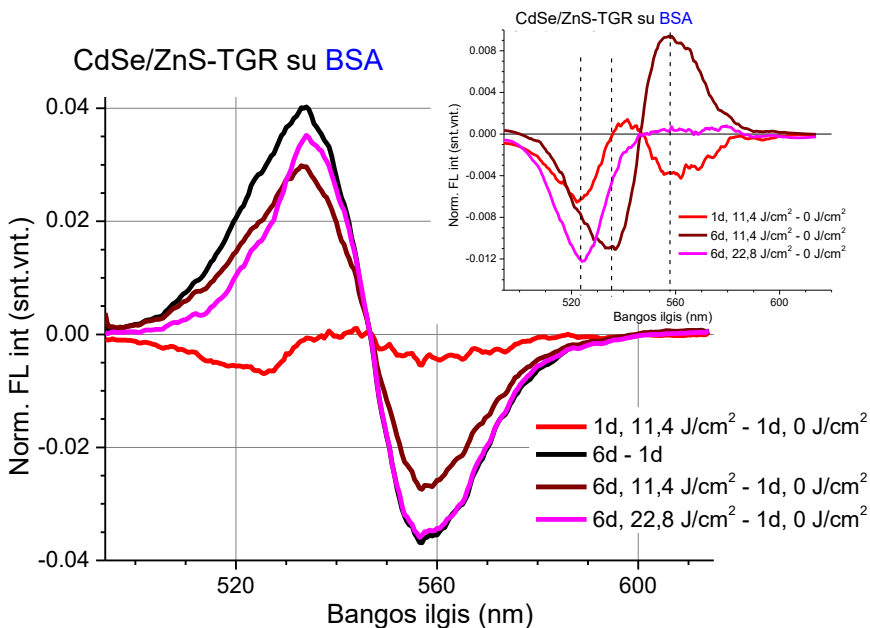
Įvertinus KT dengtų TGR bandinių FL intensyvumo didėjimą po švitinimo, buvo stebėti ir santykiniai spektriniai FL juostos pokyčiai, atspindintys jos poslinkį į trumpabangę pusę (3.5.2 b pav.). Iš nesimetriškos poslinkio kreivės galima numanyti, kad šiuo atveju taip pat pasireiškė stebėtas FL intensyvumo trumpabangėje juostos pusėje lėtesnis mažėjimas, lyginant su kitomis sritimis. Būtent pokyčiai trumpabangėje spektro pusėje didėjo, didinat švitinimo dozę, ir nustojo kisti, FL intensyvumui pasiekus sotį. Atsižvelgiant į tai, kad švitinimas buvo atliktas trečią dieną po bandinių paruošimo, geriau suprasti šviesos sukeltus procesus padeda normuotų skirtuminių CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų FL intensyvumo spektrų palyginimas, atvaizduojant pokyčius pradinių FL intensyvumo spektrų atžvilgiu (3.5.3 pav.).



**3.5.3 pav.** Normuotų skirtuminių CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų FL intensyvumo spektrai po švitinimo skirtingomis dozėmis trečią dieną po bandinių paruošimo (a) bei dar po dienos užregistruoti tiek švitintuose, tiek nešvitintuose bandiniuose (b), lyginant pokyčius nuo pradinių normuotų FL intensyvumo spektrų. Pokytis per dvi dienas po bandinių paruošimo iki švitinimo parodytas abiejose paveikslo dalyse palyginimo tikslais. \*nurodo švitintus bandinius.  $\lambda_{\text{žad}} = 450$  nm.

Kaip ir KT be apvalkalo tirpaluose, po trijų dienų stebėtas panašus FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę leidžia teigti, kad šis spektrinis pokytis nesusijęs su jonų sukeltais pakitimais KT branduolyje, bet lemtas jonų poveikio dengiamojo ligandų sluoksnio vientisumui, kurio pažaidos

paskatina KT agregaciją. Tačiau KT be apvalkalo yra linkę formuoti didesnius agregatus, lyginant su apvalkalą turinčiais KT [112]. Po švitinimo  $11,4 \text{ J/cm}^2$  doze stebėtas šiek tiek lėtesnis FL intensyvumo mažėjimas ilgabangėje spektro pusėje, lyginant su kontroliniu bandiniu, tačiau po didžiausios (10 kartų didesnės) švitinimo dozės stebėtas FL juostos plėtėjimas (3.5.3 a pav.). Panašu, kad FL intensyvumas po mažesnių dozių didėjo dėl stiprėjančių ligandų sąveikų su kvantiniu tašku, o po didesnių dozių nustojo didėti ir pasireiškė KT dydžių bandinyje nehomogeniškumas. Švitinimo sukeltas poveikis dar reikšėsi ir po paros, nes, kaip matyti lyginant išmatuotus pokyčius, švitintų KT bandinių atveju FL juostų poslinkis į ilgabangę spektrinę sritį buvo mažesnis, lyginant su nešvitintais (3.5.3 b pav.). Panašūs švitinimo sukelti KT santykiniai FL formos pokyčiai fosfatiniame buferiniame tirpale po paros, lyginant su kontrole, užregistruoti ir KT be apvalkalo bandiniuose, tik po mažesnių švitinimo dozių (žr. 3.4.3 pav.).

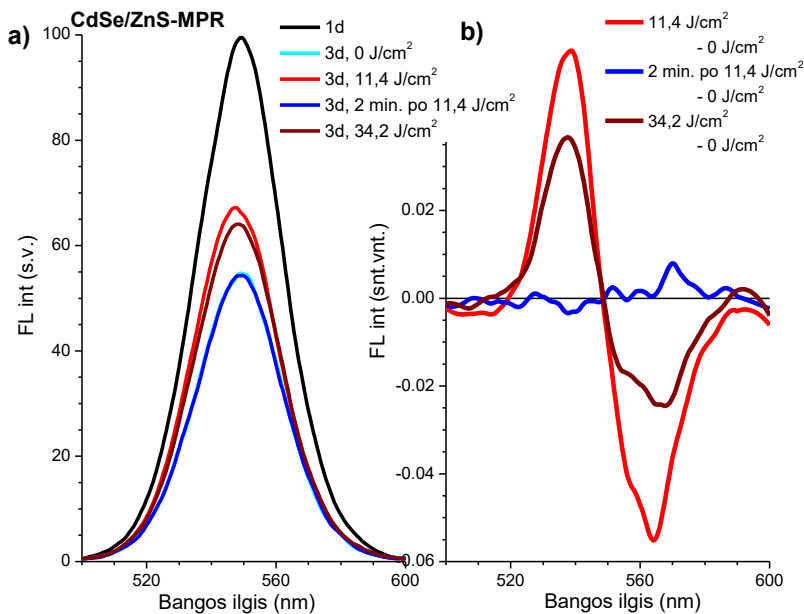


**3.5.4 pav.** CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų fosfatiniame buferiniame tirpale su baltymu normuotų FL spektrų santykiniai pokyčiai, išmatuoti po pakartotino švitinimo skirtingomis eksperimento dienomis.  $\lambda_{\text{žad}} = 450 \text{ nm}$ .

KT su apvalkalu dengtų TGR normuoti santykiniai FL intensyvumo pokyčiai fosfatiniame buferiniame tirpale su baltymu pateikti 3.5.4

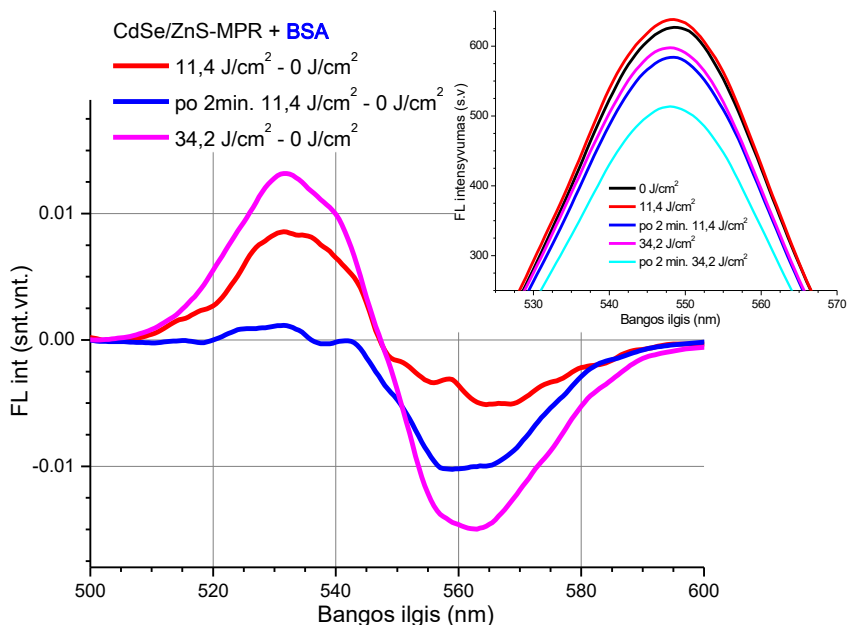
paveiksle. Šių kvantinių taškų joninėje terpėje su BSA FL spektrų intensyvumas turėjo laikinę tendenciją didėti, o juosta - slinkti į trumpabangę spektro sritį. Žinoma, kad baltymo geba suformuoti apsauginį paviršinių sluoksnį KT paviršiuje gali sukelti FL spektro poslinkį į trumpabangę pusę [115], todėl tikėtina, kad šio sluoksnio formavimas ir pagerino KT fotoluminescencijos savybes. Švitintų KT FL intensyvumas pirmą dieną po švitinimo terpėje su BSA dar išaugo, o FL juosta susiaurėjo, dėl nanodalelių dydžio bandinyje homogeniškumo padidėjimo. Po penkių dienų papildomai paveikus ta pačia doze, KT bandinio FL intensyvumas sumažėjo, o juosta pasislinko į ilgabangę pusę. Paminėtina, kad per šį laikotarpį tamsoje ir vėsoje laikytų KT FL intensyvumas buvo padidėjęs netgi daugiau, negu po švitinimo pirmąją dieną, o spektras pasislinkęs į trumpabangę pusę, tikėtina, dėl besiformuojančio apsauginio baltyminio dangalo ant KT paviršiaus. Didesnė suminė švitinimo dozė vėl padidino KT FL intensyvumą, o spektriniai pokyčiai visoje FL juostos srityje vyko skirtinga sparta: lėčiau mažėjo trumpabangėje pusėje. Lyginant su pastaraisiais pokyčiais, CdTe-MSR kvantinių taškų bandinių spektrams būdingas priešingas dėsniumas - FL intensyvumo mažėjimas, lydymas spartesnio juostos mažėjimo trumpabangėje pusėje.

Švitinant CdSe/ZnS-MPR kvantinius taškus taip pat stebėtas jų FL intensyvumo padidėjimas, tačiau pokytis buvo labai trumpalaikis, jau po poros minučių FL intensyvumas grįždavo iki pradinio dydžio (3.5.5 a pav.). Trumpalaikis buvo ir FL juostos poslinkis į trumpabangę pusę, pastebimas skirtuminiuose spektruose po bandinių švitinimo (3.5.5 b pav.). Kaip ir kvantinių taškų dengtų TGR atveju (3.5.2 b pav.), šio poslinkio į trumpabangę spektrinę sritį santykinis dydis siejasi su FL intensyvumo didėjimu arba mažėjimu: TGR dengtų KT FL intensyvumo didėjimas įsisotino drauge su poslinkio didėjimu, o KT su MPR ligandais atveju, mažėjant FL intensyvumo didėjimui, šis poslinkis taip pat buvo mažesnis. Šviesos sukeltas fotoluminescencijos padidėjimas kartu su juostos poslinkiu į trumpabangę pusę aiškintas KT paviršiaus pasyvavimu, kuriame gali dalyvauti deguonies arba vandens molekulėmis [131]. Tokie patys spektriniai pokyčiai užregistruoti ir siekiant švitinimu pagerinti KT spektrines savybes po jų sintezės [45].



**3.5.5 pav.** CdSe/ZnS-MPR kvantinių taškų fosfatiniame buferiniame tirpale FL intensyvumai per tris dienas ir po švitinimo (a) bei normuoti santykiniai pokyčiai sukelti švitinimo (b).  $\lambda_{\text{žad}} = 450 \text{ nm}$ .

CdSe/ZnS-MPR kvantinių taškų fosfatiniame buferiniame tirpale su baltymu FL intensyvumas iš karto po švitinimo labai nežymiai padidėjo, tačiau po poros minučių, sumaišius bandinį, stebėtas akivaizdus intensyvumo sumažėjimas, jo vertei krentant net žemiau už pradinę vertę prieš švitinimą. Intensyvumo mažėjimas tapo dar didesnis, padidinus švitinimo dozę (3.5.6 pav.). Iš normuotų santykinų FL intensyvumo spektrų matyti, kad panašiai, kaip ir KT dengtų TGR bandinių atveju, ar KT dengtų MPR be baltymo atveju, FL juosta po švitinimo slinko į trumpabangę spektrinę pusę (3.5.6 pav.). Tačiau šis FL intensyvumo padidėjimas buvo labai trumpalaikis, po jo sekė sumažėjimas, lyginant su pradine verte, tad skirtuminiuose spektruose stebėtas spartesnis FL juostos mažėjimas ilgabangėje spektro srityje.



**3.5.6 pav.** CdSe/ZnS-MPR kvantinių taškų fosfatiniame buferiniame tirpale su baltymu normuoti santykiniai FL intensyvumo pokyčiai sukelti švitinimo ir FL smailės intensyvumai, išmatuoti iš karto po švitinimo, ir po poros minučių dar sumaišius bandinį.  $\lambda_{\text{žad}} = 450 \text{ nm}$ .

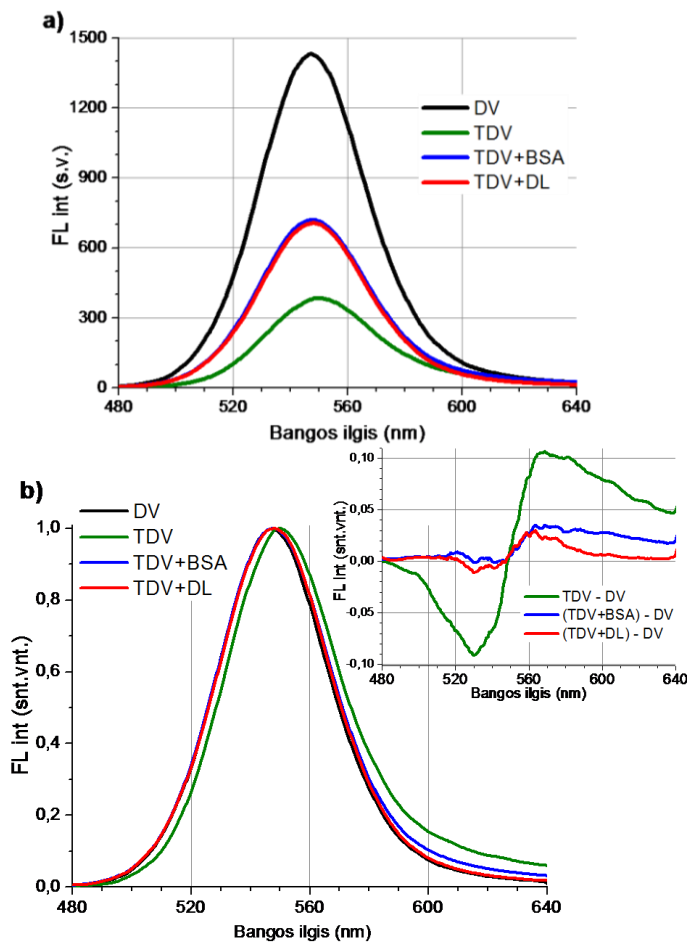
Taigi, dėl baltymo gebos terpėje formuoti apsauginį dengiamąjį sluoksnį ant KT paviršiaus, serumo albuminas sąlygojo KT fotoluminescencijos intensyvumo padidėjimą ir poslinkį į trumpabangę spektro pusę. Nors kvantiniai taškai padengti ligandais su ilgesne grandinėle dažnai turi didesnę pradinę FL kvantinę našumą, šie ligandai suformuoja silpnesnius ryšius su KT paviršiumi [16], todėl šių KT optinės savybės darosi jautresnės išoriniams veiksniams. Todėl baltymo sąveika su KT paviršiumi gali būti daugialypė, o jos pobūdis priklauso ir nuo ligandų grandinės ilgio. Serumo albuminas negali tinkamai prisijungti prie KT padengtų MPR, nes tam trukdo ilgesnė MPR molekulos grandinė, tad ilgalaikis apsauginis baltyminis KT dangalas nesusiformuoja. Be to, dėl švitinimo metu pasyvuojamo kvantinio taško paviršiaus, CdSe/ZnS kvantinių taškų dengtų tiek TGR, tiek MPR ligandais FL intensyvumas po švitinimo padidėjo, ir juosta pasislinko į trumpabangę spektro pusę. Tačiau, baltymas ir šviesa yra du nepriklausomi faktoriai, veikiantys kvantinio taško paviršių, ir jų bendras poveikis gali pagerinti arba pabloginti KT optines savybes, priklausomai nuo



dengiamojo paviršiaus sluoksnio sandaros ir kokybės. CdSe/ZnS kvantinių taškų, dengtų tioglikolio rūgštimi, kvantinis našumas terpėje su serumo albuminu padidėjo, o spektrinės savybės buvo stabilesnės nei terpėje be baltymo. Taip pat švitinimas padidino CdSe/ZnS-TGR kvantinių taškų fotoluminescencijos intensyvumą ir kvantinį našumą. Tačiau CdSe/ZnS-MPR kvantinių taškų bandinių fotoluminescencijos intensyvumas, kvantinis našumas ir šių savybių stabilumas terpėje su BSA sumažėjo, o švitinimas sukėlė trumpalaikį FL intensyvumo padidėjimą.

### 3.6. Dumблиų įtaka CdTe-MSR kvantinių taškų stabilumui ir fotostabilumui

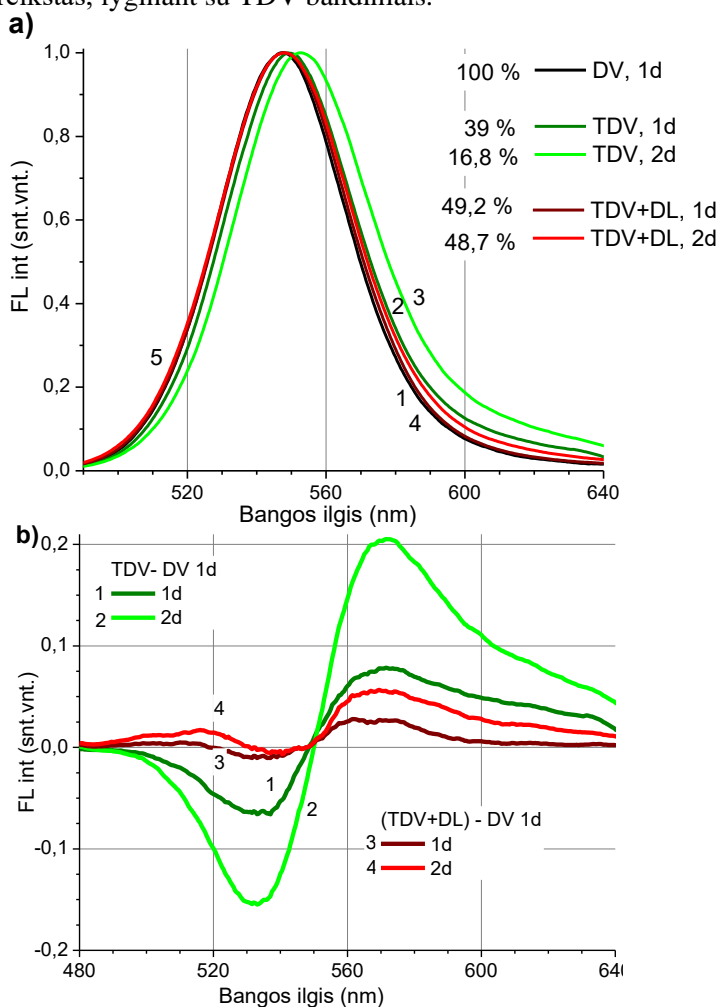
Besikeičiančios aplinkos sąlygos stipriai paveikia KT paviršinį sluoksnį ir gali būti kritiškai svarbios tiriant KT bioakumuliaciją ir toksiškumą [12]. Siekiant geriau suprasti vandenyje tirpių CdTe kvantinių taškų dengtų MSR poveikį gėlavandeniams žaliesiems vienaląsčiams dumbliams, svarbu įvertinti dumblių auginimo terpės ir apšvietimo sąlygų įtaką pačių KT spektrinėms savybėms. Modelinėje joninėje terpėje – distiliuotame vandenyje su ištirpusiomis mineralinėmis trąšomis – CdTe-MSR kvantinių taškų (KT550) spektrinės savybės pakito, į terpę pridėjus vienaląsčių dumblių - *Scenedesmus sp.* ir *Chlorella sp.* ląstelių. Nors pradinis kvantinių taškų bandinių modelinėje joninėje terpėje (TDV) FL intensyvumas buvo 3,5 karto mažesnis nei tų pačių KT fotoluminescencijos intensyvumas gryname distiliuotame vandenyje (DV), modelinėje joninėje terpėje su dumblių ląstelėmis (DL) KT FL intensyvumas buvo tik perpus mažesnis ir beveik nesiskyrė nuo KT bandinių FL intensyvumo, užregistruoto modelinėje joninėje terpėje su serumo albuminu (3.6.1 a pav.). Kadangi baltymas sukurdamas papildomą apsauginį sluoksnį ant KT paviršiaus, apsaugo nuo jonų sąlygotų nanodalelių paviršiaus pažaidų, tikėtina, kad dumblių ląstelės taip pat geba dalinai apsaugoti kvantinio taško paviršių nuo tokių pažeidimų.



**3.6.1 pav.** Pradiniai CdTe-MSR kvantinių taškų (25 mg/ml) FL spektrų intensyvumo pokyčiai (a) ir normuoti bei skirtuminiai spektrai (b), užregistruoti skirtingose terpėse: distiliuotame vandenyje (DV), modelinėje joninėje terpėje (TDV), TDV terpėje su baltymu ir TDV terpėje su vienląsčių dumblių ląstelėmis (DL).  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

KT bandinių FL juosta distiliuotame vandenyje skyrėsi nuo FL juostos TDV ne tik intensyvumu, bet ir forma bei smailės padėtimi (3.6.1 b pav.). Distiliuotame vandenyje juostos maksimalus intensyvumas buvo ties 548 nm, ir nors KT bandinių modelinėje joninėje terpėje FL juosta buvo paslinkta apie 2 nm į ilgabangę pusę, šis poslinkis nepasireiškė terpėje su baltymu bei dumblių ląstelėmis, o FL smailė šioje terpėje buvo detektuota ties ta pačia atžyma, kaip ir distiliuotame vandenyje, ties 548 nm. Vis dėlto,

iš skurtuminių spektrų matyti (3.6.1 b pav.), kad KT bandinių TDV su dumblių ląstelėmis FL juosta buvo nežymiai paslinkta į ilgabangę spektro pusę, tačiau visai neturėjo raudonosios „uodegos“, kuri, nors ir mažo intensyvumo, dar buvo užregistruota TDV terpėje su baltymu. Jei „uodegą“ FL spektro ilgabangėje dalyje sukelia terpės jonai, esantys greta defektyvių sričių ant KT branduolio paviršiaus, terpėje su dumblių ląstelėmis šis reiškinys naudotais spektriniais metodais neregistruotas. Tačiau poveikis dengiamojo ligandų sluoksnio vientisumui, atspindėtas FL juostos poslinkiu į ilgabangę pusę, buvo stebimas ir KT bandiniuose su DL, nors ir silpniau išreikštas, lyginant su TDV bandiniais.



**3.6.2 pav.** Kvantinių taškų (25 mg/ml) normuoto FL intensyvumo spektrai (a) skirtingose terpėse, užregistruoti pradinę dieną (distiliuotame vandenyje, modelinėje

joninėje terpėje ir modelinėje joninėje terpėje su dumblių ląstelėmis (TDV su DL) bei po paros apšvietimo diena/naktis režimu (TDV ir TDV su DL); KT skirtuminiai normuoti spektrai (b), vaizduojantys pokyčius pradinį KT spektrą distiliuotame vandenyje atžvilgiu.  $\lambda_{\text{zad}} = 405 \text{ nm}$ .

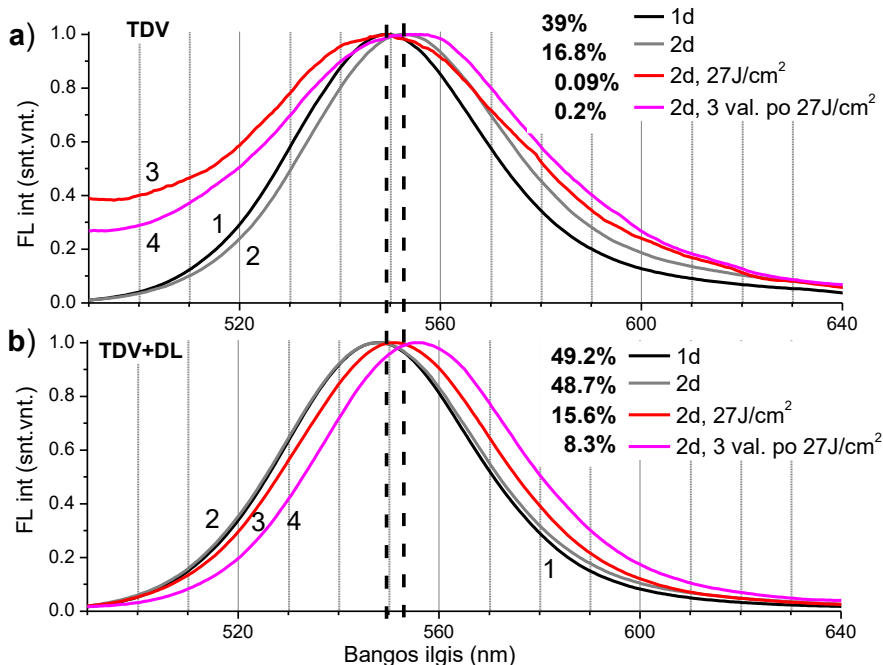
Kitaip nei eksperimentuose, kurių duomenys pateikti 3.3.3 paveiksle, šie KT bandiniai toliau laikyti ne tamsoje, bet dumblių ląstelėms tinkamomis augti sąlygomis – diena/naktis (12/12) švitinimo režimu. Todėl visi tirti kvantiniai taškai buvo paveikti šviesos, o papildomas švitinimas perkeldavo pokyčius į vėlesnę fotomodifikacijos stadiją. Kadangi, kaip aptarta 3.1 skyriuje, CdTe-MSR kvantiniai taškai stabiliausiomis spektrinėmis savybėmis pasižymėjo distiliuotame vandenyje, pradinis FL spektras, išmatuotas pirmą dieną KT bandiniuose distiliuotame vandenyje 3.6.2 a pav. paveiksle pateikiamas palyginimo tikslais. Per pirmą parą FL intensyvumas KT bandiniuose modelinėje joninėje terpėje laikytuose diena/naktis sąlygomis sumažėjo beveik perpus (nuo 39% iki 16,8% vertės pradinio FL intensyvumo DV atžvilgiu), o FL juosta slinko į ilgabangę spektro pusę apie 7 nm (3.6.2 a pav. kreivės 2 ir 3). Terpėje su vienaląsčiais dumbliais KT bandinių spektrinių savybių stabilumas pasikeitė: fotoluminescencija buvo intensyvesnė ne tik iš karto po bandinių paruošimo, bet ir beveik nesumažėjo per parą (nuo 49,2% iki 48,7%) (3.6.2 a pav. kreivės 4 ir 5). Registruojant skirtuminius spektrus po paros, terpėje su vienaląsčiais dumbliais stebėtas santykinai lėtesnis FL intensyvumo mažėjimas trumpabangėje spektro srityje, išlikęs juostos poslinkis į ilgabangę pusę, buvęs ir iš karto po bandinių paruošimo terpėje su dumbliais (3.6.2 b pav. kreivė 3), ir šiek tiek pradėjusi augti „uodega“ ilgabangėje FL juostos srityje (3.6.2 b pav. kreivė 4). Panašu, kad terpėje su DL taip pat silpo sąveikos tarp KT branduolio ir ligandų (santykinai lėtesnis FL intensyvumo mažėjimas trumpabangėje spektro pusėje), o daliai ligandų atsikabinus nuo KT paviršiaus, pradėjo reikštis ir laikinė ND agregacija (poslinkis į ilgabangę pusę), kuri buvo registruojama ir distiliuotame vandenyje (žr. 3.1.4 pav.). Taigi, dumbliai ne tik stabilizavo KT spektroskopines savybes iš karto po bandinių paruošimo modelinėje joninėje terpėje, bet ir leido išlaikyti jas geresnes nei terpėje be DL per pirmą eksperimento parą. Kvantinių taškų FL intensyvumo ir spektrinės formos stabilumas modelinėje joninėje terpėje su dumblių ląstelėmis lyginant su KT bandiniais be ląstelių leidžia spręsti apie apsauginį dumblių ląstelių veikimą, kuris gali būti susijęs su KT dengiamojo sluoksnio stabilizavimu, tačiau jo mechanizmui įtaką galėjo daryti daugybė faktorių.

Yra žinoma, kad KT spektrinės savybės jautrios mažesnėms pH vertėms, ir rūgštinės sąlygos paskatina ligandų atsikabinimą nuo KT paviršiaus dėl tiolio ligandų protonacijos vandenilio jonais [115], atidengdamos paviršiaus defektus ir sukeldamos tioliais dengtų CdTe kvantinių taškų FL intensyvumo sumažėjimą [53]. Buvo parodyta, kad visi vienlaščiai dumbliai gali paveikti augimo terpės pH [132], vykstant fotosintezei, jie padidina pH vertes [133]. Vidutinės terpės pH vertės daugumai dumblių rūšių svyruoja tarp pH 7 ir pH 9. Reikia pastebėti, kad kai nanokristalai ima lipti vienas su kitu prasidėjus agregacijai, CdTe kvantinių taškų FL intensyvumas beveik tiesiškai mažėja, terpei rūgštėjant nuo pH 6 iki pH 4, tačiau FL intensyvumas beveik nekinta terpėse nuo pH 12 iki pH 6 [55]. Kadangi TDV tirpalas yra rūgštinis, bet jo pH vertė buvo didesnė nei 6, spektriniai KT pokyčiai, stebėti terpėje su dumblių ląstelėmis, lyginant su FL pokyčiais grynoje TDV terpėje, negali būti paaiškinti tikrai dumblių gebėjimu padidinti terpės pH.

Tačiau dumblių ląstelės gali paveikti supančią aplinką dar ir kitu, šiuo atveju labiau tikėtinu, būdu. Vienlaščių dumblių stabilizuojantis poveikis KT fotoluminescencijos intensyvumo mažėjimui buvo užregistruotas jūros vandenyje [95], ir priskirtas ekstraląsteliniams produktams, kurie gali modifikuoti KT paviršiaus cheminę sandarą ir pakeisti KT savybes [134, 135]. Jei stipriausią poveikį KT optinėms savybėms turėjo sąveika tarp jonų ir KT dengiamųjų ligandų, terpėje esantys vienlaščiai dumbliai ir jų ekstraląsteliniai produktai [136] galėjo konkuruoti su KT dėl ištirpusių jonų, suteikiant galimybę KT prisikabinti prie ląstelinio paviršiaus.

Kitas svarbus veiksnys, darantis įtaką KT optinėms savybėms, buvo švitinimas. Paveiksluose 3.6.3 ir 3.6.4 lyginami FL spektriniai pokyčiai, stebėti KT bandiniuose be dumblių ląstelių (3.6.3 a pav. ir 3.6.4 a pav.) ir su vienlaščiais dumbliais (3.6.3 b pav. ir 3.6.4 b pav.) skirtingomis apšvietimo sąlygoms: bandiniai buvo laikyti diena/naktis apšvietimo sąlygomis, ir dalis jų antrą dieną dar buvo papildomai švitinti šviestuku 27 J/cm<sup>2</sup> doze. Pradinis FL spektras, registruotas pirmą dieną, ir FL spektras, registruotas po vienos dienos, pateikti abiejuose (3.6.3 pav. ir 3.6.4 pav.) paveiksluose palyginimo tikslais. Fotoluminescencijos pokyčiai, išmatuoti iš karto po papildomo KT švitinimo, pateikti 3.6.3 paveiksle. FL juostos intensyvumas po papildomo KT švitinimo modelinėje joninėje terpėje antrąją dieną sumažėjo nuo 16,8% iki 0,09%. FL juostos smailė paslinko į trumpabangę pusę apie 7 nm, link pradinės juostos padėties spektre iš karto po bandinių paruošimo, o juostos plotis pusės maksimumo aukštyje (FWHM) padidėjo (3.6.3 a pav.). Praėjus trims valandoms po švitinimo, poslinkis į trumpabangę pusę išnyko, ir FL

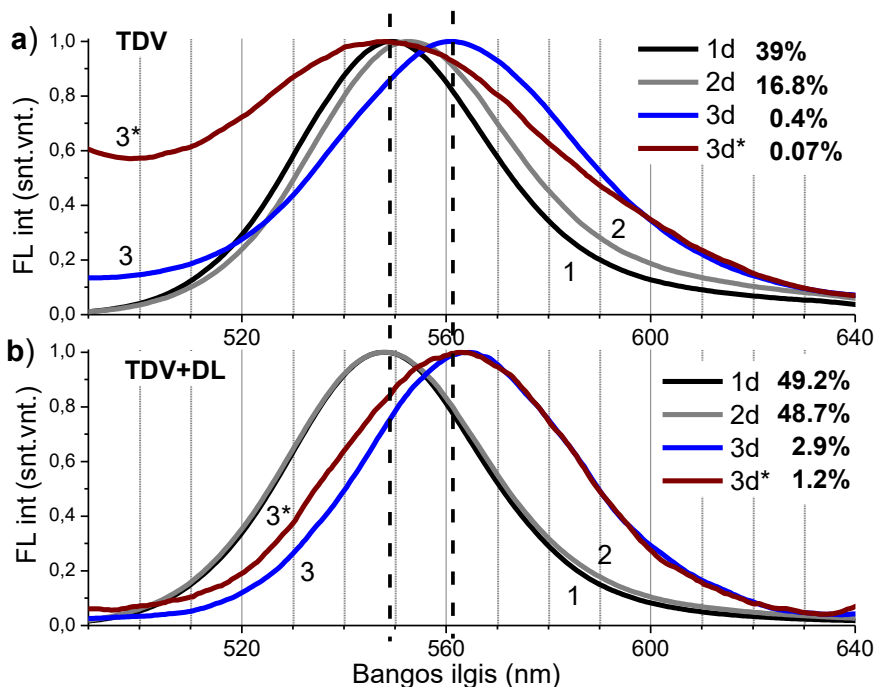
intensyvumas šiek tiek padidėjo (nuo 0,09% iki 0,2%), tačiau FWHM parametrai neatsistatė. Tokio masto CdTe-MSR kvantinių taškų FL juostos praplatėjimas po švitinimo ir po 3 valandų vykęs FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę, pasireiškęs kartu su FL intensyvumo padidėjimu, iki šiol šiame darbe pateiktuose spektroskopinių matavimų rezultatuose nebuvo stebėtas. Panašu, kad buvo pasiekta dar viena, ketvirtoji fotomodifikacijos stadija, kuri gali būti susijusi su KT branduolio fotodegradacija, dalinai atsistatinėjusia tamsoje.



**3.6.3 pav.** Normuoti KT (25 mg/ml) fotoluminescencijos spektrai, registruoti modelinėje joninėje terpėje TVD (a) ir TDV terpėje su dumblių ląstelėmis (b) pirmą dieną, po vienos dienos, prieš švitinimą, iš karto po švitinimo  $27 \text{ J/cm}^2$  doze ir po trijų valandų nuo šviesos poveikio.  $\lambda_{\text{zad}} = 405 \text{ nm}$ . Procentinės vertės atspindi FL intensyvumą nuo pradinio FL intensyvumo distiliuotame vandenyje.

Sumažėjęs FL intensyvumas (nuo 48,7 % iki 15,6 %) ir apie 6 nm dydžio spektrinis FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę buvo stebėtas KT bandinyje su dumblių ląstelėmis po papildomo švitinimo (3.6.3 b pav.). FL juostos spektrinė padėtis tapo panaši į padėtį juostos, užregistruotos KT bandinyje be dumblių (kreivė 3; 3.6.3 a ir b pav.), bet intensyvumas buvo žymiai didesnis, o pati juosta siauresnė. Šviesos sukelti spektriniai pokyčiai tapo dar

akivaizdesni per vėlesnes tris valandas (didėjo poslinkis į ilgabangę spektro pusę), ir tokia spektrinių pokyčių tendencija išliko visą parą.



**3.6.4 pav.** Normuoti KT (25 mg/ml) fotoluminescencijos spektrai, registruoti modelinėje joninėje terpėje TVD (a) ir TDV terpėje su dumblių ląstelėmis (b) pirmą dieną, po vienos dienos, po dviejų dienų bei dar kitą dieną, po papildomo švitinimo 27 J/cm<sup>2</sup> doze antrą dieną.  $\lambda_{\text{žad}} = 405$  nm. \*nurodo papildomai švitinto bandinio spektrą. Procentinės vertės atspindi FL intensyvumą nuo pradinio FL intensyvumo distiliuotame vandenyje.

Trečią dieną, praėjus parai po poveikio šviesa, papildomai švitintų KT bandinių TDV terpėje FL juostos smailė atrodė lyg nepatyrusi spektrinių padėties pokyčių, lyginant su pradine diena (3.6.4 a pav., kreivės 1 ir 3\*), tačiau iš tiesų po švitinimo FL juosta iš pradžių pasislinko į trumpabangę pusę (3.6.3 a pav.) ir per likusią paros dalį vėl grįžo į pradinę padėtį. Tuo pat metu FL intensyvumas sumažėjo, o juostos plotis pusės maksimumo aukštyje padidėjo netgi daugiau nei kontrolinių bandinių atveju (3.6.4 a pav., kreivės 3 ir 3\*). Papildomai nešvitintų KT FL juosta per antrą parą TDV terpėje dar labiau pasislinko į ilgabangę spektro pusę, jos intensyvumas irgi žymiai sumažėjo, o juosta išplatėjo (3.6.4 a pav., kreivė 3). Panašūs šviesos sukelti KT fotoluminescencijos pokyčiai buvo pastebėti tirpaluose,

laikytuose natūraliomis apšvietimo sąlygomis (netiesioginėje saulės šviesoje), kur KT ilgainiui formavo netgi didesnius agregatus nei tie, kuriuos jie suformuodavo iš karto po bandinių paruošimo vandeninėje terpėje [112]. Ankstesniuose skyriuose aptarta, kad KT tirpalo švitinimas turėjo nuo dozės priklausantį poveikį FL intensyvumui ir spektriniam FL pokyčiams, kurie pasireiškė dėl šviesos sukeltos KT dengiamojo sluoksnio modifikacijos ir nevientisumo. Tad galima teigti, kad papildomai švitintų KT bandinių TDV terpėje pasikeitusios FL savybės (3.6.4 a pav.) atspindi sutrikdytą jungčių tarp ligandų ir KT branduolio patvarumą, galimai sukeltą jų dalinį atkibimą ir taip paskatinant kontaktą su aplinkos molekulėmis, kurios gali adsorbuotis ant KT paviršiaus [125]. Tačiau vienalaščiai dumbliai TDV terpėje turėjo pastebimą poveikį KT fotoluminescencijos savybėms švitinimo metu ir po jo. Sumažėjęs intensyvumas ir poslinkis į ilgabangę sritį buvo stebėtas trečią dieną (3.6.4 b pav., kreivė 3). Nepaisant to, kad FL juostos intensyvumas papildomai švitintuose bandiniuose buvo mažesnis nei nešvitintuose (atitinkamai, 1,2 % ir 2,9%), vienintelis skirtumas tarp normuotų spektrų buvo šviesos sukeltas juostos plėtimasis trumpabangėje spektro srityje po švitinimo (3.6.4 b pav., kreivės 3 ir 3\*).

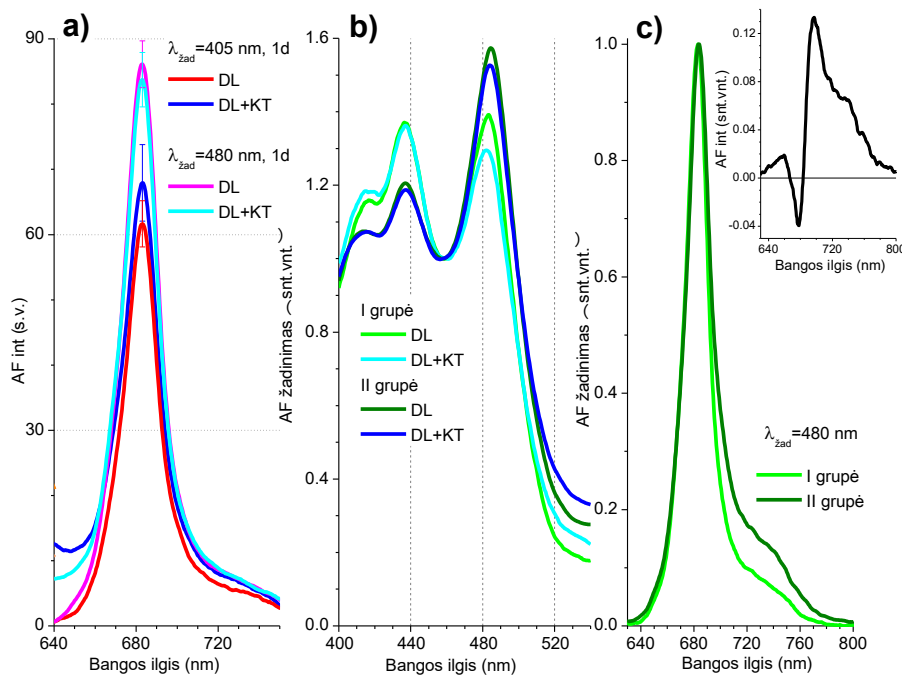
Taigi, vienalaščių dumblių atsiradimas teigiamai paveikė KT FL spektrinių savybių stabilumą modelinėje joninėje terpėje. Pradinis intensyvumo sumažėjimas pasireiškė kartu su mažu spektriniu smailės poslinkiu (3.6.1 pav.) ir nedidele „uodega“ ilgabangėje FL juostos pusėje (3.6.1 b pav.), demonstruodamas apsauginį poveikį kontrolinių bandinių be dumblių atžvilgiu. Vėlesni KT FL juostos spektriniai pokyčiai buvo panašūs į stebėtus TDV be dumblių ląstelių, įskaitant ir FL juostos „uodegos“ padidėjimą (3.6.1 b pav.), tačiau mažiau išreikšti (3.6.1 pav. ir 3.6.2 pav.). KT FL intensyvumas bandiniuose su dumblių ląstelėmis buvo didesnis ir atlikus matavimus trečią dieną, o FL juosta – siauresnė, lyginant su bandiniais be dumblių (3.6.4 pav.). Eksperimento metu šviesos sukelti FL spektrinių savybių pokyčiai taip pat priklausė nuo vienalaščių dumblių buvimo terpėje. Nors per tris valandas po papildomo švitinimo bandiniuose su dumblių ląstelėmis pasireiškė KT FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę, bet intensyvumo sumažėjimas buvo mažesnis, ir juosta išliko siauresnė (3.6.3 b pav.). Be to, normuotas FL spektras trečią dieną atrodė mažai pakitęs, tik papildomai švitintų KT bandinių atveju buvo labiau išplatėjęs trumpabangėje spektro pusėje (3.6.4 b pav.). Atsižvelgiant į visus išvardytus spektrinius rezultatus, apsauginis dumblių ląstelių veikimas gali būti susijęs su KT dengiamojo sluoksnio stabilizavimu. Taigi, registruoti spektriniai



pokyčiai (mažiau kritęs FL intensyvumas, mažesnis FL juostos poslinkis į ilgabangę pusę ir siauresnė FL juosta su mažesne „uodega“ (3.6.1 – 3.6.4 pav.)) drauge gali atspindėti sumažėjusią galimybę jonams, sąveikauti su ND modelinėje joninėje terpėje su dumbliais, dėl jų konkurencinės sąveikos su dumblių ląstelėmis ar jų ekstraląsteliniiais produktais. Todėl dumblių ląstelės gali sulėtinti laikinį terpės sukeltą bei švitinimo paskatintą FL intensyvumo mažėjimą, apsaugodamos KT dengiamąjį sluoksnį ir išlaikydamos švitintus KT ankstyvesnėje fotomodifikacijos stadijoje.

### 3.7. CdTe-MSR kvantinių taškų poveikis gėlavandeniams vienląsčiams dumbliams

Dumblių ląstelių sukeltas stabilizuojantis poveikis kvantinių taškų spektrinėms savybėms gali būti sustiprintas tiesioginio kontakto su KT metu, kai nanodalelės prikimba prie dumblių ląstelių per nespecifines sąveikas ant porėtos dumblių ląstelės sienelės, arba per tiolio ligando karboksilo (-COOH) ar amino grupę (-NH<sub>2</sub>) [96]. Kita vertus, galima KT adsorbicija ant ląstelės paviršiaus gali neabejotinai sukelti ryškius dumblių ląstelių AF atsakus. Autofluorescencijos (AF) spektrą, išmatuotą bandiniuose su žaliųjų dumblių ląstelėmis, labiausiai lemia chlorofilų (Chls) fluorescencija, kuriai būdinga santykinai intensyvi spektrinė juosta ties 683 nm su šlaitu ties maždaug 740 nm. Dumblių bandinių, kurie buvo laikyti periodinio dirbtinio apšvietimo sąlygomis (I grupė), autofluorescencija buvo užregistruota prieš paveikiant juos kvantiniais taškais (pirma dieną), ir matavimai pratęsti po 24 val. inkubacijos (antrą dieną). Dumblių bandinių iš I grupės autofluorescencijos spektrai, užregistruoti parinkus du žadinimo bangos ilgius (405 nm ir 480 nm), pateikti 3.7.1 a paveiksle. Žadinimo bangos ilgis ties 405 nm pasirinktas dėl tinkamumo kvantinių taškų matavimams, o 480 nm žadinimo bangos ilgis efektyviausiai sužadina dumblių autofluorescenciją.



**3.7.1 pav.** (a) Dumblių autofluorescencijos spektrai bandiniuose iš I grupės, užregistruoti be KT ir po valandos inkubacijos su kvantiniais taškais; žadinimo bangos ilgiai 405 nm ir 480 nm. (b) Dumblių bandinių be KT ir su KT (25  $\mu\text{g/ml}$  ir 100  $\mu\text{g/ml}$  – I ir II grupėje) normuoti autofluorescencijos žadinimo spektrai, išmatuoti ties chlorofilo fluorescencijos juostos smailės verte (apie 683 nm) po 24 valandų inkubacijos. (c) Dumblių bandinių be KT normuoti autofluorescencijos spektrai. Pridėtiniame paveikslėlyje parodytas dumblių bandinių iš II ir I grupės AF skirtuminis spektras.  $\lambda_{\text{žad}} = 480 \text{ nm}$ . I grupė – bandiniai laikyti 12/12 val. „diena/naktis“ ciklo apšvietimo sąlygomis, II grupė – laikyti natūralioje netiesioginėje saulės šviesoje.

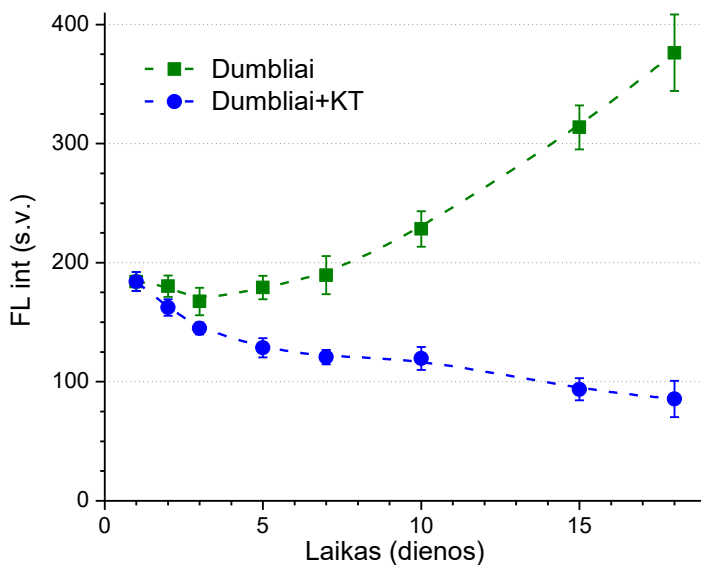
Kadangi kvantiniam taškams žadinimas ties 405 nm yra efektyvesnis nei ties 480 nm, KT fotoluminescencijos juosta paveikė užregistruotus dumblių AF spektrus trumpabangėje spektrinėje pusėje. Dėl to, kad kvantinių taškų FL juosta ilgabangėje pusėje persidengia su dumblių AF, dumblių bandinyje su KT intensyvumo vertė AF spektre ties smaile buvo didesnė, žadinant ties 405 nm, lyginant su bandiniais be KT. Vis dėlto, chlorofilų fluorescencijos intensyvumo padidėjimas buvo registruotas visų bandinių spektruose žadinant ties 480 nm, be to, Chls fluorescencijos intensyvumas buvo mažesnis dumblių bandinių su KT spektruose. Dumblių

bandinių iš I (laikytų 12/12 val. „diena/naktis“ ciklo apšvietimo sąlygomis) ir II (laikytų natūralioje netiesioginėje saulės šviesoje) grupės AF žadinimo spektras, užregistruotas ties Chls fluorescencijos juostos smaile (683 nm) ir sunormuotas ties verte spektrinėje įduboje (apie 460 nm), parodytas 3.7.1 b paveiksle. Skirtingos bandinių iš I ir II grupių apšvietimo sąlygos pastebimai paveikė smailių ties 435 nm ir 485 nm santykinius intensyvumus; pastarasis buvo santykinai didesnis kontrolinių bandinių iš II grupės AF žadinimo spektruose. Skirtumai taip pat buvo stebėti normuotuose AF spektruose (3.7.1 c pav.), kuriuose šlaito raudonojoje spektrinėje srityje intensyvumas irgi buvo santykinai didesnis dumblių bandinių iš II grupės atveju. Vis dėlto, abiejose dumblių bandinių grupėse smailės intensyvumas ties maždaug 485 nm AF žadinimo spektre buvo santykinai mažesnis dumblių bandiniuose su KT, lyginant su žadinimo spektrais, užregistruotais bandiniuose be nanodalelių.

Taigi, pakeistos švitinimo sąlygos II grupės dumblių bandiniams taip pat turėjo pastebimą poveikį normuotuose dumblių AF spektruose (3.7.1 b ir c pav.), kuriuose šlaito ilgabangėje spektro srityje intensyvumas santykinai padidėjo. Panašus pokytis AF spektro formoje gali kilti dėl spektrinio heterogeniškumo ir atspindėti skirtingus santykinius fotosistemos I (PSI) ir fotosistemos II (PSII) fluorescencijos signalų įnašus, kurie priklauso nuo šviesos sąlygų augalo augimo metu, ir gali kisti, kaip išreikštas prisitaikymo atsakas, reaguojant į pasikeitusias apšvietimo sąlygas [137, 138]. PSII antenos dydis irgi gali būti reguliuojamas pagal apšvietimo sąlygas [137], dėl to išaugant Chls fluorescencijos vertėms, išmatuotoms šešėlyje laikytuose lapuose [139, 140] ar sukauptiant žymiai didesnius Chls kiekius šviesą surenkančiame komplekse II [141, 142]. Autofluorescencijos pokyčiai tarp dumblių bandinių iš skirtingų grupių (II ir I), pateikti skirtuminiame spektre (3.7.1 c pav., įterptas paveikslas), taip pat panašūs į skirtuminių fluorescencijos spektrus, užregistruotus dumblių bandiniuose, kai PSII reakcijos centras yra arba atidarytas, arba uždarytas [143]. Darant prielaidą, kad I grupės dumblių ląstelės augdamos gavo didesnę švitinimo dozę, jose turėjo būti daugiau uždarytų PSII reakcijų centrų, o II grupės bandiniai gavo mažiau šviesos, ir tai privertė reakcinius centrus atsidaryti. Tikėtina, kad stebėti AF spektro intensyvumo ir formos pokyčiai II grupėje (3.7.1 b ir c pav.) atspindi skirtingas dumblių fotoadaptacijos būsenas.

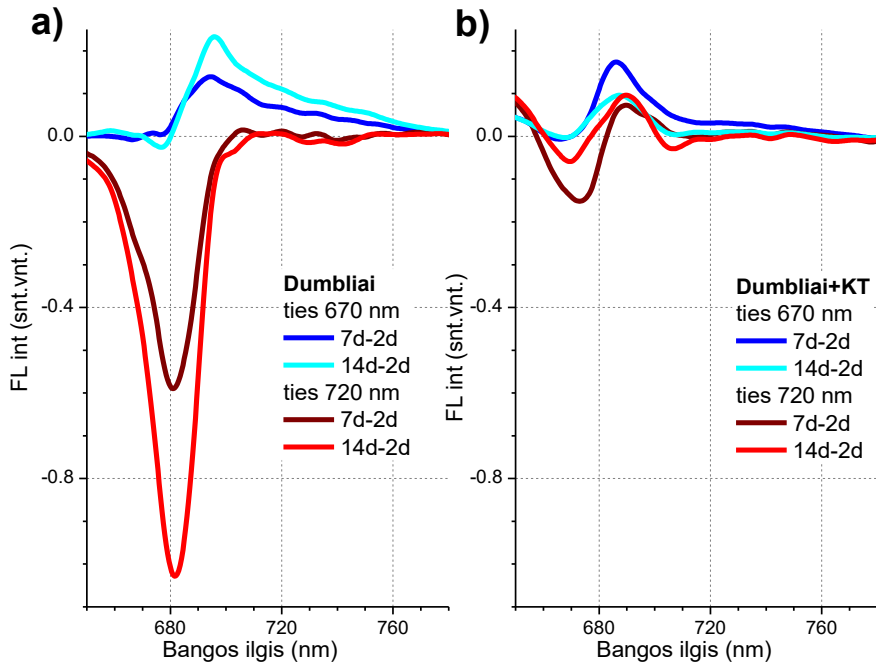
Nepaisant pastebimo poveikio, kurį dumblių adaptacija skirtingomis bandinių apšvietimo sąlygomis turėjo santykiniam spektriniam Chls įnašui į registruojamas AF intensyvumą, aptinkamam lyginant dvi žadinimo smailes

ties maždaug 435 nm ir 485 nm (3.7.1 b pav.), atsakas į CdTe-MSR kvantinių taškų buvimą terpėje per pirmą dieną buvo panašus abiejose bandinių grupėse: AF žadinimo smailės ties 485 nm sumažėjimas. Kvantinių taškų poveikio vienalaščių dumblių autofluorescencijai stebėjimas I grupės bandiniuose buvo pratęstas iki 18 dienų, nekeičiant terpės su KT. Spektroskopiniai matavimai buvo atlikti registruojant dumblių AF nuo lėkštelės dugno, o apskaičiuotos vidutinės AF pagrindinės smailės intensyvumo vertės pateiktos 3.7.2 paveiksle. Statistiškai patikimi skirtumai ( $p < 0,05$ ) tarp AF intensyvumo verčių, palygintų naudojant Mann-Whitney U testą, buvo stebėti nuo antros eksperimento dienos (po 24 val. KT inkubacijos). Kontrolinių bandinių matavimai atskleidė, kad AF intensyvumas eksperimento dienomis palaipsniui didėjo, bet situacija buvo kitokia vienalaščių dumblių bandinių su kvantiniais taškais atveju. Dumblių AF smailės intensyvumas terpėje su KT antrą inkubacijos dieną tapo pastebimai mažesnis, nei kontroliniuose bandiniuose, ir, priešingai nei kontrolėje, AF intensyvumas bandiniuose su KT ir toliau mažėjo viso eksperimento metu (18 dienų) (3.7.2 pav.). Aštuonioliką dieną dumblių AF intensyvumas šiuose bandiniuose tapo 4,5 karto mažesnis nei kontroliniuose dumblių bandiniuose. Reikėtų pastebėti, jog dumblių AF intensyvumo didėjimas kontroliniuose bandiniuose labiau susijęs ne su dumblio ląstelės fotosintezės aparato pokyčiais, o su padidėjusiu autofluorescuojančių ląstelių skaičiumi. Nuo dozės priklausantis dumblių augimo spartos slopinimas vyksta drauge su padidėjusia aktyviųjų deguonies formų (ROS) gamyba ir išaugusiu fermentinės apsaugos mechanizmo aktyvumu, stebėtu po poveikio su CdSe kvantiniais taškais [97]. Buvo parodyta, kad metalų oksidų ND adhezija ant dumblių ląstelės sukelia ląstelės membranos fizinių suardymą [91].



**3.7.2 pav.** Vidutinio dumblių AF intensyvumo laikiniai kitimai ties smailės verte, išmatuoti kontroliniuose vienlaščių dumblių bandiniuose iš I grupės ir bandiniuose su KT (25  $\mu\text{g/ml}$ ).  $\lambda_{\text{zad}} = 405 \text{ nm}$ . Antros dienos vertės – po 24 val. inkubacijos su KT. Kiekvieno duomens  $N=15$ , o rėžiai vaizduoja 95% patikimumo intervalą.

Kadangi po atliktų tyrimų pastebėta, kad periodinis dirbtinis apšvietimas kelia pastebimą neigiamą poveikį KT fotoluminescencijai (3.6.3 a pav.) ir, bendrai, nanodalelių fotostabilumui, bei eksperimentiškai aptikus, kad didesnė KT koncentracija apsaugo ND nuo šviesos poveikio joninėje terpėje (3.3.5 pav.) ir neleidžia joms pereiti į kitą fotomodifikacijos stadiją, buvo pakeistos tolesnio eksperimento sąlygos, taip siekiant sumažinti šviesos sukeltą poveikį nanodalelėms. Kaip pasikeitusios apšvietimo sąlygos paveikė dumblių ląstelių autofluorescenciją pateikta ir 3.7.1 b ir c paveiksle. Vienlaščių dumblių bandiniai buvo inkubuoti terpėje su keturis kartus didesne KT koncentracija (100  $\mu\text{g/ml}$ ) ir palikti augti natūralioje dienos šviesoje, vengiant tiesioginių saulės spindulių (dumbliai iš II grupės). Kontrolinio dumblių bandinio (be KT) AF spektras ir bandinio su KT spektras atskleidė ne tik AF intensyvumo pokyčius, bet ir spektro formos pokyčių tendencijas. Šie pokyčiai yra pateikti skirtoje spektrose, gautuose atėmus du atitinkamus dumblių AF spektrus, normuotus ties vienu iš dviejų pasirinktų bangos ilgių (670 nm ir 720 nm) (3.7.3 pav.).

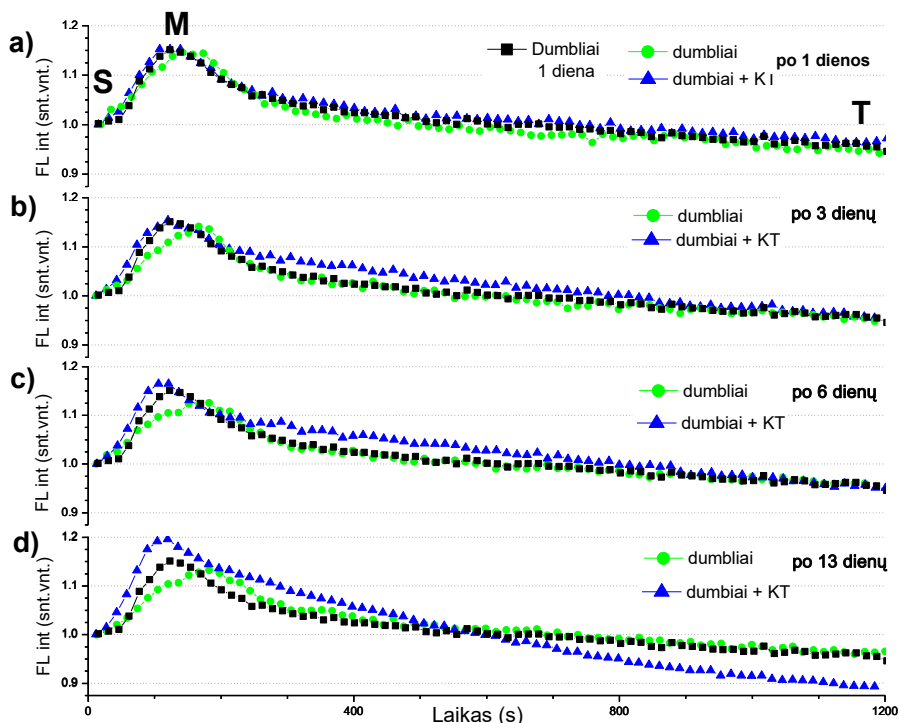


**3.7.3 pav.** Skirtuminiai normuoti dumblių AF spektrai, vaizduojantys santykinius spektrinius laikinius skirtumus tarp AF spektrų, atsirandančius kontroliniuose dumblių bandiniuose iš II grupės ir bandiniuose su KT (100  $\mu\text{g/ml}$ ). Spektrai buvo normuoti ties trumpabange (a) ir ilgabange (b) AF spektro juostos dalimi.  $\lambda_{\text{zad}} = 480 \text{ nm}$ . Bandiniai buvo inkubuoti su KT pirmą eksperimento dieną.

Plati juosta su mažėjančio intensyvumo smaile, ir „uodega“ ilgabangėje pusėje stebėta skirtuminiame spektre, sunormavus ties 670 nm, ir atspindėjo pokyčius, vykusius kontroliniuose dumblių bandiniuose per savaitę (3.7.3 a pav.). Po dviejų savaičių santykinis AF intensyvumas sumažėjo mėlynojoje spektrinėje srityje ties maždaug 670-690 nm, bet išaugo ilgabangėje srityje, nuo 690 nm. Dumblių bandinių skirtuminis spektras, normuotas ties 720 nm, atskleidė plačios spektrinės įdubos ties 683 nm susiformavimą spektre, kuri per dvi savaites tapo dar gilesnė. Po savaitės dumblių bandinių su KT santykiniai AF pokyčiai skirtuminiuose spektruose, sunormavus ties 670 nm (3.7.3 b pav.), buvo panašūs į bandinių be KT spektrus, tik spektrinė smailė buvo siauresnė ir pasislinkusi į ilgabangę sritį. Normuotuose ties 720 nm autofluorescencijos spektruose buvo registruota ir įduba ties maždaug 660-680 nm, ir smailė, kuri buvo mažesnė nei normuojant ties kitu bangos ilgiu ir pasislinkusi į ilgabangę pusę. Dumblių AF spektriniai pokyčiai, stebėti po

dviejų savaitių inkubacijos su KT, buvo priešingi pokyčiams, gautiems kontroliniuose bandiniuose. Be to, bandiniuose su KT užregistruota skirtingųjų spektrų forma beveik neapriklausė nuo to, ties kuriuo bangos ilgiu buvo normuoti spektrai. Taigi, kontroliniuose bandiniuose, laikytuose dirbtinio apšvietimo sąlygomis, buvo išskirtos dvi spektrinės sritys su skirtingais pokyčiais, kurie per dvi savaites mažesnio intensyvumo natūraliomis apšvietimo sąlygomis santykinai padidėjo. Tačiau bandiniuose su KT per tą patį laiką spektriniai pokyčiai vyko atvirkščiai ir netgi supanašėjo, nepriklausomai nuo pasirinktos normavimo srities (3.7.3 pav.).

Kol Chls fluorescencijos matavimai yra naudojami kaip universali neinvazinė procedūra, skirta tirti skirtumus, atsirandančius fiziologiniuose procesuose dumblių gyvavimo ciklo metu [3], galimi kenksmingi padariniai, tokie kaip besikeičiančios aplinkos sąlygos ar nuodingos medžiagos, paveikiantys dumblių autofluorescenciją, taip pat būti gali tiriami dinaminio būdu realaus laiko režimu. Siekiant išskirti laikinį poveikį, kurį KT buvimas terpėje darė dumblių (II grupė) autofluorescencijai, buvo išmatuotos šviesos sukeltos Chls fluorescencijos kinetikos tamsoje laikytuose bandiniuose. Tamsoje adaptuotų autotrofų švitinimas sukelia gerai žinomą Kautsky atsaką, pasireiškiantį AF intensyvumo pokyčiais: apibendrinant, jį galima nusakyti sparčiu pradinio AF padidėjimu ir vėliau sekančiu lėtu sumažėjimu. Pradinis fluorescencijos intensyvumo padidėjimas priskiriamas PSII reakcijos centrų įsisotinimui [144]. Kompleksiniai pokyčiai, vykstantys fluorescencijos kinetikos pradinėje stadijoje, buvo priskirti trumpalaikiams elektronų vartojimo fermentinėse tamsinėse reakcijose ir jų patekimo į šviesines reakcijas disbalansui [65]. 3.7.4 paveiksle parodytos Chls fluorescencijos kinetikų lėtosios dalys, kurios buvo užregistruotos ties AF smaile (683 nm) veikiant dumblių bandinius nuolatine mažo intensyvumo spinduliuote ties 404 nm. Matavimai buvo pakartoti skirtingomis dienomis visu dumblių bandinių su KT inkubacijos laikotarpiu.



**3.7.4 pav.** Silpnos šviesos sukeltos dumblių AF intensyvumo (ties smaile) kinetikos, užregistruotos bandiniams iš II grupės po 1, 3, 6 ir 13 dienų inkubacijos su CdTe-MSR KT (100  $\mu\text{g/ml}$ ). Kinetikos kreivės normuotos ties jos pradžia, sutampančia su AF mažėjimo dalimis „S“.  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ . Pirmos dienos kinetika, užregistruota prieš KT įterpimą, parodyta kiekvienoje paveikslo dalyje palyginimo tikslais.

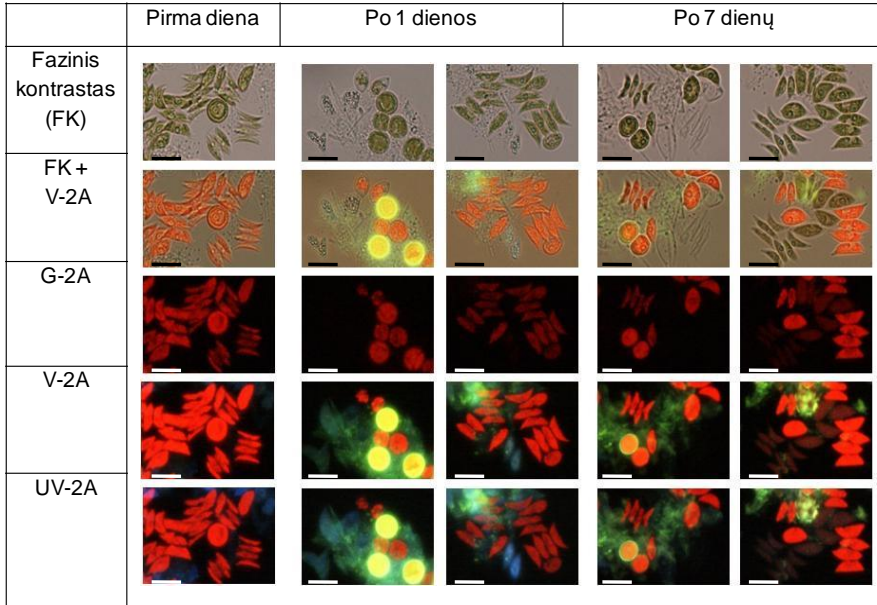
Fluorescencijos intensyvumo lėtas mažėjimas daugiausiai sąlygotas nefotocheminio gesinimo [65], kuris yra apsauginis fotosintetinančių organizmų mechanizmas, jiems išvengiant nepalankaus perteklinės šviesos poveikio. Lėtoji šviesos sukeltos dumblių fluorescencijos kinetikos dalis susideda iš nuostovaus lygio „S“, pakilimo su maksimumu „M“ ir galinio lygio „T“. Šviesos sukeltos fluorescencijos intensyvumo kinetikos kreivė dumblių bandiniuose be KT, registruota po dienos (3.7.4 a pav.), atskleidė nedidelį maksimumo „M“ poslinkį link vėlesnių trukmių (nuo maždaug 128 s iki 160 s). Šis poslinkis ilgainiui didėjo, ir šlaitas kinetikos kreivėje tapo mažiau išreikštas per dvi savaites (3.7.4 b - d pav.). Kinetikos kreivėje, užregistruotoje dumblių bandiniuose po dienos inkubacijos su kvantiniais taškais, jokių pokyčių nebuvo pastebėta (3.7.4 a pav.). Tačiau po trijų dienų



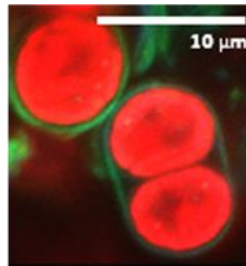
fluorescencijos intensyvumo mažėjimas nuo „M“ lygio iki „T“ tapo ne toks staigus (3.7.4 b pav.), o po 6 dienų maksimumo „M“ padėtis laikinėje skalėje pasislinko link ankstyvesnių trukmių (3.7.4 c pav.). Didžiausi kinetikos pokyčiai užregistruoti po 13 dienų (3.7.4 d pav.), pvz., santykinis padidėjimas ir besitęsiantis maksimumo „M“ poslinkis link 110 sekundės atžymos, bei staigesnis fluorescencijos intensyvumo mažėjimas nuo „M“ iki „T“ lygio. Skirtingi poveikiai, sukelti kadmio ir vario jonų abiejų fotosistemų funkcinėms būsenoms, buvo nustatyti [92, 93], pabrėžiant padidintą PSII jautrumą užterštumui metalais [94]. Vis dėlto, KT branduolio degradacija dažniausiai įvyksta po ilgoko laikotarpio nepalankiomis sąlygomis, tad yra mažai tikėtina kvantiniams taškams inkubacinio periodo pradžioje. Kinetiniai AF matavimai, atlikti dumblių bandiniuose po KT inkubacijos, atskleidė pradinius santykinų fluorescencijos intensyvumų nuokrypius, kurie buvo stipriau išreikšti kontroliniuose bandiniuose (3.7.4 a pav.). KT įtaka dumblių ląstelių AF tapo labiau išreikšta vėlesnėmis eksperimento dienomis, kai šviesos sukelti santykiniai AF pokyčiai atskleidė skirtingas tendencijas nei kontroliniuose bandiniuose (3.7.4 pav.). Todėl vien šiais matavimais (3.7.4 pav.) nebūtų galima visiškai atmesti sunkiųjų metalų iš ND poveikio, tačiau mikroskopiniai matavimai pateikė daugiau informacijos.

*Scenedesmus* sp. ir *Chlorella* sp. dumblių ląstelių vaizdai, gauti fluorescenciniu mikroskopu su spalvota kamera, pasirinkus fluorescencinį režimą, žadinat ultravioletine (330-380 nm), violetine (380-420 nm) ir žalia (510-560 nm) spinduliuote, ir fazinio kontrasto režimą, pateikti 3.7.5 paveiksle. Žalios dumblių ląstelės vaizdinant visais spektriniais žadinimo intervalais fluorescenciniu režimu atrodo raudonos, ir tai yra tikrosios jų fluorescencijos spalvos. Tačiau kai kurie vienaląsčiai dumbliai atrodė permatomi ir neturintys chlorofilo stebint fazinio kontrasto režimu, o fluorescavo mėlynai, žadinant UV ir violetine bangų ilgių spinduliuote. Kvantinių taškų fotoluminescencija detektuota tik naudojant filtrų kubus su žadinančia UV ir violetine spinduliuote (žalia nesinaudota dėl atkirtimo filtro), ir KT sankaupos vaizduose atrodė kaip mažesni ar didesni žali taškai. Nors akivaizdžių pokyčių dumblių ląstelėse po 24 val. inkubacijos su KT vaizdinant fazinio kontrasto režimu nebuvo, fluorescencinėse nuotraukose, gautose žadinant UV ar violetine spinduliuote, apvalios *Chlorella* sp. dumblių ląstelės fotoluminescavo geltonai. Vaizduose, registruotuose fluorescenciniu mikroskopu su konfokalinio skenavimo sistema, matyti, kad kai kurios šios rūšies dumblių ląstelės turi apvalkalą, kuris gali apgaubti net

keltas ląsteles (3.7.6 pav.). Šio membraninio apvalkalo fluorescencija pateko į žalią kanalą (500-590 nm), kuriame turėtų būti detektuojama ir KT fotoluminescencija, todėl, tikėtina kad KT susikaupė būtent šioje membranoje ir nepateko į ląstelių vidų.



**3.7.5 pav.** Dumблиų ląstelių iš II grupės bandinių prieš inkubaciją su KT ir po jų įterpimo praėjus 1 ir 7 dienoms fazinio kontrasto ir fluorescencijos vaizdai. KT koncentracija 100 µg/ml. V-2A režimas, kai žadinama 380-420 nm spinduliuote, G-2A – žadinama 510 -560 nm ir UV-2A –330-380 nm. Mastelio skalė 10 µm



**3.7.6 pav.** Dumблиų ląstelių iš II grupės bandinių fluorescencijos vaizdai po paros inkubacijos su KT užregistruoti fluorescenciniu mikroskopu su konfokalinio skenavimo sistema. KT koncentracija 100 µg/ml. Fluorescencija žadinta su diodiniu lazeriu  $\lambda_{\text{žad}} = 405 \text{ nm}$ .

Žaliai fotoluminescuojantys taškai, erdviškai persidengiantys su *Scenedesmus* sp. dumblių mėlyna fluorescencija, taip pat buvo stebėti bandiniuose su KT. Po savaitės su KT vis dar buvo stebimos geltonai fotoluminescuojančios *Chlorella* sp. dumblių ląstelės, tačiau jų FL intensyvumas buvo mažesnis. Buvo matyti ir geltonai fotoluminescuojančių KT klasterių. Kai kurių žalių *Scenedesmus* sp. dumblių ląstelių raudonos fluorescencijos intensyvumas bandiniuose su KT taip pat buvo sumažėjęs, lyginant su kaimyninėmis ląstelėmis, ar ląstelėmis iš kontrolinių dumblių bandinių be KT.

Nors vienaląsčių dumblių AF intensyvumo mažėjimas jau buvo užregistruotas antrą inkubacijos su CdTe kvantiniais taškais dieną, vertinant spektrinius KT duomenis, nanodalelių degradacija nėra tikėtina pradinio dumblių atsako priežastis. Tačiau sunkių metalų įtaka negali būti atmesta prailgintos inkubacijos atveju bandiniuose iš I grupės (3.7.2 pav.). Vis dėlto, net po savaitės inkubacijos II grupės bandiniuose vis dar buvo stebėti liuminescuojantys KT (3.7.4 pav.), o inkubuotų bandinių vaizdinimas mikroskopu neatskleidė ląstelių tankio pokyčių ir leido manyti, kad nevyko jokia tiesioginė ląstelių inaktyvacija. Stebint vaizdus fazinio kontrasto režimu, nebuvo nustatytas joks akivaizdus žaliojo chlorofilo kiekio sumažėjimas, tačiau vaizdinant fluorescenciniu režimu, buvo pastebėti skirtumai ir KT fotoluminescencijos pasiskirstyme tarp skirtingų ląstelių, ir tarp dviejų dumblių rūšių autofluorescencijos vaizdų. Nuo antros eksperimento dienos kai kurios *Chlorella* sp. dumblių ląstelės buvo apsuptos geltonos liuminescencijos, kuri buvo likusi ir po savaitės, tik silpnesnė (3.7.5 pav.). Vis dėlto, jokio *Chlorella* sp. dumblių AF intensyvumo sumažėjimo nebuvo aptikta. Tačiau stebėtos fluorescuojančios membranos, galinčios apgauti vieną arba net kelias ląsteles, kuriose galėjo susikaupti KT (3.7.6 pav.). Nors viduląstelių KT likimas buvo aprašytas [145], pabrėžiant greitą FL signalo gesimą dėl KT paviršiaus modifikacijų vakuolės viduje, tačiau netoli kai kurių *Scenedesmus* sp. dumblių ląstelių buvo pastebėti beformiai fotoluminescuojantys KT klasteriai, tuo pat metu stebint akivaizdų kai kurių ląstelių raudonos fluorescencijos intensyvumo sumažėjimą (3.7.5 pav.). Šie pastebėjimai sutampa su tyrimais, aptariančiais adsorbcijos veiksmingumą ir galimą ND patekimą į ląstelių vidų, kurie stipriai priklauso nuo biologinių sistemų savybių, pvz., ląstelės tipo ar membranos struktūros, dalijimosi stadijos ar nuo įvairių viduląstelių procesų [86, 90]. Kadangi ląstelės sienelė, kaip atrankus apsauginis sluoksnis, saugo dumblių ląsteles nuo KT [69, 88] ar įvairių jonų [146] patekimo į vidų, skirtingas įvairių jūrinių

dumblių jautrumas kvantiniam taškams, pasireiškiantis didesniu augimo spartos sumažėjimu, sparčiau besidalijančioms dumblių rūšims, tikriausiai buvo lemtas ląstelės dalijimosi proceso, kurio metu KT gali praeiti pro ląstelės membraną [147].

Dumblių bandinių autofluorescencijos smailės intensyvumas terpėje su CdTe-MSR kvantiniais taškais jau nuo antros inkubacijos dienos tapo pastebimai mažesnis (nei kontroliniuose bandiniuose), ir, priešingai nei kontrolėje, toliau mažėjo viso eksperimento metu (18 dienų) (3.7.2 pav.). Mikroskopu gautuose vaizduose taip pat buvo stebimas kai kurių dumblių AF intensyvumo sumažėjimas bandiniuose su KT. Tačiau pasikeitus švitinimo sąlygoms, per dvi savaites stebimuose kontroliniuose bandiniuose išskirtos dvi spektrinės sritys su skirtingais pokyčiais, bandiniuose su KT supanašėjo, nepriklausomai nuo pasirinktos normavimo srities (3.7.3 pav.). Todėl, galima teigti, kad pokyčiai vieną ląsčių dumblių bandiniuose be KT atspindi dumblių fotosistemų prisitaikymo prie besikeičiančio natūralaus apšvietimo atsaką. Spektroskopiniais ir mikroskopiniais metodais išmatuoti dumblių spektriniai pokyčiai bandiniuose su KT atskleidžia, kad buvo užregistruotas silpnėjęs dumblių ląstelių adaptacinis atsakas. Be to, nors jokio *Chlorella* sp. dumblių AF intensyvumo sumažėjimo nebuvo aptikta, dalis šios rūšies dumblių ląstelių turėjo geltonai liuminescuojančias membranas, apgaubiančias vieną arba net kelias ląsteles, kuriose, tikėtina, galėjo susikaupti kvantiniai taškai (3.7.6 pav.). Kadangi membranos aplink kelias ląsteles susidaro tik atitinkamu *Chlorella* sp. dumblių gyvavimo laikotarpiu (dalijimosi metu, o kartais ir nepalankiomis aplinkos sąlygomis), panašu, kad KT sąveika su vieną ląsčių dumbliais priklauso nuo paveiktų ląstelių rūšies ir būsenos.

## IŠVADOS

1) Joninės terpės poveikis CdTe kvantinių taškų dengtų merkaptosukcinine rūgštimi (MSR) spektrinėms savybėms pasireiškia santykinio eksitoninės KT sugerties juostos ir fotoluminescencijos intensyvumo sumažėjimu, FL juostos poslinkiu į ilgabangę pusę ir „uodegos“ formavimusi FL spektro raudonojoje dalyje. Šie pokyčiai atspindi jonų sąveikas su KT paviršiumi, slopstant dengiamojo ligandų sluoksnio apsauginiam poveikiui, ir spartėja švitinimo metu.

2) Vandeninėse terpėse nuo švitinimo dozės priklausanti CdTe-MSR kvantinių taškų fotomodifikacija vyksta keliomis stadijomis, kurias galima nustatyti spektroskopiniais metodais tiriant įvairias charakteristikas: sugerties ir fotoluminescencijos spektrų formą, fotoluminescencijos intensyvumo svyravimus švitinimo metu ir tamsoje tarp poveikių bei sužadintųjų būsenų fotoluminescencijos gyvavimo trukmę. KT fotoluminescencijos kvantinio našumo sumažėjimas pirmosios stadijos metu priklauso nuo pradinės dengiamojo paviršiaus sluoksnio kokybės. Antrosios stadijos trukmė priklauso nuo terpėje esančių jonų bei jų ir nanodalelių koncentracijų santykio: jam didėjant, stadija trumpėja. Trečiosios stadijos metu stebimi spektrinių charakteristikų pokyčiai būdingi spartėjančiai nanodalelių agregacijai, kurią galėtų skatinti yrantis kvantinių taškų dengiamojo ligandų sluoksnis.

3) Serumo albuminas ir šviesa yra nepriklausomi veiksniai, darantys įtaką skirtingos sudėties kvantinių taškų spektrinėms savybėms, priklausančioms nuo skirtingos sandaros kvantinių taškų paviršinio ligandų sluoksnio vientisumo pokyčių joninėje terpėje.

4) Serumo albuminas geba slopinti jonų sukeltus ir švitinimo paskatintus procesus, neigiamai veikiančius kvantinių taškų paviršiaus vientisumą, kuri atspindi jų fotoluminescencijos spektrinės savybės ir fosfatiniame buferiniame tirpale, ir modelinėje joninėje terpėje.

5) Joninės terpės sukeltas bei švitinimo paskatintas CdTe-MSR fotoluminescencijos intensyvumo mažėjimas sulėtėja vienaląsčių gėlavandenių dumblių aplinkoje, išlaikančioje kvantinius taškus

ankstyvesnėje fotomodifikacijos stadijoje, sumažėjus galimybei terpės jonams sąveikauti su KT dėl jų abiejų sąveikos su dumblių ląstelėmis bei ekstraląsteliniiais produktais.

6) Spektroskopiniais ir mikroskopiniais metodais nustatyta, kad hidrofiliųjų CdTe-MSR kvantinių taškų poveikis vienaląsčių dumblių autofluorescencijai pirmosiomis inkubacijos savaitėmis priklauso nuo paveiktų ląstelių rūšies ir būsenos: *Scenedesmus sp.* dumblių atveju KT sumažina jų autofluorescenciją ir slopina charakteringus AF spektro formos pokyčius, sukeldami neigiamą poveikį fotoadaptaciniam ląstelių atsakui, o *Chlorella sp.* dumblių atveju KT pastebimo poveikio autofluorescencijai nedaro ir susikaupia ant membranos, kuri suformuojama tik tam tikru ląstelių gyvavimo laikotarpiu ir apgaubia vieną ar kelias ląsteles.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, K. Yamamoto, Physicochemical properties and cellular toxicity of nanocrystal quantum dots depend on their surface modification, *Nano Lett*, 4, (2004), 2163-9.
2. G. H. Krause, E. Weis, Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: the basics, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 42, (1991), 313-49.
3. G. H. Krause, E. Weis, Chlorophyll fluorescence as a tool in plant physiology. II. Interpretation of fluorescence signals, *Photosynthesis Research*, 5, (1984), 139-157.
4. K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, (2000), 168–172.
5. B. Xing, W. Li, K. Sun, A novel synthesis of high quality CdTe quantum dots with good thermal stability, *Materials Letters*, 62, (2008), 3178–3180.
6. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi, (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), 9463–9475.
7. S. Burda, M. Link, Mohamed, M. El-Sayed, The relaxation pathways of CdSe nanoparticles monitored with femtosecond time-resolution from the visible to the IR: assignment of the transient features by carrier quenching, *J. Phys. Chem. B*, 105, (2001), 12286–12292.
8. M. Jones, J. Nedeljkovic, R.J. Ellingson, A.J. Nozik, G. Rumbles, Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 11346–11352.
9. W.W. Yu, Y.A. Wang, X. Peng, Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals, *Chem. Mater.*, 15, (2003), 4300–4308.
10. Y. Zhang, H. Zhang, M. Ma, X. Guo, H. Wang, The influence of ligands on the preparation and optical properties of water-soluble CdTe quantum dots, *Applied Surface Science*, 225, (2009), 4747–4753.

11. W.W. Yu, E. Chang, R. Drezek, and V.L. Colvin, Water-soluble quantum dots for biomedical applications, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 348, (2006), 781–786.
12. A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. *Nano Lett.*, 4(1), (2004), 11–18.
13. J. Lovr, S. Ju Cho, F.M. Winnik, D. Maysinger, Unmodified cadmium telluride quantum dots induce reactive oxygen species formation leading to multiple organelle damage and cell death, *Chem. Biol.*, 12, (2005), 1227–1234.
14. K. Susumu, H. Tetsuo Uyeda, I. L. Medintz, T. Pons, J. B. Delehanty, H. Mattoussi, Enhancing the stability and biological functionalities of quantum dots via compact multifunctional ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007), 13987–13996.
15. J. Aldana, Y.A. Wang, X.G. Peng, Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 8844–8850.
16. F. Aldeek, L. Balan, J. Lamber, R. Schneider, The influence of capping thioalkyl acid on the growth and photoluminescence efficiency of CdTe and CdSe quantum dots, *Nanotechnology*, 19, (2008), 475401 (9).
17. H. Zhang, D.Y. Wang, H. Mohwald, Ligand-selective aqueous synthesis of one-dimensional CdTe nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, (2006), 748–751.
18. Xuejiao Yu, Jianjun Liu, Shengli Zuo, Yingchun Yu, Kaiyang Cai, Ruiqin Yang, Application of mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots for latent fingerprint development, *Forensic Sci. Int.*, 231, (2013), 125–130.
19. A. L. Rogach, Nanocrystalline CdTe and CdTe(S) particles: wet chemical preparation, size-dependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications, *Mater. Sci. Eng. B*, 69–70, (2000), 435–440.
20. L. Brus, Quantum crystallites and nonlinear optics, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 53, (1991), 465–474.
21. A. P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271, (1996), 933–937.



22. J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, The use of luminescent quantum dots for optical sensing, *Trends Anal. Chem.*, 25, (2006), 207–218.
23. Y. Yang, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, Ultrafast charge separation and recombination dynamics in lead sulfide quantum dot–methylene blue complexes probed by electron and hole intraband transitions, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (2011), 9246–9249.
24. P. V. Kamat, Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, (2013), 908–918.
25. S.S.M. Rodrigues, D.S.M. Ribeiro, J.X. Soares, M.L.C. Passos, M.L. M.F.S. Saraiva, J.L.M. Santos, Application of nanocrystalline CdTe quantum dots in chemical analysis: implementation of chemo-sensing schemes based on analyte-triggered photoluminescence modulation, *Coord. Chem. Rev.*, 330, (2017), 127–143.
26. G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, Quantum-dot optical temperature probes, *Appl. Phys. Lett.*, 83, (2003), 3555.
27. N. Vyhnan, Y. Khalavka, Size-dependent temperature sensitivity of photoluminescence peak position of CdTe quantum dots, *Luminescence*, 29, (2014), 952–954.
28. A. Mandal, N. Tamai, Influence of Acid on Luminescence Properties of Thioglycolic Acid-Capped CdTe Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008), 8244–8250.
29. Z. Deng, Y. Zhang, J. Yue, F. Tang, Q. Wei, Green and Orange CdTe Quantum Dots as Effective pH-Sensitive Fluorescent Probes for Dual Simultaneous and Independent Detection of Viruses, *J. Phys. Chem. B*, 111, (2007), 12024–12031.
30. L. Zhang, C. Xu, B. Li, Simple and sensitive detection method for chromium(VI) in water using glutathione—capped CdTe quantum dots as fluorescent probes, *Microchim. Acta*, 166, (2009), 61–68.
31. W. Zhong, J. Liang, J. Yu, Systematic study of the interaction of cobalt ions with different-sized CdTe quantum dots, *Spectrochim. Acta Part A*, 74, (2009), 603–606.

32. Y.F. Chen, Z. Rosenzweig, Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes, *Anal. Chem.*, 74, (2002), 5132–38.
33. J. L. Chen, C.-Q. Zhu, Functionalized cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination, *Anal. Chim. Acta*, 546, (2005), 147–153.
34. R. Hardman, A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors, *Environ. Health Perspect.*, 114, (2006), 165–172.
35. X. Shi, Y. Tu, X. Liu, E.S. Yeung, H. Gai, Photobleaching of quantum dots by non-resonant light, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, (2013), 3130.
36. A.V. Isarov, J. Chrysochoos, Optical and photochemical properties of nonstoichiometric cadmium sulphide nanoparticles: surface modification with copper (II) ions, *Langmuir*, 13, (1997), 3142–3149.
37. C. R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi, Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids, *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996), 1517–1520.
38. R. Koole, P. Liljeroth, C.M. Donega, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, Electronic coupling and exciton energy transfer in CdTe quantum-dot molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, (2006), 10436–10441.
39. L. W. Zhang, W. Baumer, N. A. Monteiro-Riviere, Cellular uptake mechanisms and toxicity of quantum dots in dendritic cells, *Nanomedicine-UK*, 6, (2011), 777-91.
40. J. Lee, Y. Choi, K. Kim, S. Hong, H. Y. Park, T. Lee, G. J. Cheon, R. Song, Characterization and cancer cell specific binding properties of Anti-EGFR antibody conjugated quantum dots, *Bioconjug. Chem.*, 21, (2010), 940–946.
41. D. Kelley, D.J. McClements, Interactions of bovine serum albumin with ionic surfactants in aqueous solutions, *Food Hydrocolloids*, 17, (2003), 73–85.
42. Q. Wang, Y. Kuo, Y. Wang, G. Shin, Ch. Ruengruglikit, Q. Huang, Luminescent properties of water- soluble denatured bovine albumin-coated CdTe quantum dots, *J. Phys. Chem. B*, 110, (2006), 16860–16866.

43. V. Poderys, M. Matulionyte, A. Selskis, R. Rotomskis, Interaction of water-soluble CdTe quantum dots with bovine serum albumin, *Nanoscale Res. Lett.*, 6, (2011), 9.
44. B. Sahoo, M. Goswami, S. Nag, S. Maiti, Spontaneous formation of a protein corona prevents the loss of quantum dot fluorescence in physiological buffers, *Chem. Phys. Lett.*, 445, (2007), 217–220.
45. S.A. Ibrahim, W. Ahmed, T. Youssef, Photoluminescence and photostability investigations of biocompatible semiconductor nanocrystals coated with glutathione using low laser power, *J. Nanopart. Res.*, 16, (2014), 2445.
46. Z. Zhelev, R. Jose, T. Nagase, H. Ohba, R. Bakalova, M. Ishikawa, Y. Baba, Enhancement of the photoluminescence of CdSe quantum dots during long-term UV-irradiation: privilege or fault in life science research? *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 75, (2004), 99–105.
47. N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 7177–7185.
48. H. Bao, Y. Gong, Z. Li, M. Gao, Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals: toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure, *Chem. Mater.*, 16, (2004), 3853–3859.
49. J. P. Danehy, J. A. Kreuz, The alkaline decomposition of organic disulfides. I. Some dithiodicarboxylic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, (1961), 1109.
50. Q. Zeng, X. Kong, Y. Sun, Y. Zhang, L. Tu, J. Zhao, H. Zhang, Synthesis and optical properties of type II CdTe/CdS core/shell quantum dots in aqueous solution via successive ion layer adsorption and reaction, *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008), 8587–8593.
51. A. Samanta, Z. Deng, Yan Liu, Aqueous synthesis of glutathione-capped CdTe/CdS/ZnS and CdTe/CdSe/ZnS core/shell/shell nanocrystal heterostructures, *Langmuir*, 28, (2012), 8205–8215.
52. Z. Yuan, P. Yang, Effect of shells on photoluminescence of aqueous CdTe quantum dots, *Mater. Res. Bull.*, 48, (2013), 2640–2647.

53. Y. Zhang, L. Mi, P. N. Wang, J. Ma, J. Y. Chen, pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solutions, *J. Lumin.*, 128, (2008), 1948–1951.
54. J. Aldana, N. Lavelle, Y.J. Wang, X.G. Peng, Size dependent dissociation pH of thiolate ligands from cadmium chalcogenide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005), 2496–2504.
55. A.S. Susha, A. Munoz Javier, W.J. Parak, A.L. Rogach, Luminescent CdTe nanocrystals as ion probes and pH sensors in aqueous solutions, *Colloids Surf. A:Physicochem. Eng. Asp.*, 281, (2006), 40–44.
56. Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, J. C. Crittenden, Stability and Removal of Water Soluble CdTe Quantum Dots in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 42, (2008), 321–325.
57. S. Emin, A. Loukanov, M. Wakasa, S. Nakabayashi, Y. Kaneko, Photostability of water-dispersible CdTe quantum dots: capping ligands and oxygen, *Chem. Lett.*, 39, (2010), 654656.
58. A.S. Tsipotan, M.A. Gerasimova, A.S. Aleksandrovsky, S.M. Zharkov, V.V. Slabko, Effect of visible and UV irradiation on the aggregation stability of CdTe quantum dots, *J. Nanopart. Res.*, 18, (2016), 324.
59. J. Ma, J. Y. Chen, Y. Zhang, P. N. Wang, J. Guo, W. L. Yang, C. C. Wang, Photochemical instability of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solution and living cells: process and mechanism, *J. Phys. Chem. B.*, 111, (2007), 12012.
60. S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse, S. K. Buratto, Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers, *J. Phys. Chem. B.*, 104, (2000), 12137–12142.
61. W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. Van den Heuvel, H. C. Gerritsen, Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.*, 105, (2001), 8281–8284.
62. R. E. Lee, *Phycology*, 4-th edition, Cambridge University Press, New York, 2008.
63. M. Lüring, E. Van Donk, Grazer-induced colony formation in *Scenedesmus acutus* (Chlorophyceae): ecomorph expression at different temperatures, *OIKOS*, 88, (2000), 111–118.

64. A. K. Ghosh, Govindjee, H. L. Crespi, J. J. Katz, Fluorescence studies on deuterated *Chlorella vulgaris*, *Biochim. Biophys. Acta*, 120-1, (1966), 19-22.
65. C. Buchel, C. Wilhelm, In vivo analysis of slow chlorophyll fluorescence induction kinetics in algae: progress, problems and perspectives, *Photochemistry and Photobiology*, 58-1, (1993), 137-148.
66. G. C. Papageorgiou, Govindjee, Chlorophyll a Fluorescence: A Signature of Photosynthesis, (2004), 713-736.
67. K. J. Appenroth, Definition of “Heavy Metals” and Their Role in Biological Systems, *Soil Heavy Metals*, 19, (2010), 19-29.
68. An Xiao, Chao Wang, Jiao Chen, Ruixin Guo, Zhengyu Yan, Jianqiu Chen, Carbon and Metal Quantum Dots toxicity on the microalgae *Chlorella pyrenoidosa*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, (2016), 211–217.
69. I. A. M. Worms, J. Boltzman, M. Garcia, V. I. Slaveykova, Cell-wall-dependent effect of carboxyl-CdSe/ZnS quantum dots on lead and copper availability to green microalgae, *Environ. Pollut.*, 167, (2012), 27–33.
70. T. C. Wang,<sup>1</sup> J. C. Weissman,<sup>2</sup> G. Ramesh,<sup>1</sup> R. Varadarajan,<sup>2</sup> J. R. Benemann, Heavy Metal Binding and Removal by Phormidium, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 60, (1998), 739-744.
71. P. A. Terry, W. Stone, Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*, *Chemosphere*, 47, (2002), 249–255.
72. J. J. Hart, R. M. Welch, W. A. Norvell, L. A. Sullivan, L. V. Kochian, Characterization of Cadmium Binding, Uptake, and Translocation in Intact Seedlings of Bread and Durum Wheat Cultivars, *Plant Physiol.*, 116, (1998), 1413–1420.
73. M. T. Milone, C. Sgherri, H. Clijsters, F. Navari-Izzo, Antioxidative responses of wheat treated with realistic concentration of cadmium, *Environmental and Experimental Botany*, 50, (2003), 265-276.
74. H. P. Carr, F. A. Carino, M. S. Yang, M. H. Wong, Characterization of cadmium-binding capacity of *Chlorella vulgaris*. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology*, 60, (1998), 433–440.
75. M. N. V. Prasad, K. Drej, A. Skawińska, K. Stralka, Toxicity of Cadmium and Copper in *Chlamydomonas reinhardtii* Wild-Type (WT 2137)

and Cell Wall Deficient Mutant Strain (CW 15), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 60, (1998), 306-311.

76. D. M. Metzler, M. Li, A. Erdem, C.P. Huang, Responses of algae to photocatalytic nano-TiO<sub>2</sub> particles with an emphasis on the effect of particle size, *Chemical Engineering Journal*, 170, (2011), 538–546.

77. K. Van Hoecke, K. A. C. De Schampelaere, P. Van Der Meeren, S. Lucas, Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella Subcapitata*: importance of surface area, *Environ. Toxicol. Chem.*, 27-9, (2008), 1948–1957.

78. S. Manzo, M. L. Miglietta, G. Rametta, S. Buono, G. Di Francia, Toxic effects of ZnO nanoparticles towards marine algae *Dunaliella tertiolecta*, *Science of the Total Environment*, 445–446, (2013), 371–376.

79. V. Aruoja, H.C. Dubourguier, K. Kasemets, A. Kahru, Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci. Total Environ.*, 407 (4), (2009), 1461–1468.

80. N. Gong, K. Shao, W. Feng, Z. Lin, C. Liang, Y. Sun, Biototoxicity of nickel oxide nanoparticles and bio-remediation by microalgae *Chlorella vulgaris*, *Chemosphere*, 83, (2011), 510–516.

81. K. Hund-Rinke, M. Simon, Ecotoxic Effect of Photocatalytic Active Nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) on Algae and Daphnids, *ESPR – Environ Sci and Pollut Res*, (2006), 1 – 8.

82. M. Planchon, T. Jittawuttipoka, C. Cassier-Chauvat, F. Guyot, A. Gelabert, M. F. Benedetti, F. Chauvat, O. Spalla, Exopolysaccharides protect *Synechocystis* against the deleterious effects of Titanium dioxide nanoparticles in natural and artificial waters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 405, (2013), 35–43.

83. S. Pedroso Melegari, F. Perreault, R. H. Ribeiro Costa, R. Popovic, W. Gerson Matias, Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Aquatic Toxicology*, 142– 143, (2013), 431– 440.

84. J. Ji, Z. Long, D. Lin, Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella sp.*, *Chemical Engineering Journal*, 170, (2011), 525–530.

85. I. M. Sadiq, S. Pakrashi, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, Studies on toxicity of aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles to microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp., *J Nanopart Res*, 13, (2011), 3287–3299.
86. A. Oukarroum, S. Bras, F. Perreault, R. Popovic, Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, (2012), 80–85.
87. S. Ma. D. Lin, The biophysicochemical interactions at the interfaces between nanoparticles and aquatic organisms: adsorption and internalization, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 14, (2013), 145–160.
88. N. von Moos, P. Bowen, V. I. Slaveykova, Bioavailability of inorganic nanoparticles to planktonic bacteria and aquatic microalgae in freshwater, *Environ. Sci.: Nano*, 1, (2014), 214–232.
89. W. Jiang, H. Mashayekhi, B. S. Xing, Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles, *Environ. Pollut.*, 157, (2009), 1619–1625.
90. A. E. Nel, L. Mädler, D. Velegol, T. Xia, E. M. V. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova, M. Thompson, Understanding biophysicochemical interactions at the nano–bio interface, *Nat. Mater.*, 8, (2009), 543–557.
91. N. B. Hartmann, F. Von der Kammer, T. Hofmann, M. Baalousha, S. Ottofuelling, A. Baun, Algal testing of titanium dioxide nanoparticles—Testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability, *Toxicology*, 269, (2010), 190–197.
92. H. Qian, J. Li, L. Sun, W. Chen, G. D. Sheng, W. Liu, Z. Fu, Combined effect of copper and cadmium on *Chlorella vulgaris* growth and photosynthesis-related gene transcription, *Aquatic Toxicology*, 94, (2009), 56–61.
93. P. Echeveste, J. C. Silva, A. T. Lombardi, Cu and Cd affect distinctly the physiology of a cosmopolitan tropical freshwater phytoplankton, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143, (2017), 228–235.
94. K. S. Kumar, H. Uwe Dahms, J. Seong Lee, H. C. Kim, W. C. Lee, K. H. Shin, Algal photosynthetic responses to toxic metals and herbicides assessed by chlorophyll a fluorescence, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104, (2014), 51–71.

95. E. Morelli, E. Salvadori, R. Bizzarri, P. Cioni, E. Gabellieri, Interaction of CdSe/ZnS quantum dots with the marine diatom *Phaeodactylum tricorutum* and the green alga *Dunaliella tertiolecta*: A biophysical approach, *Biophysical Chemistry*, 182, (2013), 4–10.
96. S. Lin, P. Bhattacharya, N. C. Rajapakse, D. E. Brune, P. Chun Ke, Effects of Quantum Dots Adsorption on Algal Photosynthesis, *J. Phys. Chem. C*, 133, (2009), 10962–10966.
97. E. Morellia, P. Cionia, M. Posarelli, E. Gabellieri, Chemical stability of CdSe quantum dots in seawater and their effects on a marine microalga, *Aquatic Toxicology*, 122–123, (2012), 153–162.
98. M. Xu, G. Deng, S. Liu, S. Chen, D. Cui, L. Yang, Q. Wang, Free cadmium ions released from CdTe-based nanoparticles and their cytotoxicity on *Phaeodactylum tricorutum*, *Metallomics*, 2, (2010), 469–473.
99. R. F. Domingos, D. F. Simon, C. Hauser, K. J. Wilkinson, Bioaccumulation and Effects of CdTe/CdS Quantum Dots on *Chlamydomonas reinhardtii*: Nanoparticles or the Free Ions?, *Environ. Sci. Technol.*, 45, (2011), 7664–7669.
100. J. Kim, Y. Park, T. H. Yoon, C. S. Yoon, K. Choi, Phototoxicity of CdSe/ZnSe quantum dots with surface coatings of 3-mercaptopropionic acid or tri-*n*-octylphosphine oxide/gum arabic in *Daphnia magna* under environmentally relevant UV-B light, *Aquatic Toxicology*, 97, (2010), 116–124.
101. T.-T. Fang, X. Li, Q.-S. Wang, Z.-J. Zhang, P. Liu, C.-C. Zhang, Toxicity evaluation of CdTe quantum dots with different size on *Escherichia coli*, *Toxicology in Vitro*, 26, (2012), 1233–1239.
102. C. Saison, F. Perreault, J. C. Daigle, C. Fortin, J. Claverie, M. Morin, R. Popovic, Effect of core–shell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the green alga, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Aquatic Toxicology*, 96, (2010), 109–114.
103. D. N. Matorin, D. A. Todorenko, N. Kh. Seifullina, B. K. Zayadan, A. B. Rubin, Effect of Silver Nanoparticles on the Parameters of Chlorophyll Fluorescence and P700 Reaction in the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Microbiology*, 82-6, (2013), 809–814.



104. G. Oron, G. Shelef, A. Levi, Algal polymorphism in high rate waste water treatment ponds, *Hydrobiologia*, 77, (1981), 167-175.
105. D.F. Eaton, Reference materials for fluorescence measurement, *Pure Appl. Chem.*, 60(7), (1988), 1107–1114.
106. F. L. Arbeloa, P. R. Ojeda, I. L. Arbeloa, Fluorescence self-quenching of the molecular forms of Rhodamine B in aqueous and ethanolic solutions, *J. Lumin.*, 44(1–2), (1989), 105–112.
107. D. Magde, G.E. Rojas, P.G. Seybold, Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes, *Photochem. Photobiol.*, 70(5), (1999), 737–744.
108. T. Karstens, K. Kobs, Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements, *J. Phys. Chem.*, 84(14), (1980), 1871–1872.
109. M. Daimon, A. Masumura, Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region, *Appl. Opt.*, 46(18), (2007), 3811–3820.
110. J. Nowakowska, The Refractive Indices of Ethyl Alcohol and Water Mixtures, Master's Theses, Paper 668, Loyola University, Chicago, 1939.
111. M.V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko, Spectroscopic Study of Electronic States in an Ensemble of Close-Packed CdSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), 11617.
112. B.F. Silva, T. Andreani, A. Gavina, M.N. Vieira, C.M. Pereira, T. Rocha-Santos, R. Pereira, Toxicological impact of cadmium-based quantum dots towards aquatic biota: Effect of natural sunlight exposure, *Aquatic Toxicology*, 176, (2016), 197–207.
113. M. Noh, T. Kim, H. Lee, C. K. Kim, S. W. Joo, K. Lee, Fluorescence quenching caused by aggregation of water-soluble CdSe quantum dots, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 359, (2010), 39–44.
114. X. Wang, Y. Liu, X. Hou, A potential visual fluorescence probe for ultratrace arsenic (III) detection by using glutathione-capped CdTe quantum dots, *Talanta*, 84, (2011), 382–386.
115. Y. S. Xia, C. Q. Zhu, Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury (II), *Talanta*, 75, (2008), 215–221.

116. N. Doskaliuk, Y. Khalavka, P. Fochuk, Influence of the Shell Thickness and Ratio Between Core Elements on Photostability of the CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots Embedded in a Polymer Matrix, *Nanoscale Research Letters* 11, (2016), 216.
117. M.Q. Dai, W. Zheng, Z. Huang, L.Y.L. Yung, Aqueous phase synthesis of widely tunable photoluminescence emission CdTe/CdS core/shell quantum dots under a totally ambient atmosphere. *J Mater Chem*, 22, (2012), 16336–45.
118. C. Carrillo-Carrion, S. Cardenas, B. M. Simonet, M. Valcarcel, Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/vis light, *Chem. Commun.*, (2009), 5214–5226.
119. A.M. Smith, H. Duan, M.N. Rhyner, G. Ruan, S. Nie, A systematic examination of surface coatings on the optical and chemical properties of semiconductor quantum dots, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, (2006), 3895–3903.
120. S.A. Blanton, M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Photoluminescence wandering in single CdSe nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 3905–3907.
121. Y.F. Liu, J.S. Yu, Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: the effect of ligands, *J. Colloid Interface Sci.*, 333, (2009), 690–698.
122. Z. Yuan, A. Zhang, Y. Cao, J. Yang, Y. Zhu, P. Yang, Effect of mercaptocarboxylic acids on luminescent properties of CdTe quantum dots, *J. Fluoresc.*, 22, (2012), 121–127.
123. A.M. Smith, S. Nie, Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering, *Acc. Chem. Res.*, 43, (2010), 190–200.
124. L. Riveros, J. Astudillo, C.C. Vasquez, Danilo H. Jara, Ariel R. Guerrero, F. Guzman, I.O. Osorio-Roman, M.J. Kogan, Capping biological quantum dots with the peptide CLPFFD to increase stability and to reduce effects on cell viability, *J. Nanopart. Res.*, 18, (2016), 230.
125. K. Pechstedt, T. Whittle, J. Baumberg, T. Melvin, Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots: the critical effect of water molecules, *J. Phys. Chem. C*, 114, (2010), 12069–12077.

126. Y. S. Xia, C. Cao, C. Q. Zhu, Two distinct photoluminescence responses of CdTe quantum dots to Ag (I), *J Lumin.*, 128, (2008), 166-172.
127. C. Giancola, C. De Sena, D. Fessas, G. Graziano, G. Barone, DSC studies on bovine serum albumin denaturation: Effects of ionic strength and SDS concentration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 20, (1997), 193–204.
128. L. Zhao, R. Liu, X. Zhao, B. Yang, C. Gao, X. Hao, Y. Wu, New strategy for the evaluation of CdTe quantum dot toxicity targeted to bovine serum albumin, *Science of the Total Environment*, 407, (2009), 5019–5023.
129. T. Takagahara, K. Takeda, Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Physical Review B*, 46-23, (1992). 15578-15581
130. Lingzi Zhao, Rutao Liu, Xingchen Zhao, Bingjun Yang, Canzhu Gao, Xiaopeng Hao, Yongzhong Wu, New strategy for the evaluation of CdTe quantum dot toxicity targeted to bovine serum albumin, *Science of the Total Environment*, 407, (2009), 5019–5023.
131. E. S. Shibu, M. Hamada, S. Nakanishi, S. Wakida, V. Biju, Photoluminescence of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Modifications for making the invisible visible at ensemble and single-molecule levels, *Coordination Chemistry Reviews*, 263– 264, (2014), 2– 12.
132. Z. Dubinsky, J. Rotem, Relations between Algal Populations and the pH of Their Media, *Oecologia (Berl.)*, 16, (1974), 53—60.
133. J. Verduin, Principles of primary productivity: Photosynthesis under completely natural conditions. In: *Algae and man*, D. F. Jackson, Ed. New York: Plenum, 1964, 221-238.
134. S. Zhang, Y. Jiang, C. Chen, J. Spurgin, K. A. Schwehr, A. Quigg, W. Chin, P. H. Santschi, Aggregation, dissolution, and stability of quantum dots in marine environments: importance of extracellular polymeric substances, *Environ. Sci. Technol.*, 46, (2012), 8764–8772.
135. S. Zhang, Y. Jiang, C. Chen, D. Creeley, K. A. Schwehr, A. Quigg, W. Chin, P. H. Santschi, Ameliorating effects of extracellular polymeric substances excreted by *Thalassiosira pseudonana* on algal toxicity of CdSe quantum dots, *Aquat. Toxicol.*, 126, (2013), 214–223.

136. P. Chen, B. A. Powell, M. Mortimer, P. C. Ke, Adaptive Interactions between Zinc Oxide Nanoparticles and *Chlorella* sp., *Environ. Sci. Technol.* 46, (2012), 12178–12185.
137. R. Pedros, I. Moya, Y. Goulas, S. Jacquemoud, Chlorophyll fluorescence emission spectrum inside a leaf, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, (2008), 498–502.
138. F. Franck, P. Juneau, R. Popovic, Resolution of the Photosystem I and Photosystem II contributions to chlorophyll fluorescence of intact leaves at room temperature, *Biochim. Biophys. Acta*, 1556, (2002), 239–246.
139. S. Malkin, D. Fork, Photosynthetic Units of Sun and Shade Plants, *Plant Physiol.*, 67, (1981), 580-583.
140. S. Malkin, P. A. Armond, H. A. Mooney, D. C. Fork, Photosystem II Photosynthetic Unit Sizes from Fluorescence Induction in Leaves: Correlation to photosynthetic capacity, *Plant Physiol.*, 67, (1981), 570-579.
141. H. K. Lichtenthaler, F. Babani, Light Adaptation and Senescence of the Photosynthetic Apparatus. Changes in Pigment Composition, Chlorophyll Fluorescence Parameters and Photosynthetic Activity, Chapter 28 from George C. Papageorgiou and Govindjee (eds): *Chlorophyll a Fluorescence: A Signature of Photosynthesis*, 2004, 713-736.
142. H. K. Lichtenthaler, G. Kuhn, U. Prenzel, D. Meier, Chlorophyll-protein levels and degree of thylakoid stacking in radish chloroplasts from high-light, low-light and bentazon-treated plants, *Physiologia Plantarum*, 56-2, (1982), 183-188.
143. F. Rizzo, G. Zucchelli, R. Jennings, S. Santabarbara, Wavelength dependence of the fluorescence emission under conditions of open and closed Photosystem II reaction centres in the green alga *Chlorella sorokiniana*, *Biochim. Biophys. Acta*, 1837, (2014), 726–733.
144. Govindjee, J. Ames, D. Ch. Fork, *Light Emission by Plants and Bacteria*, 1986, by Academic press, INC, London.
145. Y. Wang, A-J Miao, J. Luo, Z.-B Wei, J-J Zhu, L-Y Yang, Bioaccumulation of CdTe Quantum Dots in a Freshwater Alga *Ochromonas danica*: A Kinetics Study, *Environ. Sci. Technol.*, 47, (2013), 10601–10610.

146. S. M. Macfie, P. M. Welbourn, The Cell Wall as a Barrier to Uptake of Metal Ions in the Unicellular Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae), *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, (2000), 413–419.
147. Ch. Zhou, V. Vitiello, D. Pellegrini, Ch. Wu, E. Morelli, I. Buttino, Toxicological effects of CdSe/ZnS quantum dots on marine planktonic organisms, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 123, (2016), 26–31.

## PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

### **Publikacijos, įrašytos į Thomson Reuters Web of Science duomenų bazę:**

1. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis. Effect of light on stability of thiol-capped CdSe/ZnS quantum dots in the presence of albumin. Lithuanian Journal of Physics, Vol. 54, No. 4, pp. 256–265 (2014).
2. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis. The dose-dependent photobleaching of CdTe quantum dots in aqueous media. Journal of Luminescence, 201 (2018) 434–44.

### **Dalyvavimas tarptautinėse ir šalies konferencijose:**

1. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Effects of protein and light on stability of CdSe/Zn-TGR quantum dots in aqueous media: spectroscopic study, Open Readings 2012, Kovas, Vilnius, Lietuva.
2. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, Puslaidininkinių kvantinių taškų fotostabilumo tyrimai vandeningose ir biologinėse modelinėse terpėse, Studentų mokslinių tyrimų 2011-2012 metų konferencija, 2012, Vilnius, Lietuva.
3. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Spectroscopic study of quantum dots photostability in aqueous and biological model systems, 2013, 40-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva.
4. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Effects of blue light on stability and toxicity of CdSe quantum dots in media with microalgae: spectroscopic and microscopic study, 2014, Open Readings 2014, Kovas, Vilnius, Lietuva.
5. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Photostability and toxicity of quantum dots in media with microalgae, Nanotechnology: Research and Development, 2014, Gegužės 15-16, Vilnius, Lietuva.
6. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, Photostability and toxicity of CdSe hydrophilic quantum dots in media with freshwater algae, Naujametė fizikos konferencija LTφ, 2015 m. sausio 2-3 d. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas.

7. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, CdTe kvantinių taškų ir mėlynos spinduliuotės poveikiai gėlavandeniams vienląsčiams dumbliams, 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2015 m. birželio 17-19 d. Vilnius.
8. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Photostability of hydrophilic quantum dots in the presence of albumin and in the medium with algae cells, 16th Congress of the European Society for Photobiology, rugpjūčio 31 d. – rugsėjo 4 d., 2015, Aveiro, Portugalija.
9. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Photostability of core and core/shell quantum dots in the presence of albumin and in mouse fibroblast cells, Open Readings 2017 m. kovo 14-17 d., Vilnius, Lietuva.
10. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, Photoinduced changes in spectral properties of CdTe quantum dots in the presence of ions and albumin, 17th Congress of the European Society for Photobiology, 2017 m. rugsėjo 4-8 d., Piza, Italija.
11. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, R. Rotomskis, Šviesos sukelti CdTe kvantinių taškų spektrinių savybių pokyčiai modelinėse ir biologinėse terpėse, 42-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2017 m. spalio 4-6 d. Vilnius.
12. I. A. Jakaitytė, A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, Effects of heavy metals ions and quantum dots on the autofluorescence of freshwater microalgae, Open Readings 2019, kovas, Vilnius, Lietuva.
13. S. Bagdonas, V. Karabanovas, V. Poderys, A. Kalnaitytė, G. Jarockytė, R. Rotomskis, Luminescent nanoparticles for cellular imaging and theranostics, Conference Photonics North 2019, gegužės 21-23 d., Kvebekas, Kanada.

**Publikacijos nesusijusios su doktorantūros tema:**

1. A. Kalnaitytė, S. Bagdonas, Photoinduced bleaching and degradation of chlorophylls in freshwater algae, Open Readings 2015, kovo 24-27 d., Vilnius, Lietuva.

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt),  
[www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 15 egz.