



HYBRID NANOSTRUCTURES
FOR BIOMEDICINE
ITMO UNIVERSITY

ITMO

Микро- и наноструктурированные люминофоры для биологии и медицины

д.ф.-м.н. Анна Олеговна Орлова,
вед. проф. НОЦ ФН ИТМО,
рук. лаборатории «Гибридные наноструктуры для биомедицины»
Университет ИТМО

16 октября 2023
Санкт-Петербург





Пятая международная конференция • Школа молодых учёных

**ФИЗИКА —
НАУКАМ О ЖИЗНИ**

Санкт-Петербург • 16–19 октября • 2023



- Как мы можем использовать люминесцирующие НЧ в биомедицинских приложениях.  
- Люминесцирующие НЧ и молекулы: насколько отличается их люминесценция?
- Полупроводниковые нанокристаллы: влияние формы, химического состава, архитектуры на их оптические и фотофизические свойства.
- Сенсорика на основе наночастиц: люминесцентные и фотоэлектрохимические сенсоры на основе квантовых нанокристаллов
- Сенсibilизаторы активных форм кислорода (АФК) на основе квантовых нанокристаллов: особенности генерации АФК и как мы их можем применить
- Заключение

Люминофоры для биологии и медицины



Сенсорика

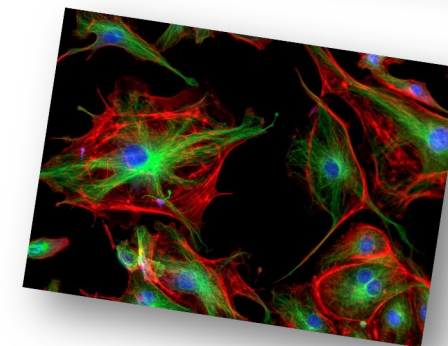
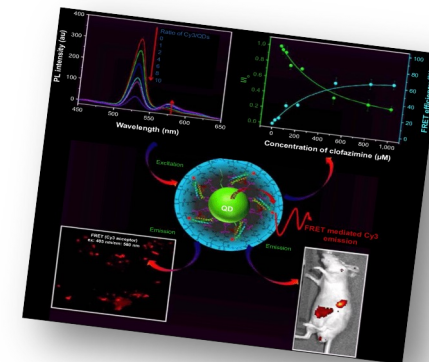
- Загрязнители
- Опасные газы
- Термометрия
- Биомаркеры

Визуализация

- Визуализация клеток
- Визуализация тканей
- Визуализация таргетирования

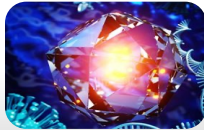
Тераностика

- Фотодинамическая терапия
- Фототермическая терапия
- Sonodynamic Therapy

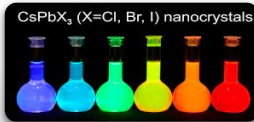




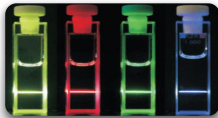
**Полупроводниковые нанокристаллы.
Квантовые точки, Стержни, Нанопластины,
Тетраподы**



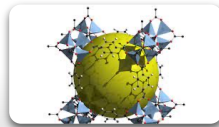
**Люминесцирующий наноуглерод.
Наноалмазы, Графеновые квантовые точки,
Углеродные точки**



Перовскиты



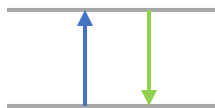
Наночастицы, допированные ионами РЗЭ



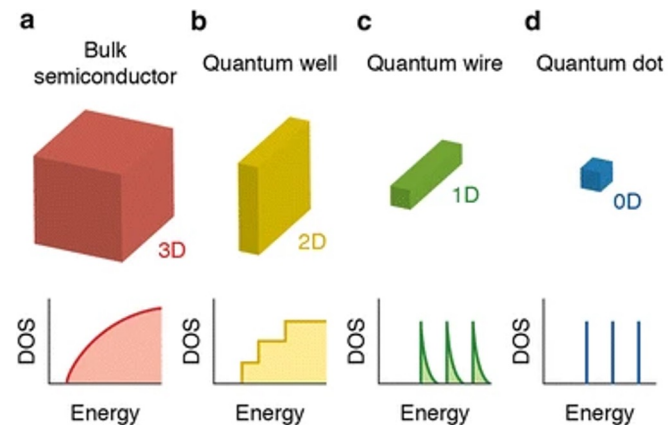
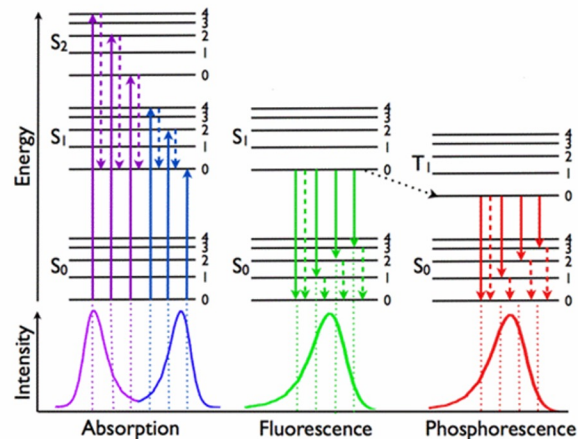
Металлоорганические каркасы

Люминесцирующие НЧ и молекулы

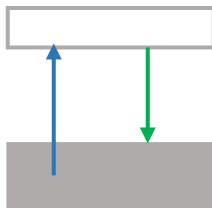
Атомы



Молекулы



Объемные полупроводники

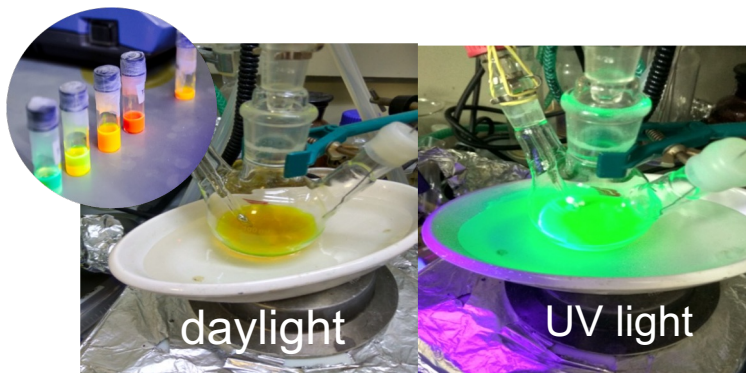


Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals DOI: 10.1007/s41061-016-0060-0



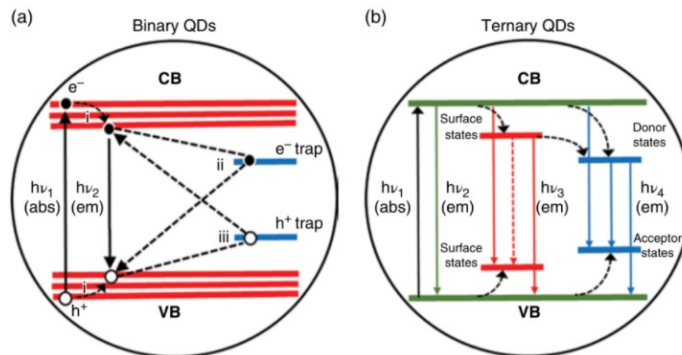
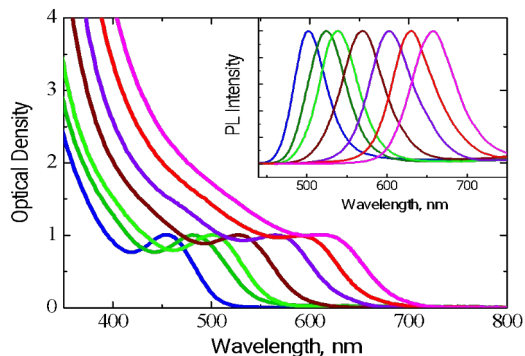
**Полупроводниковые квантовые
нанокристаллы.
Фотофизические свойства.**

Полупроводниковые нанокристаллы

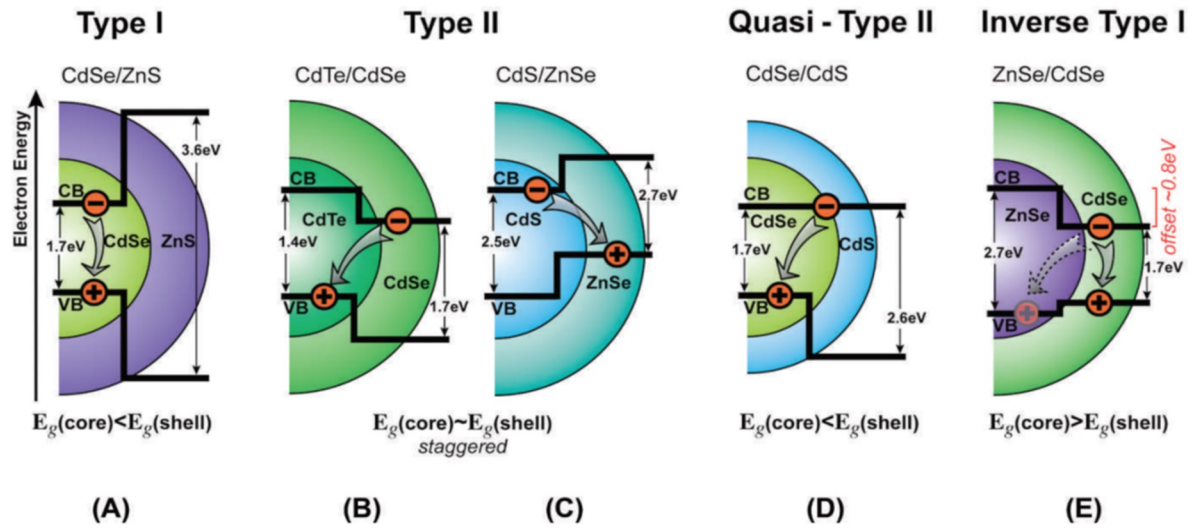


- Видимый спектральный диапазон: CdTe, CdSe, CdS, InP, ZnSe, CIS, AIS, ZnS:Mn КТ
- Оптические свойства определяются химическим составом, размером, архитектурой
- Протяженный спектр поглощения
- Высокий квантовый выход люминесценции (до 95%)
- высокая химическая и фотостабильность
- поверхность КТ легко модифицируется

Absorption and PL spectra of InP QDs (2-6 nm)



Santos J. et al. Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry. – Wiley, Chichester, UK, 2019.

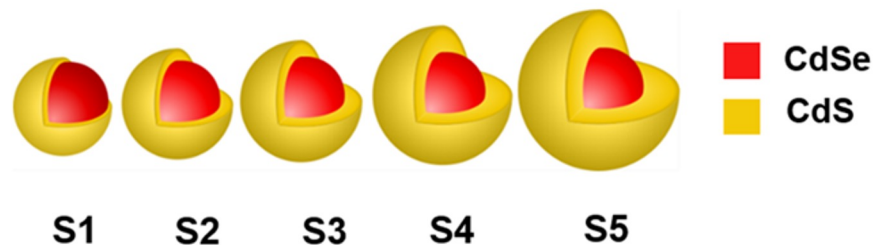
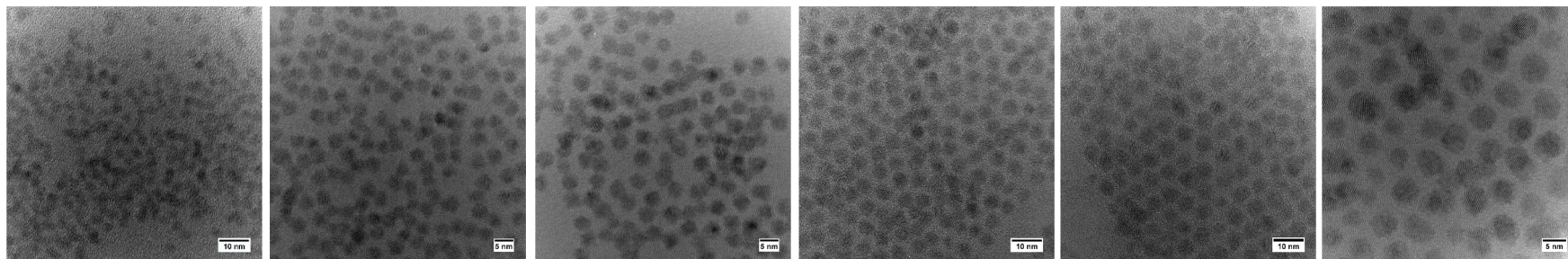


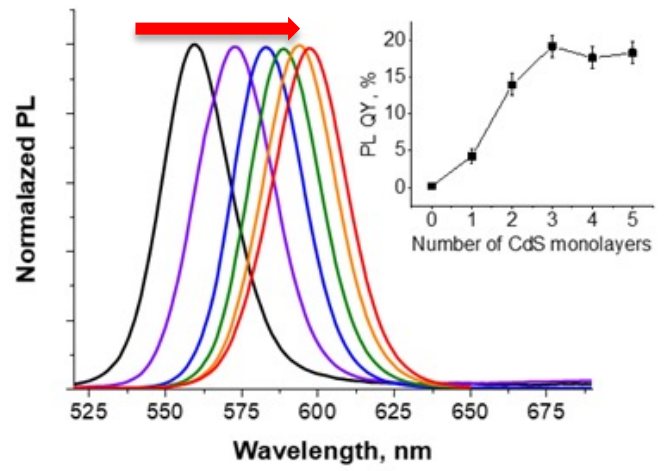
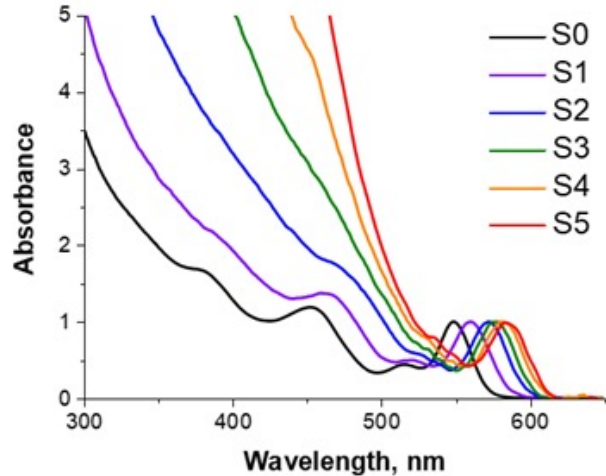
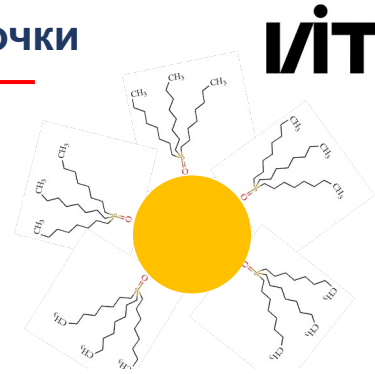
(A) Type I: both carriers in the core. (B) Type II: electron in the shell. (C) Type II: hole in the shell. (D) Quasi-Type II: electron both in the core and in the shell. (E) Inverse-Type I: both carriers in the shell

E. Petryayeva, W. R. Alaar, I. L. Medintz. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging Applied Spectroscopy, Volume 67 issue 3, pages 215-252 DOI: 10.1366/12-06948

Квази-тип II КТ: зависимость люминесценции от толщины оболочки

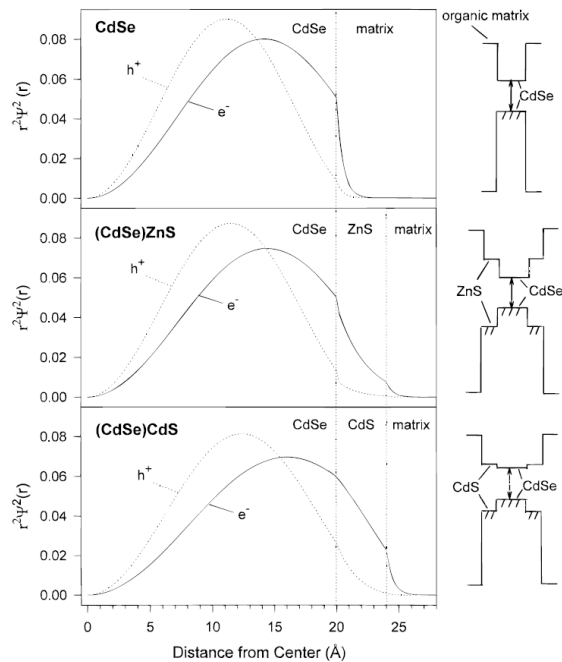
nm	S0	S1	S2	S3	S4	S5
Diameter	2.8 ± 0.4	3.7 ± 0.4	4.1 ± 0.4	4.5 ± 0.5	4.9 ± 0.6	5.2 ± 0.8
Shell thickness	0	0.45	0.65	0.85	1.05	1.2





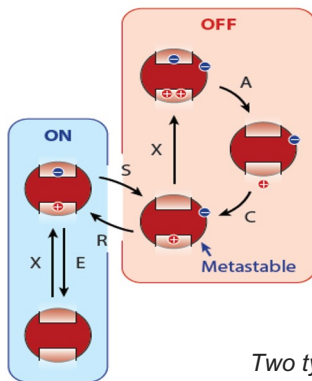
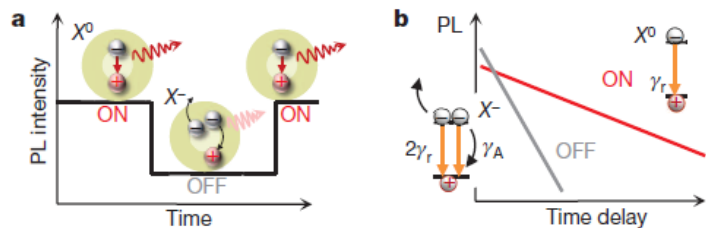
Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots
DOI: 10.1021/acsnano.7b04199

Влияние материала и толщины оболочки на оптические свойства полупроводниковых квантовых точек типа ядро/оболочка (core-shell)



Радиальная часть функций распределения для волновых функций электронов и дырок в CdSe КТ (а) диаметром 2 нм, CdSe/ZnS КТ(б) и CdSe/CdS (в), толщина оболочки 0,4 нм

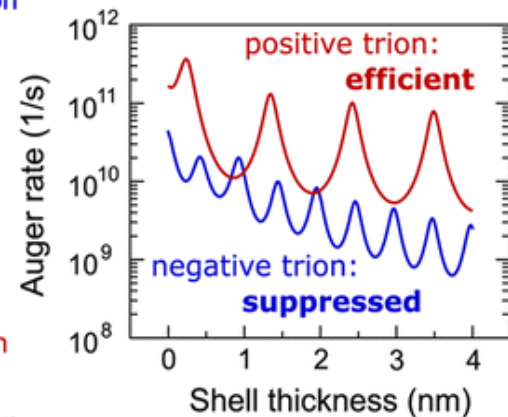
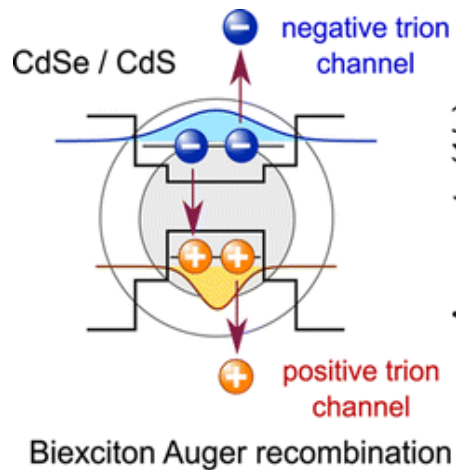
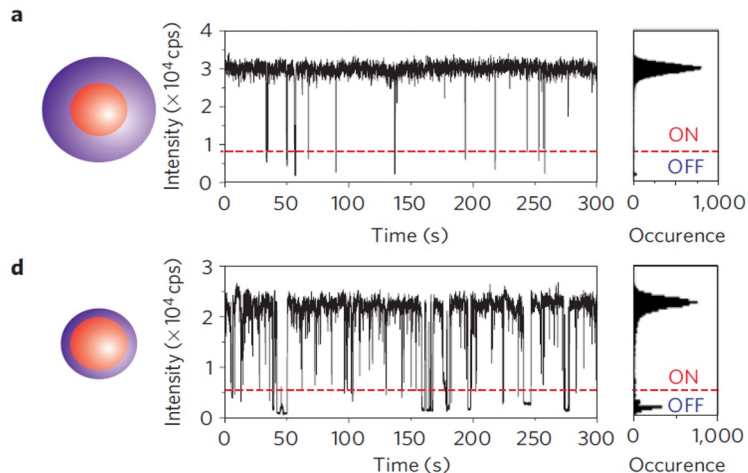
CdTe, CdSe, CdS, CdSe/ZnS, CdSe/Cds, ZnSe/ZnS, InP/ZnS



- Exhibit PL intermittency (blinking)
- Excitonic PL is characterized with multiexponential decay
- Could demonstrate delayed PL signals

Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots.
Nature 479, 203–207 (10 November 2011) V.I. Klimov, Han Htoon et al. DOI:10.1038/nature10569
 Delayed Exciton Emission and Its Relation to Blinking in CdSe Quantum Dots.
 F.T. Rabouw et al. *Nano Letters* (2015) 15 (11), 7718-7725 DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03818

КТ с гигантской оболочкой



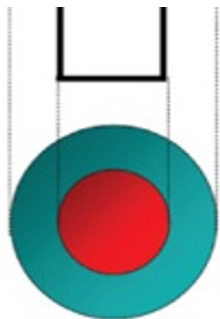
*Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. Ou Chen et al. *Nature Materials* (2013) 12, 445-451

**Biexciton Auger Recombination in CdSe/CdS Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. R. Vaxenburg, A. Rodina, E. Lifshitz, and A.L.Efros. *Nano Letters* (2016) 16 (4), 2503-2511

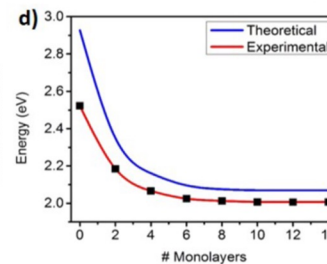
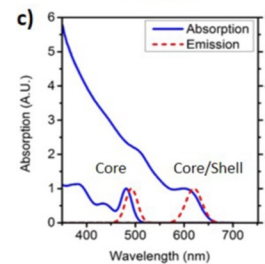
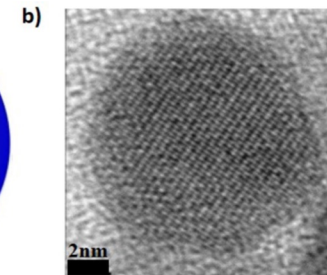
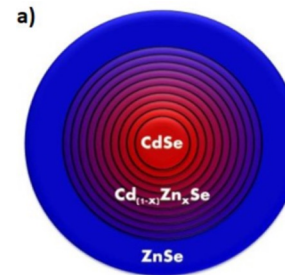
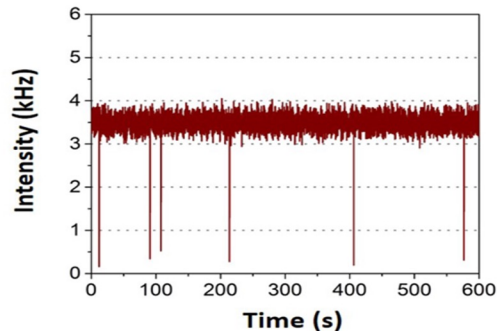
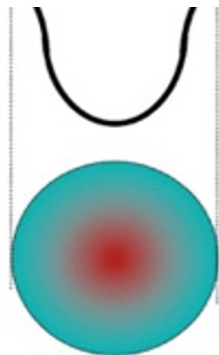
Аллоидные КТ

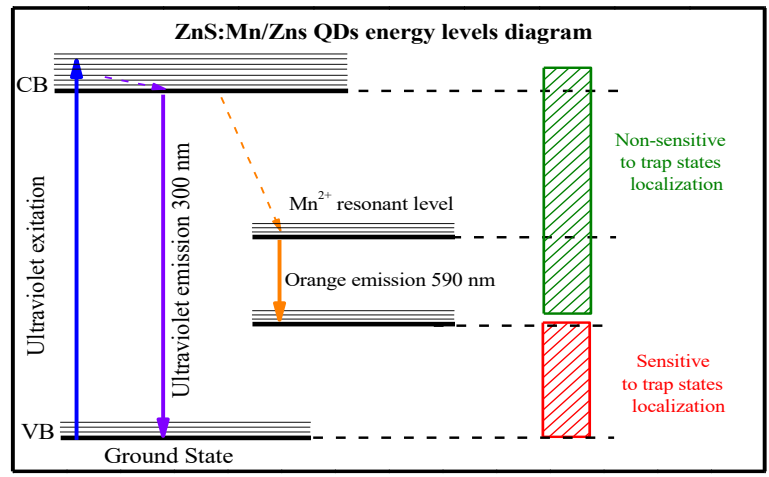
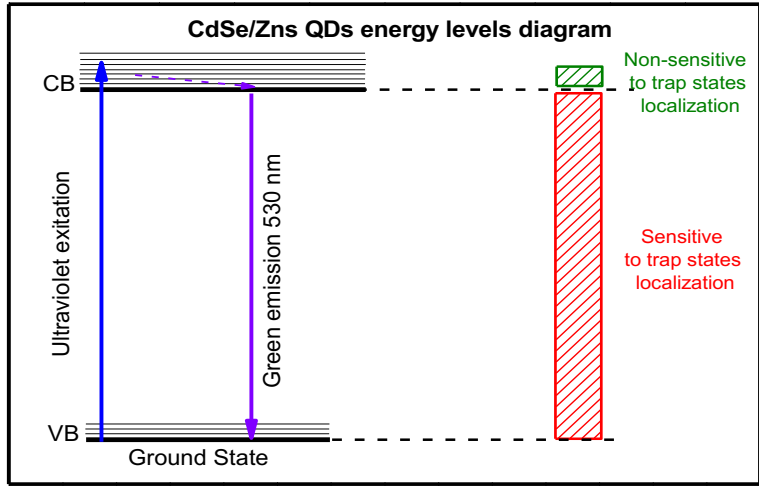
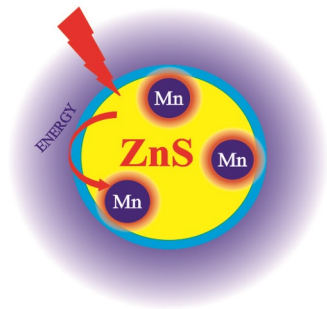
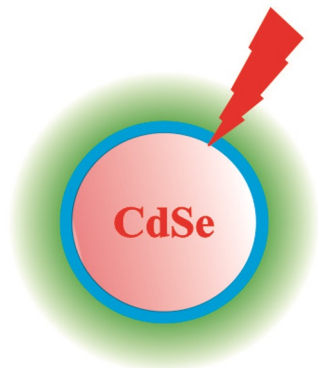
Potential energy functions of QDs

Core-shell type I QDs



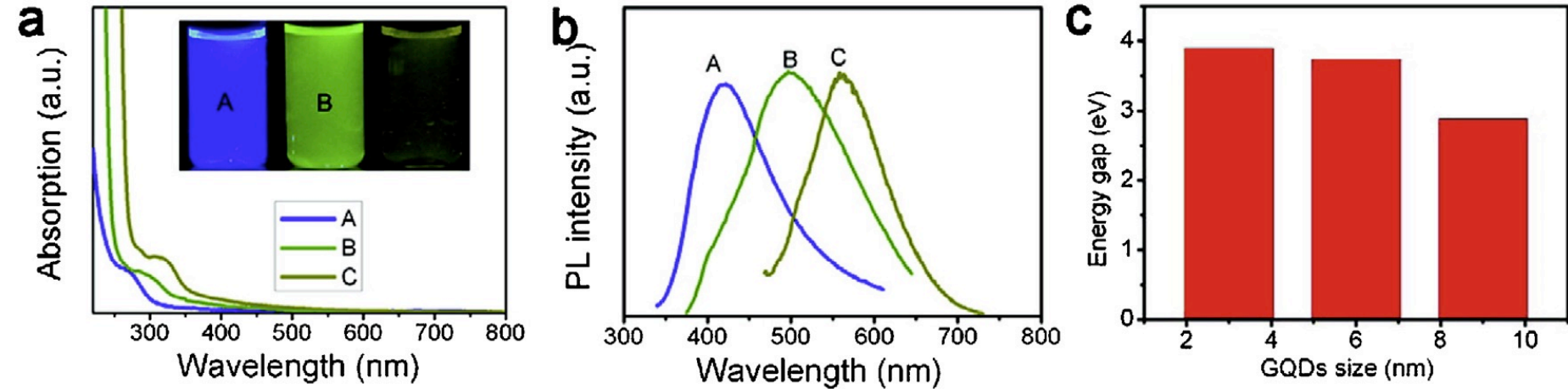
Alloyed QDs





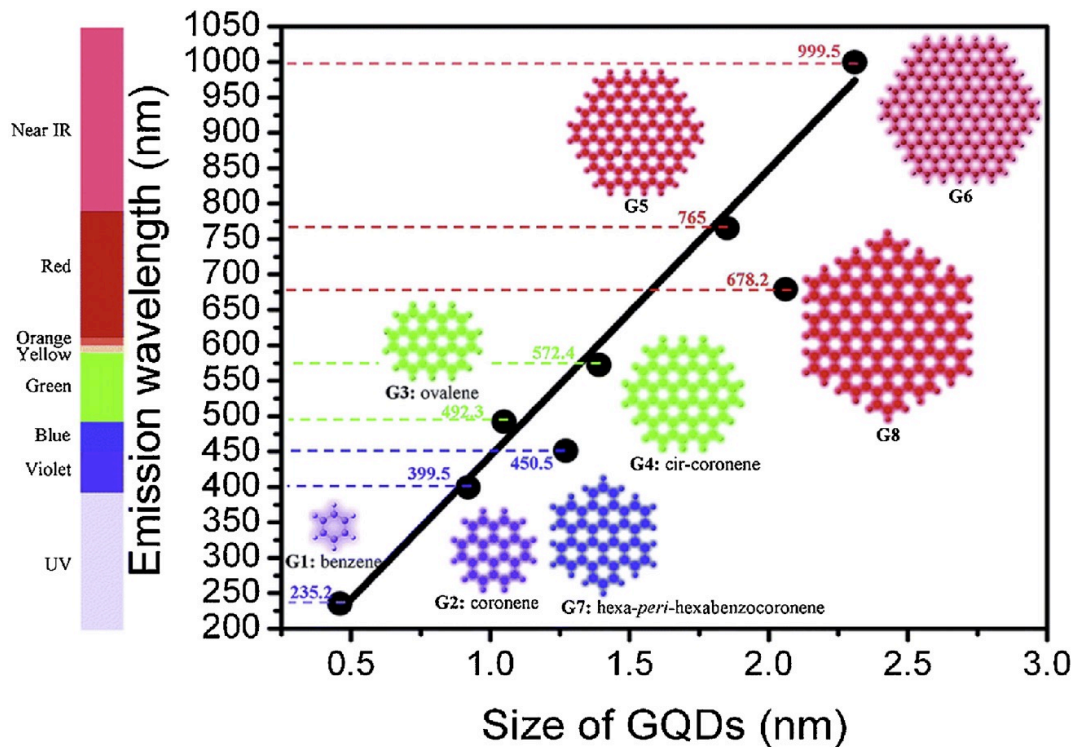


**Люминесцирующий
наноструктурированный углерод.
Углеродные точки и графеновые квантовые
точки.**

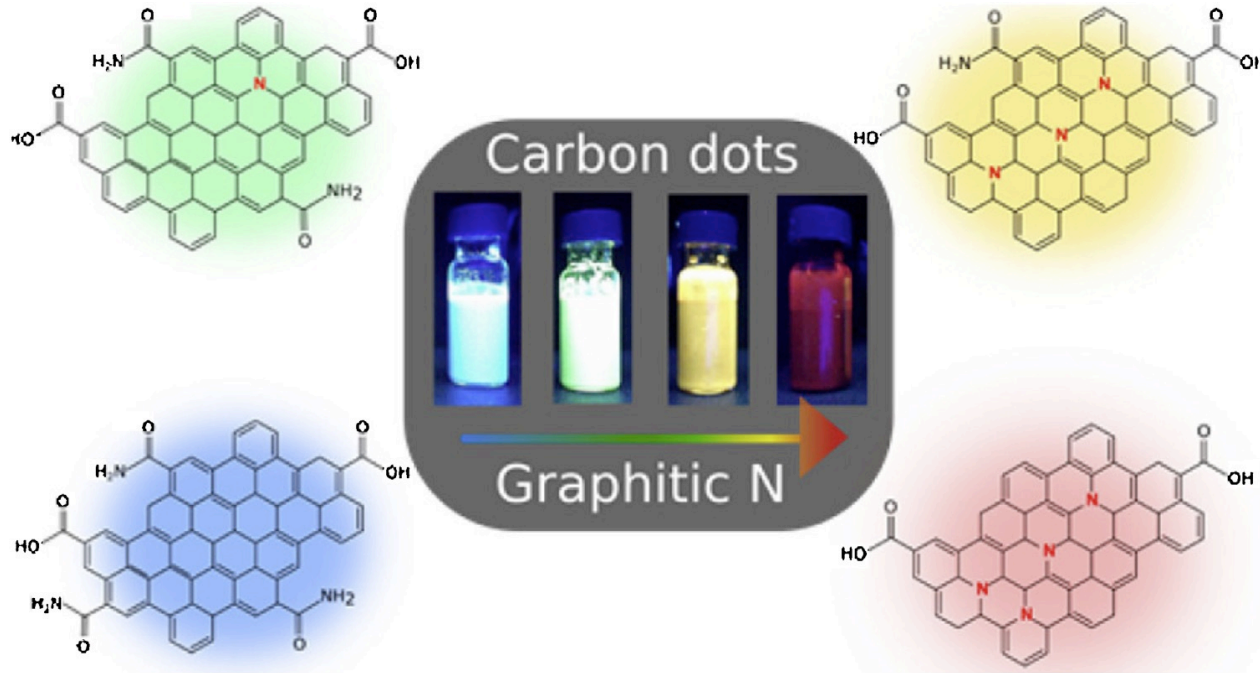


(a) Absorption spectra, (b) photoluminescence spectra of carbon dots A, B, and C, corresponds to synthesized reaction temperature at 120, 100 and 80°C, respectively, and (c) relationship between the energy gap and the size of QDs

Углеродные точки и графеновые квантовые точки



Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots *J Mater. Chem. C*, 2014,2, 6954-6960

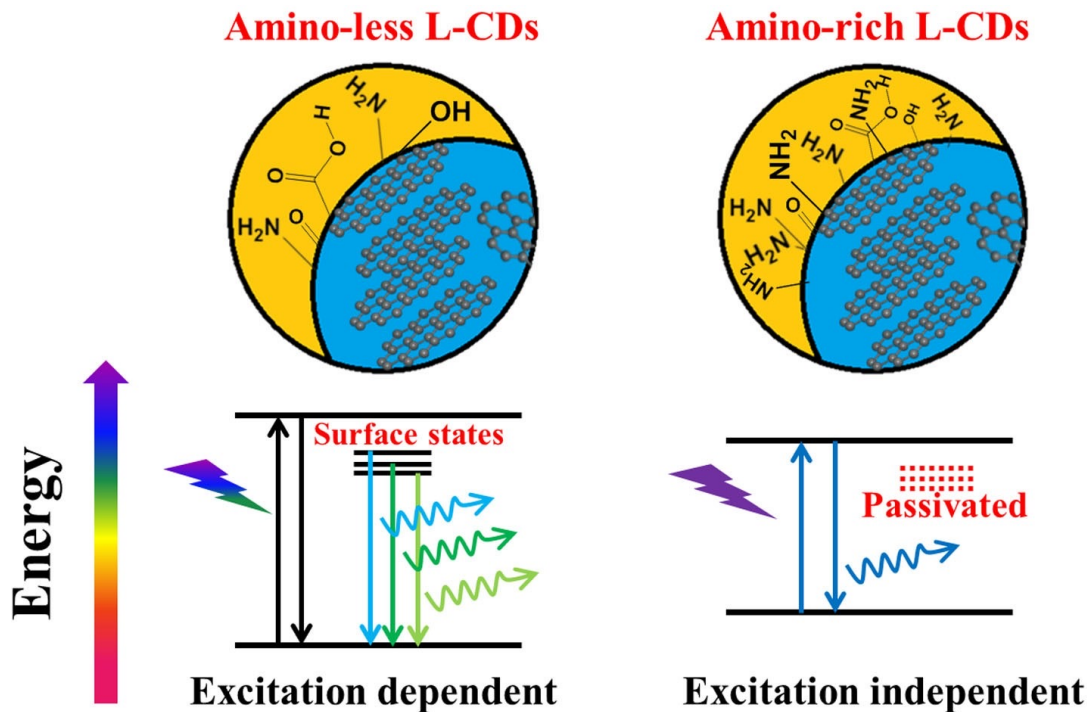


Зависимость люминесцентных свойств углеродных точек от концентрации атомов азота

Graphitic Nitrogen Triggers Red Fluorescence in Carbon Dots ACS Nano 2017, 11, 12, 12402–12410

<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06399>

Углеродные точки и графеновые квантовые точки

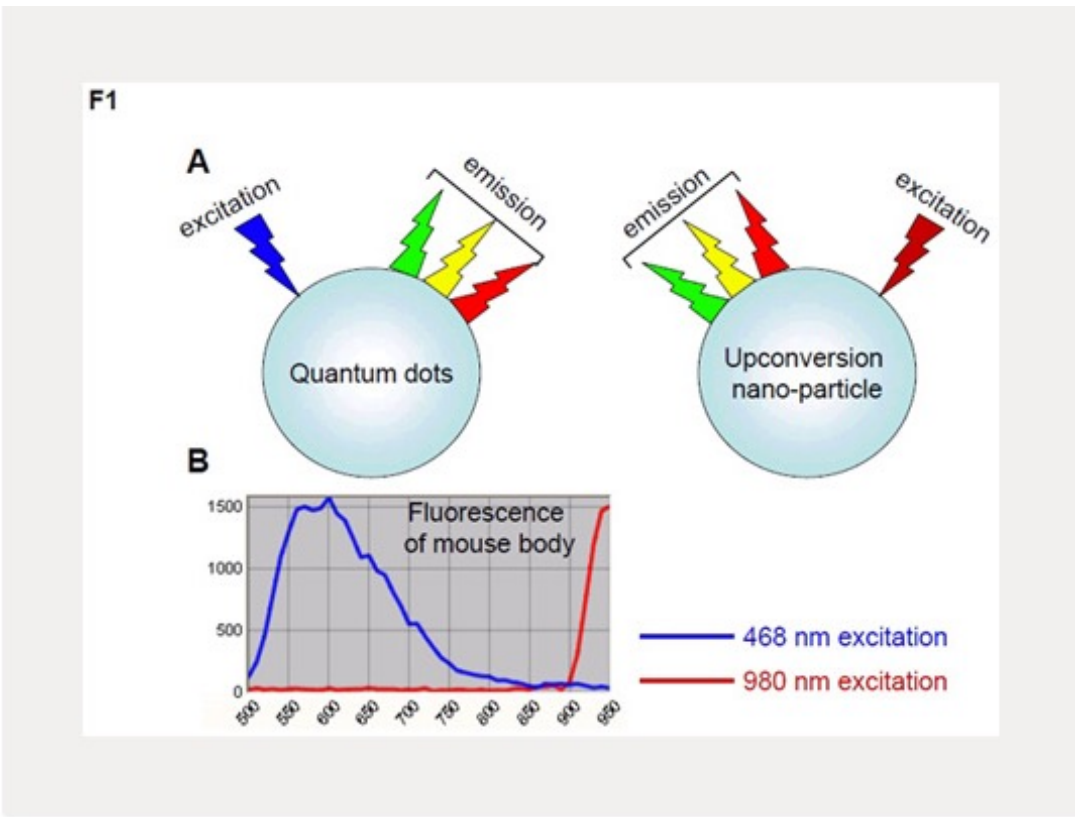


Зависимость люминесцентных свойств углеродных точек поверхностной концентрации аминогрупп

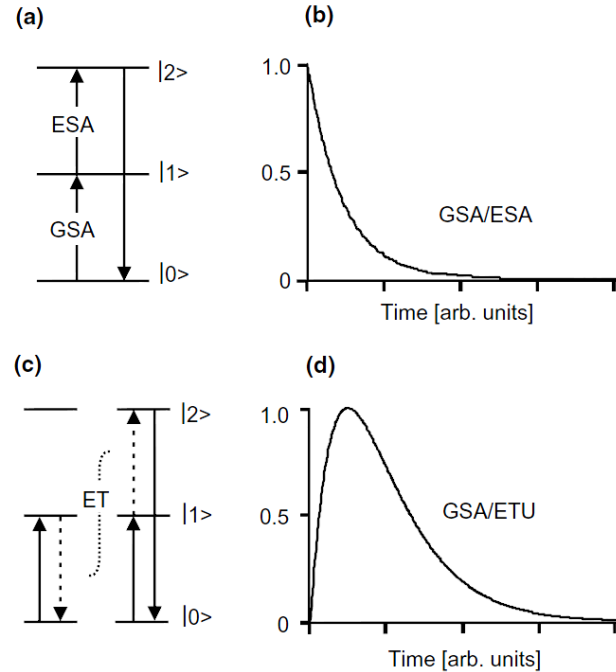
Li, X., Zhang, S., Kulinich, S. *et al.* Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be^{2+} detection. *Sci Rep* **4**, 4976 (2014)



Наночастицы, допированные ионами РЗЭ



Сравнение механизма возбуждения люминесценции КТ и Апконверсионных частиц

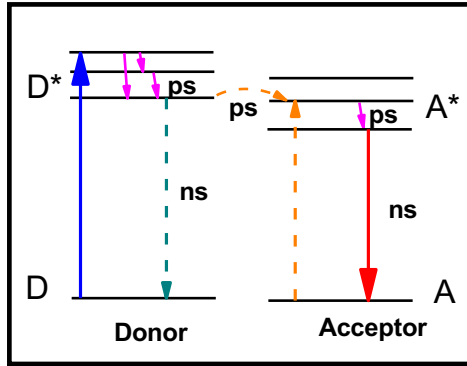


- (a), (c) – схематичное представление наиболее вероятных механизмов up-конверсии;
(b), (d) – затухание up-конверсионной люминесценции после короткого возбуждающего импульса.
GSA – поглощение с основного состояния;
ESA – поглощение с возбужденного состояния;
ET – перенос энергии



**Сенсорика на основе наночастиц:
люминесцентные и
фотоэлектрохимические сенсоры на
основе квантовых нанокристаллов**

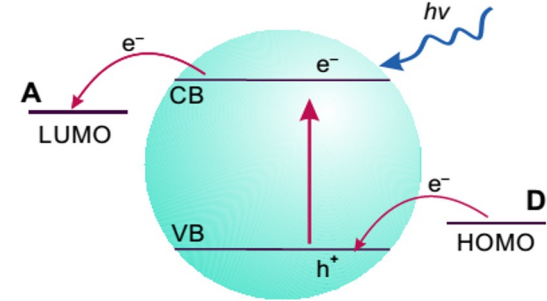
Резонансный перенос энергии FRET



$$k_{ET}^{dd} = k_D^f \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 = \frac{1}{\tau_{D_0}^f} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6$$

$$k_{CT}(R) = k_{CT}^0 \cdot e^{-\beta R}$$

Фотоиндуцированный перенос заряда

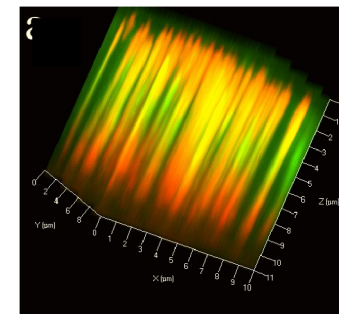
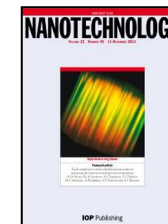
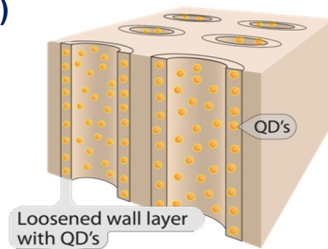
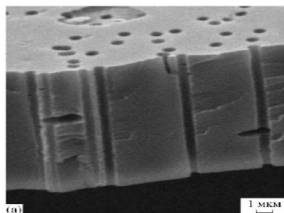


$$\varphi_{NCs} = \frac{k_r}{(k_r + k_{nr} + k_{FRET\ or\ CT} + k_{trap-states})}$$

$$Q_{FRET\ or\ CT} = \frac{n \cdot k_{FRET\ or\ CT}}{(k_r + k_{nr} + n \cdot k_{FRET\ or\ CT})}$$

Люминесцентные сенсоры

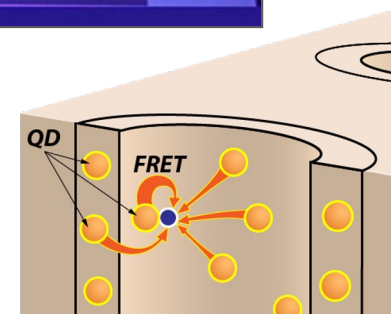
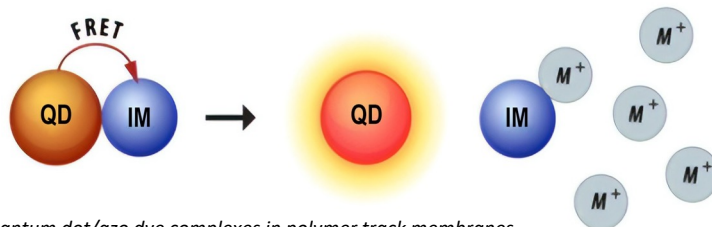
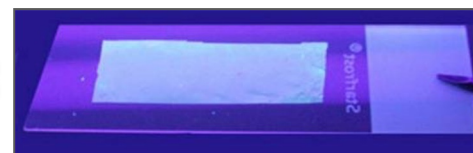
SEM and a sketch of Poly(ethylene terephthalate) track pore membranes (PET TM)



CdSe/ZnS QDs



PET TM



Fluorescence energy transfer in quantum dot/azo dye complexes in polymer track membranes

DOI: 10.1186/1556-276X-8-452

Dissociative CdSe/ZnS quantum dot-molecule complex for luminescent sensing of metal ions in aqueous solutions DOI: 10.1063/1.3490218

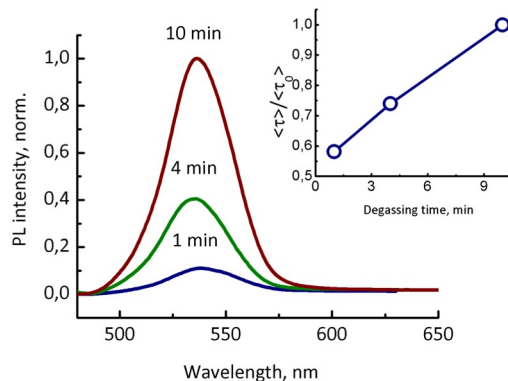
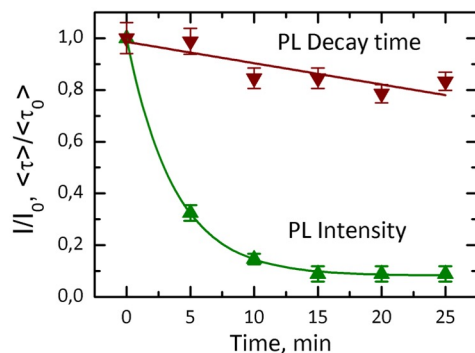
Track membranes with embedded semiconductor nanocrystals: structural and optical examinations

DOI 10.1088/0957-4484/22/45/455201

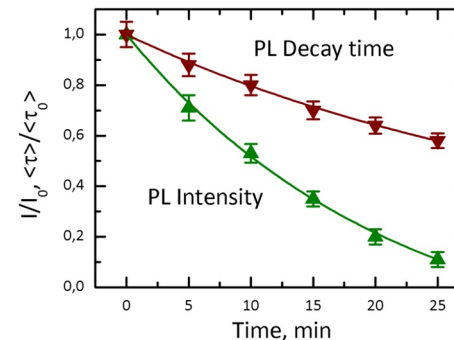
Interaction of QDs with ammonia vapor



CdSe/ZnS QDs in TM



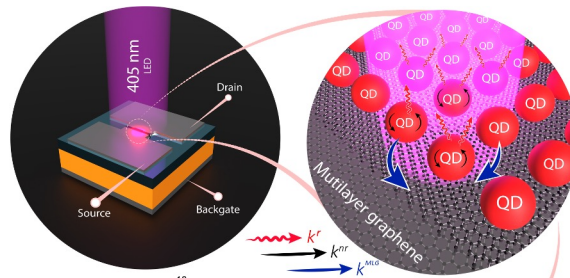
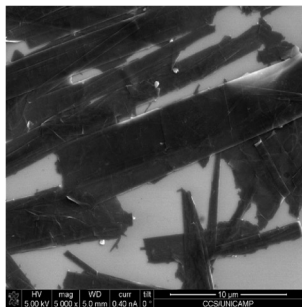
CdSe/ZnS QDs in Porous Glass



Degassing under 1 Torr

$C_{\text{ammonia}} \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

SEM of Graphene nanobelts



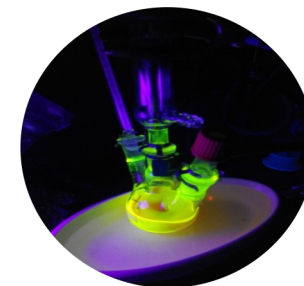
$$\Gamma = 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

$$k = 6 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_A = 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

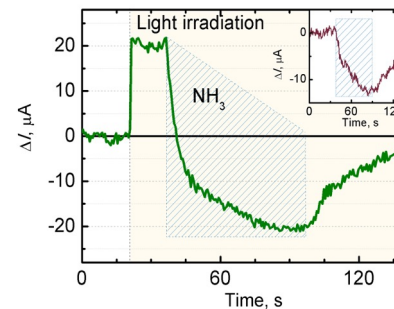
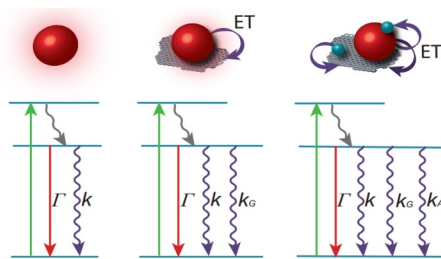
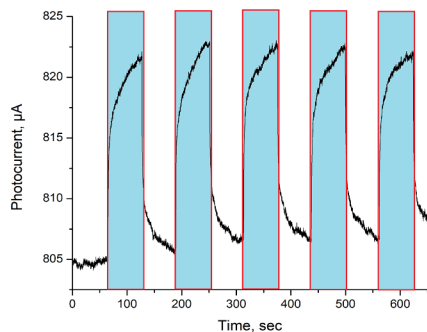
$$k_G = 2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$$

Colloidal QDs



Photoresponse with analytes

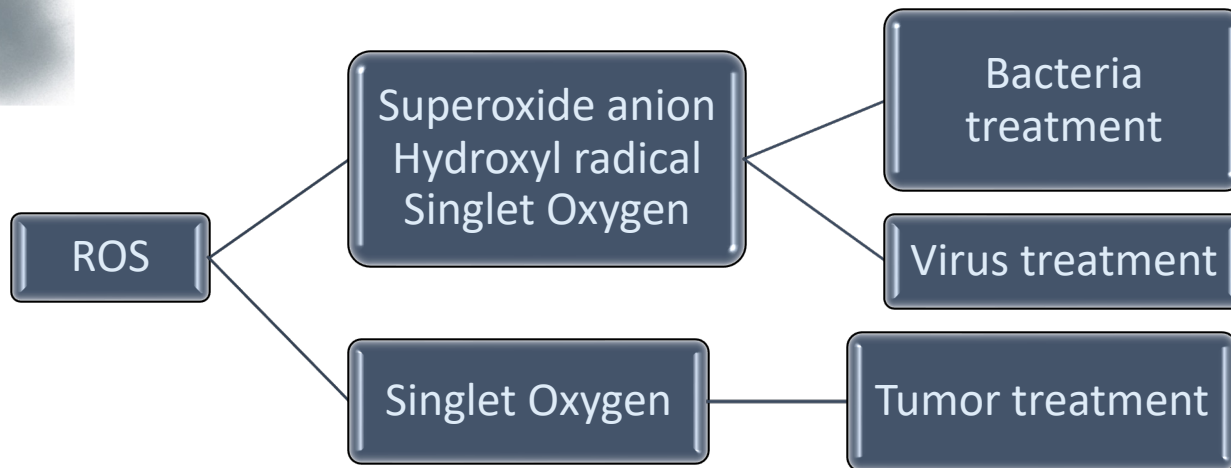
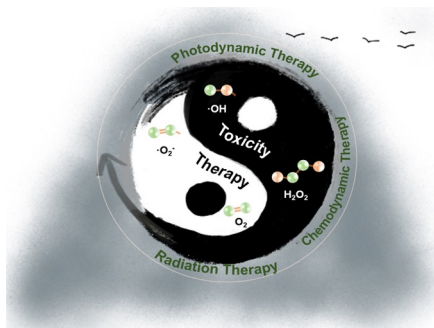
Photoresponse





Сенсибилизаторы АФК на основе КТ

Активные формы кислорода (АФК)



Tuning the Toxicity of Reactive Oxygen Species into Advanced Tumor Therapy

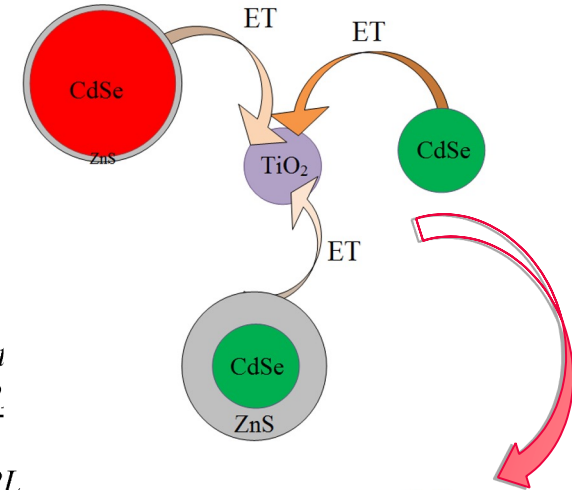
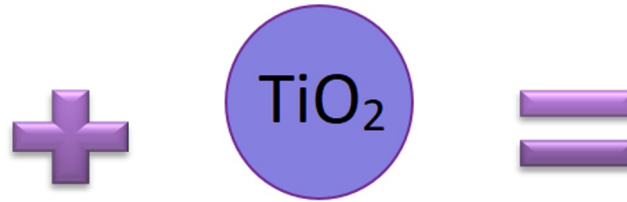
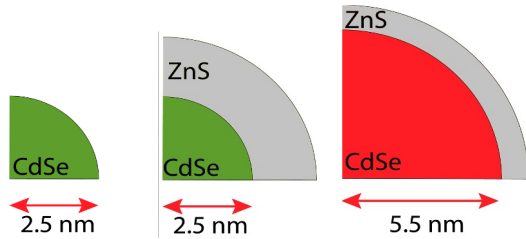
An Xie, He Li, Yumei Hao & Yujia Zhang

Nanoscale Research Letters volume 16, Article number: 142 (2021) DOI: 10.1186/s11671-021-03599-8

Сенсибилизаторы АФК на основе КТ

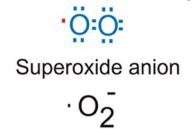
$$\tau_{PL}^0 = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

$$\tau_{PL}^{str} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{ET}}$$



ET efficiency

$$Q_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}} = 1 - \frac{\tau_{PL}^{str}}{\tau_{PL}^0}$$



Bactericidal Activity of Multilayered Hybrid Structures Comprising Titania Nanoparticles and CdSe Quantum Dots under Visible Light

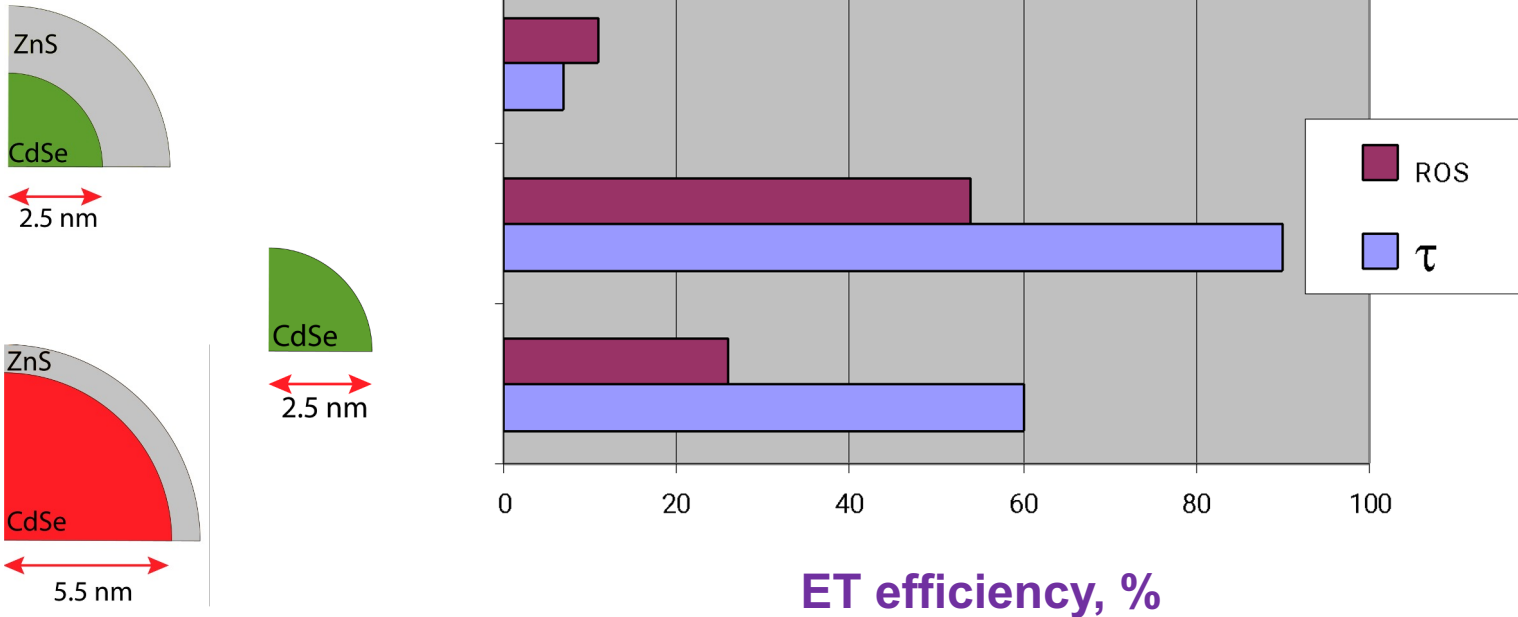
DOI: 10.3390/nano11123331

Photoinduced charge transfer in hybrid structures based on titanium dioxide NPs with multicomponent qd exciton luminescence decay

DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02481

Photoinduced electron transport in QDs-based hybrid structures with TiO2 nanoparticles DOI: 10.1088/1742-6596/1092/1/012057

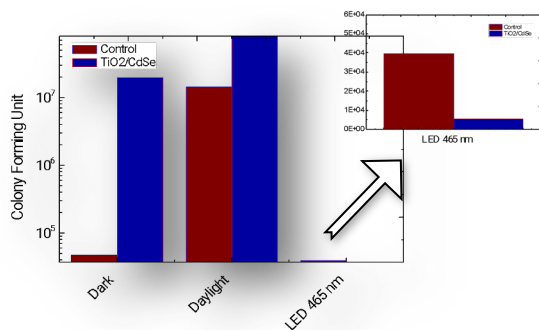
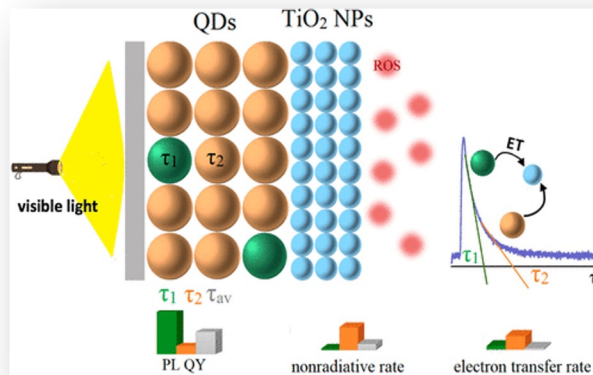
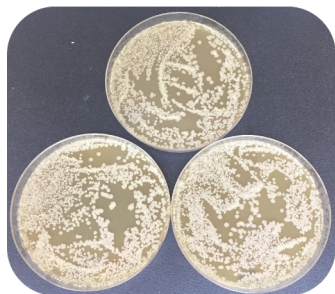
Estimation of ET efficiency by ROS generation and PL kinetics of QDs



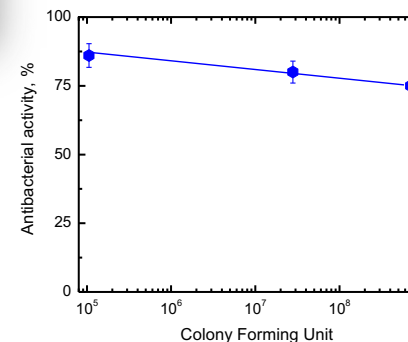
Bactericidal Activity of Multilayered Hybrid Structures Comprising Titania Nanoparticles and CdSe Quantum Dots under Visible Light DOI: 10.3390/nano11123331
Photoinduced charge transfer in hybrid structures based on titanium dioxide NPs with multicomponent qd exciton luminescence decay DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02481
Photoinduced electron transport in QDs-based hybrid structures with TiO2 nanoparticles DOI: 10.1088/1742-6596/1092/1/012057

Сенсибилизаторы АФК на основе КТ

Mycobacterium smegmatis as a model for *Mycobacterium Tuberculosis*



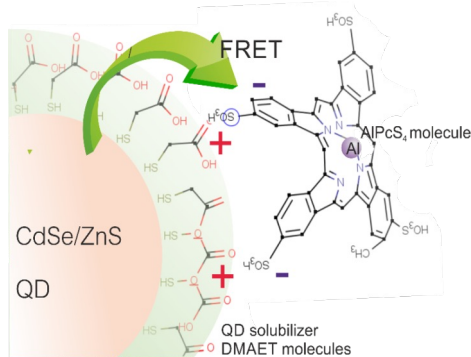
Bacteria grow efficacy



Dependence of bactericidal properties of the structures on CFU

Bactericidal Activity of Multilayered Hybrid Structures Comprising Titania Nanoparticles and CdSe Quantum Dots under Visible Light DOI: 10.3390/nano11123331

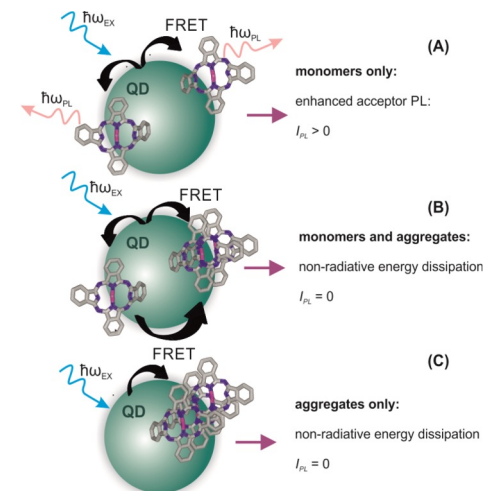
Electrostatic interaction



$$n = \frac{C_a}{C_{QDs}}$$

$$E_h(n, \alpha) \sim E_{obs} \frac{\sum_{m=1}^{\alpha} P(m)}{\sum_{m=1}^{\infty} P(m)}$$

$$\varphi_{a,h}^{direct}(n, \alpha) \sim \varphi_0 \frac{\sum_{m=1}^{\alpha} P(m)\alpha}{\sum_{m=1}^{\alpha} P(m)\alpha + \frac{\varepsilon_a^A}{\varepsilon_a^M} (n - \sum_{m=1}^{\alpha} P(m)\alpha)}$$



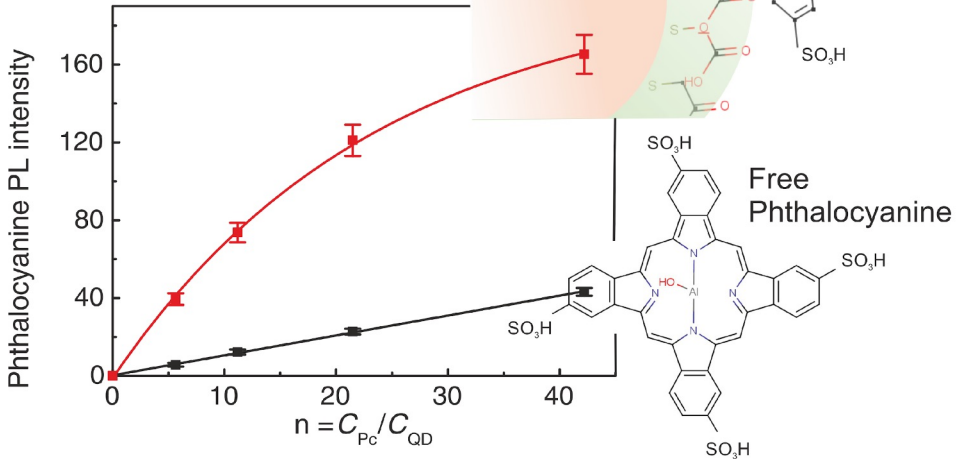
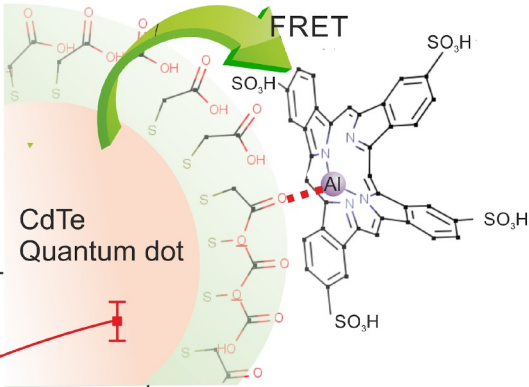
QDs	Stabilizer	FRET efficiency, E_n %	PL QY of Ps, φ_n %
ZnS:Mn/ZnS	Cysteamine	0.38±0.2	4.5±2.0
CdSe/ZnS	Cysteamine	0.5±0.05	6.0±0.01
ZnSe/ZnS	Cysteamine	0.5±0.2	8.0±0.01
CdSe/ZnS	Cystein	0.5±0.2	3.0

The influence of phthalocyanine aggregation in complexes with CdSe/ZnS quantum dots on the photophysical properties of the complexes

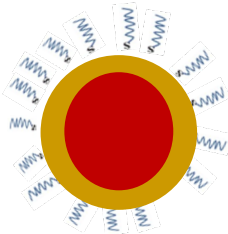
DOI: 10.3762/bjnano.7.94

Storage conditions	Quenching of QDs PL, %	FRET efficiency, %
Ten minutes storage	24	70
A week storage at +4° C	21	90
A month storage at +4° C	21	90

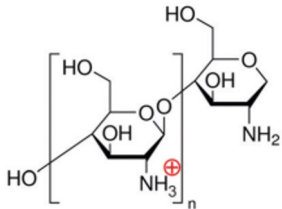
Coordination binding



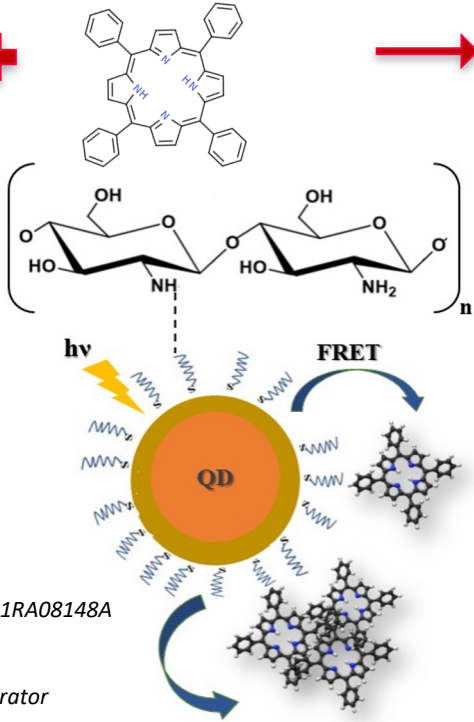
AgInS₂/ZnS QDs



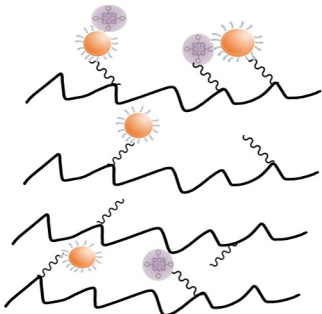
Chitosan



TPP in CCl₄



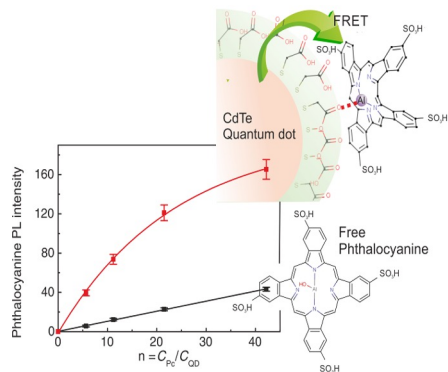
AgInS₂/ZnS QDs-TPP in chitosan



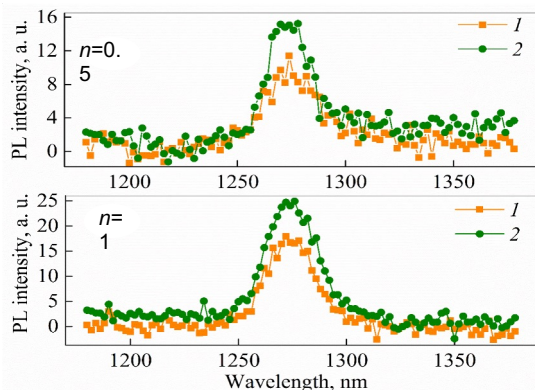
Chitosan nanocomposites with CdSe/ZnS quantum dots and porphyrin DOI: 10.1039/D1RA08148A
Singlet oxygen generation by hybrid structures based on CdSe/ZnS quantum dots and tetraphenylporphyrin in organic medium DOI: 10.1016/j.cplett.2020.138303
Chlorin e6–CdSe/ZnS Quantum Dots Nanocomposites as Efficient Singlet Oxygen Generator DOI: 10.1134/S0030400X19120233

Сенсибилизаторы АФК на основе КТ

FRET efficiency up to 99%

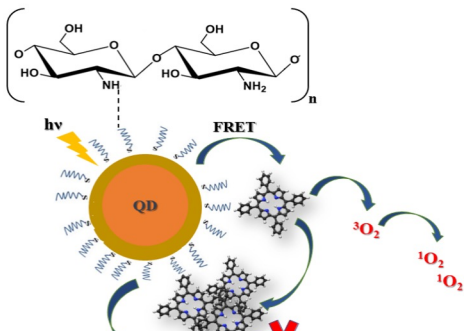
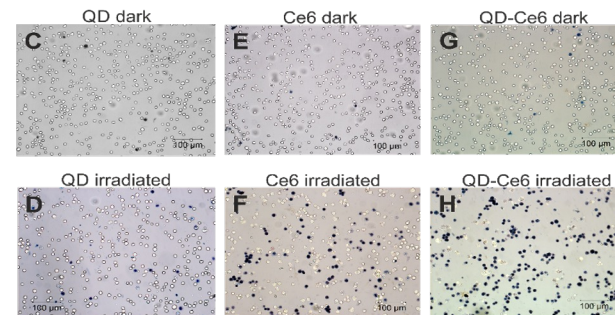


SO Luminescence



PDT effect on ACE cells

Transmitted light microscopy images of trypan blue stained EAC cells incubated with QDs (c, d), Ce6 (e, f) or QD-Ce6 (g, h) with and without laser irradiation



- PDT effect is doubled
- Tetrapyrrole monomers save their photophysical properties
- Highly hydrophobic tetrapyrroles are used in biocompatible structures

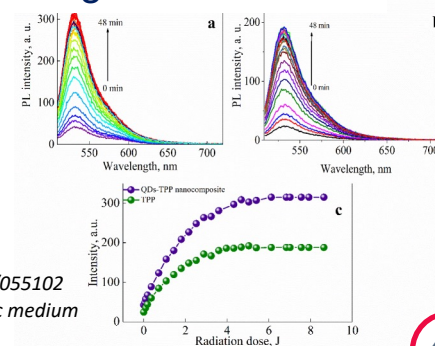
Chlorin e6-ZnSe/ZnS quantum dots based system as reagent for photodynamic therapy DOI: 10.1088/0957-4484/26/5/055102

Singlet oxygen generation by hybrid structures based on CdSe/ZnS quantum dots and tetraphenylporphyrin in organic medium DOI:10.1016/j.cplett.2020.138303

Investigation of complexes of CdTe quantum dots with the AlOH-sulphophthalocyanine molecules in aqueous media 10.1021/jp408802u

Chitosan hybrid structures with CdSe/ZnS quantum dots and Porphyrin DOI: 10.1039/D1RA08148A

SO generation





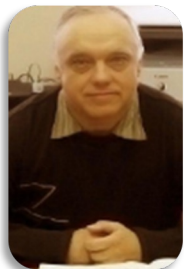
1. Квантовые нанокристаллы – класс наноструктурированных люминофоров, у которых может наблюдаться люминесценция, по своим свойствам схожая с люминесценцией атомов или многоатомных молекул.
2. Они обладают большим потенциалом в биомедицинских приложениях в качестве меток, сенсорных систем и средств для терапии заболеваний



**HYBRID NANOSTRUCTURES
FOR BIOMEDICINE**
ITMO UNIVERSITY



**Dr. Petr
Parfenov**



**Prof. Vladimir
Maslov**



**Dr. Viktor
Zakharov**



Dr. Ali Abassi



**Prof. Andrey
Veniaminov**

ITMO



INTERNATIONAL RESEARCH
AND EDUCATION CENTRE FOR
PHYSICS OF NANOSTRUCTURES



**Antonina
Dadadzhanova
PhD student**



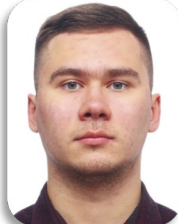
**Lyubov' Borodina
PhD student**



**Iliia Vovk,
PhD student**



Prof. Anna Orlova



**Maxim Rider
PhD Student**



**Anastasia
Bulgakova,
Researcher**



**Dr. Rer. Nat. Aliaksei
Dubavik**



**Arina Efimova,
MS**



**Ekaterina Smirnova,
MS**



**Aleksei Boltenko,
MS**



**Konstantin
Baranov,
MS**



**Tatiana Oskolkova,
BS**



**Vera Ramazanova,
MS**



**Anna Pestereva,
BS**



**Mariia Kovova,
MS**



**Sergey Kabanov,
Researcher**

**Большое спасибо за
внимание!**

ITMO *re than a*
UNIVERSITY

a.o.orlova@itmo.ru