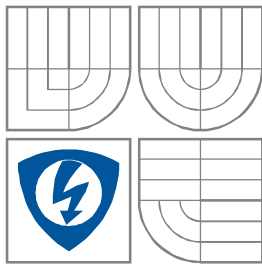


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKACNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

SYNTÉZA KVANTOVÝCH TEČEK PRO IN-VIVO ZOBRAZOVÁNÍ

SYNTHESIS OF QUANTUM DOTS FOR IN-VIVO IMAGING

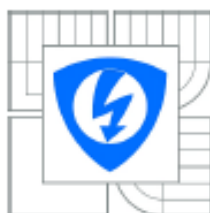
DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. HELENA FERDUSOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Jana Chomoucká, Ph.D.



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav biomedicínského inženýrství

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Biomedicínské inženýrství a bioinformatika

Studentka: Bc. Helena Ferdusová

ID: 125020

Ročník: 2

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Syntéza kvantových teček pro in-vivo zobrazování

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Proveďte literární rešerši na téma syntéza kvantových teček a jejich modifikaci pro využití v in-vivo zobrazování. 2) Syntetizujte kvantové tečky core a core/shell struktury. 3) Prostudujte a experimentálně ověřte toxicitu připravených modifikovaných a nemodifikovaných kvantových teček. 5) Proveďte diskusi a zhodnocení získaných výsledků.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

- [1] CHOMOUCKÁ, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.; BUŠINOVÁ, P.; RYVOLOVÁ, M.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HUBÁLEK, J. Synthesis of Glutathione Coated Quantum Dots. In State-of-the- Art of Quantum Dot System Fabrications. 1. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. s. 1-18. ISBN: 978-953-51-0649- 4.
- [2] LIU, Y. F. a YU, J. S. In situ synthesis of highly luminescent glutathione-capped CdTe/ZnS quantum dots with biocompatibility. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, vol. 351, no. 1, pp. 1-9. ISSN 0021-979

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 23.5.2014

Vedoucí práce: Ing. Jana Chomoucká, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Cílem této práce byly syntézy ve vodě rozpustných kvantových teček (QDs) pomocí různých prekurzorů a stabilizátorů a zjištění toxicity syntetizovaných QDs nutných pro *in-vivo* zobrazování. Tato práce je zaměřena na syntézy ve vodě rozpustných QDs (MPA-CdTe, MPA-CdTe/ZnS, MSA-CdTe, MSA-CdTe/ZnS, GSH-CdTe, GSH-CdTe/ZnS, TGA-CdTe, TGA-CdTe/ZnS, GSH-ZnSe a GSH-ZnSe/ZnS) a zejména na jejich toxicitu. Syntetizované QDS vyznačující se vysokou intenzitou fluorescence a záporným zeta potenciálem byly vybrány vzhledem k jejich vhodnosti pro tuto práci. Výsledné hodnoty QDs byly vyhodnoceny a u QDs s optimálními vlastnostmi (maximální intenzita, FWHM, zeta potenciál) byla dále studována toxicita. Toxicita QDs byla určena pomocí MTT testu na buněčné linii HEK 293, při kterém bylo podle rešerše potvrzeno, že QDs se strukturou jádro/obal jsou méně toxické než struktura jádro. Z výsledků vyplývá, že toxicita námi syntetizovaných QDs je nejnižší u MPA-CdTe (struktura jádro) a MPA-CdTe/ZnS (struktura jádro/obal).

Klíčová slova

Kvantové tečky; syntéza; struktura jádro a jádro/obal; merkaptopropionová kyselina, glutathion, thioglykolová kyselina, merkaptojantarová kyselina; toxicita; MTT test; zeta potenciál.

ABSTRACT

The aim of this work was to synthesise water-soluble QDs using different precursors and stabilizers and to determine the toxicity of the synthesized QDs by *in vivo* imaging. Experiments were performed on water-soluble QDs (MPA-CdTe, MPA-CdTe/ZnS, MSA-CdTe, MSA-CdTe/ZnS, GSH-CdTe, GSH-CdTe/ZnS, TGA-CdTe, TGA-CdTe/ZnS, GSH-ZnSe and GSH-ZnSe/ZnS) and toxicity was measured. Synthesized QDs were characterized by high intensity (fluorescence spectroscopy), FWHM and zeta potential (ZS Zetasizer) were selected due to their suitability for this task. The toxicity of QDs was determined by the MTT assay on the cell line HEK 293. The experiments show that a *core/shell* structure is less toxic than a *core* structure. The results indicate that the toxicity of our synthesized QDs is the lowest for MPA-CdTe (*core* structure) and MPA-CdTe/ZnS (*core/shell* structure).

Keywords

Quantum dots; synthesis; *core* and *core/shell* structure; mercaptopropionic acid; glutathione; mercaptosuccinic acid; thioglycolic acid; toxicity; MTT assay; zeta potential.

Bibliografická citace práce

FERDUSOVÁ, H. *Syntéza kvantových teček pro in-vivo zobrazování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jana Chomoucká, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma „Syntéza kvantových teček pro *in-vivo* zobrazování“ jsem vypracovala samostatně, a že jsem uvedla všechny použité prameny a literaturu, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestně právních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 23. 5. 2014

.....

Podpis autora

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucí své práce Ing. Janě Chomoucké, Ph.D., za odborné a výborné vedení, spolupráci, trpělivost a cenné rady, které mi poskytla při zpracování této práce. Mé poděkování patří i Ing. Michalu Kalinovi za pomoc s měřeními a Ing. Ondřeji Svobodovi za přípravu buněk nezbytných pro moji práci. Dále bych chtěla poděkovat svým kolegům v laboratoři, kteří zde pro mě byli a vytvořili mi výborné podmínky pro práci.

Z celého srdce bych chtěla poděkovat své rodině za úžasné zázemí a neustálou podporu při mém studiu, bez které by tato práce nevznikla.

V Brně dne 23. 5. 2014

.....

Podpis autora

Experimentální část této diplomové práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře
vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072

Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

Obsah

Úvod	12
1 Kvantové tečky.....	13
1.1 Optické vlastnosti QDs	13
1.2 Struktura QDs	14
1.3 Materiály využívané k syntéze QDs	16
1.4 Syntéza QDs	17
1.4.1 Syntéza hydrofobních QDs.....	17
1.4.2 Solubilizace QDs	18
1.5 Syntéza ve vodě rozpustných QDs	19
1.5.1 Příprava hydrogen telluridu sodného a hydrogen selenidu sodného	21
2 Toxicita QDs	23
2.1 MTT test	24
2.2 Buňky HEK 293.....	25
3 Metody charakterizace QDs	26
3.1 Luminiscence	26
3.2 Dynamický rozptyl světla	27
3.2.1 Princip dynamického rozptylu světla	28
3.2.2 Zeta potenciál	28
3.3 UV/VIS spektroskopie	29
4 Experimentální část.....	30
4.1 Použité chemikálie	30
4.2 Použité zařízení a laboratorní vybavení.....	30
4.3 Syntéza QDs pomocí prekurzorů NaHSe a NaHTe.....	31
4.3.1 Syntéza CdSe QDs ovrstvených glutathionem.....	31
4.3.2 Syntéza ZnSe QDs ovrstvených glutathionem	32
4.3.3 Syntéza CdTe QDs ovrstvených glutathionem.....	32
4.4 Syntéza jader QDs pomocí prekurzorů Na ₂ SeO ₃ a Na ₂ TeO ₃	32
4.4.1 Syntéza CdTe QDs ovrstvených merkaptopropionovou kyselinou.....	32
4.4.2 Syntéza CdTe QDs ovrstvených thioglykolovou kyselinou.....	32

4.4.3	Syntéza CdTe QDs ovrstvených glutathionem.....	33
4.4.4	Syntéza CdTe QDs ovrstvených merkaptojantarovou kyselinou	33
4.4.5	Syntéza ZnSe QDs ovrstvených glutathionem	33
4.5	Přečištění a vysušení QDs.....	33
4.6	Syntéza QDs struktury jádro/obal.....	34
4.7	MTT test	34
5	Výsledky a diskuze.....	35
5.1	Charakterizace QDs syntetizovaných pomocí prekurzorů NaHTe a NaHSe	35
5.1.1	Charakterizace GSH-CdSe QDs fluorenční spektroskopií.....	36
5.1.2	Charakterizace GSH-CdTe QDs fluorenční spektroskopií.....	37
5.2	Charakterizace QDs syntetizovaných pomocí prekurzorů Na ₂ TeO ₃ a Na ₂ SeO ₃	38
5.2.2	Charakterizace MSA-CdTe QDs a MSA-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií	40
5.2.3	Charakterizace GSH-CdTe QDs a GSH-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií	43
5.2.4	Charakterizace TGA-CdTe QDs a TGA-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií	46
5.2.5	Charakterizace GSH-ZnSe QDs a GSH-ZnSe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií	49
5.2.6	Vyhodnocení charakterizace syntetizovaných QDs fluorenční spektroskopií ...	52
5.3	Měření zeta potenciálu.....	52
5.4	Toxicita QDs.....	53
6	Závěr.....	61
7	Seznam použité literatury.....	62
8	Seznam zkratk	66
9	Seznam příloh.....	67
9.1	Příloha 1	68
9.2	Příloha 2.....	68

Seznam obrázků

Obr. 1 Závislost emise QDs na jejich velikosti, převzato z [6].	14
Obr. 2 Struktura kvantových teček. (A) QD tvořená jedním typem polovodiče, např. CdTe. (B) QD tvořená dvěma typy polovodičů, např. CdTe/CdS. (C) QD obalená vnějším obalem, který umožňuje solvataci ve vodném roztoku, např. CdTe/CdS/ZnS. (D) Polymerní částice obsahující několik QDs. Všechny uvedené typy QDs nesou reaktivní skupiny nutné pro biokonjugaci, převzato z [3,5].	15
Obr. 3 Wurtzitová (A) a sfaleritová (B) struktura, převzato z [2].	17
Obr. 4 Ukázka metod solubilizace QDs, převzato z [4].	18
Obr. 5 Schematické znázornění výměny ligandů, převzato z [10].	19
Obr. 6 Buňky HEK 293 po 24 hodinové kultivaci v termostatu.	25
Obr. 7 Jablonského diagram, převzato z [42].	27
Obr. 8 Emisní spektrum GSH-CdSe QDs.	36
Obr. 9 Emisní spektrum GSH-CdTe QDs.	37
Obr. 10 Připravené ve vodě rozpustné MPA-CdTe (vlevo) a MPA-CdTe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.	38
Obr. 11 Emisní spektrum MPA-CdTe QDs.	39
Obr. 12 Emisní spektrum MPA-CdTe/ZnS QDs.	40
Obr. 13 Připravené ve vodě rozpustné MSA-CdTe (vlevo) a MSA-CdTe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.	41
Obr. 14 Emisní spektrum MSA-CdTe QDs.	42
Obr. 15 Emisní spektrum MSA-CdTe/ZnS QDs.	43
Obr. 16 Připravené ve vodě rozpustné GSH-ZnSe (vlevo) a GSH-ZnSe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.	44
Obr. 17 Emisní spektrum GSH-CdTe QDs.	45
Obr. 18 Emisní spektrum GSH-CdTe/ZnS QDs.	46
Obr. 19 Připravené ve vodě rozpustné GSH-ZnSe (vlevo) a GSH-ZnSe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.	47

Obr. 20 Emisní spektrum TGA-CdTe QDs.	48
Obr. 21 Emisní spektrum TGA-CdTe/ZnS QDs.	49
Obr. 22 Připravené ve vodě rozpustné GSH-ZnSe (vlevo) a GSH-ZnSe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.	50
Obr. 23 Emisní spektrum GSH-ZnSe QDs.	51
Obr. 24 Emisní spektrum GSH-ZnSe/ZnS QDs.	52
Obr. 25 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci MPA-CdTe a MPA-CdTe/ZnS QDs.	54
Obr. 26 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci MSA-CdTe a MSA-CdTe/ZnS QDs.	56
Obr. 27 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci GSH-CdTe a GSH-CdTe/ZnS QDs.	57
Obr. 28 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci TGA-CdTe a TGA-CdTe/ZnS QDs.	58
Obr. 29 Shrnutí životaschopnosti buněk v závislosti na koncentraci QDs struktury jádro.	59
Obr. 30 Emisní spektrum vlivu pH na syntézu MPA-CdTe QDs.	68
Obr. 31 Emisní spektrum MSA-CdTe aplikováním dvou postupů přípravy.	68
Obr. 32 Emisní spektrum GSH-CdTe aplikováním dvou postupů přípravy.	69

Seznam tabulek

Tab. 1 Důležité parametry používaných polovodičů pro výrobu QDs, převzato z [2].	16
Tab. 2 Shrnutí parametrů MPA-CdTe QDs.	39
Tab. 3 Shrnutí parametrů MPA-CdTe/ZnS QDs.	40
Tab. 4 Shrnutí parametrů MSA-CdTe QDs.	42
Tab. 5 Shrnutí parametrů MSA-CdTe/ZnS QDs.	43
Tab. 6 Shrnutí parametrů GSH-CdTe QDs.	44
Tab. 7 Shrnutí parametrů GSH-CdTe/ZnS QDs.	45
Tab. 8 Shrnutí parametrů TGA-CdTe QDs.	47
Tab. 9 Shrnutí parametrů TGA-CdTe/ZnS QDs.	48
Tab. 10 Shrnutí parametrů GSH-ZnSe QDs.	50
Tab. 11 Shrnutí parametrů GSH-ZnSe/ZnS QDs.	51
Tab. 12 Naměřené hodnoty zeta potenciálu u QDs.	53
Tab. 17 Závislost koncentrace MPA-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.	55
Tab. 18 Závislost koncentrace MPA-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.	55
Tab. 19 Závislost koncentrace MSA-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.	56
Tab. 20 Závislost koncentrace MSA-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.	56
Tab. 21 Závislost koncentrace GSH-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.	57
Tab. 22 Závislost koncentrace GSH-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.	58
Tab. 23 Závislost koncentrace TGA-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.	59
Tab. 24 Závislost koncentrace TGA-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.	59

Úvod

V současné době je v různých oborech velký zájem o nanotechnologie, z důvodu jejich širokého spektra uplatnění. Jednu z významných rolí v nanotechnologii hrají kvantové tečky (QDs), které jsou podnětem této práce. QDs jsou nejvíce významné pro jejich schopnost fotoluminiscence, ale nesmí se opomenout jejich specifické a vynikající optické vlastnosti, které se mění v závislosti na jejich velikosti a povrchu, který je možné různě modifikovat.

Výzkum se v dnešní době nejvíce zabývá otázkou toxicity u QDs pro *in vivo* zobrazování. Toxicita je hlavním faktorem, který zásadně ovlivňuje a zamezuje rozvoji biomedicínských aplikací QDs, které mají široké uplatnění v tomto oboru. Je tedy důležité zjistit jejich toxické účinky. Díky specifickým vlastnostem QDs je možné doručovat léky, zobrazovat a diagnostikovat různé nemoci. Bohužel je tohle zatím jen hypotézou vědců, kteří se snaží modifikovat QDs a dopravit je do těl živých organismů, kde poté studují účinky QDs na buňkách.

Tato práce se zabývá přípravou a studiem ve vodě rozpustných QDs, které jsou syntetizovány pomocí různých stabilizátorů (např. kyselina merkaptopropionová, thioglykolová, merkaptojantarová a glutathion) a prekurzorů (např. hydrogen tellurid sodný, telluričitan sodný, hydrogen selenid sodný a seleničitan sodný). V práci jsou obsaženy syntézy dvou struktur, jednou ze základnějších struktur QDs je typ jádro a druhým typem struktury je jádro/obal, které by mohlo najít mnohem širší uplatnění v medicíně. Díky struktuře jádro/obal se snižuje toxicita QDs a zároveň se zvyšuje jejich kvantový výtěžek. Toxicita QDs je v této diplomové práci studována pomocí MTT testu, který byl proveden na buněčné línii HEK 293. MTT test je schopen zjistit životaschopnost buněk po působení QDs.

1 Kvantové tečky

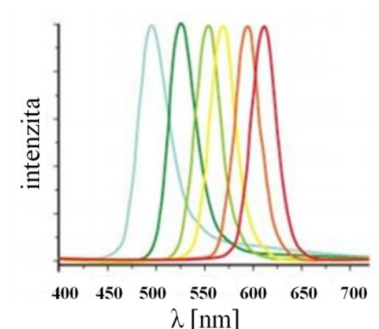
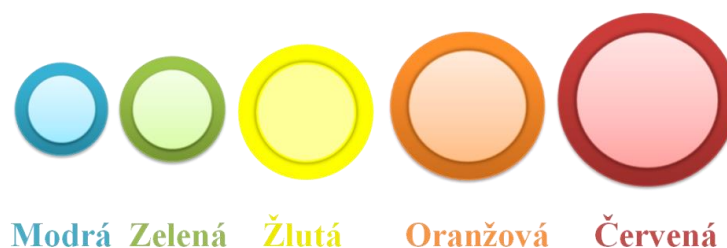
Kvantové tečky (QDs) jsou nanokrystaly nebo atomové shluky složené ze 100 až několika miliónů atomů, ale jen s malým počtem volných elektronů (méně než 100). QDs jsou obvykle tvořené z polovodičových materiálů, méně často jsou tvořeny z kovových materiálů [1]. Velikost QDs je přibližně od 2 do 20 nm, což je staví do speciální velikostní roviny rozsahu, který si zachovává určité vlastnosti, jako tomu je i u molekul a atomů [1]. Velikost QDs se také odvíjí od samotné přípravy QDs a použitých materiálů [2].

1.1 Optické vlastnosti QDs

QDs jsou nazývány nanočásticemi, které vykazují tzv. *efekt kvantového omezení*, kde poloměr nanočástice a je menší než jedna z uvedených veličin: Bohrov poloměr elektronu (a_e), díry (a_h), nebo excitonu (a_{exc}) [2].

Jedna z nejpodstatnějších vlastností QDs je jejich schopnost fotoluminiscence, která nastává při ozáření QDs elektromagnetickým zářením, kdy excitované elektrony přechází na energeticky vyšší hladinu [3]. To znamená, že elektrony QDs přijmou energii záření a po určité době může dojít k uvolnění této energie a k emisi elektronů, což znamená, že se vracejí do svého původního stavu, přičemž dochází k vyzařování fotonů QDs [4].

QDs absorbují záření ve viditelné a UV oblasti, díky tomu je možné jedním zdrojem záření účinně excitovat různé QDs s emisním maximem při odlišných vlnových délkách. Poloha maxima emisní křivky při fluorescenci přitom závisí na složení a velikosti QDs, kdy se s jejich zmenšující velikostí posouvá z červené (780 nm) do modré (400 nm) oblasti viditelné části spektra. QDs mají široký rozsah emise od UV do infračervené oblasti spektra (elektromagnetické záření s vyšší vlnovou délkou než viditelné světlo, 0,78 – 1000 μm). Na *Obr. 1* jsou znázorněny různé velikosti QDs, které po ozáření UV světlem emitují různé vlnové délky [2,4]. Ve srovnání s organickými fluorofory mají QDs řadu výhod, včetně vysoké intenzity fluorescence, širokého koeficientu absorpce, úzkého emisního spektra a vysoké fotostability [4,5].



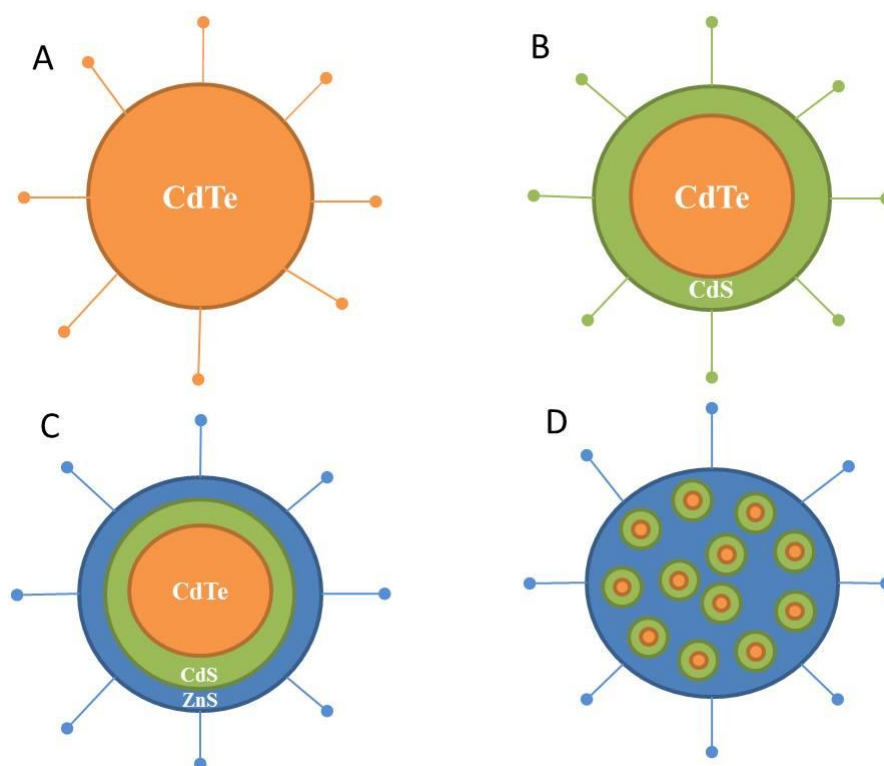
Obr. 1 Závislost emise QDs na jejich velikosti, převzato z [6].

Mezi další důležité vlastnosti QDs patří jejich výborná odolnost vůči fotooxidaci tzv. fotobělení. Pro větší imunitu QDs vůči fotooxidaci se jádro obaluje organickou vrstvou nebo vnějším obalem jádra nanokrystalu pomocí polovodičů s vyšším pásmem energie. QDs poté projevují lepší fotostabilitu, která umožňuje dlouhodobé pozorování QDs během optických experimentů [7].

QDs mají také řadu uplatnění v medicínských aplikacích, ty se dělí na dvě skupiny. První skupinou je využití nanotechnologie ve výzkumné oblasti a to zejména u „screening“ léčiv (označování), doručování genů (transfekce) a v diagnostice (označování). Druhá oblast je klinická, pod kterou spadá doručování léčiv (terapie), detekce (zobrazování) a diagnóza/monitorování (markery nemoci) [1].

1.2 Struktura QDs

QDs existují buď samostatně, nebo jsou uspořádány do klastrů. Z hlediska struktury je možné QDs rozdělit na QDs tvořené jedním typem polovodiče vytvářejícím jádro „core“ (např. CdTe, CdSe, CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe, InN, InP, InAs, GaP, GaN, GaAs). Dále na QDs typu jádro/obal „core/shell“ (např. CdSe/ZnS, CdS/ZnS, CdSe/CdS, CdSe/ZnSe, CdTe/ZnS, CdTe/CdS), které jsou v praxi mnohem více využívány [3]. Posledním typem jsou QDs jádro/obal/obal „core/shell/shell“ (např. CdTe/CdS/ZnS), všechny typy QDs jsou znázorněny na **Obr. 2**.



Obr. 2 *Struktura kvantových teček. (A) QD tvořená jedním typem polovodiče, např. CdTe. (B) QD tvořená dvěma typy polovodičů, např. CdTe/CdS. (C) QD obalená vnějším obalem, který umožňuje solvataci ve vodném roztoku, např. CdTe/CdS/ZnS. (D) Polymerní částice obsahující několik QDs. Všechny uvedené typy QDs nesou reaktivní skupiny nutné pro biokonjugaci, převzato z [3,5].*

Jádro QDs je často tvořené kadmíem, které je velice toxické a je schopno se vázat na thiolové skupiny v mitochondriích a způsobit smrt buňky. K zabránění rozpadu jádra, jak už bylo výše zmíněno, se využívá ochranného obalu bránícího vzniku reaktivních forem kyslíku, které mohou za patologických podmínek působit toxicky a způsobit poškození nukleových kyselin, enzymů a buněčných složek [4]. Mezi reaktivní formy kyslíku se řadí volné radikály (hydroxylový radikál – HO^\bullet a superoxidový radikál – $\text{O}_2^{\bullet-}$) a látky, které nejsou volnými radikály (singletový kyslík – $^1\text{O}_2$).

Obalené QDs mají příznivý vliv na stabilitu jádra a jejich fotoluminiscenci. Různé materiály a velikosti jádra QDs umožňují fluorescenci v různých oblastech spektra. QDs typu jádro/obal (např. CdTe/ZnS) a nebo jádro/obal/obal (např. CdTe/CdS/ZnS), mají výhodu v tom, že dochází ke snížení nebo úplnému vymizení jejich toxicity [5].

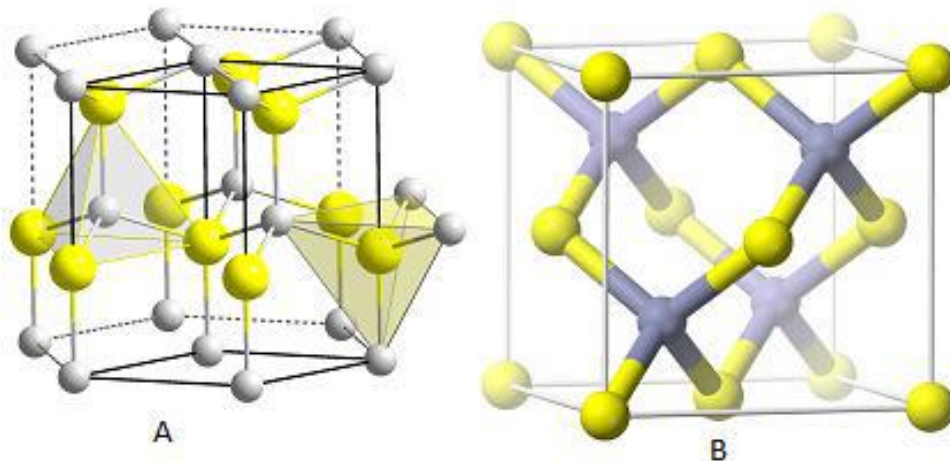
1.3 Materiály využívané k syntéze QDs

K syntéze QDs se nejčastěji využívá polovodičových materiálů z III-V a II-VI skupiny periodické tabulky prvků (**Tab. 1**), méně využívanými materiály jsou kovy (Ni, Co, Pt, Au). První QDs byly vyrobeny z II-VI skupiny polovodičů, zejména z kadmia a zinku (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe) [2,4]. O QDs se dá také říci, že jsou ohraničené vodivé oblasti velmi malých rozměrů s velkým zakázaným pásmem (E_{gap}).

Tab. 1 Důležité parametry používaných polovodičů pro výrobu QDs, převzato z [2].

Materiál	Struktura	Typ	E_{gap} [eV]	Mřížková konstanta [Å]	Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
Zns	Sfaleritová	II-VI	3,61	5,41	4090
ZnSe	Sfaleritová	II-VI	2,69	5,67	5266
ZnTe	Sfaleritová	II-VI	2,39	6,10	5636
CdS	Wurtzitová	II-VI	2,49	4,14/6,71	45820
CdSe	Wurtzitová	II-VI	1,74	4,3/7,01	5810
CdTe	Sfaleritová	II-VI	1,43	6,48	5870
GaN	Wurtzitová	III-V	3,44	3,19/5,19	6095
GaP	Sfaleritová	III-V	2,27	5,45	4138
GaAs	Sfaleritová	III-V	1,42	5,65	5318
GaSb	Sfaleritová	III-V	0,75	6,10	5614
InN	Wurtzitová	III-V	0,8	3,55/5,7	6810
InP	Sfaleritová	III-V	1,35	5,87	4787
InAs	Sfaleritová	III-V	0,35	6,06	5667
InSb	Sfaleritová	III-V	0,23	6,48	5774

Většina polovodičových materiálů (II-VI a III-V) krystalizuje v šesterečném (wurtzitovém) nebo krychlovém (sfaleritovém, „zinc blend“) uspořádání, jak je vidět na **Obr. 3**. Pro některé materiály, např. pro ZnSe a CdTe, je velmi malý rozdíl energie mezi wurtzitovou a sfaleritovou strukturou, a proto se mohou vykazovat ve wurtzito-sfaleritové polytypii, jež je speciální případ polymorfie vznikající různými způsoby uspořádáním jednotlivých vrstev. Toto rozdílné uspořádání má za následek i rozdílné vlastnosti polovodiče [2].



Obr. 3 Wurtzitová (A) a sfaleritová (B) struktura, převzato z [2].

1.4 Syntéza QDs

Pro biologické aplikace se nejvíce využívá nanokrystalů CdSe a CdSe/ZnS nebo CdTe a CdTe/CdS. Dále jsou zkoumány QDs tvořené méně toxickými materiály (např. InP, ZnS). QDs mohou být také syntetizovány v nevodných rozpouštědlech, příprava ale patří mezi náročnější a vyžaduje práci při vysokých teplotách a využívá nestabilní a toxické prekurzory. Z těchto důvodů se QDs syntetizují ve vodném prostředí [3].

Nezbytná pro QDs je rovněž jejich odolnost vůči degradaci a oxidaci. Nejpodstatnější pro biologické aplikace je snížení toxicity QDs, které se dá docílit jejich syntézou. Tento problém je možné minimalizovat anebo úplně odstranit syntézou QDs typu jádro/obal nebo jádro/obal/obal. Dále je možné syntézou QDs struktury jádro/obal docílit zvýšení fotoluminiscence a zlepšení stability QDs [4].

1.4.1 Syntéza hydrofobních QDs

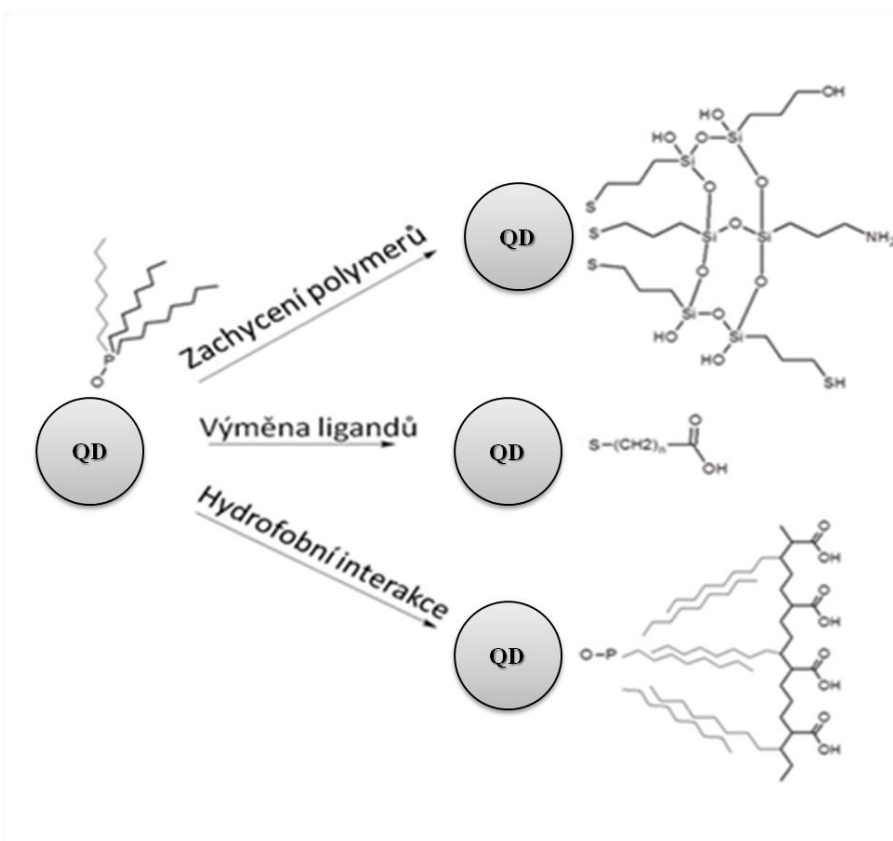
Syntéza koloidních hydrofobních QDs je připravena kontrolovanou nukleací a růstu částic v koordinačním roztoku. Při syntéze se využívají kovové chalkogeny (teluridy, sulfidy) a organokovové prekurzory, kde podstatou je vstříknutí roztoku reagentů do koordinačního roztoku, který je ohříván při vysoké teplotě a za intenzivního míchání [4,8].

Nejčastěji se jako koordinační roztoky používají TOPO (trioctylphosphin oxid), TOP (trioctylphosphin) a HDA (hexadecylamin). Běžně používané metody koloidní syntézy produkují QDs potažené TOPO nebo TOP, které tvoří hydrofilní obal, a proto nejsou rozpustné ve vodě. Pro biologické aplikace vyžadují QDs další povrchovou úpravu

s hydrofilními ligandy na podporu rozpustnosti a slouží jako upevňovací místo pro biomolekulu. Tyto ligandy také brání vyplavování těžkých kovů, pasivování (ochrana proti korozi) a chrání povrch QDs [4,8,9].

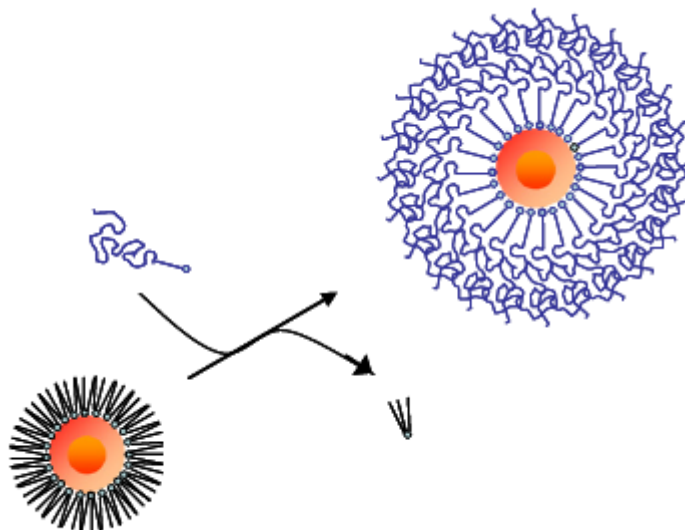
1.4.2 Solubilizace QDs

Solubilizací rozumíme přeměnu hydrofobních QDs na hydrofilní. Přeměna je velmi náročná a nevyhnutelná pro biologické a biomedicínské aplikace. Solubilizace QDs se dá docílit třemi metodami (zachycení polymerů, výměna ligandů a hydrofobní interakce), které jsou znázorněny na **Obr. 4**.



Obr. 4 Ukázka metod solubilizace QDs, převzato z [4].

První technika spočívá ve výměně ligandů, kde se na hydrofobní ligandy navážou bifunkční hydrofilní ligandy (**Obr. 5**). Jeden konec je připojený na povrch QDs a druhý reaktivní konec je rozpustný ve vodě [4].



Obr. 5 Schematické znázornění výměny ligandů, převzato z [10].

U druhé metody se využívá použití SiO_2 vrstvy. Oxid křemičitý je zde navrstvený na povrch QDs a to kvůli zvýšení stability a ochraně QDs proti oxidaci a aglomeraci [2].

Třetí technikou je navázání ligandů a polymerů na QDs pomocí hydrofobních interakcí. Podstata metody spočívá v zavedení amfifilní molekuly („molekula, která má ráda olej i vodu“) na povrch QDs [2].

1.5 Syntéza ve vodě rozpustných QDs

Při syntéze ve vodných roztocích je velikost a tedy i emisní vlnová délka QDs dána složením reakční směsi a délkou zahřívání [3]. V porovnání hydrofilních a hydrofobních QDs vykazují ve vodě rozpustné QDs vyšší reprodukovatelnost, nižší toxicitu a jejich syntéza je i levnější [4].

V publikacích se nejčastěji uvádí postup přípravy v trojhrdlé baňce, která je spojená se zpětným chladičem. Při syntéze dochází k reakci prekurzorů těžkých kovů (např. dusičnany, chloridy, octany) s prekurzorem chalkogenu. Prekurzory chalkogenu mohou být v prášku, např. telluričitan sodný (Na_2TeO_3) při syntéze CdTe nebo seleničitan sodný (Na_2SeO_3) při syntéze CdSe QDs [4]. Pro snadnější práci s těmito prekurzory je vhodná úprava na roztok s určitou molaritou. Při syntézách ve vodě rozpustných QDs se také využívají prekurzory hydrogenu telluričitanu sodného (NaHTe) a hydrogenu selenidu sodného

(NaHSe), které je nutno připravit těsně před syntézou, protože jsou velmi nestabilní a je žádoucí, aby jejich příprava probíhala v inertním prostředí [4].

Pro syntézu ve vodě rozpustných QDs je mimo prekurzorů zapotřebí i stabilizátorů, které hrají důležitou roli při přípravě QDs. Mezi nejčastěji používané stabilizátory patří kyselina merkaptopropionová (MPA), glutathion (GSH) a kyselina thioglykolová (TGA). Dále se jako stabilizátor uvádí merkaptojantarová kyselina (MSA) a L-cystein. Důležitou roli zde hraje i redukční činidlo v podobě borohydridu sodného (NaBH_4), úprava pH, která se mění podle typu syntézy (např. jádro/obal) a vybraných stabilizátorů. V některých případech probíhá syntéza bez úpravy pH. QDs je možné syntetizovat buď výše uvedeným způsobem v trojhrdlé baňce se zpětným chladičem, nebo v autoklávu či mikrovlnnou syntézou. Při srovnání syntézy QDs v baňce se zpětným chlazením a syntézy v autoklávu bylo zjištěno, že syntéza QDs v autoklávu snižuje dobu syntézy a zároveň zvyšuje maximum intenzity QDs. V neposlední řadě má význam i doba syntézy, která může zajistit vyšší kvantový výtěžek (QY). Obecně platí, že vysoce kvalitní QDs jsou čiré a mají vysoké kvantové výtěžky ($\text{QY} \approx 0,1$ do $0,9$) [11].

Možná příprava ve vodě rozpustných CdSe QDs za použití L-cysteinu jako stabilizátoru byla popsána v článku od Yao a kolektivu. Zde bylo zajímavostí, že CdSe QDs byly detekovány pomocí cyklické voltametrie [12].

Yang a kolektiv vyzkoušely syntézu MPA-CdTe QDs, kde do 50 ml vody byly postupně rozpouštěny za stálého míchání následující látky: CdCl_2 , citrát sodný, Na_2TeO_3 , MPA a borohydrid sodný a nebylo zde upravené pH. Roztok byl vařen po dobu 4 hodin pod zpětným chlazením při 110°C [13].

Long a kolektiv syntetizovaly CdTe QDs stabilizované MPA, které byly připraveny mikrovlnnou syntézou při 100°C . Roztok byl připraven následujícím způsobem: do 50 ml vody byl přidáván za stálého míchání CdCl_2 , citrát sodný, MPA, poté bylo upraveno $\text{pH}=10,5$, přidán prášek Na_2TeO_3 a NaBH_4 [14].

Publikace Liu a kolektivu se zaměřuje na syntézu CdTe/ZnS QDs ve vodném roztoku. Pomocí glutathionu a ZnS bylo obaleno jádro CdTe QDs. Maximální emise vlnových délek syntetizovaných CdTe/ZnS QDs byla v rozmezí od 569 nm do 630 nm. QY byl o 84 % vyšší, než u neobalených QDs CdTe [15].

Nevýhodou přípravy je časová náročnost při syntéze ve vodě rozpustných QDs. Řešením časové náročnosti při výrobě QDs je např. mikrovlnná syntéza, která je rychlejší, jednodušší a s vyšší efektivitou. QDs syntetizované touto metodou jsou nejčastěji CdTe, CdSe, CdS a ZnS. Zmíněné QDs jsou funkcionalizované s různými thiolovými ligandy (MPA, TGA, GSH).

Další možnou syntézou QDs je mikroemulzní syntéza. Výhodou této metody je její jednoduchost, cenová dostupnost, reprodukovatelnost a možnost kontroly velikosti a tvaru QDs. Změnou molárního poměru vody a surfaktantu lze dosáhnout kontroly nad velikostí částic. Nevýhodou u této metody je malý QY u produktu [4].

1.5.1 Příprava hydrogen telluridu sodného a hydrogen selenidu sodného

V mnoha publikacích se uvádí roztok NaH₂Te v různých formách přípravy. Tři základní postupy přípravy NaH₂Te jsou: na ledu, při pokojové teplotě a při vysoké teplotě. Nejkratším a zároveň nejčastěji využívaným postupem je příprava při vysoké teplotě, která trvá v rozmezí od 30 minut až po 2 hodiny. Přípravování NaH₂Te na ledu probíhá kolem 8 hodin a při pokojové teplotě se uvádí v některých publikacích okolo 2 hodin [16-18]. Dále se v publikacích uvádí rozdílné výsledky na čerstvě vyrobený roztok NaH₂Te, kde je roztok ve správné podobě buď čirý anebo tmavě fialový.

Příprava NaH₂Te na ledu se nejvíce lišila v poměrech NaBH₄, Te a vody. V člancích od Han a Xu bylo uvedeno větší množství přidaného prášku Te než NaBH₄, obě dvě reakce probíhaly po dobu 8 hodin při 0°C, dokud v obou případech nebyl získán čirý supernatant [16,18]. NaH₂Te bylo také připraveno v opačném poměru NaBH₄ a Te [19].

U Priama a kolektivu byla do roztoku NaH₂Te místo prášku Te použita kyselina tellurová (135 mg, 0,6 mmol) a byla rozpuštěna v minimálním množství vody (~0,5 ml), poté byl roztok zahříván spolu s NaBH₄ (91 mg, 2,4 mmol) a vše probíhalo za stálého probublávání N₂. Barva roztoku se měnila v následujícím pořadí: bezbarvý – černý – fialový – bezbarvý. Získaný bezbarvý roztok v sobě obsahoval NaH₂Te. Roztok byl po dobu 2 hodin udržován v ledové lázni, kde byla vytvořena bílá sraženina tetraboritanu sodného. Čirý supernatant obsahoval roztok NaH₂Te bez boritanů [17].

V publikaci od Xue byl roztok připraven ve dvouhrdlé baňce (25 ml), kde byl nejdříve prášek Te (30 mg) za stálého míchání rozpuštěn v 10 ml vody a odvzdušněn Ar po dobu 10 minut. Poté byl v nadměrnějším množství přidán NaBH₄. Po rozpuštění NaBH₄ byla suspenze zahřívána na 35°C za intenzivního míchání a probublávání. Během patnácti minut byla změněna barva suspenze z fialové na bezbarvou. Čirý roztok byl připraven a ochlazen na pokojovou teplotu [20].

Ve Wangově skupině byl roztok NaH₂Te připraven z NaBH₄ (40 mg) a prášku Te (60 mg), který byl dán do baňky až po NaBH₄ a vše bylo smícháno se 3 ml vody. Roztok byl vložen do vodní lázně (40°C), míchán a probubláván N₂ po dobu 1 hodiny, dokud černý prášek Te zcela nevymizel a roztok nebyl jasně fialový [21].

Zhong a kolektiv připravili roztok smícháním NaBH_4 (50 mg), Te (48 mg), 3 ml bezvodého ethanolu a 1 ml vody, vše bylo smícháno v baňce s kulatým dnem a roztok byl zahříván na 40°C . Celý proces byl uskutečněn za magnetického míchání a probublávání N_2 [22].

Roztok NaHTe byl také zkoumán Geou a kolektivem. Získali ho smícháním Te (28 mg) s NaBH_4 (17 mg). Molární poměr Te a NaBH_4 byl 2:1. Reakce probíhala za stálého míchání při 60°C pod zpětným chlazením a probubláváním N_2 po dobu 20- ti minut. Reakce byla ukončena ve chvíli, kdy černý prášek Te zcela vymizel. Výsledný roztok byl růžové barvy [23].

V publikaci od Chen a kolektivu bylo uvedeno, že roztok NaHTe byl připraven pomocí jemně mletého prášku Te (1,3 g) a NaBH_4 (0,9 g) s 30 ml ethanolu. Roztok byl zahříván pod zpětným chlazením a probubláváním N_2 po dobu 1,5 hodiny. Poté byl roztok ochlazen na pokojovou teplotu a byla přidána kyselina octová (3 ml) [24].

U Wangovy skupiny byl vyzkoušen postup při pokojové teplotě, kde byl roztok NaHTe (bezokyslíkatý) připraven smícháním 36,4 mg NaBH_4 , 26,7 mg prášku Te a 1,5 ml vody. Reakce proběhla při pokojové teplotě, dokud nezmizel černý prášek Te [25].

Li připravil NaHTe roztok z prášku Te s nadměrným množstvím NaBH_4 v molárním poměru 1:20. Do malé baňky byl přidán NaBH_4 s 5 ml vody a roztok byl probubláván N_2 . Až byl roztok zcela bez kyslíku, byl přidán Te. Po změně barvy roztoku a rozpuštění prášku Te, byl roztok NaHTe připraven [26]. V jiných publikacích byly molární poměry látek upraveny, nebo byl z Te vytvořen před samotnou přípravou NaHTe roztok [27]. Jedna publikace uvedla, že reakce trvala při pokojové teplotě až několik hodin, dokud černý prášek Te zcela nevymizel [28].

Yao a kolektiv připravili prekurzor NaHSe . Do 2 ml vody byl rozpuštěn prášek Se (8,5 mg) a NaBH_4 (15 mg), vše bylo uzavřeno zátkou a vařeno při 50°C po dobu 30 minut [12].

2 Toxicita QDs

Přes všechny jejich výhody a potenciál, může být použití QDs pro aplikace *in vivo* brzděno obavami z jejich možné toxicity [8]. Kvůli medicínským aplikacím se vědci snaží snížit toxicitu QDs pomocí syntézy ve vodě rozpustných QDs a také modifikací jejich povrchu [2].

Metody syntéz pro výrobu QDs se liší v postupu přípravy, použitých chemikálií, nebo úpravě pH, to vše má vliv na syntetizované QDs, které pak vykazují různé fyzikální a chemické vlastnosti [29]. Faktory ovlivňující toxicitu QDs, jsou velikost, povrchový náboj, biologická aktivita, povrchová úprava materiálů, stabilita a trvání expozice, dávkování a pH. Rizika působení přes kůži a při požití nejsou známy. Kromě toho, je jen málo známo o metabolismu nebo vylučování QDs. Funkcionalizované QDs větší než 10 nm, jsou příliš velké, aby se vylučovaly glomerulární filtrací a tudíž je pravděpodobné, že se hromadí v těle [8,29].

Derfus a kolektiv použili primární hepatocyty jako model jater a dokázali, že CdSe QDs byly za určitých podmínek toxické. CdSe QDs byly obaleny vrstvou ZnS a byl také navázán hovězí sérový albumin (BSA), tyto povrchové úpravy výrazně snížily toxicitu QDs, ale neodstranily ji [30].

Zhang a kolektiv provedli v roce 2012 studii na embryu a larvě Dánia pruhovaného („Danio rerio“, akvarijní rybička). Pro experiment byly využity QDs MPA-CdSe. Výsledky pozorování poskytují základní znalosti toxicity MPA-CdSe [31]. O rok později se Zhang a kolektiv zopakoval pokus, tentokrát s CdTe QDs s ionty mědi (Cu^{2+}) a prokázal opět toxicitu pro vodní organismy [32]. Studie dále pokračují a to s QDs TGA-CdTe na Dánium pruhovaném [33].

Yuan Tang a kolektiv provedli v roce 2013 výzkum na myším modelu, kde kontrolovali účinek povrchové chemie a povrchového náboje na *in vivo* distribuci v organismu a toxicitě QDs CdSe/ZnS struktury jádro/obal. Na QDs byly použity různé vrstvy, např. PEG (polyethylenglykolu). Nezávisle na povrchových vrstvách se ukázalo, že všechny ovrstvené QDs způsobují poškození v určitých tkáních, jako jsou játra, slezina, plíce a ledviny. Výsledky také prokázaly, že QDs s vrstvou PEG zobrazí sebemenší chronické zranění v dlouhodobější zkoušce toxicity ve srovnání s pozitivní nebo negativní vrstvou [34].

V publikaci Su a kolektivu z roku 2009 je uvedeno studium cytotoxicity QDs u CdTe (jádro), CdTe/CdS (jádro/obal) a CdTe/CdS/ZnS (jádro/obal/obal) struktury. Prokázalo se, že CdTe jsou vysoce toxické pro buňky v důsledku uvolňování iontů kadmia. Vrstva CdS snižuje cytotoxicitu pouze v malé míře. Bylo zjištěno, že vrstva ZnS značně zlepšuje

biokompatibilitu QDs , které se neprokázaly být cytotoxickými i při velmi vysokých koncentracích CdTe/CdS/ZnS a dlouhodobých expozicích (0,5–48 hodin) v buňkách [5].

Toxicita byla studována i u GSH-CdTe/ZnS QDs, kde bylo prokázáno, že jádro CdTe obalené vrstvou ZnS nevykazují tak velkou toxicitu a jsou vhodnější pro práci v biologických aplikacích [15].

2.1 MTT test

MTT test je kalometrická metoda, která stanovuje mitochondriální aktivitu živých buněk a je vhodná pro stanovení cytotoxických studií. Metoda je založena na štěpení žlutě zbarveném tetrazoliu soli (3- [4, 5-Dimetyl-2 -thiazoyl]-2, 5- difeny-2H-tetrazolium bromid), který je označován jako MTT. Výsledkem této redukce je modrý, ve vodě nerozpustný, formazan ve formě krystalků (produkt mitochondriálních enzymů). K redukci MTT dochází na mitochondriálních membránách živých buněk. Nerozpustný formazan je následně uložen v cytoplasmě buněk, kde je pomocí silného detergentu (SDS- dodecylsírán sodný) přeměněn na rozpustnou formu. Výsledným hodnocením je spektrofotometrická metoda, kde se změří absorbance rozpuštěného formazanu v oblasti viditelného světla (540 nm) [35].

V publikacích byly uvedeny různé studie vlivu toxicity QDs pomocí MTT testu. Byly provedeny experimenty na QDs se strukturou „jádro“ a „jádro/obal“. Struktura „jádro/obal“ je velmi důležitá pro *in vivo* zobrazování, díky ní dochází ke snížení vlivu toxicity na živých buňkách.

José S. Casas uvedl v publikaci z roku 2014 vliv toxicity QDs na buňkách (HeLa 229 a LLC-PK1) pomocí MTT testu. Bylo pozorováno, že po dvou hodinách inkubace mají buňky vysokou životaschopnost, která se s dobou inkubace snižuje. K výraznému snížení došlo po 24 hodinách inkubace. Vědci se domnívají, že v důsledku narušení jádra QD dochází k výraznému snížení životaschopnosti buněk [36].

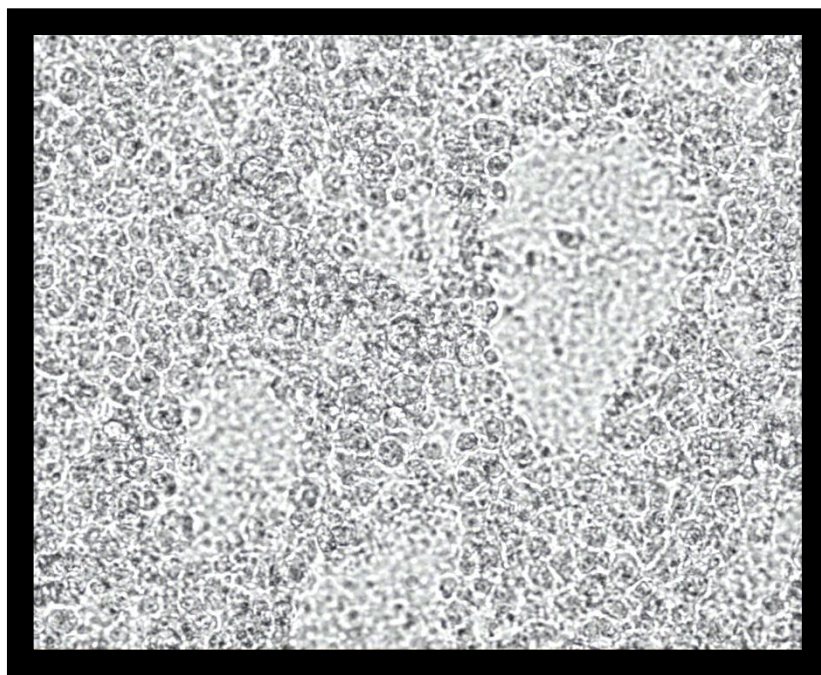
Fang a kolektiv provedl studii v roce 2012. Studie se zabývala toxicitou CdTe QDs a *Escherichia coli* (*E. coli*) na buňkách. Pomocí MTT testu bylo zjištěno, že CdTe QDs byly cytotoxické a to zejména kvůli přítomnosti iontu Cd²⁺. Výsledná studie prokazuje, že CdTe QDs mají nepříznivější účinky na lidské buňky než *E. coli* [37].

V publikaci Wen-Hsiung Chana a kolektivu byla uvedena studie z roku 2006, ve které byla zkoumána cytotoxicita CdSe/ZnS QDs na buňkách IMR-32 pomocí MTT testu. Bylo zjištěno, že samostatné jádro CdSe snížilo životaschopnost buněk o 50-60 %. Naopak obalené CdSe QDs vrstvou ZnS neměly vliv na snížení životaschopnosti buněk. Ve výsledné studii bylo prokázáno, že struktura „core/shell“ výrazně snižuje toxicitu u CdSe/ZnS QDs [38].

V roce 2013 byla uvedena studie Lu Peng a kolektivu s problematikou toxicity CdSe/ZnS QDs na HepG2 buňkách. Bylo zjištěno, že CdSe/ZnS QDs nemají na buňky špatný vliv, ale byl zde proveden experiment se samostatným Cd (II), který byl přidáván spolu s CdSe/ZnS v různých koncentracích. Bylo prokázáno, že Cd (II) při nižší koncentraci nemá vliv na životaschopnost buněk, ale při vyšší koncentraci (8,9 mM) se snižuje o 20 % [39].

2.2 Buňky HEK 293

Tyto buňky byly poprvé kultivovány Alexem Van der Eba v roce 1970 na univerzitě v Leidenu (Holandsko) ze zdravých potracených lidských plodů, které byly označovány jako primární HEK buňky. O několik let později byly buňky transformovány F. Grahamem pomocí pěti adenovirových genů a byly nazvány buňkami HEK 293, kde číslo 293 značí 293. experiment F. Grahama. HEK 293 je buněčná linie odvozená od lidských embryonálních ledvinových buněk [40]. Na **Obr. 6** jsou zobrazeny buňky HEK 293, které jsou zachycené pomocí optického mikroskopu.



Obr. 6 Buňky HEK 293 po 24 hodinové kultivaci v termostatu.

3 Metody charakterizace QDs

3.1 Luminiscence

Luminiscence je děj, při kterém látka vyzařuje (emituje) energii ve formě fotonů ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření. K vyzáření fotonů dojde pouze v případě, když daná látka přijme energii. Tato energie může pocházet z různých zdrojů.

Rozdělení luminiscence podle zdroje excitace:

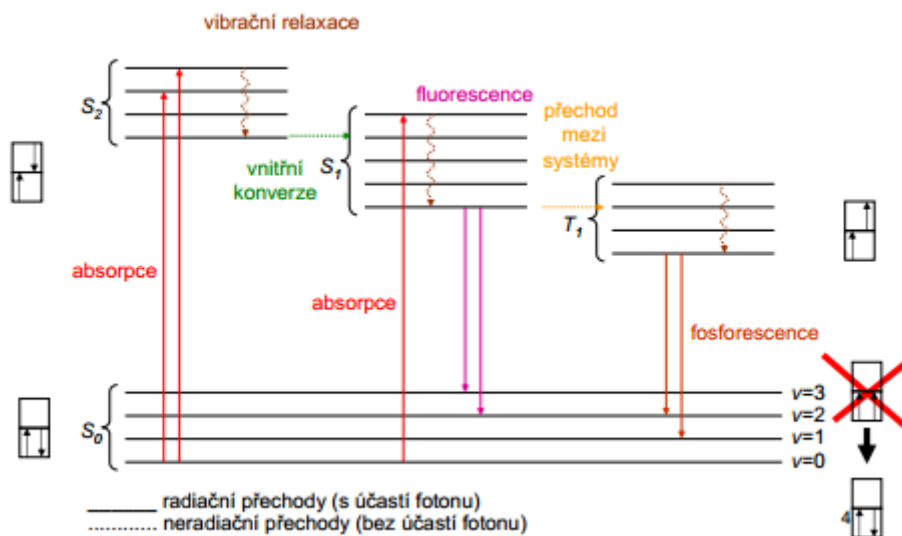
- Fotoluminiscence – absorpce energie ve formě fotonů elektromagnetického záření
- Chemiluminiscence a bioluminiscence – zdrojem je energie z chemické nebo biochemické reakce
- Elektroluminiscence – zdrojem je energie z elektrického proudu
- Mechanoluminiscence – zdrojem je mechanická energie

Luminiscence se dále může měnit podle povahy emitovaného záření na fluorescenci, zpožděnou fluorescenci a fosforescenci.

Fluorescence je sekundární záření, které nastane vznikem emise záření z excitovaného elektronového stavu jedním či více spontánními energetickými přechody. Fluorescence je pozorovatelná během buzení a po jeho ukončení ihned zmizí.

Fosforescence je typ luminiscence, při kterém pokračuje luminiscence podstatně déle než při fluorescenci (10^{-4} s až několik sekund). Příčinou dlouhého trvání fosforescence jsou elektrony po excitaci dostávající se do takových energetických hladin, z nichž se nemohou snadno vrátit na základní hladinu tzv. metastabilní stav. Fosforescence je určitou dobu pozorovatelná i po vypnutí zdroje buzení.

Zpožděná fluorescence má stejnou vlnou délku emitovaného záření jako u fluorescence avšak s delší dobou vyhasínání (srovnatelné s časem vyhasínání fosforescence), při kterém je látka v metastabilním tripletovém čase [41,42].



Obr. 7 Jablonského diagram, převzato z [42].

Na **Obr. 7** je zobrazeno zjednodušené schéma zářivých a nezářivých přechodů mezi elektronově vibračními stavy molekuly. Absorpcí energie ve formě fotonů přejdou vazebné nebo ne vazebné elektrony ze základního singletového stavu S_0 do excitovaných singletových stavů S_1 a S_2 a tripletních stavů T_1 , T_2 . Molekula obvykle přejde z rovnovážné vibrační hladiny stavu S_0 do některého z excitovaných stavů. Při návratu molekuly zpět do rovnovážného stavu molekuly dochází buď k zářivému přechodu (luminiscence) nebo k nezářivému přechodu na nejnižší hladinu excitovaného singletového stavu (vibrační konverze) nebo na excitovaný tripletový stav T_1 (mezisystémový přechod). Mezisystémový přechod je možný oběma směry a dochází při něm ke změně spinu elektronů [41,42].

3.2 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (DLS – Dynamic Light Scattering) je využívanou technikou pro zjištění velikosti koloidních částic. DLS je rovněž znám jako fotonová korelační spektroskopie (PCS). Rozsah metody se pohybuje okolo 0,5 nm (dolní mez) až 3 μm (horní mez), větší částice již nepodléhají Brownovu pohybu. Jednou z předností DLS metody je její neinvazivní charakter.

DLS se měří na přístroji Zetasizer Nano ZS, který dále umožňuje měřit vlastnosti částic nebo molekul v kapalném prostředí. Na přístroji je možné měřit kromě velikosti částic také zeta potenciál nebo molekulovou hmotnost. Toto zařízení je schopné měřit uvedené parametry

v širokém rozsahu koncentrací. Přístroj měří při dané teplotě, která je potřeba pro reprodukovatelnost a přesnost měření [43-45].

3.2.1 Princip dynamického rozptylu světla

Při statickém rozptylu světla od částic je rozptýlené světlo v náhodné fázi, proto nedochází k jeho interferenci. Pokud se použije laser (DLS), je světlo koherentní a po jeho interakci s částicemi dochází v určitých směrech k jeho interferenci. Již zmíněný Brownův pohyb umožňuje malým částicím pohyb v kapalině. Rozptýlené vlnění pak může interferovat v závislosti na vzdálenosti mezi částicí a detektorem. Vznikají tak interference (pozitivní nebo negativní), které způsobují změny intenzity. Rychlost změn intenzity je přímo závislá na pohybu molekuly (čím rychleji se částice pohybují, tím více se mění intenzita světla). Fluktace intenzity rozptýleného světla ovlivňují určité faktory (teplota, viskozita rozpouštědla a velikost molekul). V případě kulovitých částic stejné velikosti lze korelační funkci vyjádřit v jednoduchém exponenciálním tvaru:

$$g(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (1)$$

kde parametr τ_c je doba zániku fluktace a je úměrná difúznímu koeficientu částic D :

$$\tau_c = \frac{1}{DQ^2} \quad (2)$$

kde Q je vlnový vektor.

Vynesením $\ln g(\tau)$ proti τ se získá τ_c . Hydrodynamický poloměr částic R je, za použití Stokes-Einsteinovy rovnice pro difúzní koeficient ($D = kT/6\pi\eta r$), dán vztahem:

$$R = \left(\frac{kT}{6\pi\eta}\right) Q^2 \tau_c \quad (3)$$

V praxi se měří τ_c při různých úhlech rozptylu a vynáší se $1/\tau_c$ proti Q^2 , čímž se získává D a odtud R [44].

3.2.2 Zeta potenciál

Pro charakterizaci nanočástic je důležité určit morfologii a povrchový náboj. Pro charakterizaci povrchu se využívá zeta potenciál také označován jako elektrokinetický potenciál. Jedním ze způsobů určení povrchového náboje je vložení elektrického napětí na roztok a následné měření rychlosti pohybu částic. Tato rychlost je úměrná vloženému elektrickému napětí a elektrickému potenciálu mezi pohybující se částicí a kapalinou.

Velikost zeta potenciálu charakterizuje a zároveň ovlivňuje potenciální stabilitu disperzního systému [46,47]. Hraniční potenciál pro QDs je zpravidla -30 mV. Částice se zeta potenciálem zápornějším než -30 mV se považují za stabilní [48].

3.3 UV/VIS spektroskopie

UV/VIS spektroskopie patří k jedné z nejstarších a nejznámějších metod. Podstatou metody je absorpce elektromagnetického záření v intervalu $200\text{--}800$ nm (UV/VIS oblast) molekulami vzorku. Spektroskopie ve viditelné oblasti spektra pracuje na základě analýzy barev vzorku v rozsahu $380\text{--}780$ nm. Pro UV oblast měří absorbované elektromagnetické záření menší než 380 nm [49].

Spektroskopické metody, respektive přístroje k tomu určené, umožňují sledovat určité veličiny. Patří mezi ně transmitance, absorbance, reflektance a luminiscence. Transmitance je veličina udávající kolik procent světla ze zdroje projde vzorkem k detektoru (průchodnost vzorku). Druhou veličinou je absorbance, která udává míru absorpce světla daným vzorkem. Necháme-li vzorkem procházet elektromagnetické záření, lze pozorovat při určitých vlnových délkách absorpci záření, přičemž se nemění vlnová délka záření, které do vzorku vstupuje a vystupuje, ale pouze jeho intenzita.

Absorbanci je možné vyjádřit i na základě Lambert-Beerova zákona:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4)$$

kde I_0 a I jsou intenzity dopadajícího a procházejícího světla, c je koncentrace roztoku, l je tloušťka vrstvy měřeného roztoku, ε je molární extinkční (absorpční) koeficient, který vyjadřuje míru absorpce látky při dané vlnové délce. Absorbance nabývá hodnot od nuly (vzorek neabsorbuje) až do nekonečna (vzorek absorbuje veškeré světlo). Další veličinou je reflektance. Tato veličina je měřena zejména u pevných vzorků, kdy světlo ze zdroje je mnohonásobně rozptýleno vzorkem. Poslední z veličin je luminiscence, která je podrobně popsána v kapitole 3.1 [49].

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

- Borohydrid sodný 99%, Sigma-Aldrich
- Citrát sodný dihydrát, Sigma-Aldrich
- Dodecyl sulfát sodný (SDS) 99%, Sigma-Aldrich
- Dusičnan zinečnatý hexahydrát, Sigma-Aldrich
- Chlorid kademnatý, p.a., Sigma-Aldrich
- Chlorid zinečnatý, Sigma-Aldrich
- Isopropylalkohol, p.a., Lach-Ner, s.r.o.
- L-Glutathion redukovaný (GSH), Merck spol. s.r.o.
- Merkaptojantarová kyselina (MSA), Merck Schuchardt OHG
- Merkaptopropionová kyselina (MPA), Merck Schuchardt OHG
- Selen 99,99%, Sigma-Aldrich
- Seleničitan sodný 99%, Sigma-Aldrich
- Tellur, Sigma-Aldrich
- Telluričitan sodný, Sigma-Aldrich
- Thioglykolová kyselina (TGA), Merck Schuchardt OHG
- Voda Milli-Q, Millipore
- 3- [4, 5-Dimetyl-2 -thiazoyl]-2, 5- difeny-2H-tetrazolium bromid (MTT) 98 %, Sigma-Aldrich

4.2 Použité zařízení a laboratorní vybavení

- Analytické váhy (Max 220 g), Radwag
- Analytické váhy (Max 220 g), Sartorius
- Autokláv, Sklo Unium Labora, Praha
- Centrifuga, Hettich EBA 20
- Fluorescenční reader, Infinite M200 Pro, Tecan

- Chladič, Huber Petite Fleur
- Laboratorní sušárna, Memmert
- Magnetická míchačka, Heidolph MR Hei-End
- Odparka, Hei-VAP Value, Hei-VAP Advantage, Heidolph
- pH metr, Cybescan PC 6500
- Pipeta (0,5-10 μL , 10-100 μL , 100-1,000 μL , 1-10 mL), Eppendorf
- Zetasizer Nano ZS, Malvern
- Žíhací vakuová pec, Vakuum Praha

4.3 Syntéza QDs pomocí prekurzorů NaHSe a NaHTe

Příprava prekurzoru NaHSe proběhla podle následujícího postupu: Do 4 ml Milli-Q vody byl rozpuštěn prášek Se (17 mg) a NaBH_4 (30 mg), roztok byl zadělán dvěma vrstvami parafilmu a byl zahříván při 50 °C po dobu 30 minut. Výsledná barva roztoku byla čirá, po ponechání roztoku na vzduchu se barva změnila na červenou [12].

Roztok byl připraven rozmělněním Te (159,5 mg) v prášek, do kterého bylo napipetováno 8 ml Milli-Q vody. Roztok byl po dobu deseti minut míchán magnetickým míchadlem a probubláván N_2 . Poté byl přidán NaBH_4 (236 mg). Roztok byl za stálého míchání a probublávání zahříván při 60 °C po dobu 40 minut [50].

4.3.1 Syntéza CdSe QDs ovrstvených glutathionem

QDs GSH-CdSe byly syntetizovány následujícím způsobem [12,51]. Do 42 ml Milli-Q vody byl přidán za stálého míchání chlorid kademnatý (100 mg). Dále byl v roztoku rozpuštěn GSH (100 mg). Pomocí několika kapek NaOH (0,1 M) bylo upraveno pH na 10,5. Roztok byl míchán a probubláván N_2 po dobu 30 minut a poté do něj byl vstříknut čerstvě připravený roztok NaHSe. Roztok byl přelit do baňky s kulatým dnem a zahříván 4 hodiny při 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (500 ot/min). Syntéza proběhla v rukavicovém boxu s inertní atmosférou N_2 .

QDs GSH-CdSe byly připravené i dalším způsobem, který se lišil pouze úpravou koncentrací GSH (115 mg) a CdCl_2 (93 mg).

4.3.2 Syntéza ZnSe QDs ovrstvených glutathionem

GSH-ZnSe QDs byly syntetizovány následujícím způsobem [50]. Do 48 ml Milli-Q byl za stálého míchání rozpuštěn dusičnan zinečnatý (148 mg) a GSH (276 mg). Pomocí několika kapek NaOH (0,1 M) bylo upraveno pH na 10,5. Roztok byl míchán a probubláván pod N₂ po dobu 30 minut a poté do něj byl vstříknut čerstvě připravený roztok NaHSe. Roztok byl přelit do baňky s kulatým dnem a vařen 5 hodin při 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (360 ot/min).

Byl také vyzkoušen experiment, kdy se do roztoku vstříkly 2 ml čerstvě připraveného NaHSe.

4.3.3 Syntéza CdTe QDs ovrstvených glutathionem

GSH-CdTe QDs byly syntetizovány následujícím způsobem [28]. Do 45 ml Milli-Q vody byl přidán za stálého míchání chlorid kademnatý (100 mg) a GSH (100 mg). Pomocí několika kapek NaOH (0,1 M) bylo upraveno pH na 10,5. Roztok byl míchán a probubláván N₂ po dobu 30 minut a poté do něj byl vstříknut čerstvě připravený roztok NaHTe. Roztok byl přelit do baňky s kulatým dnem a vařen 4 hodiny při 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (500 ot/min).

4.4 Syntéza jader QDs pomocí prekurzorů Na₂SeO₃ a Na₂TeO₃

Syntetizované QDs, které jsou uvedené v podkapitolách, byly po ukončení syntézy přečištěny a usušeny ve vakuové peci. Pro vyšší výtěžek QDs k vysušení byla použita vakuová odparka. Usušené QDs se lépe uchovávají než QDs v roztoku a také je tento proces důležitý pro následné obalení vrstvou ZnS, kde je potřeba 40 mg syntetizovaných jader QDs.

4.4.1 Syntéza CdTe QDs ovrstvených merkaptopropionovou kyselinou

MPA-CdTe QDs byly syntetizované následujícím způsobem [52]. V 90 ml Milli-Q vody byl za stálého míchání rozpuštěn chlorid kademnatý (183,2 mg). Poté byly přidány následující reaktanty: citrát sodný (400 mg), MPA (104 µl), pomocí několika kapek NaOH (0,1 M) bylo upraveno pH na 10, Na₂TeO₃ (44 mg) a borohydrid sodný (100 mg). Výsledná směs byla přelita do baňky s kulatým dnem a byla zahřívána na 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (650 ot/min) po dobu 5 hodin.

4.4.2 Syntéza CdTe QDs ovrstvených thioglykolovou kyselinou

TGA-CdTe QDs byly syntetizované následujícím způsobem [53]. V 90 ml Milli-Q vody byl za stálého míchání rozpuštěn chlorid kademnatý (366 mg). Poté byly přidány následující

reaktanty: TGA (210 μ l), pomocí několika kapek NaOH (0,1 M) bylo upraveno pH na 10,5, citrát sodný (100 mg), Na₂TeO₃ (4 ml, 0,01 mol/l) a borohydrid sodný (40 mg). Výsledná směs byla přelita do baňky s kulatým dnem a byla zahřívána na 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (650 ot/min) po dobu 5 hodin.

4.4.3 Syntéza CdTe QDs ovrstvených glutathionem

GSH-CdTe QDs byly syntetizované následujícím způsobem [43]. V 90 ml Milli-Q vody byl za stálého míchání rozpuštěn chlorid kademnatý (8 ml, 0,04 mol/l). Poté byly přidány následující reaktanty: GSH (600 mg), citrát sodný (200 mg), Na₂TeO₃ (8 ml, 0,01 mol/l) a borohydrid sodný (100 mg). Výsledná směs byla přelita do baňky s kulatým dnem a byla zahřívána na 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (650 ot/min) po dobu 5 hodin.

4.4.4 Syntéza CdTe QDs ovrstvených merkaptojantarovou kyselinou

MSA-CdTe QDs byly syntetizované následujícím způsobem [54]. V 90 ml Milli-Q vody byl za stálého míchání rozpuštěn chlorid kademnatý (8 ml, 0,04 mol/l). Poté byly přidány následující reaktanty: citrát sodný (1,04 g), Na₂TeO₃ (8 ml, 0,01 mol/l), MSA (320 mg) a borohydrid sodný (100 mg). Výsledná směs byla přelita do baňky s kulatým dnem a byla zahřívána na 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (650 ot/min) po dobu 5 hodin.

4.4.5 Syntéza ZnSe QDs ovrstvených glutathionem

GSH-ZnSe QDs byly syntetizované následujícím způsobem [50]. V 90 ml Milli-Q vody byl za stálého míchání rozpuštěn dusičnan zinečnatý (148 mg), GSH (276 mg), Na₂SeO₃ (9 mg), NaBH₄ (200 mg) a bylo upraveno pH na 10,5 (0,1 M NaOH). Výsledná směs byla přelita do baňky s kulatým dnem a byla zahřívána na 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (650 ot/min) po dobu 3 hodin.

4.5 Přečištění a vysušení QDs

Po ukončení syntézy byly QDs přečištěné isopropylalkoholem. QDs byly zředěny isopropanolem v poměru 1:2 a odstředěné v centrifuze (6000 otáček/min) po dobu 15 minut. QDs byly přečištěny také pomocí vakuové odparky, díky které se výrazně zvýšil výtěžek QDs. Přečištěné QDs byly sušeny při 80 °C ve vakuové žíhací peci po dobu 2 hodin. Vysušené QDs byly rozmělněny v třecí misce, zváženy a uschovány v temnu a chladu pro další použití.

4.6 Syntéza QDs struktury jádro/obal

Výše připravená jádra QDs byla použita pro přípravu QDs jádra/obal struktury. Jako obal byla zvolena vrstva ZnS. K syntéze bylo potřeba 40 mg syntetizovaných jader QDs, které byly rozpuštěny v 50 ml Milli-Q vody. Do roztoku byl za stálého míchání přidán chlorid zinečnatý (6,8 mg), GSH (61,4 mg) a pomocí několika kapek NaOH (0,1 M) bylo upraveno pH na 8. Výsledný roztok byl přelit do baňky s kulatým dnem a byl zahříván na 95 °C pod zpětným chlazením a za stálého míchání (360 ot/min) po dobu 3 hodin [15].

4.7 MTT test

Do 96 jamkové mikrotitrační destičky se napipetovalo 100 μ l deionizované vody a do ostatních jamek byly nasazeny buňky odebrané při pasáži. Pomocí Burkerovy komůrky se byl spočítán optimální počet buněk ($2 \cdot 10^5$ /100 μ l media) a následovala 24 hodinová kultivace v inkubátoru při 37 °C. Následující den bylo do jamek přidáno 10 μ l QDs o různých koncentracích (0,05–50 μ g/ml Milli-Q vody). QDs s buňkami byly inkubovány při 37 °C po dobu 2 hodin a poté bylo odpipetováno medium. Po odebrání media byl proveden samotný MTT test. Nejdříve se připravil roztok tetrazoliové soli rozpuštěním 3 mg MTT v 1 ml sterilního PBS (phosphate buffered saline= fosfátový pufr s chloridem sodným). 10 μ l roztoku MTT bylo přidáno do každé jamky a destička byla dána na 4 hodiny zpět do termostatu při 37 °C. Po vyjmutí destičky z termostatu se vzniklé krystalky formazanu rozpustily ve 100 μ l 10% roztoku SDS (dodecylsírán sodný). Po rozpuštění krystalků byla destička ponechána přes noc ve tmě a chladu. U výsledných roztoků byla pomocí spektrofotometru změřena absorbance při 546 nm [36].

5 Výsledky a diskuze

Tato práce se zaměřuje na syntézu ve vodě rozpustných QDs, kde bylo vyzkoušeno mnoho syntéz podle publikací. Jednotlivé syntézy se od sebe lišily časovou náročností (několik hodin až dnů), použitými látkami a celkovou přípravou QDs, která byla uskutečněna v baňce s kulatým dnem se zpětným chlazením na vzduchu nebo v rukavicovém boxu s N_2 atmosférou. V rukavicovém boxu s inertní atmosférou se prováděla syntéza QDs, kde bylo zapotřebí čerstvě připraveného roztoku NaHTe nebo NaHSe. Tyto syntézy byly připraveny i na vzduchu pro porovnání výsledných QDs, ale vhodnější zde byla syntéza s inertní atmosférou.

Experimentální část práce se zabývá syntézami koloidních CdTe stabilizovanými řadou různých prekurzorů (GSH, MPA, TGA, MSA) a koloidních ZnSe, které byly stabilizované GSH. Uvedené QDs byly obaleny vrstvou ZnS za vzniku struktury jádro/obal. Z důvodu časové náročnosti byly dále vyzkoušeny syntézy QDs v autoklávu, které výrazně snížily dobu syntézy a zvýšily intenzitu QDs. Byly vyzkoušeny syntézy s různým časovým odstupem, ale bohužel se tuto metodu nepodařilo optimalizovat pro všechny syntetizované typy QDs, u některých docházelo např. k posunu spektra emise. Na **Obr. 21** je vidět vliv metody přípravy GSH-ZnSe QDs na intenzitu emise.

V práci byla vyzkoušena i závislost pH při přípravě QDs, zejména u MPA-CdTe QDs, kde bylo zjištěno, že nižší pH zvyšuje intenzitu QDs. Dále byl proveden experiment s pH u struktury jádro/obal a zde bylo zjištěno, že vhodnější je $pH=8$, vyšší pH může výrazně snížit výslednou intenzitu QDs.

QDs syntetizovaným a charakterizovaným v téhle práci byl změřen zeta potenciál na Zetasizeru Nano ZS. Na stejném přístroji bylo vyzkoušeno měření velikosti jednotlivých QDs, ale kvůli výraznému fluoreskovaní QDs nemohla být změřena jejich velikost. Možné měření by bylo v případě, kdyby měl daný přístroj správné vybavení pro měření fluoreskujících látek.

U jader QDs stabilizovaných MSA a GSH byla vyzkoušena syntéza v autoklávu, která výrazně snížila dobu syntézy a zvýšila intenzitu fluorescence.

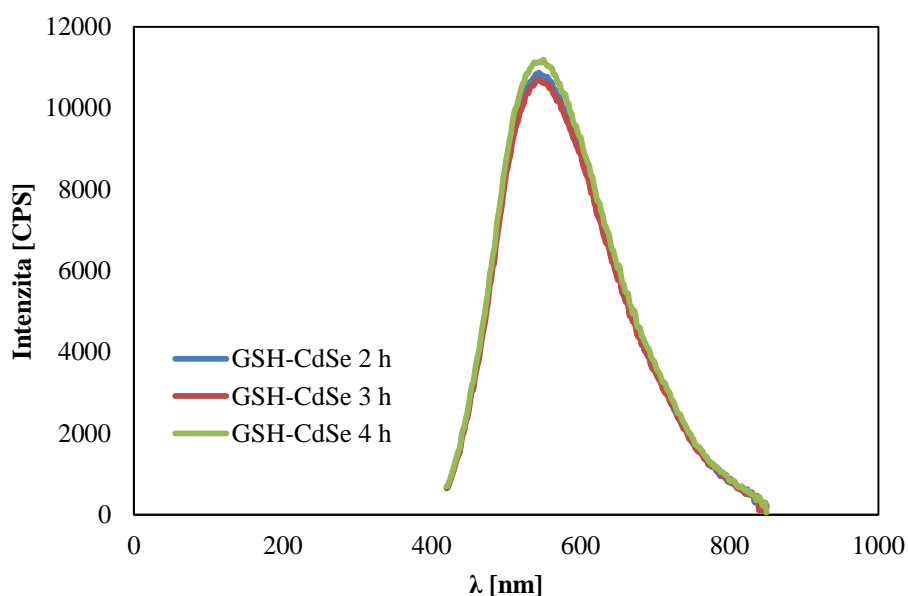
5.1 Charakterizace QDs syntetizovaných pomocí prekurzorů NaHTe a NaHSe

QDs s čerstvě připravenými prekurzory NaHTe a NaHSe v porovnání se syntetizovanými QDs pomocí prekurzorů Na_2TeO_3 a Na_2SeO_3 nevykazovaly tak vysokou intenzitu emise. Pro syntézu QDs pomocí čerstvě připravených prekurzorů byl po rozsáhlém výzkumu a

experimentech zvolen vlastní postup pro přípravu NaHTe. V začátcích se zkoumala závislost barvy roztoku, kde bylo zjištěno, že tmavě fialový roztok je vhodnější pro syntézu QDs. U syntézy CdTe QDs s NaHTe nastaly problémy s jejich reprodukovatelností.

5.1.1 Charakterizace GSH-CdSe QDs fluorenční spektroskopií

GSH-CdSe QDs byly syntetizovány pomocí prekurzoru NaHSe. QDs byly excitovány při 380 nm a teplotě 29,9 °C. Závěrka byla nastavena na 60 %, to znamená, že QDs budou fluoreskovat méně než 100% nastavení. Výsledná barva roztoku GSH-CdSe QDs byla tmavě žlutá a QDs fluoreskovaly žlutě. Syntéza byla několikrát zopakovaná a bylo zjištěno, že vhodnější je syntéza v inertním prostředí. QDs byly připraveny dvěma způsoby a to s úpravou pH a bez úpravy. QDs s neupraveným pH byly zbarveny na oranžovo a fluoreskovaly minimálně.



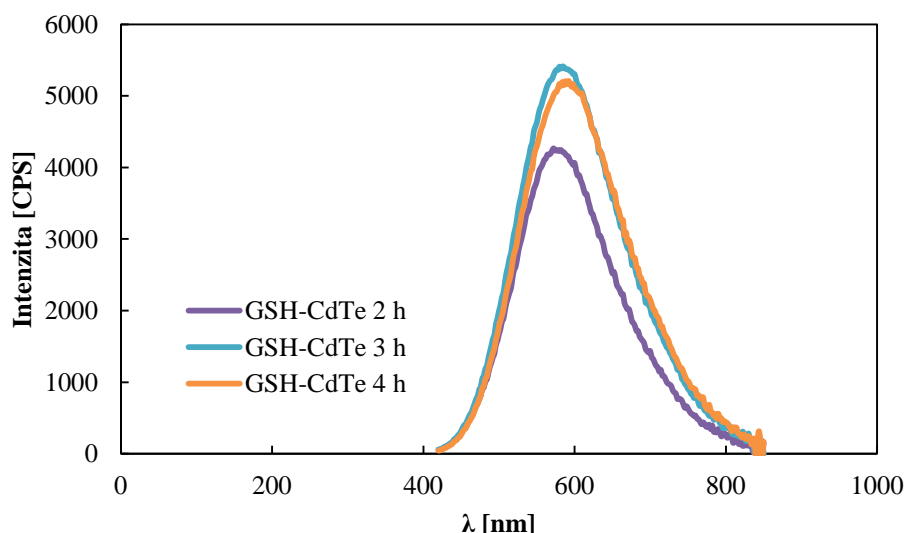
Obr. 8 Emisní spektrum GSH-CdSe QDs.

Na **Obr. 8** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce. Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 2 h, 3 h, 4 h. Z grafu je patrné, že docházelo k nepatrnému červenému (batochromnímu) posunu emise s délkou ozařování. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách 538-546 nm. Nejvyšší intenzitu emise mají vzorky po 4 h zahřívání (546 nm a 11 145 CPS). Ostatní vzorky odebírané po 3 h a 2 h měly maxima

intenzit 10 707 a 11 127 CPS při vlnových délkách 544 nm a 538 nm. Z grafu byla odečtena šířka poloviny maxima „*FWHM- Full width at half maximum*“ nejvyšší intenzity emise u vzorku s dobou reakce 4 h, která byla 180 nm.

5.1.2 Charakterizace GSH-CdTe QDs fluorencní spektroskopií

Syntéza GSH-CdTe QDs proběhla pomocí prekurzoru NaH₂Te. QDs byly excitovány při 380 nm a teplotě 30,1 °C. Závěrka byla nastavena na 60 %, to znamená, že QDs budou fluoreskovat méně než 100% nastavení.



Obr. 9 Emisní spektrum GSH-CdTe QDs.

Na **Obr. 9** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce. Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 2 h, 3 h, 4 h. Z grafu je patrné, že s časem zahřívání roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách kolem 572–594 nm. Nejvyšší intenzitu emise (5 284 CPS) při vlnové délce 572 nm má vzorek po 3 h. Ostatní vzorky odebírané po 2 h a 4 h měly maxima intenzit 4 242 a 5 174 CPS při vlnových délkách 574 nm a 594 nm. Dále byla odečtena šířka poloviny maxima u GSH-CdTe 4 h, která byla 160 nm a v porovnání s GSH-CdSe QDs se o tolik nelišila. V porovnání FWHM s níže uvedenými syntézami, mají tyto QDs velmi široké FWHM.

5.2 Charakterizace QDs syntetizovaných pomocí prekurzorů Na_2TeO_3 a Na_2SeO_3

Charakterizace QDs fluorescenční spektroskopií ukázala, že vhodnějšími prekurzory pro syntézy QDs jsou Na_2TeO_3 a Na_2SeO_3 .

5.2.1 Charakterizace MPA-CdTe QDs a MPA-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií

Při charakterizaci QDs struktury jádro a jádro/obal byl zkoumán vliv fluorescence na době zahřívání. Na **Obr. 10** jsou zobrazeny MPA-CdTe QDs a MPA-CdTe/ZnS QDs. Na obrázku vlevo jsou zachycené MPA-CdTe QDs, které během syntézy měnily barvu fluorescence. Po 1 hodině syntézy fluoreskovaly QDs zeleně a po 5 hodinách fluoreskovaly oranžově. MPA-CdTe QDs měly po 5 hodinách syntézy červenou barvu a po následném přečištění a vysušení byl prášek červený. Na obrázku vpravo jsou zobrazeny MPA-CdTe/ZnS QDs, které po dobu 3 hodin syntézy fluoreskovaly stále stejně (oranžově) a po vysušení byl prášek zbarven do červena.



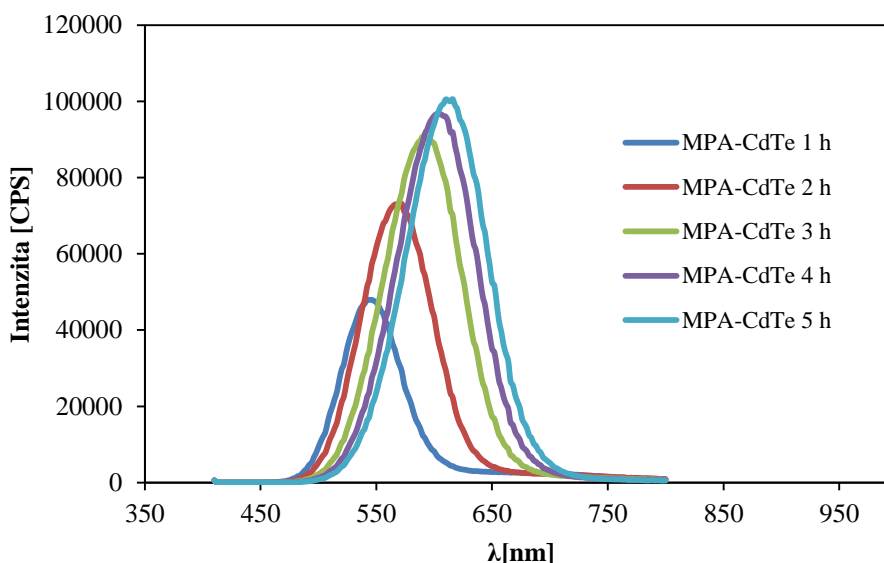
Obr. 10 Připravené ve vodě rozpustné MPA-CdTe (vlevo) a MPA-CdTe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.

MPA-CdTe a MPA-CdTe/ZnS QDs byly excitovány při 380 nm a teplotě 26,2 °C. Závěrka byla nastavena na 60 %. Na **Obr. 11** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (MPA-CdTe QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 1 h, 2 h, 3 h, 4 h a 5 h. Z grafu je patrné, že zde docházelo v průběhu syntézy k posunu emisního spektra do červené

oblasti, a že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách v rozmezí 542–616 nm. Nejvyšší intenzitu emise (100 565 CPS) při vlnové délce 616 nm má vzorek po 5 h. Z grafu byla odečtena FWHM intenzity emise u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 82 nm. V **Tab. 2** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků MPA-CdTe QDs.

Tab. 2 Shrnutí parametrů MPA-CdTe QDs.

Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
MPA-CdTe 1 h	542	47955	58
MPA-CdTe 2 h	572	73115	72
MPA-CdTe 3 h	590	90738	64
MPA-CdTe 4 h	602	96657	84
MPA-CdTe 5 h	616	100565	82



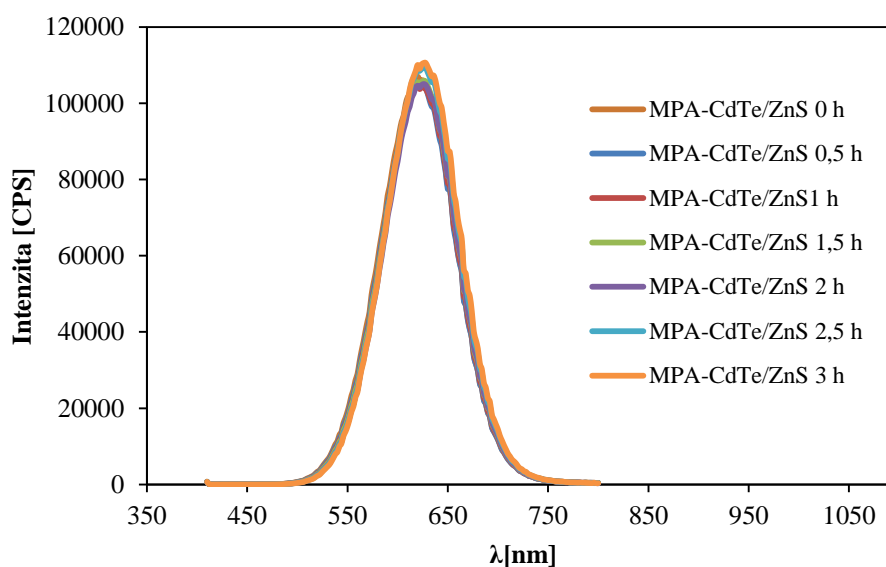
Obr. 11 Emisní spektrum MPA-CdTe QDs.

Na **Obr. 12** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (MPA-CdTe/ZnS QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 0 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h a 3 h. Z grafu je patrné, že čas zde nehrál velkou roli, poněvadž intenzita emise nerostla s dobou zahřívání. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách v rozmezí 620–630 nm. Nejvyšší intenzitu emise (110 572 CPS) při vlnové délce 630 nm má vzorek po 3 h. Z grafu

byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 88 nm. V **Tab. 3** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků MPA-CdTe/ZnS QDs. Při porovnání šířky poloviny spektra se syntetizovanými QDs je u MPA-CdTe QDs a MPA-CdTe/ZnS patrné, že je zde široké FWHM.

Tab. 3 Shrnutí parametrů MPA-CdTe/ZnS QDs.

Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
MPA-CdTe/ZnS 0 h	620	107004	88 nm
MPA-CdTe/ZnS 0,5 h	620	104795	88 nm
MPA-CdTe/ZnS 1 h	620	105108	88 nm
MPA-CdTe/ZnS 1,5 h	626	105884	88 nm
MPA-CdTe/ZnS 2 h	626	105030	88 nm
MPA-CdTe/ZnS 2,5 h	626	109491	88 nm
MPA-CdTe/ZnS 3 h	630	110572	88 nm

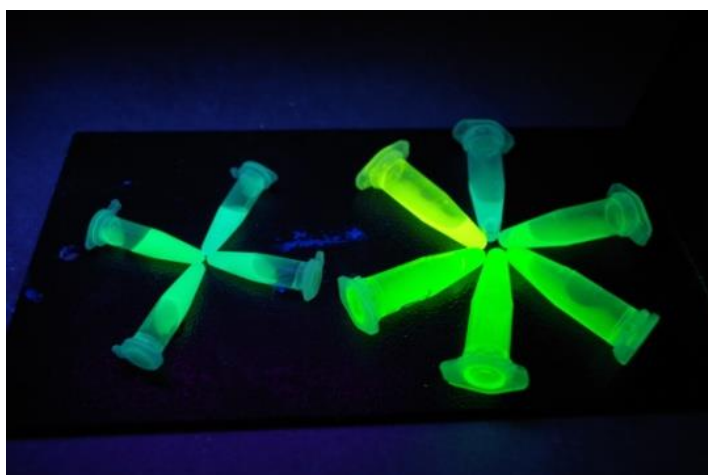


Obr. 12 Emisní spektrum MPA-CdTe/ZnS QDs.

5.2.2 Charakterizace MSA-CdTe QDs a MSA-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií

Při charakterizaci QDs byl zkoumán vliv fluorescence na době zahřívání a vliv fluorescence u QDs struktury jádro a jádro/obal. Na **Obr. 13** jsou zobrazeny MSA-CdTe a MSA-CdTe/ZnS. Na obrázku vlevo jsou zachycené MSA-CdTe QDs, které během syntézy

měnily barvu fluorescence. Po 1 hodině syntézy fluoreskovaly QDs světle zeleně a po 4 hodinách fluoreskovaly výrazně zeleně. MSA-CdTe QDs měly po 4 hodinách syntézy zelenou barvu a po následném přečištění a vysušení byl prášek zelený. Na obrázku vpravo jsou zobrazeny MSA-CdTe/ZnS QDs, které po dobu 3 hodin syntézy měnily barvu fluorescence (ze světle zelené do žluté barvy) a po vysušení byl prášek zbarven zeleno-žlutě.

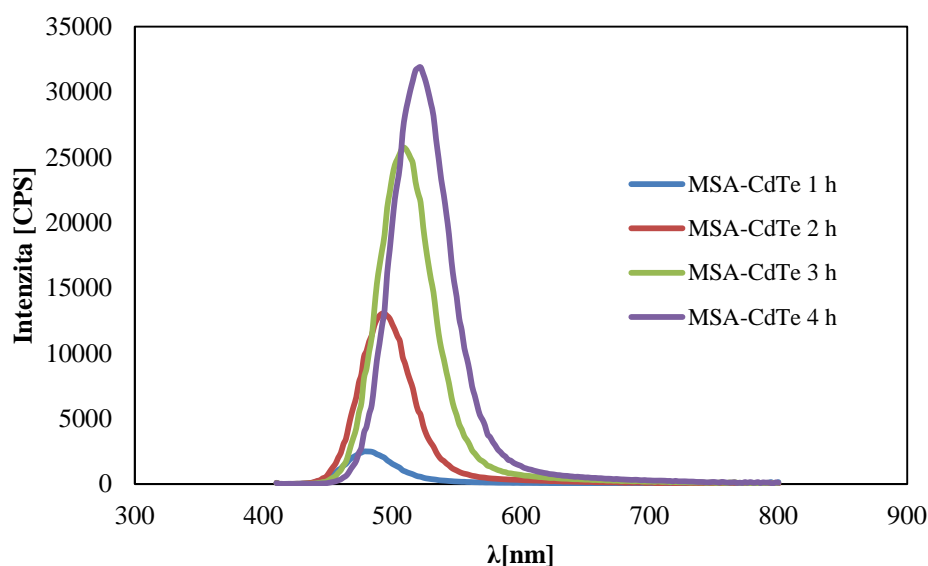


Obr. 13 Připravené ve vodě rozpustné MSA-CdTe (vlevo) a MSA-CdTe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.

MSA-CdTe a MSA-CdTe/ZnS QDs byly excitovány při 380 nm a teplotě 28,7 °C. Závěrka byla nastavena na 50 %. Na **Obr. 14** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (MSA-CdTe QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 1 h, 2 h, 3 h a 4 h. Z grafu je patrné, že zde docházelo v průběhu syntézy k posunu emisního spektra, a že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách 478–522 nm. Nejvyšší intenzitu emise (31 882 CPS) při vlnové délce 522 nm má vzorek po 4 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 52 nm. V **Tab. 4** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků MSA-CdTe QDs. Ve srovnání s ostatními syntetizovanými QDs vykazují MSA-CdTe QDs a MSA-CdTe/ZnS QDs nejvyšší intenzitu emise, protože zde při charakterizaci musel být snížen gain na 50 %.

Tab. 4 Shrnutí parametrů MSA-CdTe QDs.

Typ QDs	λ_{max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
MPSA-CdTe 1 h	478	2491	38 nm
MSA-CdTe 2 h	492	13029	42 nm
MSA-CdTe 3 h	508	25721	46 nm
MSA-CdTe 4 h	522	31882	52 nm

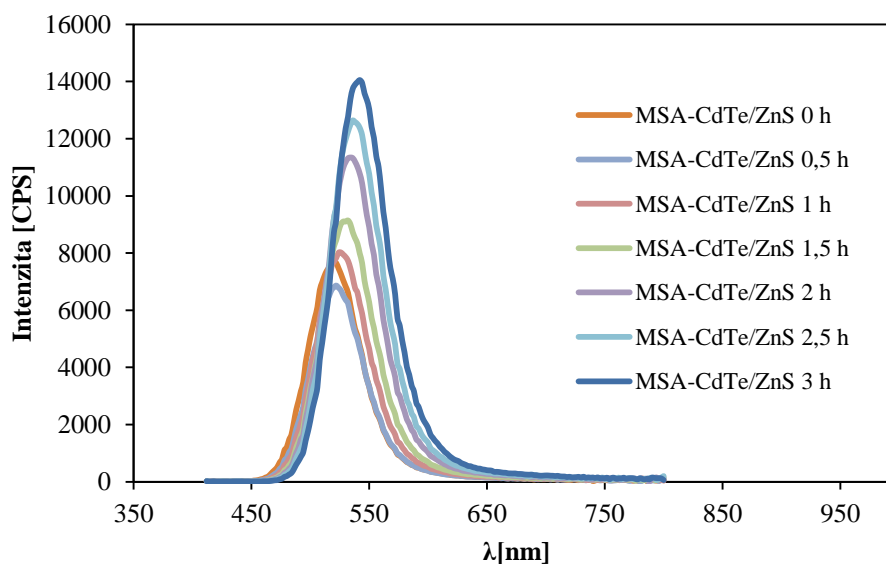


Obr. 14 Emisní spektrum MSA-CdTe QDs.

Na **Obr. 15** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (MSA-CdTe/ZnS QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 0 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h a 3 h. Z grafu je patrné, že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách v rozmezí 520–542 nm. Nejvyšší intenzitu emise (14 051 CPS) při vlnové délce 542 nm má vzorek po 3 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 50 nm. V **Tab. 5** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků MSA-CdTe/ZnS QDs.

Tab. 5 Shrnutí parametrů MSA-CdTe/ZnS QDs.

Typ QDs	λ_{max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
MSA-CdTe/ZnS 0 h	520	7694	48
MSA-CdTe/ZnS 0,5 h	522	6864	48
MSA-CdTe/ZnS 1 h	526	8021	40
MSA-CdTe/ZnS 1,5 h	532	9140	46
MSA-CdTe/ZnS 2 h	534	11342	50
MSA-CdTe/ZnS 2,5 h	536	12638	50
MSA-CdTe/ZnS 3 h	542	14051	50



Obr. 15 Emisní spektrum MSA-CdTe/ZnS QDs..

5.2.3 Charakterizace GSH-CdTe QDs a GSH-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopii

Při charakterizaci QDs struktury jádro a jádro/obal byl zkoumán vliv fluorescence na době zahřívání. Na **Obr. 16** jsou zobrazeny GSH-CdTe a GSH-CdTe/ZnS. Na obrázku vlevo jsou zachycené GSH-CdTe QDs fluoreskující zeleně. GSH-CdTe QDs měly po 5 hodinách syntézy oranžovou barvu a po následném přečištění a vysušení byl prášek oranžový. Na obrázku vpravo jsou zobrazeny GSH-CdTe/ZnS QDs, které po dobu 3 hodin syntézy měnily barvu fluorescence (ze světle zelené do jasně žluté barvy) a po vysušení byl prášek zbarven tmavě oranžově.

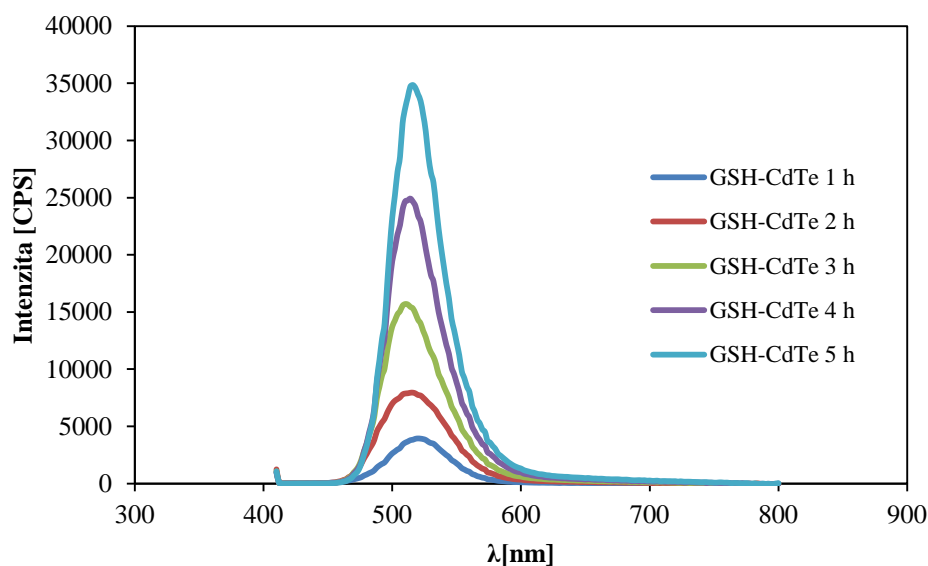


Obr. 16 Připravené ve vodě rozpustné GSH-ZnSe (vlevo) a GSH-ZnSe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.

GSH-CdTe a GSH-CdTe/ZnS QDs byly excitovány při 380 nm a teplotě 25,3 °C. Závěrka byla nastavena na 60 %. Na **Obr. 17** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (GSH-CdTe QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 1 h, 2 h, 3 h a 4 h. Z grafu je patrné, že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách 520–516 nm. Nejvyšší intenzitu emise (34 845 CPS) při vlnové délce 516 nm má vzorek po 5 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 46 nm. V **Tab. 6** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků GSH-CdTe QDs.

Tab. 6 Shrnutí parametrů GSH-CdTe QDs.

Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
GSH-CdTe 1 h	520	3943	60
GSH-CdTe 2 h	516	7949	58
GSH-CdTe 3 h	510	15695	56
GSH-CdTe 4 h	514	24921	50
GSH-CdTe 5 h	516	34845	46

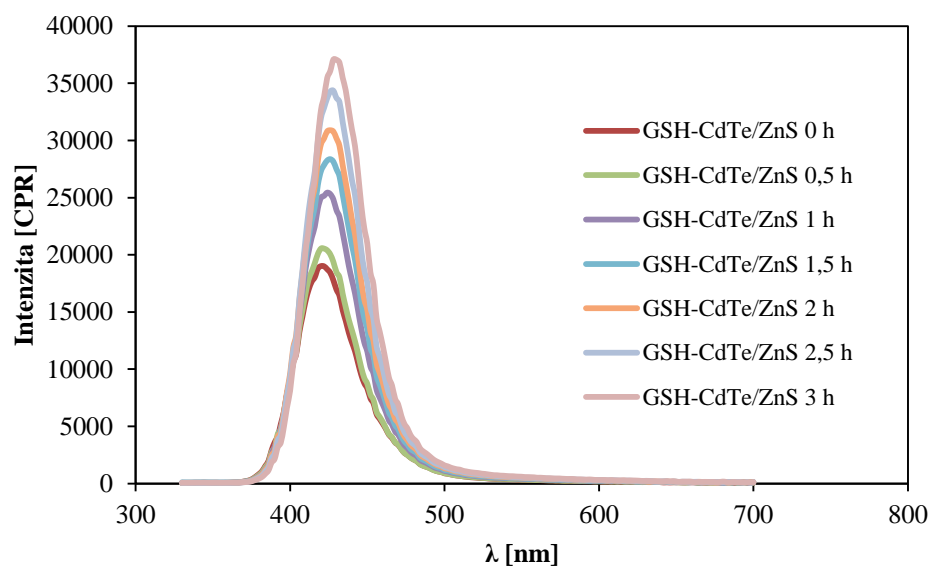


Obr. 17 Emisní spektrum GSH-CdTe QDs.

Na **Obr. 18** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (GSH-CdTe/ZnS QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebráné v čase po 0 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h a 3 h. Z grafu je patrné, že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách v rozmezí 510–518 nm. Nejvyšší intenzitu emise (37 077 CPS) při vlnové délce 518 nm má vzorek po 3 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 44 nm. V **Tab. 7** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků GSH-CdTe/ZnS QDs.

Tab. 7 Shrnutí parametrů GSH-CdTe/ZnS QDs.

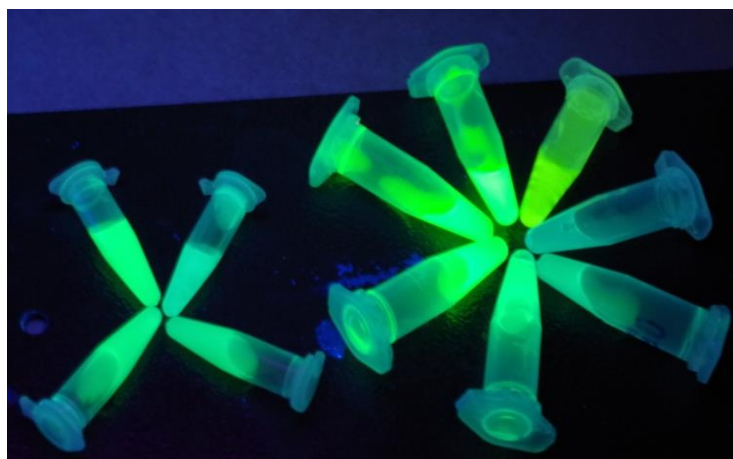
Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
GSH-CdTe/ZnS 0 h	510	19015	46 nm
GSH-CdTe/ZnS 0,5 h	510	20551	44 nm
GSH-CdTe/ZnS 1 h	514	25438	44 nm
GSH-CdTe/ZnS 1,5 h	516	28363	42 nm
GSH-CdTe/ZnS 2 h	516	30892	42 nm
GSH-CdTe/ZnS 2,5 h	518	34353	42 nm
GSH-CdTe/ZnS 3 h	518	37077	44 nm



Obr. 18 Emisní spektrum GSH-CdTe/ZnS QDs.

5.2.4 Charakterizace TGA-CdTe QDs a TGA-CdTe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopií

Při charakterizaci QDs struktury jádro a jádro/obal byl zkoumán vliv fluorescence na době zahřívání. Na *Obr. 19* jsou zobrazeny TGA-CdTe a TGA-CdTe/ZnS. Na obrázku vlevo jsou zachycené TGA-CdTe QDs fluoreskující zeleně. TGA-CdTe QDs měly po 5 hodinách syntézy oranžovou barvu a po následném přečištění a vysušení byl prášek oranžový. Na obrázku vpravo jsou zobrazeny TGA-CdTe/ZnS QDs, které po dobu 3 hodin syntézy měnily barvu fluorescence (ze světle zelené do jasně zelené barvy) a po vysušení byl prášek zbarven tmavě oranžově.

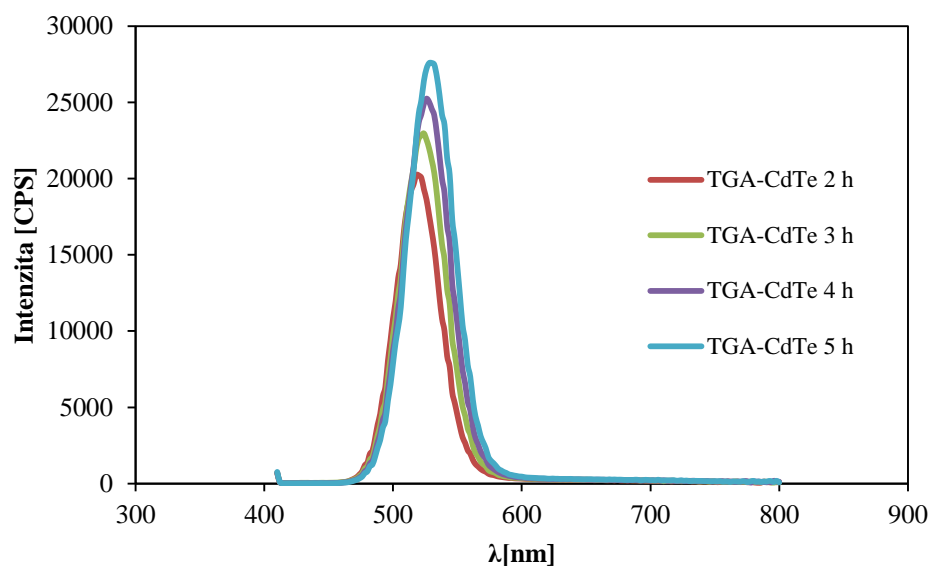


Obr. 19 Připravené ve vodě rozpustné GSH-ZnSe (vlevo) a GSH-ZnSe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.

TGA-CdTe a TGA-CdTe/ZnS QDs byly excitovány při 380 nm a teplotě 28,3 °C. Závěrka byla nastavena na 60 %. Na **Obr. 20** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (TGA-CdTe QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 1 h, 2 h, 3 h a 4 h. Z grafu je patrné, že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách 510–530 nm. Nejvyšší intenzitu emise (27 584 CPS) při vlnové délce 530 nm má vzorek po 5 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 42 nm. V **Tab. 8** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků TGA-CdTe QDs.

Tab. 8 Shrnutí parametrů TGA-CdTe QDs.

Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
TGA-CdTe 2 h	518	20241	40 nm
TGA-CdTe 3 h	524	22961	42 nm
TGA-CdTe 4 h	526	25243	42 nm
TGA-CdTe 5 h	530	27584	42 nm

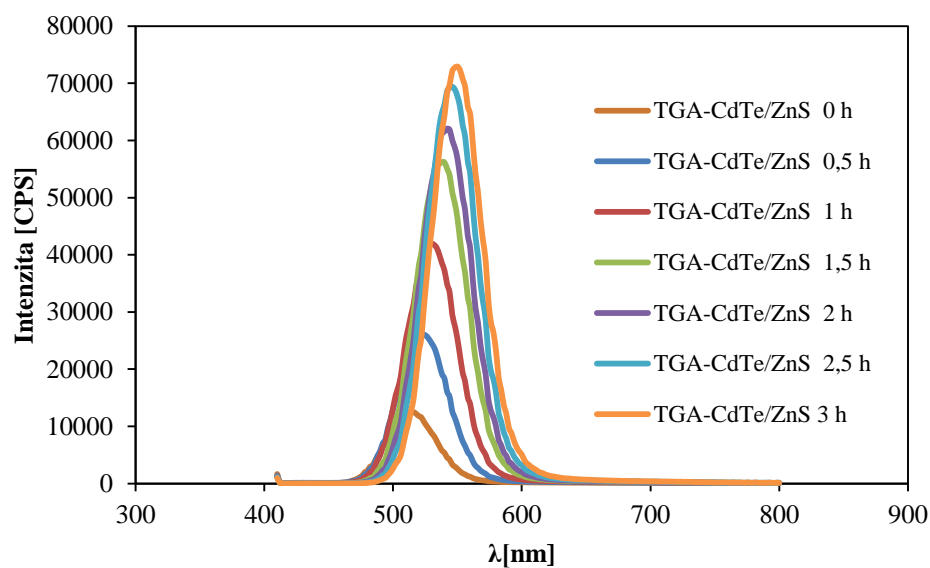


Obr. 20 Emisní spektrum TGA-CdTe QDs.

Na **Obr. 21** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (TGA-CdTe/ZnS QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 0 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h a 3 h. Z grafu je patrné, že zde docházelo v průběhu syntézy k posunu emisního spektra, a že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách v rozmezí 516–550 nm. Nejvyšší intenzitu emise (72924 CPS) při vlnové délce 550 nm má vzorek po 3 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 48 nm. V **Tab. 9** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků TGA-CdTe/ZnS QDs.

Tab. 9 Shrnutí parametrů TGA-CdTe/ZnS QDs.

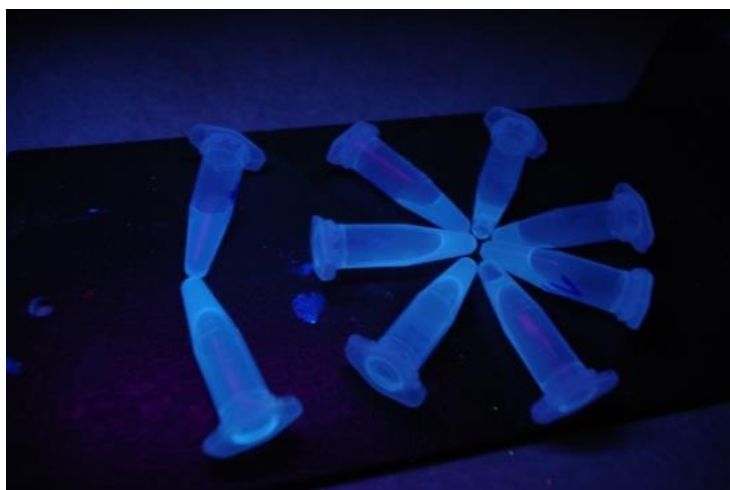
Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
TGA-CdTe/ZnS 0 h	516	12501	46 nm
TGA-CdTe/ZnS 0,5 h	522	26123	46 nm
TGA-CdTe/ZnS 1 h	530	41939	44 nm
TGA-CdTe/ZnS 1,5 h	538	56238	40 nm
TGA-CdTe/ZnS 2 h	542	62082	40 nm
TGA-CdTe/ZnS 2,5 h	546	69396	46 nm
TGA-CdTe/ZnS 3 h	550	72924	48 nm



Obr. 21 Emisní spektrum TGA-CdTe/ZnS QDs.

5.2.5 Charakterizace GSH-ZnSe QDs a GSH-ZnSe/ZnS QDs fluorescenční spektroskopii

U QDs struktury jádro a jádro/obal byl zkoumán vliv fluorescence na době zahřívání. Na *Obr. 22* jsou zobrazeny GSH-ZnSe a GSH-ZnSe/ZnS QDs. Na obrázku vlevo jsou zachycené GSH-ZnSe QDs fluoreskující modře. GSH-ZnSe QDs měly po 4,5 hodinách syntézy žlutou barvu a po následném přečištění a vysušení byl prášek žlutý. Na obrázku vpravo jsou zobrazeny GSH-ZnSe/ZnS QDs, které po 3 hodinách syntézy měly žlutou barvu, a po vysušení byl prášek žluto-oranžový.

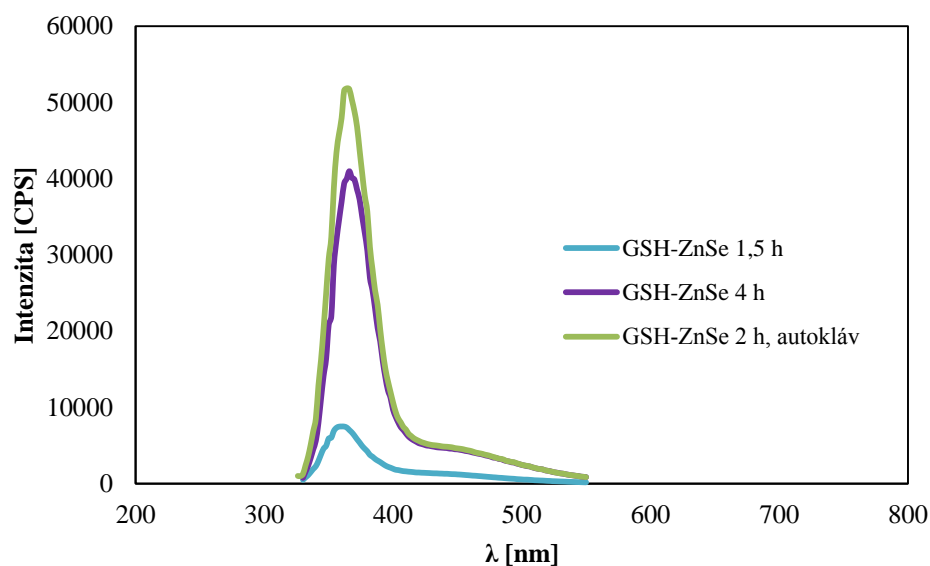


Obr. 22 Připravené ve vodě rozpustné GSH-ZnSe (vlevo) a GSH-ZnSe/ZnS QDs (vpravo) pod UV lampou.

GSH-ZnSe QDs a GSH-ZnSe/ZnS QDs byly excitovány při 300 nm a teplotě 29,8 °C. Závěrka byla nastavena na 60 %, to znamená, že QDs budou fluoreskovat méně než 100% nastavení. Na **Obr. 23** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (GSH-ZnSe QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebrané v čase po 1,5 h, 4 h a pro vzorek odebraný po 2 h, kdy byl vorek syntetizován v autoklávu. Z grafu je patrné, že s dobou reakce roste intenzita maxima emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách 360–366 nm. Při srovnání nejvyšších intenzit dvou různě připravených syntéz, lze z grafu pozorovat, že syntéza GSH-ZnSe v autoklávu je méně časově náročná a dosahuje vyšší intenzity emise, než u syntézy QDs v baňce s kulatým dnem se zpětným chlazením. V **Tab. 10** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků GSH-ZnSe/ZnS QDs.

Tab. 10 Shrnutí parametrů GSH-ZnSe QDs.

Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
GSH-ZnSe 1,5 h	360	7485	42
GSH-ZnSe 4 h	366	40968	36
GSH-ZnSe 2 h, autokláv	364	51829	36

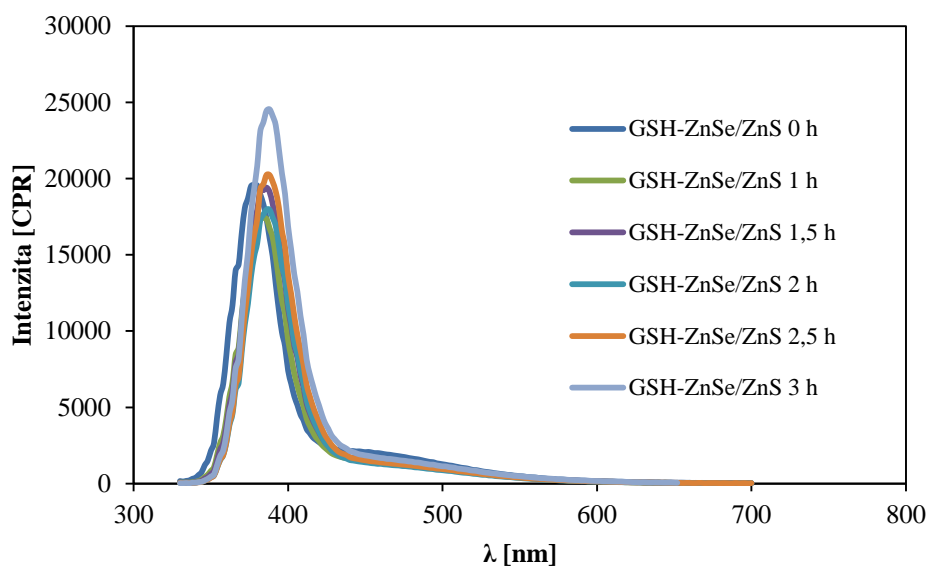


Obr. 23 Emisní spektrum GSH-ZnSe QDs.

Na **Obr. 24** je znázorněna závislost intenzity emise na vlnové délce (GSH-ZnSe/ZnS QDs). Intenzita emise je pro vzorky odebírané v čase po 0 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h a 3 h. Z grafu je patrné, že zde docházelo v průběhu syntézy k posunu emisního spektra, a že po 3 h je nejvyšší intenzita emise. Odebrané vzorky vykazovaly emisi při vlnových délkách v rozmezí 378–388 nm. Nejvyšší intenzitu emise (24 543 CPS) při vlnové délce 388 nm má vzorek po 3 h. Z grafu byla odečtena FWHM u vzorku s nejvyšší intenzitou a byla 38 nm. V **Tab. 11** jsou shrnuty veškeré parametry všech odebraných vzorků GSH-ZnSe/ZnS QDs.

Tab. 11 Shrnutí parametrů GSH-ZnSe/ZnS QDs.

Typ QDs	λ_{\max} [nm]	Intenzita [CPS]	FWHM [nm]
GSH-ZnSe/ZnS 0 h	378	19585	38
GSH-ZnSe/ZnS 0,5 h	380	23979	36
GSH-ZnSe/ZnS 1 h	382	17549	36
GSH-ZnSe/ZnS 1,5 h	386	19410	38
GSH-ZnSe/ZnS 2 h	386	17963	38
GSH-ZnSe/ZnS 2,5 h	386	20234	36
GSH-ZnSe/ZnS 3 h	388	24543	38



Obr. 24 Emisní spektrum GSH-ZnSe/ZnS QDs.

5.2.6 Vyhodnocení charakterizace syntetizovaných QDs fluorenční spektroskopii

Pokud by se srovnala charakterizace QDs struktur jádro, je z výše uvedených grafů patrné, že nejvyšší intenzitu emise mají MPA-CdTe QDs a MSA-CdTe QDs. QDs struktury jádro byly dále obaleny vrstvou ZnS, kde došlo u syntetizovaných MSA-CdTe/ZnS QDs a GSH-ZnSe/ZnS k poklesu intenzity emise. Zbylé syntetizované QDs zaznamenaly nárůst intenzity emise. K nejvýraznějšímu nárůstu intenzity došlo u TGA-CdTe/ZnS (přibližně o 45 000 CPS). U jednotlivě syntetizovaných QDs byla odečtena FWHM, z které bylo zjištěno, že nejširší spektrum emise mají MPA-CdTe QDs a MPA-CdTe/ZnS QDs (58–88 nm). Naopak nejužší FWHM bylo zaznamenáno u GSH-ZnSe QDs a GSH-ZnSe/ZnS QDs (36–42 nm).

5.3 Měření zeta potenciálu

Měření zeta potenciálu je nejčastější metodou k popisu povrchového náboje částic koloidních roztoků. Povrchový náboj je především závislý na dvou proměnných hodnotách. Jedna z hodnot je pH, které silně ovlivňuje povrchový náboj. Druhou hodnotou je iontová síla prostředí. Zeta potenciál byl měřen na přístroji ZS Zetasizer za teploty 25 °C. Při měření lze také odečíst kromě zeta potenciálu i izoelektrický bod, který je charakterizován nulovou hodnotou zeta potenciálu vyjádřeného mV. V této práci je měřen zeta potenciál pro zjištění stability QDs, které byly rozpuštěny v Milli-Q vodě (0,005 mg/5 ml). Stabilita koloidního roztoku QDs je podle literatury brána kolem –30 mV. V *Tab. 12* je shrnutí syntetizovaných

QDs, jejich zeta potenciálu a směrodatné odchylky zeta potenciálu. Z tabulky lze vyhodnotit, že stabilními QDs jsou MPA-CdTe, MPA-CdTe/ZnS, GSH-CdTe/ZnS, TGA-CdTe a TGA-CdTe/ZnS. Syntetizované GSH-CdTe a GSH-ZnSe/ZnS QDs jsou již na pomezí stability. Zbylé QDs lze pokládat za nestabilní.

Tab. 12 Naměřené hodnoty zeta potenciálu u QDs.

Typ QDs	Zeta potenciál	Směrodatná odchylka
MPA-CdTe	-41,37	2,72
MPA-CdTe/ZnS	-51,65	1,34
MSA-CdTe	-14,83	0,49
MSA-CdTe/ZnS	-9,18	2,82
GSH-dTe	-23,95	6,27
GSH-CdTe/ZnS	-35,40	1,20
TGA-CdTe	-37,13	2,76
TGA-CdTe/ZnS	-31,85	5,23
GSH-ZnSe	-17,28	2,85
GSH-ZnSe/ZnS	-20,25	1,77

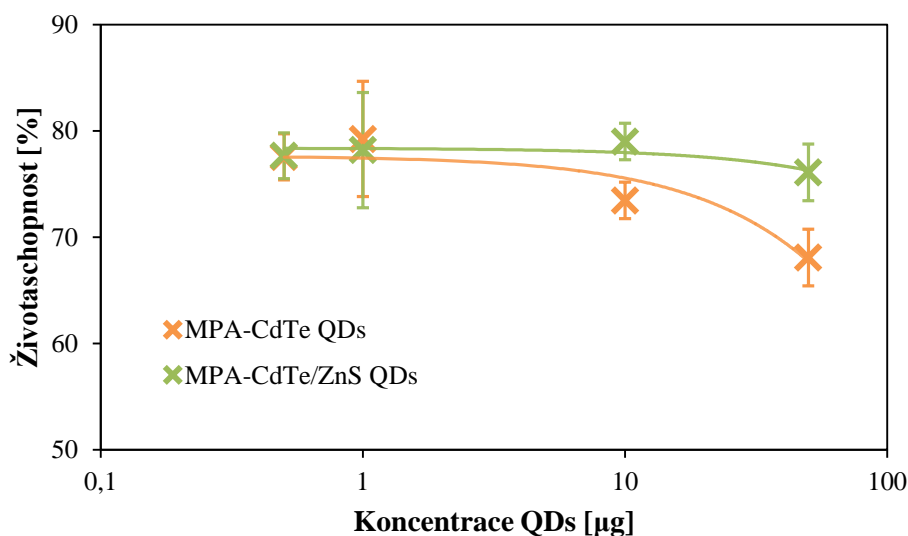
5.4 Toxicita QDs

V dnešní době se vedou diskuze ohledně toxicity QDs struktury jádro a jádro/obal. V publikacích se uvádí, že struktura jádro/obal by neměla být tolik toxická jako struktura jádro. Může to být způsobené tím, že struktura jádro uvolňuje Cd do buněk a tím dochází ke zničení buněk. Z tohoto důvodu byl v experimentální části práce proveden MTT test pro zjištění toxicity syntetizovaných QDs. Syntetizované QDs byly testovány ve dvou strukturách typu jádro (MPA-CdTe, MSA-CdTe, GSH-CdTe, TGA-CdTe) a jádro/obal (MPA-CdTe/ZnS, MSA-CdTe/ZnS, GSH-CdTe/ZnS, TGA-CdTe/ZnS). Koncentrace testovaných QDs byly stanoveny na 0,5, 1, 10 a 50 mg/ml (v tripletech). MTT test byl proveden na buněčné linii HEK 293, kde byla stanovena doba působení QDs na 2 hodiny. Po ukončení MTT testu byla vzorkům změřena absorbance při 546 nm. Poté byly zprůměrovány triplety jednotlivých koncentrací QDs a od zprůměrované hodnoty byl odečten blank, který představoval samostatné buňky bez detekované látky. Životaschopnost buněk byla spočítána podle následujícího vztahu:

$$(\text{vzorek} - \text{blank}) / (\text{sterilní destilovaná voda} - \text{blank}) \times 100,$$

kde vzorek reprezentoval průměr absorbancí po působení látky o dané koncentraci, blank byl průměr absorbancí buněčné linie HEK 293 bez působení QDs a stejnou cestou byl spočítán průměr absorbance sterilní destilované vody. Byla také vypočítána směrodatná odchylka jednotlivých měření a je vynesena v následujících grafech v podobě chybových úseček.

Na **Obr. 25** je do grafu vynesena životaschopnost buněčné linie HEK 293 v závislosti čtyř koncentrací QDs. Z grafu vidíme, že QDs struktury jádro/obal (MPA-CdTe/ZnS) nejsou ve vyšších koncentracích tolik toxické jako QDs struktury jádro (MPA-CdTe). Z grafu je patrné, že u MPA-CdTe/ZnS QDs nedochází ještě ani u koncentrace 10 μg k poklesu životaschopnosti buněk. Průměrně je životaschopnost kolem 78 % a až u nejvyšší koncentrace dochází k poklesu životaschopnosti na 76 %. Na rozdíl od MPA-CdTe/ZnS je u MPA-CdTe QDs zaznamenán výraznější pokles životaschopnosti buněk. Od obalených QDs se liší tím, že už u koncentrace 10 μg dochází ke snížení životaschopnosti buněk ze 79 % na 73 %. Nejvyšší pokles je zaznamenán u koncentrace 50 μg , kde se životaschopnost buněk snížila na 68 %. Z výsledných hodnot je možné říci, že MPA-CdTe/ZnS nejsou tolik toxické jako MPA-CdTe QDs. Rozdíl obou struktur u životaschopnosti buněk je v nejvyšší koncentraci 8 %. V **Tab. 17** a **Tab. 18** jsou uvedeny výsledky životaschopnosti buněk pro jednotlivé koncentrace.



Obr. 25 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci MPA-CdTe a MPA-CdTe/ZnS QDs.

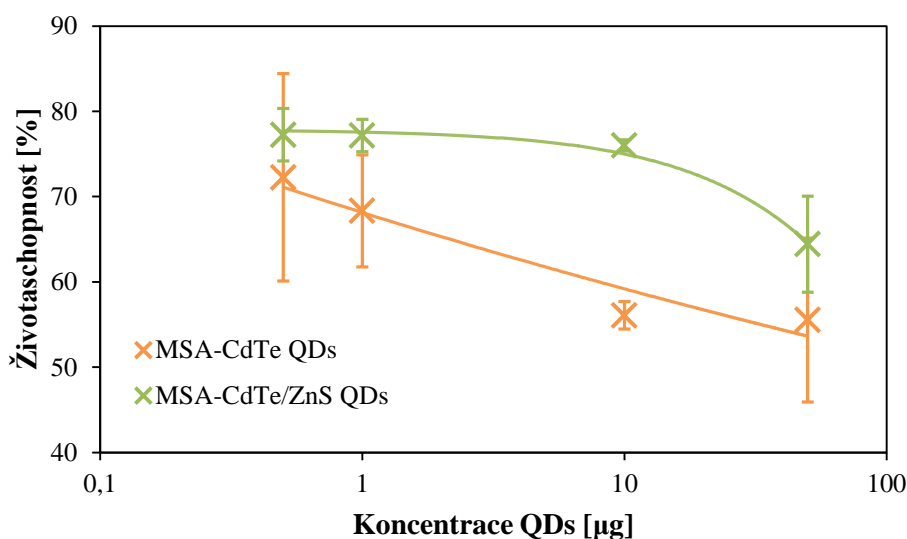
Tab. 13 Závislost koncentrace MPA-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [μg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
MPA-CdTe	0,5	77,55	2,17
MPA-CdTe	1	79,23	5,42
MPA-CdTe	10	73,44	1,71
MPA-CdTe	50	68,08	2,66

Tab. 14 Závislost koncentrace MPA-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [μg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
MPA-CdTe/ZnS	0,5	77,66	3,16
MPA-CdTe/ZnS	1	78,19	4,78
MPA-CdTe/ZnS	10	78,99	5,26
MPA-CdTe/ZnS	50	76,09	9,77

Na **Obr. 26** je do grafu vynesena životaschopnost buněčné linie HEK 293 v závislosti čtyř koncentrací MSA-CdTe a MSA-CdTe/ZnS QDs. Z grafu je patrné, že MSA-CdTe/ZnS QDs nejsou tolik toxické jako MSA-CdTe QDs. U MSA-CdTe/ZnS je z grafu možné vidět, že životaschopnost buněk má exponenciální pokles. Z grafu je patrné, že u MSA-CdTe/ZnS QDs nedochází u koncentrace 10 μg k poklesu životaschopnosti buněk. Průměrně se životaschopnost pohybuje kolem 77 % a až u nejvyšší koncentrace dochází k poklesu životaschopnosti na 64 %. Na rozdíl od MSA-CdTe/ZnS je u MSA-CdTe QDs zaznamenán výraznější pokles životaschopnosti buněk. Od obalených QDs se liší tím, že už u koncentrace 1 μg dochází ke snížení životaschopnosti buněk ze 72 % na 68 %. Nejvyšší pokles je zaznamenán u koncentrací 10 a 50 μg, kde se životaschopnost buněk snížila průměrně na 55,5 %. Z výsledných hodnot je možné říci, že MSA-CdTe/ZnS nejsou tolik toxické jako MSA-CdTe QDs. Rozdíl životaschopnosti buněk obou struktur je v nejvyšší koncentraci 9 %. V **Tab. 19** a **Tab. 20** jsou uvedeny výsledky životaschopnosti buněk pro jednotlivé koncentrace.



Obr. 26 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci MSA-CdTe a MSA-CdTe/ZnS QDs.

Tab. 15 Závislost koncentrace MSA-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.

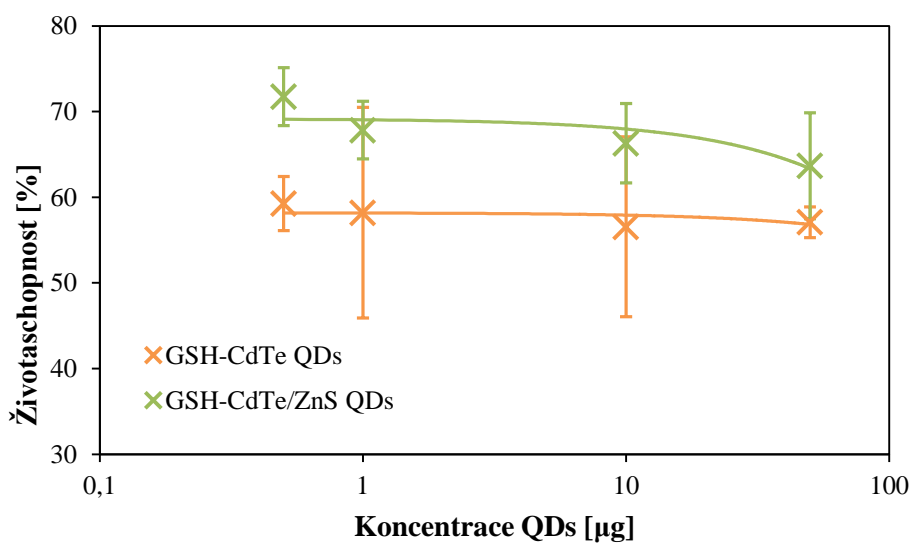
Typ QDs	c [µg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
MSA-CdTe	0,5	72,27	12,15
MSA-CdTe	1	68,33	6,56
MSA-CdTe	10	56,08	1,62
MSA-CdTe	50	55,53	9,62

Tab. 16 Závislost koncentrace MSA-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [µg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
MSA-CdTe/ZnS	0,5	77,26	3,09
MSA-CdTe/ZnS	1	77,17	1,89
MSA-CdTe/ZnS	10	76	0,66
MSA-CdTe/ZnS	50	64,43	5,64

Na **Obr. 27** je do grafu vynesena životaschopnost buněčné linie HEK 293 v závislosti čtyř koncentrací GSH-CdTe a GSH-CdTe/ZnS QDs. Z grafu je patrné, že QDs struktury jádro/obal (GSH-CdTe/ZnS) nejsou tolik toxické jako QDs struktury jádro (GSH-CdTe). Z grafu je patrné, že u GSH-CdTe/ZnS QDs dochází k exponenciálnímu poklesu životaschopnosti buněk. Průměrně se životaschopnost buněk pohybuje kolem 66 %. Nejvyšší životaschopnost byla při nejnižší koncentraci kolem 72 %. Pokud by se porovnal rozdíl mezi

nejnižší a nejvyšší koncentrací, pohyboval by se průměrně kolem 7 %. Na rozdíl od GSH-CdTe/ZnS je u GSH-CdTe QDs zaznamenán výraznější pokles životaschopnosti buněk. U GSH-CdTe QDs dochází k nepatrnému poklesu životaschopnosti buněk (z 59 % na 57 %). Z výsledných hodnot je možné říci, že GSH-CdTe/ZnS nejsou tolik toxické jako GSH-CdTe QDs. Rozdíl životaschopnosti buněk obou struktur je v nejvyšší koncentraci kolem 6,5 %. V **Tab. 21** a **Tab. 22** jsou uvedeny výsledky životaschopnosti buněk pro jednotlivé koncentrace.



Obr. 27 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci GSH-CdTe a GSH-CdTe/ZnS QDs.

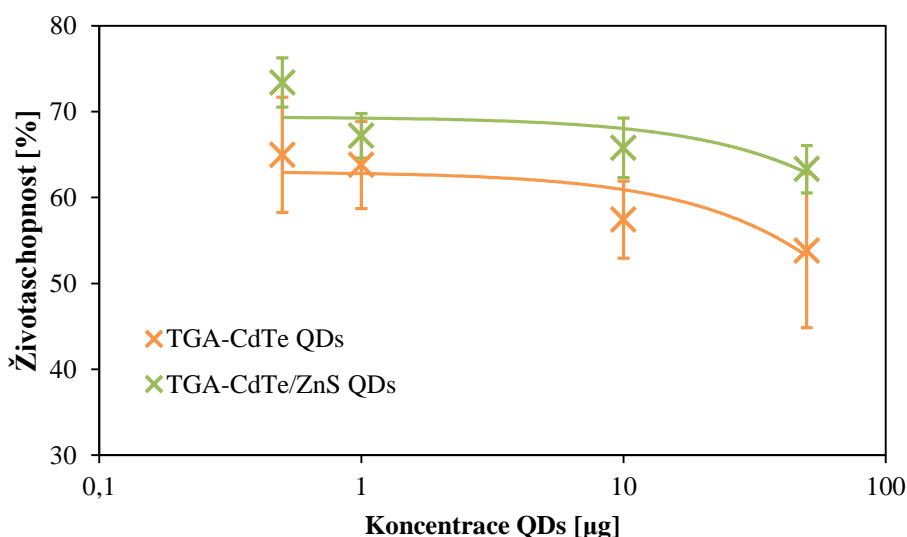
Tab. 17 Závislost koncentrace GSH-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [µg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
GSH-CdTe	0,5	59,27	3,16
GSH-CdTe	1	58,2	12,28
GSH-CdTe	10	56,55	10,49
GSH-CdTe	50	57,09	1,81

Tab. 18 Závislost koncentrace GSH-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [μg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
GSH-CdTe/ZnS	0,5	71,74	3,38
GSH-CdTe/ZnS	1	67,84	3,388
GSH-CdTe/ZnS	10	66,3	4,63
GSH-CdTe/ZnS	50	63,66	6,19

Na **Obr. 28** je do grafu vynesena životaschopnost buněčné linie HEK 293 v závislosti čtyř koncentrací TGA-CdTe a TGA-CdTe/ZnS QDs. U QDs struktury jádro (TGA-CdTe) a jádro/obal (TGA-CdTe/ZnS) je z grafu možné vidět, že životaschopnost buněk má exponenciální pokles. Z grafu je dále patrné, že u TGA-CdTe/ZnS QDs dochází při koncentraci 1 μg k poklesu životaschopnosti buněk ze 73 % na 67 %. Průměrně se celková životaschopnost pohybuje kolem 65 %, kde je nejvýraznější pokles životaschopnosti buněk na 63 % zaznamenán u nejvyšší koncentrace TGA-CdTe/ZnS QDs. Na rozdíl od TGA-CdTe/ZnS je u TGA-CdTe QDs zaznamenána nižší životaschopnost buněk. Od obalených QDs se liší pouze tím, že došlo ke snížení životaschopnosti buněk z 65 % na 54 %. Nejvyšší pokles je zaznamenán u koncentrací 10 a 50 μg, kde se životaschopnost buněk snížila průměrně na 55 %. Z výsledných hodnot je možné říci, že TGA-CdTe/ZnS nejsou tolik toxické jako TGA-CdTe QDs. Rozdíl životaschopnosti buněk obou struktur je v nejvyšší koncentraci přibližně 10 %. V **Tab. 23** a **Tab. 24** jsou uvedeny výsledky životaschopnosti buněk pro jednotlivé koncentrace.



Obr. 28 Životaschopnost buněk v závislosti na koncentraci TGA-CdTe a TGA-CdTe/ZnS QDs.

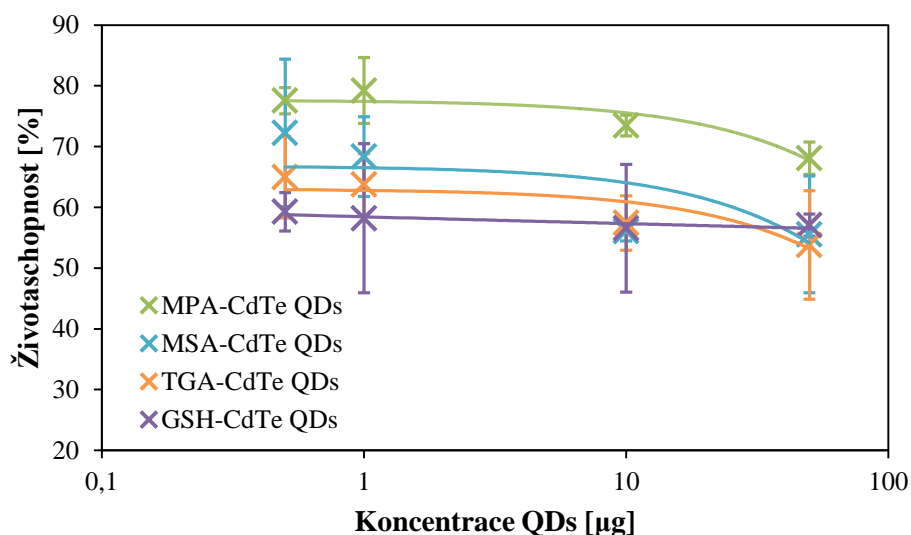
Tab. 19 Závislost koncentrace TGA-CdTe QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [μg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
TGA-CdTe	0,5	64,96	2,86
TGA-CdTe	1	63,77	2,59
TGA-CdTe	10	57,42	3,46
TGA-CdTe	50	53,81	2,75

Tab. 20 Závislost koncentrace TGA-CdTe/ZnS QDs a životaschopnosti buněk.

Typ QDs	c [μg]	Životaschopnost [%]	Směrodatná odchylka
TGA-CdTe/ZnS	0,5	73,36	2,86
TGA-CdTe/ZnS	1	67,18	2,59
TGA-CdTe/ZnS	10	65,78	3,46
TGA-CdTe/ZnS	50	63,29	2,75

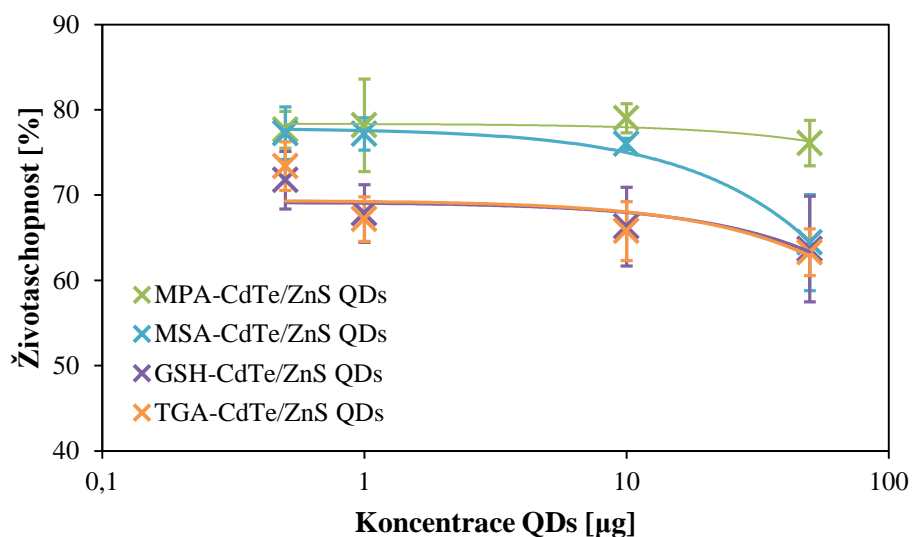
Na **Obr. 29** a **Obr. 30** jsou shrnuty výsledky MTT testu pro QDs struktury jádro a QDs struktury jádro/obal. Z obou grafů je patrné, že nejméně toxické pro buněčnou linii jsou MPA-CdTe a MPA-CdTe/ZnS QDs. Životaschopnost buněk se průměrně ve všech koncentracích pohybuje v rozmezí 70–80%.



Obr. 29 Shrnutí životaschopnosti buněk v závislosti na koncentraci QDs struktury jádro.

V porovnání **Obr. 29** a **Obr. 30** lze říci, že obal ZnS má vliv na snížení toxicity QDs. Na QDs obalené vrstvou ZnS o koncentraci 0,5 μg byla reakce buněk HEK 293 podobná a

životaschopnost buněk se pohybovala v rozmezí 72–77 %. U koncentrace 1 μg se účinek QDs na buňkách výrazně snížil GSH-CdTe a TGA-CdTe QDs, třetí zvolená koncentrace 10 μg neměla nějak výrazný pokles životaschopnosti buněk proti předcházejícím dvěma koncentracím. Poslední nejvyšší koncentrace 50 μg zaznamenala pokles životaschopnosti buněčné linie v závislosti na MSA-CdTe/ZnS QDs.



Obr. 30 Shrnutí životaschopnosti buněk v závislosti na koncentraci QDs struktury jádro/obal.

6 Závěr

Cílem diplomové práce byla literární rešerše syntézy ve vodě rozpustných QDs a jejich následná modifikace pro využití v *in vivo* zobrazování. Bylo provedeno několik různých syntéz QDs, které se od sebe lišily nejen přípravou, ale i výslednou strukturou a optickými vlastnostmi. Studovala jsem i vliv pH u MPA-CdTe QDs s prekurzorem Na_2TeO_3 . Tyto QDs byly připraveny třemi syntézami s rozdílným pH (10,1; 10,56; 11,17). Výsledky charakterizace ukázaly, že nejvyšší intenzity emise dosahují MPA-CdTe s nejnižším pH (10,1). Dále jsem zjistila, že hlavní roli v přípravě QDs hrají i nepatrné úpravy koncentrací použitých chemických látek a to zejména koncentrace chloridu kademnatého, citrátu sodného a stabilizátorů.

V práci jsem se nejvíce zaměřovala na syntézu MPA-CdTe QDs a to pomocí prekurzoru NaHTe , který se neprojevil vhodným, protože syntézu nebylo možné reprodukovat. Byly připravené i jiné syntézy pomocí čerstvě připravených prekurzorů stabilizované GSH (GSH-CdTe QDs a GSH-CdSe QDs) a v porovnání s ostatními QDs měly široké emisní spektrum.

Z tohoto důvodu byly zvolené syntézy s prekurzory Na_2TeO_3 a Na_2SeO_3 stabilizované MPA, GSH, TGA a MSA. Syntetizovala jsem pět hlavních QDs struktury jádro, tak abych dosáhla celého spektra QDs. Syntetizované QDs struktury jádro byly následně obaleny vrstvou ZnS za vzniku struktury jádro/obal. Charakterizace QDs fluorencí spektroskopii prokázala, že nejvyšší intenzita emise byla u MPA-CdTe QDs, MPA-CdTe/ZnS QDs, MSA-CdTe QDs a u TGA-CdTe/ZnS QDs. Kromě MPA-CdTe QDs a MPA-CdTe/ZnS QDs měly syntetizované QDs úzké FWHM. QDs jsem charakterizovala u také na přístroji ZS Zetasizer, na kterém jsem měřila zeta potenciál QDs, který vykazoval nejvyšší stabilitu u MPA-CdTe QDs, MPA-CdTe/ZnS QDs, TGA-CdTe QDs a TGA-CdTe/ZnS QDs.

Mojí hlavní náplní diplomové práce bylo určení toxicity syntetizovaných QDs. Vliv toxicity byl proveden pomocí MTT testu na buněčné linii HEK 293, kde jsem chtěla dokázat, že struktura jádro/obal QDs nemá výrazně toxické účinky na buňky. Z dosažených výsledků mohu říci, že struktura jádro/obal opravdu není tak toxická jako struktura jádro. Nejlepší výsledky životaschopnosti buněk byly zaznamenány u MPA-CdTe/ZnS QDs, kde se životaschopnost buněk pohybovala v průměru kolem 77 %. Z výsledků jsem schopná říci, že QDs mají toxické účinky na životaschopnost buněk, ale struktura jádro/obal je výrazně snižuje.

7 Seznam použité literatury

- [1] DRBOHLAVOVÁ, J. et al. Quantum Dots - Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009.
- [2] ANGELL, J., J. Synthesis and characterization of CdSe-ZnS core-shell quantum dots for increased quantum yield: diplomová práce. *California Polytechnic State University*, 2011.
- [3] HLAVÁČEK, A. a SKLÁDAL, P. Kvantové tečky: příprava, konjugace a využití v bioanalytické chemii a biologii. *Chemické listy*, 2011, sv. 105 s. 611-615
- [4] CHOMOUCKÁ, J. et al. Synthesis of Glutathione Coated Quantum Dots *In State-of-the-Art of Quantum Dot System Fabrications. 1. Rijeka, Croatia: InTech*, 2012, s. 1-18. ISSN 978-953-51-0649-4.
- [5] SU, Y. et al. The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase - synthesized, quantum dots and its modulation by surface coating. *Biomaterials*, 2009, sv. 30, č. 1, s. 19-25. ISSN 1878-5905.
- [6] OOBA, H. Synthesis of Unique High Quality Fluorescence Quantum Dots for the Biochemical Measurements. *AIST TODAY*, 2006, sv. 6, s. 26-27.
- [7] MERKOCI, A. Biosensing Using Nanomaterials. *Wiley series in Nanoscience and Nanotechnology*, 2009.
- [8] SAMIR, T. et al. Quantum dots: Heralding a Brighter Future for Clinical Diagnostics. *Nanomedicine*, 2012.
- [9] ZHANG, B. et al. A novel method to make hydrophilic quantum dots and its application on biodetection. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, sv. 149, č. 1, s. 87-92. ISSN 09215107.
- [10] HEZINGER, A. F. et al. Polymer coating of quantum dots--a powerful tool toward diagnostics and sensorics. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics : official journal of Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V.*, 2008, sv. 68, č. 1, s. 138-152. ISSN 0939-6411.
- [11] NOOR, M. O. et al. Building from the "Ground" Up: Developing interfacial chemistry for solid-phase nucleic acid hybridization assays based on quantum dots and fluorescence resonance energy transfer. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, sv. 263-264, s. 25-52. ISSN 00108545.
- [12] YAO, X. et al. Preparation of water-soluble CdSe quantum dots and its application for nitrite detection in the anodic electrochemiluminescence. *Luminescence : the journal of biological and chemical luminescence*, 2013, sv. 28, č. 4, s. 551-556. ISSN 1522-7243.
- [13] YANG, M. et al. In situ energy transfer quenching of quantum dot electrochemiluminescence for sensitive detection of cancer biomarkers. *Biosensors & bioelectronics*, 2013, sv. 50, s. 393-398. ISSN 1873-4235
- [14] LONG, Z. et al. Visual enantioselective probe based on metal organic framework incorporating quantum dots. *Microchemical Journal*, 2013, sv. 110, s. 764-769. ISSN 0026265X.
- [15] LIU, Y. F. a YU, J. S. In situ synthesis of highly luminescent glutathione-capped CdTe/ZnS quantum dots with biocompatibility. *Journal of colloid and interface science*, 2010, sv. 351, č. 1, s. 1-9. ISSN 1095-7103

- [16] HAN, H. et al. Electrogenerated chemiluminescence from thiol-capped CdTe quantum dots and its sensing application in aqueous solution. *Analytica chimica acta*, 2007, sv. 596, č. 1, s. 73-78. ISSN 1873-4324
- [17] PRIYAM, A. et al. Surface-functionalized cadmium chalcogenide nanocrystals: A spectroscopic investigation of growth and photoluminescence. *Journal of Crystal Growth*, 2007, sv. 304, č. 2, s. 416-424. ISSN 00220248.
- [18] XU, S. et al. Influence of solvent on aqueous CdTe nanocrystals: Theoretical and experimental investigation. *Journal of Molecular Structure*, 2012, sv. 1010, s. 26-31. ISSN 00222860.
- [19] PENG, J. a HU, X. A simple fluorescence quenching method for roxithromycin determination using CdTe quantum dots as probes. *Journal of Luminescence*, 2011, sv. 131, č. 5, s. 952-955. ISSN 00222313.
- [20] XUE, M. et al. A new nanoprobe based on FRET between functional quantum dots and gold nanoparticles for fluoride anion and its applications for biological imaging. *Biosensors & bioelectronics*, 2012, sv. 36, č. 1, s. 168-173. ISSN 1873-4235
- [21] WANG, Y. et al. Synthesis and characterization of self-assembled CdHgTe/gelatin nanospheres as stable near infrared fluorescent probes in vivo. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2010, sv. 53, č. 3, s. 235-242. ISSN 1873-264X.
- [22] ZHONG, W. et al. Systematic study of the interaction of cobalt ions with different-sized CdTe quantum dots. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2009, sv. 74, č. 3, s. 603-606. ISSN 1873-3557
- [23] GE, S. et al. Layer-by-layer self-assembly CdTe quantum dots and molecularly imprinted polymers modified chemiluminescence sensor for deltamethrin detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, sv. 156, č. 1, s. 222-227. ISSN 09254005.
- [24] CHEN, Z. et al. Studies on telluric hyaluronic acid (TeHA): A novel antioxidant. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2008, sv. 55, č. 3-4, s. 99-103. ISSN 13811177.
- [25] WANG, B. et al. A novel two-step controlled basic water phase method for synthesizing size-tunable CdTe/Cd(OH)₂ core/shell quantum dots with high quantum yield and excellent stability. *Journal of Luminescence*, 2013, sv. 143, s. 262-270. ISSN 00222313.
- [26] LI, L. et al. Synthesis of Mn-modified CdTe nanoparticles and their application as fluorescence probe. *Journal of Luminescence*, 2013, sv. 143, s. 436-441. ISSN 00222313.
- [27] BECUE, A. et al. Use of quantum dots in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces. *Forensic science international*, 2009, sv. 191, č. 1-3, s. 36-41. ISSN 1872-6283.
- [28] PENG, H. et al. Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability. *Journal of Luminescence*, 2007, sv. 127, č. 2, s. 721-726. ISSN 00222313.
- [29] WANG, Q. S. et al. Thermodynamic and conformational investigation of the influence of CdTe QDs size on the toxic interaction with BSA. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2012, sv. 230, č. 1, s. 23-30. ISSN 1010-6030.
- [30] DERFUS, A., M. et al. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Letters*, 2004, sv. 4, s. 11-18.

- [31] ZHANG, W. et al. Toxicological effect of MPA-CdSe QDs exposure on zebrafish embryo and larvae. *Chemosphere*, 2012, sv. 89, č. 1, s. 52-59. ISSN 1879-1298
- [32] ZHANG, W. et al. Toxic effects of copper ion in zebrafish in the joint presence of CdTe QDs. *Environmental pollution*, 2013, sv. 176, s. 158-164. ISSN 1873-6424
- [33] ZHANG, W. et al. Toxicity assessment of zebrafish following exposure to CdTe QDs. *Journal of hazardous materials*, 2012, sv. 213-214, s. 413-420. ISSN 1873-3336
- [34] TANG, Y. et al. The role of surface chemistry in determining in vivo biodistribution and toxicity of CdSe/ZnS core-shell quantum dots. *Biomaterials*, 2013, sv. 34, č. 34, s. 8741-8755. ISSN 1878-5905.
- [35] SYLVESTER, P. W. Optimization of the Tetrazolium Dye (MTT) Colorimetric Assay for Cellular Growth and Viability 2011. ISSN 978-1-61779-012-6.
- [36] CASAS, J. S. et al. Synthesis, characterization and in vitro toxicity assessment of DMPS-capped CdTe quantum dots. *Polyhedron*, 2014, sv. 70, s. 77-84. ISSN 0277-5387.
- [37] FANG, T. T. et al. Toxicity evaluation of CdTe quantum dots with different size on Escherichia coli. *Toxicology in vitro : an international journal published in association with BIBRA*, 2012, sv. 26, č. 7, s. 1233-1239. ISSN 1879-3177
- [38] CHAN, W. H. et al. CdSe quantum dots induce apoptosis in human neuroblastoma cells via mitochondrial-dependent pathways and inhibition of survival signals. *Toxicology letters*, 2006, sv. 167, č. 3, s. 191-200. ISSN 0378-4274.
- [39] PENG, L. et al. Cellular uptake, elimination and toxicity of CdSe/ZnS quantum dots in HepG2 cells. *Biomaterials*, 2013, sv. 34, č. 37, s. 9545-9558. ISSN 1878-5905.
- [40] GRAHAM, F. L. et al. Characteristics of a human cell line transformed by DNA from human adenovirus type 5. *J. Gen. Virol*, 1977, sv. 36, s. 59-72.
- [41] ZÍKA, J. Analytická příručka II. díl. *SNTL, Praha*, 1980.
- [42] TÁBORSKÝ, P. Luminiscence. *Masarykova Univerzita, Přírodovědecká Fakulta, Ústav Chemie*, 2012.
- [43] DUAN, J. et al. One-pot synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by microwave irradiation reduction and their Hg²⁺-sensitive properties. *Nano Research*, 2010, sv. 2, č. 1, s. 61-68. ISSN 1998-0124/1998-0000.
- [44] KVÍTEK, P. Metody studia koloidních soustav. *Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc*, 2006.
- [45] PECORA, R. Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy. *New York: Plenum Press*, 1985. ISSN 03-064-1790-1
- [46] LTD, M. I. Zetasizer Nano Series: User Manual. *Worcestershire, United Kingdom*, 2004.
- [47] LTD, M. I. Zetasizer Nano: Příručka pro uživatele. *Worcestershire, United Kingdom*, 2007
- [48] LIRA, R. B. et al. Non-specific interactions of CdTe/Cds Quantum Dots with human blood mononuclear cells. *Micron*, 2012, sv. 43, č. 5, s. 621-626. ISSN 1878-4291
- [49] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: 2003. s. ISBN 978-80-86369-07-5.
- [50] HUANG, L. a HAN, H. One-step synthesis of water-soluble ZnSe quantum dots via microwave irradiation. *Materials Letters*, 2010, sv. 64, č. 9, s. 1099-1101. ISSN 0167577X.

- [51] WANG, L. et al. Preparation and characterization of water-soluble ZnSe:Cu/ZnS core/shell quantum dots. *Applied Surface Science*, 2013, sv. 280, s. 673-678. ISSN 01694332.
- [52] LONG, Z. et al. Visual enantioselective probe based on metal organic framework incorporating quantum dots. *Microchemical Journal*, 2013, sv. 110, s. 764-769. ISSN 0026265X.
- [53] WANG, J. a HAN, H. Hydrothermal synthesis of high-quality type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence. *Journal of colloid and interface science*, 2010, sv. 351, č. 1, s. 83-87. ISSN 1095-7103.
- [54] ZHU, Y. et al. One-pot preparation of highly fluorescent cadmium telluride/cadmium sulfide quantum dots under neutral-pH condition for biological applications. *Journal of colloid and interface science*, 2013, sv. 390, č. 1, s. 3-10. ISSN 1095-7103

8 Seznam zkratek

BSA – hvězí sérový albumin

DLS – dynamický rozptyl světla

GSH – glutathion

HDA – hexadecylamin

MPA – merkaptopropionová kyselina

MSA – merkaptojantarová kyselina

MTT – tetrazolium soli

NaHTe – hydrogen tellurid sodný

NaHSe – hydrogen selenid sodný

QDs – kvantové tečky

QY – kvantový výtěžek

PCS – fotonová korelační spektroskopie

TEM – transmisní elektronový mikroskop

TGA – thioglykolová kyselina

TOP – trioctylphosphine

TOPO – trioctylphosphine oxid

UV – ultrafialové záření

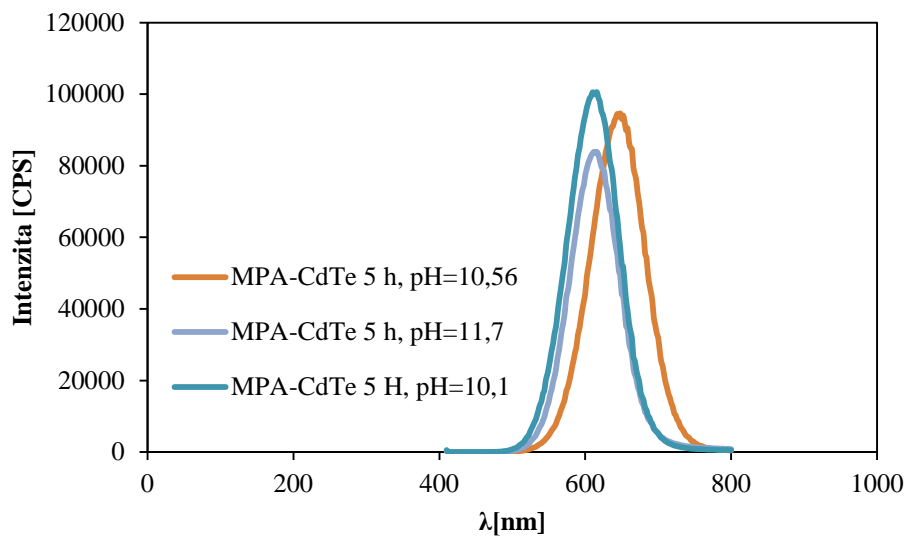
VIS – viditelné záření

9 Seznam příloh

Příloha 1: Charakterizace vlivu pH MPA-CdTe QDs fluorenční spektroskopií.

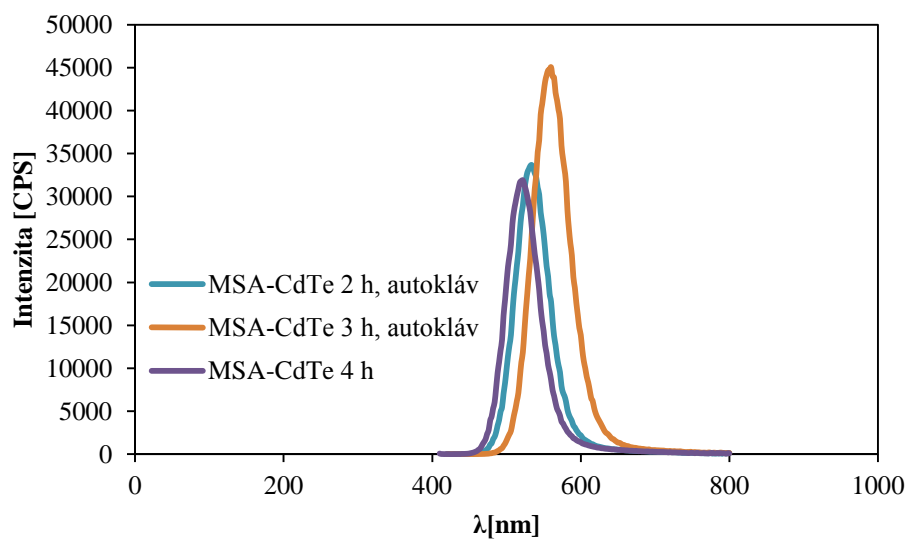
Příloha 2: Charakterizace syntetizovaných QDs v autoklávu fluorenční spektroskopií.

9.1 Příloha 1

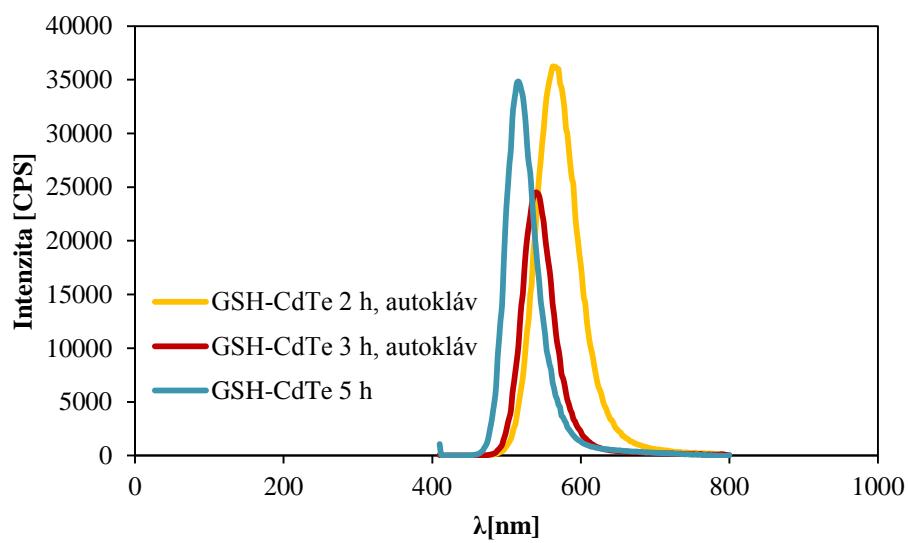


Obr. 30 Emisní spektrum vlivu pH na syntézu MPA-CdTe QDs.

9.2 Příloha 2



Obr. 31 Emisní spektrum MSA-CdTe aplikováním dvou postupů přípravy.



Obr. 32 Emisní spektrum GSH-CdTe aplikováním dvou postupů přípravy.