

# Luminiscenční nanokrystaly: nový hit v medicínské diagnostice

L. Nechyba\*, A. Kheková\*\*, J. Stehlík\*\*\*

\*Gymnázium J. A. Komenského, Nové Strašecí; \*\*Karlínské gymnázium, Praha 8; \*\*\*SPŠ Ostrov

\*nechybaludek@seznam.cz; \*\*khekova.anna@seznam.cz;  
\*\*\*honzastehla1@atlas.cz

## Abstrakt:

Luminiscenční nanokrystaly se uplatňují v medicínské diagnostice. Konkrétní příklad je pozitronová emisní tomografie (PET), kde nanokrystaly mohou být základem detektoru. Důležitou vlastností takového detektoru je rychlá odezva. Rychlé odezvy lze dosáhnout zmenšením nanokrystalů pod určitou hranici, aby se začal uplatňovat efekt kvantového omezení. Cílem naší práce bylo připravit dostatečně malé nanokrystaly, což se projeví jejich modrou emisí, a toho jsme dosáhli.

## 1 Úvod

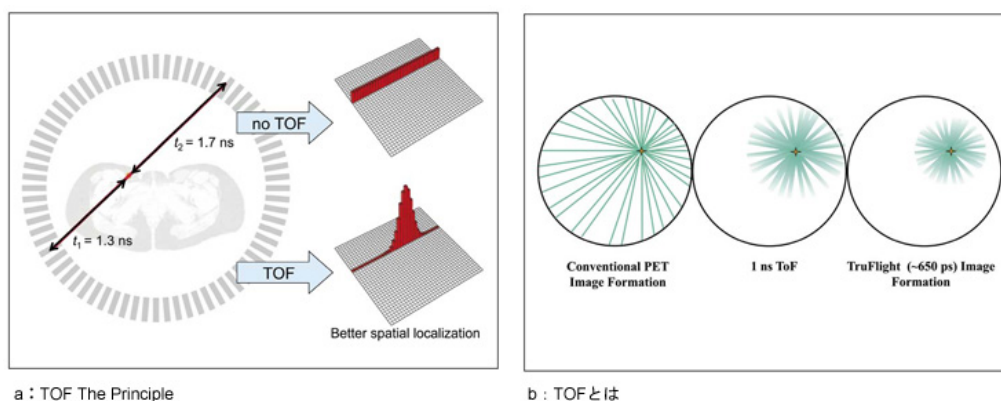
Za nanokrystaly označujeme částice z krystalického materiálu o rozměru v rozmezí 100 nm - 1 nm. Spodní hranice určuje rozhraní mezi krystalickou hmotou a molekulami. Změnou velikosti nanokrystalu lze cíleně měnit jeho fyzikální vlastnosti (především luminiscenční v důsledku uplatnění efektu kvantového omezení [1]).

Luminiscence je jev, při kterém se přeměňují určité typy energie (např. světelná, tepelná, chemická) na elektromagnetické záření s energií vyšší než jeho tepelné vyzařování [2].

U luminiscenčních nanokrystalů nás nejvíce zajímají vlastnosti související se schopností luminiscence. Jedna z těchto vlastností je tzv. doba dosvitu (= doba, jak rychle pohasíná světlo materiálu po vybuzení). Této vlastnosti se využívá u detektorů, u kterých je třeba velmi přesně zjistit dobu dopadu fotonu na materiál a posléze porovnat s ostatními dopady. Takového principu se využívá v medicíně u diagnostické metody TOF PET (*time of flight positron emission tomography*, pozitronová emisní tomografie s detekcí doby letu fotonů, viz Obr. 1).

Principem detekce je zaznamenávání dvojic fotonů, které od sebe odletí po přímce v důsledku interakce pozitronu s elektronem (tzv. anihilace). U PET (bez detekce doby letu fotonů) je zapotřebí více párů pro určení umístění objektu (průsečík přímek), zatímco u TOF PET v principu stačí jeden pár, jestliže má materiál použitý pro detektor dostatečně krátkou

dobu dosvitu. Z čehož plyne jednoznačný požadavek na luminiscenční nanokrystaly, aby byla doba dosvitu co nejkratší.



Obr. 1: Schématické zobrazení principu TOF PET, převzato z [3].

## 2 Experiment

### 2.1 Příprava

V první řadě jsme se všichni, včetně naší vedoucí miniprojektu, museli řádně připravit na práci v laboratoři. Byli jsme poučeni o bezpečnosti práce na pracovišti. Vzali jsme si laboratorní pláště a rukavice (latexové, případně nitrilové).

### 2.2 Chemikálie

- bromid olovnatý,  $\text{PbBr}_2$  (99,999 %, Sigma-Aldrich)
- bromid cesný,  $\text{CsBr}$  (99,999 %, Sigma-Aldrich)
- kyselina olejová (>99 %, Sigma-Aldrich)
- oleylamin (70 %, Sigma-Aldrich)
- dimethylformamid (bezvodý, 99,8 %, Sigma-Aldrich)
- toluen (bezvodý, 99,8 %, Sigma-Aldrich)

### 2.3 Materiály a metody

Naším prvním úkolem bylo velmi přesně navážit na analytické váze s přesností na čtyři desetinná místa 2 různé látky:  $\text{PbBr}_2$ , toho jsme navážili 0,1474 g. Jako druhou  $\text{CsBr}$ , které jsme navážili 0,0862 g.

Obě látky jsme nechali rozpustit v 10 ml dimethylformamidu (DMF). Pro urychlení rozpouštění látek (špatně rozpustné) jsme použili elektromagnetickou míchačku (cca 300 otáček/min), a to po dobu 1,5 hodiny.

Do roztoku jsme přidali oleylamin a rozmraženou kyselinu olejovou. Obě tyto látky jsou povrchově aktivní, a proto až budou vznikat nanokrystaly, navážou se na jejich a omezí tak jejich další růst. Roztok prekurzorů se viditelně zakalil.

Do každé ze dvou kádinek jsme si odměřili 40,00 ml toluenu. Do první kádinky s toluenem jsme přidali 4,00 ml již vytvořeného roztoku prekurzorů pomocí pipety. Druhou

kádinku jsme udržovali v chladu (ledová lázeň) a dále jsme také přidali 4,00 ml roztoku prekursorů, ale pomocí rozprašovací pistole. U první kádinky jsme pozorovali zabarvení roztoku do žluta, zatímco roztok ve druhé kádince zůstal bezbarvý.

Nově vzniklé koloidní roztoky (= směs, která obsahuje částice o maximální velikosti řádově  $10^{-8}$  m [4]) jsme odstředili v centrifuze po dobu 10 minut při rychlosti 5000 otáček za minutu, abychom z nich vyloučili největší částice. Ty se viditelně usadily na dně zkumavky a použili jsme je na další pokus následující den.

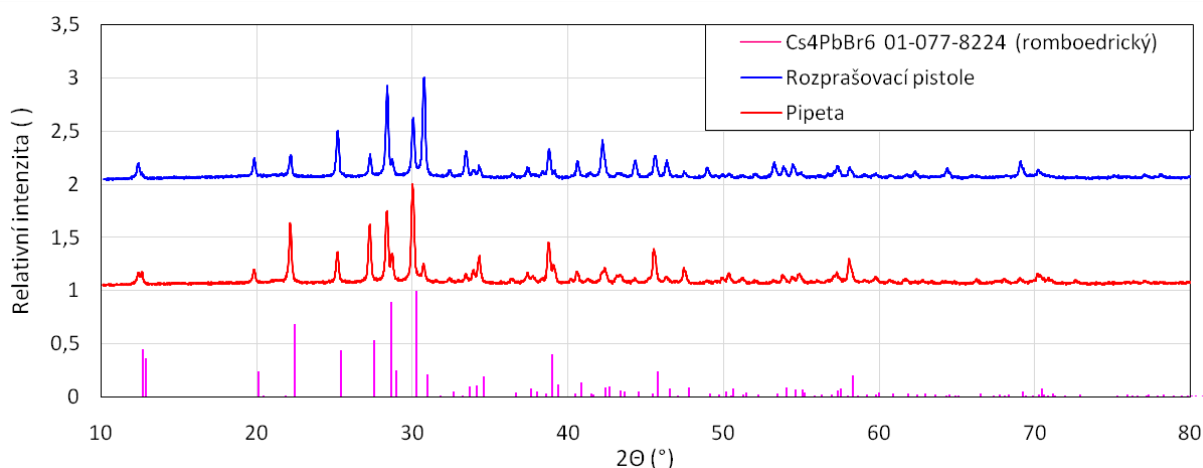
Centrifugou upravené koloidní roztoky jsme dále ředili v poměru 1:10 s toluenem, z důvodu zpomalení růstu nanokrystalů. Výsledné zředěné koloidní roztoky jsme dále podrobili zkoušce pod UV světlem a pozorovali rozdíly mezi nimi. Poté jsme je uložili do ledničky, abychom opět zpomalili růst nanokrystalů.

Největší částice, které se v předchozím pokusu na centrifuze usadily na dně zkumavky, jsme vysušili při teplotě  $40^{\circ}\text{C}$  a poté jsme je pomocí špachtle rozetřeli na skleněné podložky. Následně jsme vzorky vložili do přístroje, který provedl XRPD (= prášková rentgenová difrakce) s využitím měděné rentgenky s napětím 40 kV a proudem 15 mA. Vzorky jsme pomocí přístroje zkoumali pod úhlem  $10^{\circ}$  -  $80^{\circ}$ . Rychlost otáčení vzorku byla  $2^{\circ}$  za minutu s krokem  $0,02^{\circ}$ . Naměřená data jsme porovnali s kontrolní databází ICDD PDF-2 (2013) a určili jsme strukturu vzorku (romboedrický  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ ). Poté jsme data zkorigovali na posun vzorku.

## 2.4 Výsledky a diskuse

Na Obr. 1 je záznam z XRPD vzorků připravených pomocí rozprašovací pistole a pipety. Porovnáním výsledků s databází jsme zjistili, že jsme připravili  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . Tento výsledek je v rozporu s pozorováním luminiscence vzorků pomocí UV svítilny, naznačující přítomnost  $\text{CsPbBr}_3$ . Vzorek připravený s pomocí pipety (žlutý) při osvětlení UV zářením svítí modrozeleně. Vzorek připravený s pomocí rozprašovací pistole (bezbarvý) při osvětlení UV zářením svítí modře. V literatuře jsme našli, že  $\text{CsPbBr}_3$  má emisní pás okolo 500 nm (zelená barva) a malé nanokrystal (3,8 nm) mají emisní pás okolo 460 nm (modrá). [5]

Z toho vyplývá, že jsme připravili  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , který obsahoval malý podíl  $\text{CsPbBr}_3$ , který byl pod hranicí detekce použité metody. Je možné, že většina připraveného  $\text{CsPbBr}_3$  zůstalo v koloidním roztoku.



Obr. 1: Záznam z rentgenové difrakce připravených materiálů. Horní graf zobrazuje vzorek připravený pomocí rozprašovací pistole, prostřední graf zobrazuje vzorek připravený pomocí pipety a spodní graf představuje záznam z databáze ICDD PDF-2 (2013).

### 3 Shrnutí

Připravili jsme CsPbBr<sub>3</sub>, jehož přítomnost jsme potvrdili zkoumáním luminiscenčních vlastností. Zároveň jsme připravili Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>, což jsme potvrdili metodou práškové rentgenové difrakce.

Předpokládáme, že nanokrystaly vytvořené pomocí rozprašovací pistole (modře svítící), mají malý rozměr [5]. S tím souvisí pojem tzv. efektu kvantového omezení. U větších částic (zeleně svítící) se tento efekt tolik neprojevuje, ale posun emise do modré oblasti naznačuje, že částice jsou již tak malé, že se efekt kvantového omezení uplatňuje. Z toho lze vyvodit, že jejich doba dosvitu bude kratší. Podrobné vysvětlení jevu lze najít v literatuře, např. [1]. Proto jsou tyto nanokrystaly vhodným kandidátem pro využití v detekčním systému pro TOF PET.

### Poděkování

Rádi bychom poděkovali Ing. Kateřině Tomanové za pomoc a předání znalostí. Také děkujeme organizačnímu týmu TV@J a především Ing. Vojtěchu Svobodovi, CSc. Významnou pomocí nám byl Ing. Jan Bárta, Ph. D. za objasnění rentgenové difrakce. V neposlední řadě děkujeme doc. Ing. Václavu Čubovi, Ph. D. za odbornou konzultaci.

### Reference:

- [1] TOMANOVÁ, K. *Syntéza lumiscenčních core-shell materiálů, diplomová práce*, FJFI ČVUT v Praze 2018.
- [2] BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1994.
- [3] *Princip TOF PET*. [online]  
<http://www.innervision.co.jp/suite/philips/technote/080450/index.html> [19.6.2018]
- [4] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, skriptum*, VŠCHT 1999
- [5] PROTESESCU, L., YAKUNIN, S., BODNARCHUK, M. I., KRIEG, F., CAPUTO R., HENDON, C. H., YANG R. X., WALSCH, A., KOVALENKO M. V. *Nanocrystals od Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*, Nano Letters, 2015, 3692-3696.