

# QUÉ SON OS PUNTOS CUÁNTICOS (PC) OU QUANTUM DOTS (QD)

**Ana M. González Noya**

**Marcelino Maneiro**

**Rosa Pedrido**

**Manolo R. Bermejo**

*Departamento de Química Inorgánica*

*Universidade de Santiago de Compostela*

## **1. Introducción**

O estudo dos Nanomateriais Metálicos é un capítulo moi interesante e moderno no desenvolvemento dos novos materiais inorgánicos. Nun número anterior do noso Boletín (1) dabamos conta de cómo era a química dos Nanomateriais Inorgánicos e, de modo particular, presentabamos cales eran os efectos cuánticos que, neles se producía, cando unha luz con lonxitude de onda cativa incidía sobre partículas metálicas de dimensión nanométrica.

O mundo nanométrico é un dos mundos actuais de investigación debido a que as súas propiedades derivan en gran parte do confinamento dos seus electróns externos, o que determina propiedades ópticas, eléctricas, espectroscópicas,...etc. de enorme importancia. Ao mesmo tempo, e por mor do seu tamaño, estes nanomateriais son comparables ás moléculas coñecidas máis grandes pero moito máis cativas que o mundo das células polo que, estes nanomateriais convenientemente conxugados (camuflados), poderían penetrar no interior das mesmas células interaccionando con elas. Deste xeito serían quen de aportar especies medicamente activas no núcleo ou nas mitocondrias de moitas células enfermas.

O anterior determina o gran interese destes nanomateriais no mundo da biomedicina, da bioimaxe, do transporte de medicamentos no interior dos organismos vivos, da fototerapia,...etc.

Noutro traballo publicado neste Boletín (2) demos conta da preparación e da utilización práctica dun tipo especial de *Nanomateriais Metálicos*: as *Nanopartículas Metálicas (NPMs)*. Nesta comunicación propoñémonos como obxectivo dar a coñecer como é o mundo doutros nanomateriais metálicos: os chamados *Puntos Cuánticos (PC)* ou, en terminoloxía inglesa, os *Quantum Dots (QDs)*. A pretensión deste traballo é a de estudar: que se entende hoxe por *Puntos Cuánticos*, como é a súa constitución, cal é o seu tamaño e forma; de que tipo resulta ser o seu enlace, como consecuencia do seu confinamento cuántico; cal é o efecto da luz sobre o tamaño e a natureza destes novos materiais; como son os métodos de obtención hoxe e

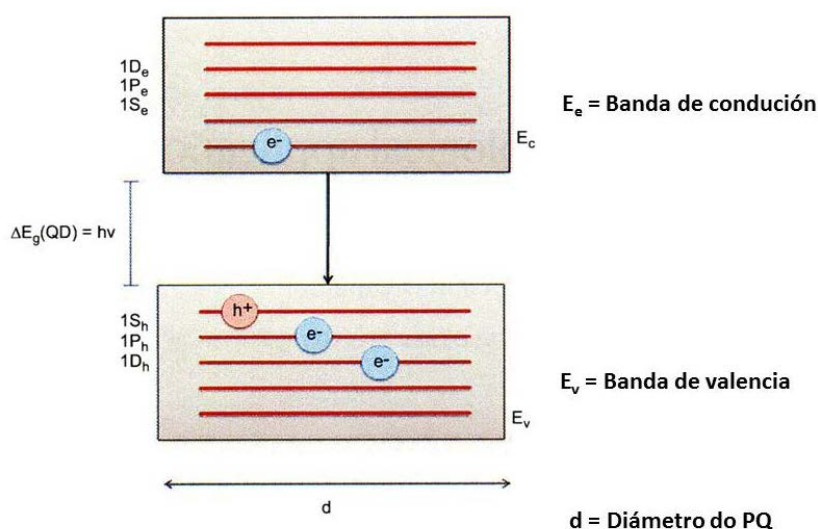
como podemos caracterizar os novos materiais; como son as súas propiedades e por ende as súas interesantes aplicacións como consecuencia da súa constitución; cal é a importancia actual das súas aplicacións tanto na industria dos sensores químicos modernos, como sondas fluorescentes, na farmacoloxía,....; como se realiza a bioconxugación destes materiais para a detección de tumores malignos e, posiblemente, a súa utilización na terapia do cancro.

A nosa intención, nestas comunicacións, é a de **Informar, Instruír e Divertir**, de modo que, este será o noso obxectivo no presente congreso, pero manteremos o propósito, como sempre, de ser rigorosos no tratamento do tema, de modo que cantos asistan a esta ponencia poidan quedar **informados** e postos ao día deste importante tema da química Inorgánica moderna.

## 2. Xeneralidades

Denomínanse Puntos cuánticos (*PC*) a certos semicondutores (CdSe, CdTe, GaAs,...etc.), cuxos *excitóns* están confinados no espazo. Os *PC* están integrados por compostos derivados de elementos dos grupos químicos 12 e 16; 13 e 15 ou 14 e 16 da táboa periódica. Son aproximadamente esféricos e teñen uns tamaños no intervalo de 1-12nm de diámetro (3).

Nos últimos trinta anos estudouse amplamente a síntese e as propiedades fotofísicas dos *PC*, e estes estudos puxeron de manifesto o forte confinamento cuántico dos seus *excitóns*, o que determina unhas propiedades ópticas e eléctricas únicas.



**Fig. 1.** Estructura de bandas nos PC.

Na Fig. 1 presentamos como son as bandas de valencia e conduction características do semiconductor constituínte dos PC, e indícase como con moi pouca excitación do semiconductor se pode facer saltar un electrón ( $e^-$ ) da banda de valencia ata a banda de conduction deixando un oco ( $h^+$ ) na primeira banda.

Ao conxunto  $e^- / h^+$  chámasele *excitón* e a súa recombinación (ver Fig. 2), cando o electrón cae de novo na súa banda de valencia, orixina unha “*emisión fluorescente*”.

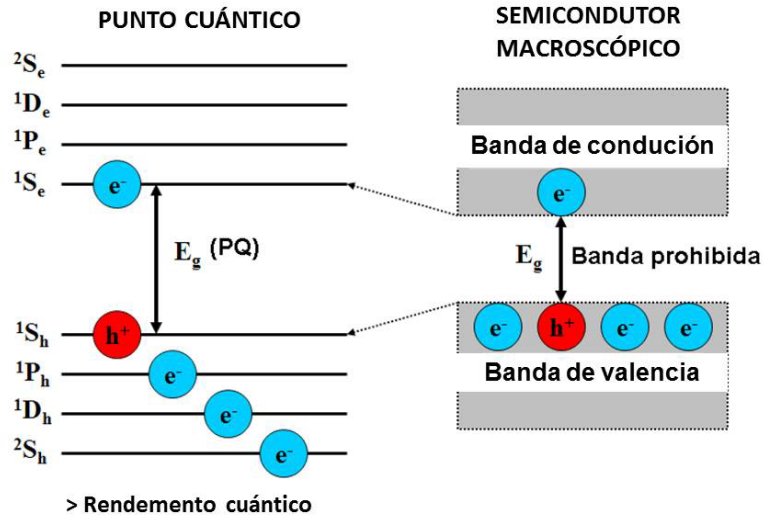


Fig. 2. Diagrama de niveis de enerxía dun PC.

Existe forte dependencia entre o tamaño da nanopartícula e a frecuencia de emisión, polo que é esta a propiedade óptica máis estudada dos *PC*. Na Fig. 3 pódense observar os espectros de fluorescencia de *PC* de CdSe con diferentes tamaños, que emiten no intervalo de 500-700nm cando se excitan con luz visible de 400nm; tamén se pode observar, na mesma figura, o cambio de cor deses *PC* cando se excitan con luz de 370nm.

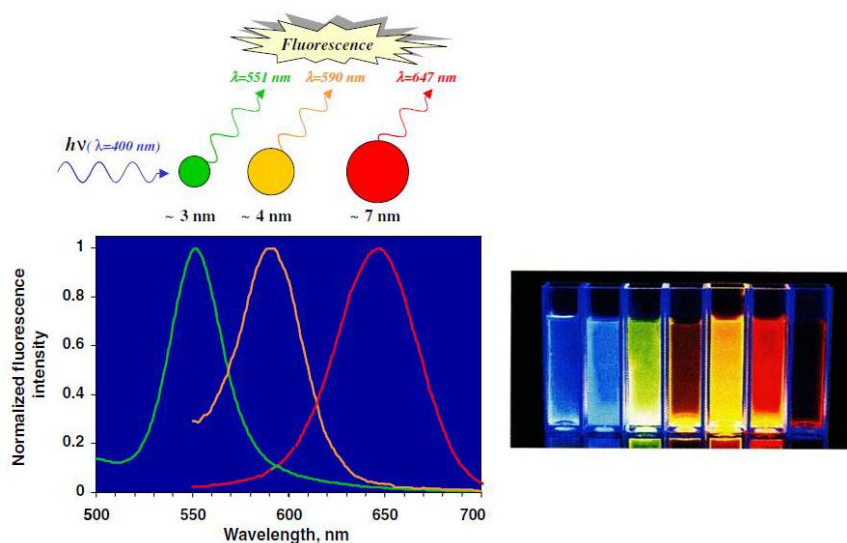


Fig. 3. Espectros de fluorescencia de *PC* de CdSe.

As bandas de fluorescencia son moi agudas (ver Fig. 3) e estreitas (anchuras duns 15-40nm), polo que serán moito máis útiles e activas, na química analítica, que os clásicos colorantes e certas sondas colorimétricas actuais.

Os *PC* están constituídos (ver Fig. 4) por un carozo ou núcleo, integrado polo semiconductor, e recuberto por un ligando que o pode facer liposoluble ou hidrosoluble. Este núcleo pódese recubrir por outro semiconductor para incrementar o rendemento cuántico, minimizando a emisión radiante dese núcleo, a ese recubrimento chámase casca ou coiraza. Finalmente

indiquemos que podemos modificar as propiedades superficiais dos *PC*, acoirazados ou non, recubríndonos dos máis variados ligandos –lipófilos ou hidrófilos- variando completamente as solubilidades desas nanopartículas en moi diversos medios.



**Fig. 4.** Constitución dun *PC*.

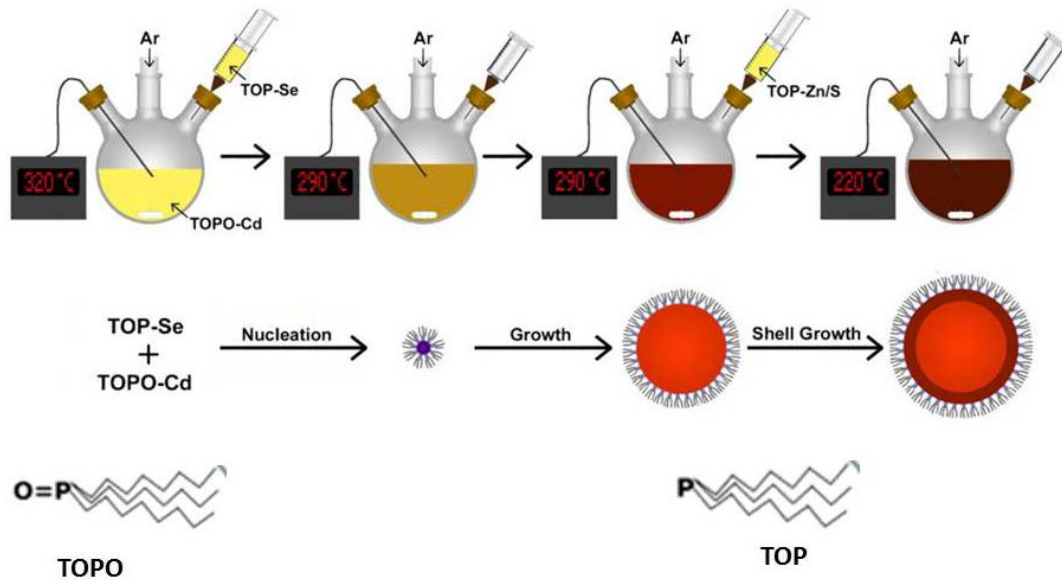
### 3. Obtención dos *PC*

Indiquemos que as propiedades dos *PC* dependen marcadamente do seu tamaño e da súa homoxeneidade, por elo na súa obtención cómpre preparar mostras uniformes en composición, tamaño, forma, estrutura interna e composición; tal e como acontece cando queremos preparar un axeitado material inorgánico.

A obtención dos *PC* implica o procedemento tradicional de sintetizar o carozo –partindo dos axeitados precursores-, facer logo que medren eses núcleos ata o tamaño preciso e pechalo cunha axeitada casca –preparada cos precursores necesarios- e, finalmente, recubrilo cun ligando que xere a solubilidade axeitada para o noso fin.

Para conseguir unha mellor formación dos *PC* uniformes, homoxéneos e do tamaño axeitado, cómpre facer unha nucleación única e dun xeito rápido seguido dun crecemento lento deses núcleos xa formados. Este obxectivo acádese por medio dunha reacción rápida dos precursores nun recipiente cos disolventes coordinantes a temperatura elevada. Cando se quere rematar o crecemento dos *PC* engádense os reactivos para formar a casca e o proceso remata finalmente co recubrimento por parte dos ligandos coordinantes.

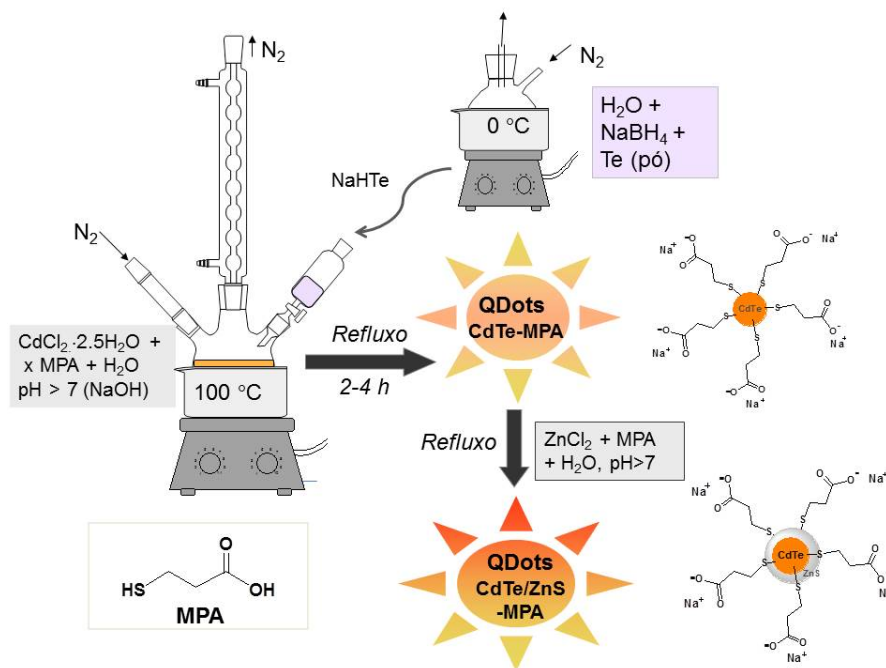
Na Fig. 5 esquematízase o proceso de formación do *PC* CdSe/ZnS-TOPO (4).



**Fig. 5.** Método xeral de obtención dun PC non acuoso a temperatura alta.

Este PC preparado é liposoluble, pero non hidrosoluble, dado que a súa parte hidrofóbica é a que se proxecta cara a parte exterior do PC. Se queremos que as nosas nanopartículas sexan solubles en auga cómpre unha etapa ulterior na que intercambiamos o ligando, funcionalizando o noso PC para que sexa soluble nese medio

Podemos tamén preparar PC en auga como disolvente, co que non teriamos necesidade de realizar a etapa final de funcionalizar/intercambiar os ligandos hidrofóbicos; este procedemento é o máis habitualmente seguido na actualidade para a obtención dos PC. Na Fig. 6 presentamos outro posible esquema de obtención de PC en disolución acuosa.



**Fig. 6.** Método de obtención de PC en disolución acuosa.

#### **4. A caracterización dos *Puntos Cuánticos* e as súas aplicacións**

As técnicas empregadas no recoñecemento e na caracterización dos *PC* son as habituais na caracterización dos compostos de coordinación e outras especies coñecidas das ciencias dos materiais, así:

- Espectroscopias de absorción e de fluorescencia que permiten recoñecer a natureza e o tamaño dos *PC*.
- Espectroscopias IR-Raman e RMN, que dan conta tanto da pureza dos *PC* preparados ao se poder recoñecer ben os ligandos que os recobren, como da pureza da casca.
- Difracción de raios X de pó, que identifica claramente aos *PC*.
- Microscopia electrónica de transmisión (TEM), que permite obter imaxes precisas das nanopartículas e establecer a forma e a distribucións dos correspondentes tamaños.

Son tan variadas e amplas as aplicacións dos *PC* que destacaremos como máis interesantes na actualidade o seu uso como: sensores de luz na diagnose do cancro; sensores para a detección de enfermidades diversas; sistemas de subministro de medicamentos programados; sensores para a detección de analitos químicos contaminantes presentes nun medio en moi reducidas concentracións;... etc. Quizá a súa aplicación máis relevante na actualidade sexa a utilización da súa fluorescencia en sondas fluorescentes e en técnicas de bioimaxe (5).

#### **5. A utilización dos *PC* como *Sondas Fluorescentes***

Os *PC* pódense utilizar para detectar os máis variados ións, tanto *in vivo* como *in vitro*, actuando como *sondas fluorescentes*. Aproveítase para esta aplicación a súa intensa fluorescencia, e as distintas modificacións que estas bandas fluorescentes poden experimentar polas súas interaccións con moi distintos substratos. Esta fluorescencia, xunto coas súas modificacións, utilízanse como identificacións dos máis variados analitos.

Como exemplo desta importante aplicación seleccionamos a identificación do catión contaminante  $\text{Hg}^{2+}$  en moi pequena concentración na presenza doutros catións moi diversos, e estes en concentracións notablemente máis elevadas.

A sonda Cd/Se-HDCT (6) é unha sonda perfecta para detectar o catión mercurio cunha grande sensibilidade e especificidade (ver Fig. 7).

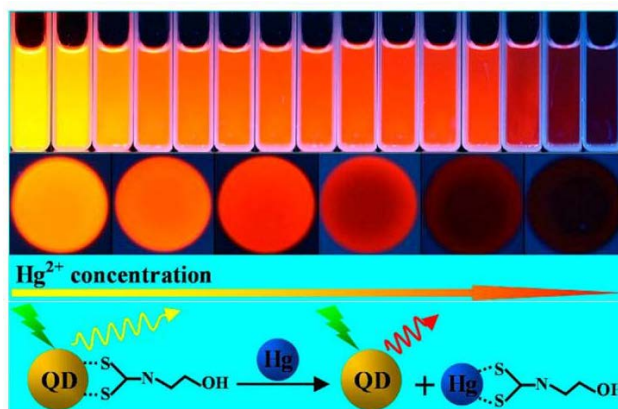


Fig. 7. Sonda fluorescente para detección de  $\text{Hg}^{2+}$ .

Na parte inferior da Fig. 7 preséntase o mecanismo proposto para comprender o apagado desta sonda: o catión  $\text{Hg}^{2+}$  váise enlazando ao ligando HDTC (2-Hidroxietiltiocarbamato), desprazándoo do PC, ata que o quelata completamente deixándoo, ao PC, sen recubrimento polo que non se produce a fluorescencia e remata por apagarse o Punto Cuántico.

## 6. A Bioconxugación dos PC

Existen moitísimas máis aplicacións dos PC, pero para rematar soamente queremos citar a importancia da *bioconxugación*. Na Fig. 8 representamos moi diversos e posibles recubrimentos de PC e, dun modo especial, queremos resaltar a estratexia de como se pode realizar a súa funcionalización para conseguir PC bioconxugados (camuflados), o que vai permitir a súa penetración a traveso das paredes celulares, no interior das células dos organismos vivos por endocitose.

Este proceso de bioconxugación vai determinar que os PC se poidan empregar: na detección de tumores malignos; coma sondas farmacolóxicas, na detección de enfermidades; no suministro de medicamentos específicos no interior de células enfermas,...(7-9).

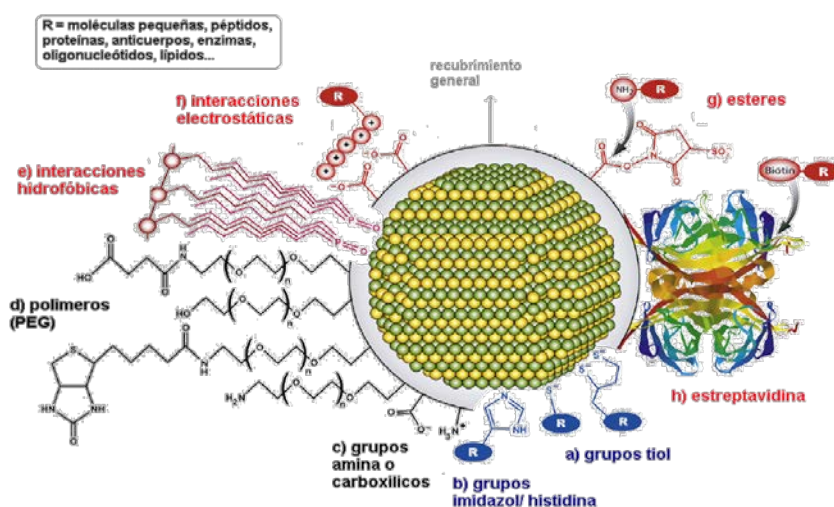


Fig. 8. Funcionalización e Bioconxugación de PC (5).

## 7. Remate

Quixemos amosar nesta comunicación unha breve e esquemática, pero precisa presentación de que son e para que serven os *Puntos Cuánticos*, dentro do campo dos nanomateriais. Fixémolo coa intención de que, cantos vos atopedes motivados, poidades afondar máis neste campo moderno da investigación en química inorgánica.

## 8. Bibliografía

1. a) M. González Noya, M. Maneiro Maneiro, R. Pedrido e M. R. Bermejo, “Os nanomateriais inorgánicos” en “XXVIII Congreso de ENCIGA-Boletín das Ciencias”, Nº 81, ENCIGA, páx. 55, Sarria, **2016**; b) A. M. González Noya, M. Maneiro, R. Pedrido Castiñeiras e M. R. Bermejo Patiño, “Cómo é a química dos nanomateriais metálicos”. Boletín de ENCIGA, Nº 83, páx. 55, **2017**.
2. 3. a) A. M. González Noya, M. Maneiro Maneiro, R. Pedrido e M. R. Bermejo, “Que son as nanopartículas metálicas” en “XXIX Congreso de ENCIGA-Boletín das Ciencias”, Nº 82, ENCIGA, páx. 35, Negreira, **2016**; b) A. M. González Noya, M. Maneiro, R. Pedrido Castiñeiras e M. R. Bermejo Patiño, “Que son as nanopartículas metálicas”. Boletín de ENCIGA (enviado, **2017**).
3. M. Vázquez González, “Tese de Doutoramento”, Universidade de Santiago de Compostela, **2016**. Unha moi completa revisión sobre *Puntos Cuánticos* baseados no carozo CdTe, con bibliografía actualizada.
4. R. E. Bailey, A. M. Smith, S. Nie, *Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures*, **2004**, 25, 1–12.
4. C. Yuan, K. Zhang, Z. P. Zhang, S. H. Wang, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 9792–9801.
5. I. V. Martynenko, A. P. Litvin, F. Purcell-Milton, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, Y. K. Gun'ko, Y. K., *J. Mat. Chem. B: Materials for Biology and Medicine*, **2017**, 5, 6701.
6. W.R. Algar, A. J. Tavares, U. J. Krull, *Analytica Chimica Acta*, **2010**, 673, 1-25.
7. F. D. Duman, M. Erkisa, R. Khodadust, F. Ari, E. Ulukaya, H. Y. Acar, *Nanomedicine*, **2017**, 12, 2319-2333.
8. M. Norouzi, M. Zarei Ghobadi, M. Golmimi, S.-H. Mozhgani, H. Ghourchian, S. A. Rezaee, *Analytical Letters*, **2017**, 50, 2402-2411.
9. I. Infante, J. M. Azpiroz, N. Gomez Blanco, E. Ruggiero, J. M. Ugalde, J. C. Mareque-Rivas, L. Salassa, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 8712–8721.