

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Свойства соединений тербия и полупроводниковых квантовых точек

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Бакал Артема Алексеевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
профессор, д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Н.А.Бурмистров
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

Введение

Актуальность работы. В настоящее время являются актуальными методы, основанные на использовании в анализе люминесцентных меток. С помощью них доступна возможность детектировать низкие концентрации определяемых веществ.

Одним из примеров люминесцентных меток являются квантовые точки (КТ). Они вытесняют ранее использованные органические флуорофоры за счёт своих уникальных оптических свойств. Изменяя состав и размер нанокристаллов КТ, при синтезе можно получать образцы различного свечения. В силу их высокой фотостабильности появляется возможность проводить длительное наблюдение за меткой.

Высокими показателями яркости и фотостабильности обладают КТ, синтезированные при высокотемпературном органическом синтезе. Однако для применения таких меток в анализе необходимо, чтобы они являлись гидрофильными.

Ещё одним примером люминесцентных меток являются комплексные соединения лантаноидов. Лантаноиды - это ряд химических элементов, которые расположены в таблице Менделеева в III группе 6 периода. Все лантаноиды являются редкоземельными элементами и образуют координационные соединения со степенями окисления от +2 до +4. Комплексные соединения лантаноидов используются в качестве флуоресцирующих меток в силу своей долгоживущей люминесценции и узким пикам эмиссии. Чаще всего в анализе используются комплексные соединения, в которых элемент семейства лантаноидов имеет степень окисления +3.

Методы исследования. Регистрацию спектров пропускания растворов проводили на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800. Измерения спектров испускания растворов проводили на спектрофотометре Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, который предназначен для измерения и

регистрации спектров испускания и возбуждения флуоресценции веществ в области спектра 220-820 нм.

Измерение размера наночастиц осуществляли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц Malvern Zetasizer Nano. Также данный прибор позволяет характеризовать электрокинетический потенциал наночастиц методом электрофореза.

Направленное движение коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля проводили с помощью камеры для горизонтального электрофореза SE-1.

Практическая значимость. Практическая значимость исследования заключается в возможности использования его результатов в качестве люминесцентных меток.

Цели и задачи исследования. Целью работы являлась разработка подходов к получению люминесцентных меток, обладающих различными свойствами: комплексов дипиколината тербия, обладающих долгоживущей люминесценцией и полупроводниковых КТ, содержащих на поверхности функциональные группы.

Научная новизна. Состоит в:

1. оптимизации методик функционализации поверхности полученных наночастиц содержащие карбоксильную, эпокси, амино группы и ПЕГ фрагменты;
2. проведении исследований влияния избытка дипиколиновой кислоты (ДПК) на время жизни и интенсивность люминесценции дипиколината тербия.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания методов исследования и методик синтеза полупроводниковых квантовых точек, изложения результатов и их обсуждения (3 главы), выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 35 ссылок. Работа изложена на 54 страницах, содержит 24 рисунка и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована их основная цель, описаны научная новизна и практическая значимость.

В **главе 1** представлен обзор литературы, в котором описаны физические и химические свойства полупроводниковых КТ, их оптических свойств в зависимости от строения и типа полупроводниковых частиц. Рассмотрены методы синтеза полупроводниковых КТ типа ядро-оболочка. Были подробно описаны способы гидрофилизации КТ. Представлена общая информация по применению КТ в качестве люминесцентных меток в иммунохимическом анализе. Также были рассмотрены люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов, и основные аспекты, которые позволяют выступать комплексным соединениям лантаноидов в качестве люминесцентных меток.

Во **главе 2** представлено описание используемого оборудования и реагентов, используемых для проведения синтеза КТ, их силанизации и модификации функциональными группами. Представлены реагенты которые необходимы для приготовления растворов дипиколината тербия. Описаны методы исследования, которые применяли для изучения свойств КТ и дипиколината тербия. Описаны методики синтеза КТ на основе селенида кадмия (CdSe) с различным количеством оболочек более широкозонного полупроводника (CdS и/или ZnS). По методикам, разработанным ранее были получены ядра CdSe методом высокотемпературного синтеза в органическом растворителе октадецене в инертной атмосфере аргона. В качестве стабилизирующих лигандов использовали олеиновую кислоту. Для повышения интенсивности люминесценции ядер CdSe их покрывали оболочками более широкозонных полупроводников. Наращивание таких оболочек предотвращает безызлучательные переходы в нанокристалле за счет разницы в значениях ширины запрещенных зон. Также оболочка защищает

люминесцирующие ядро от окружающей среды, таким образом, уменьшая подверженность ядра внешним воздействиям. ZnS является лучшей оболочкой для CdSe, поскольку значения ширины запрещенной зоны отличаются примерно в 1.5 раза. Необходимым параметром является близость переметров кристаллических решёток. Оболочка CdS используется как промежуточная т.к. она снижает напряжение в кристалле.

Также представлены методы силанизации полученных полупроводниковых КТ с последующей модификацией функциональными группами. Силанизация проводилась методом обратной микроэмульсии. Метод обратной микроэмульсии основан на контролируемом гидролизе силанизирующего агента в наноразмерных термодинамически устойчивых «каплях» воды, стабилизированных в органической фазе молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ) - мицеллах. Метод позволяет получать узкое распределение по размерам частиц, в силу того, что мицеллы в микроэмульсии имеют близкие размеры. Одним из плюсов такого метода является защита гидрофобной КТ от воздействия с водной средой. В качестве основного силанизирующего агента использовали тетроэтоксисилан (ТЭОС).

Представлена методика проведения направленного движения коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля (электрофорез). В качестве геля выступала агароза NA, которую растворяли в буферном растворе ТРИС.

Глава 3 посвящена изучению зависимости времени жизни и интенсивности люминесценции дипиколината тербия от концентрации в воде и в присутствии избытка ДПК.

Были сравнены две серии растворов. В одной комплекс разбавляли дистиллированной водой, а в другом - ДПК. Ниже представлены спектры люминесценции растворов дипиколината тербия.

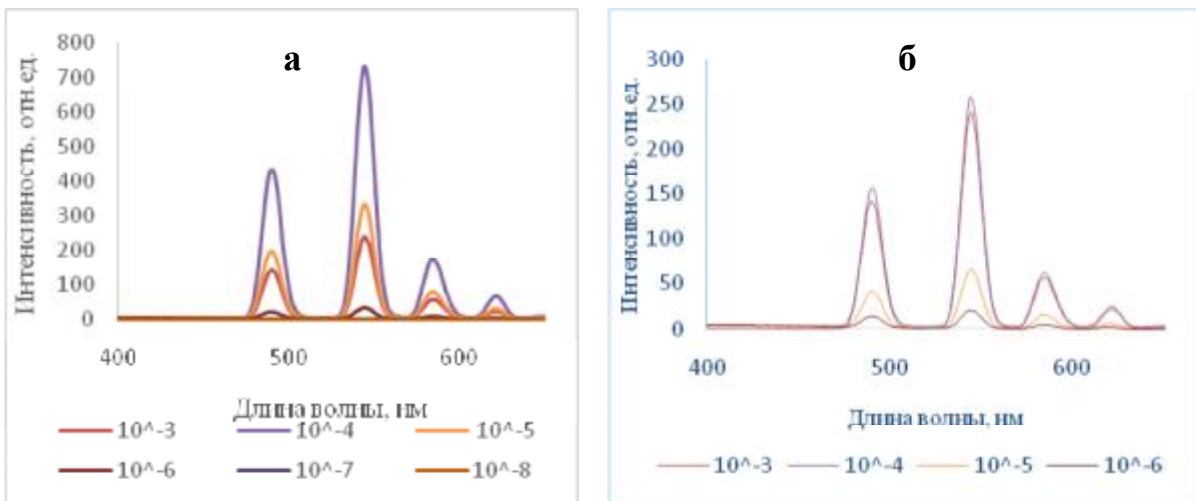


Рисунок 1 - Спектры люминесценции дипиколината тербия с различной концентрацией
 а – в воде, б – в присутствии ДПК

Исходя из спектров видно, что интенсивность люминесценции в отсутствии ДПК выше во всем диапазоне исследуемых концентраций дипиколината тербия, что связано с поглощением ДПК в области возбуждения комплекса.

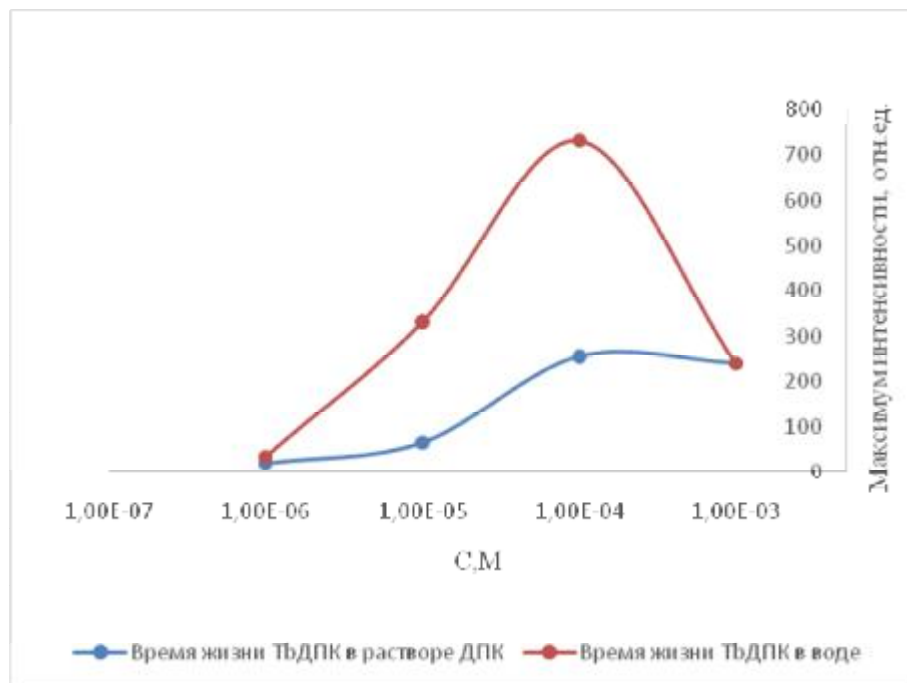


Рисунок 2 - Зависимость интенсивности люминесценции дипиколината тербия в максимуме испускания от концентрации в воде и в присутствии ДПК

Как видно из графиков, в обоих случаях интенсивность флуоресценции комплекса максимальна при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М.

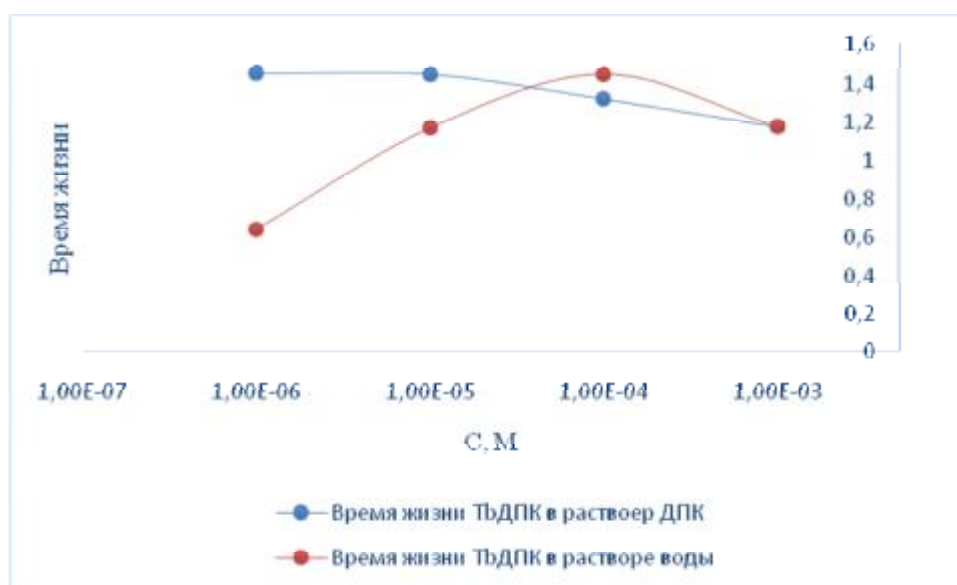


Рисунок 3 - Зависимость времени жизни люминесценции дипиколината тербия от концентрации

Отсутствие тушения подтверждается сопоставимым временем жизни в присутствии и отсутствии дипиколиновой кислоты. Сохранение постоянного значения времени жизни при разбавлении комплекса в ДПК говорит о стабильности самого комплекса. Соответственно снижение интенсивности люминесценции связано только с концентрационным эффектом, а не с диссоциацией комплекса. Снижение времени жизни при разбавлении водой говорит о диссоциации комплекса.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что время жизни дипиколината тербия в присутствии ДПК, в пределах исследуемых концентраций, имеет маленький разброс в значениях (разница в значениях составляет $\sim \pm 0,2$ мс), это говорит о том, что люминесцентные свойства иона тербия в присутствии ДПК не ослабевают во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Были синтезированы КТ состава CdSe/CdS типа ядро-оболочка. Ниже представлен спектр поглощения синтезированных ядер CdSe.

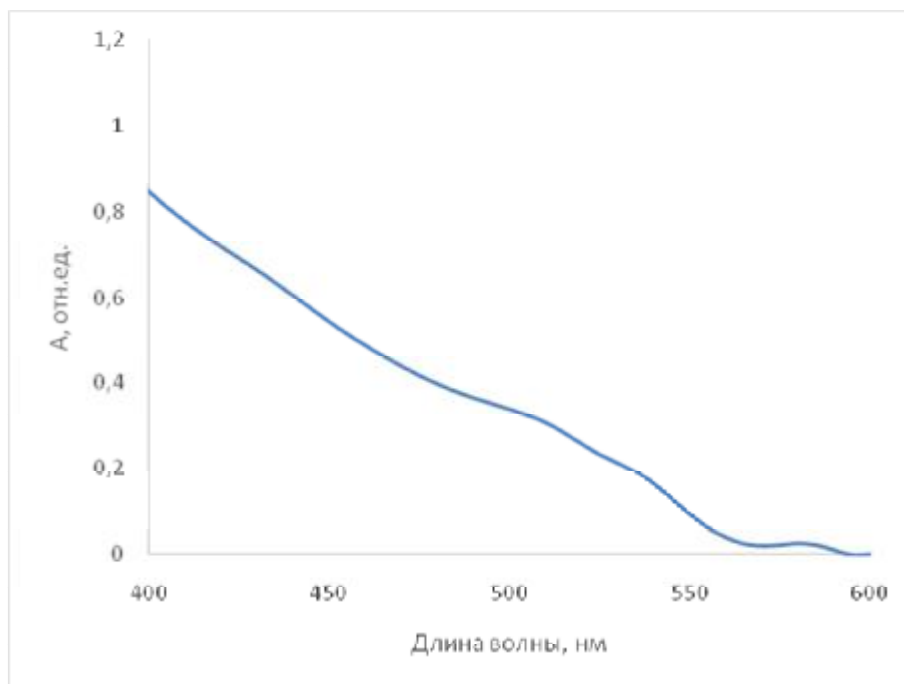


Рисунок 4 - Спектр поглощения коллоидного раствора CdSe

Было рассчитано необходимое количество прекурсоров, которые необходимы для наращивания широкозонных полупроводников.

После наращивания оболочки и отчистки КТ от органического растворителя, который используется в синтезе, были сняты спектры испускания.

Были силанизированы образцы КТ состава CdSe/CdS (4 слоёв) и CdSe/CdS (3 слоёв) с различным количеством ТЭОС. Для характеристики полученных образцов силанизированных КТ были измерены ζ -потенциалы и размеры, которые представлены ниже.

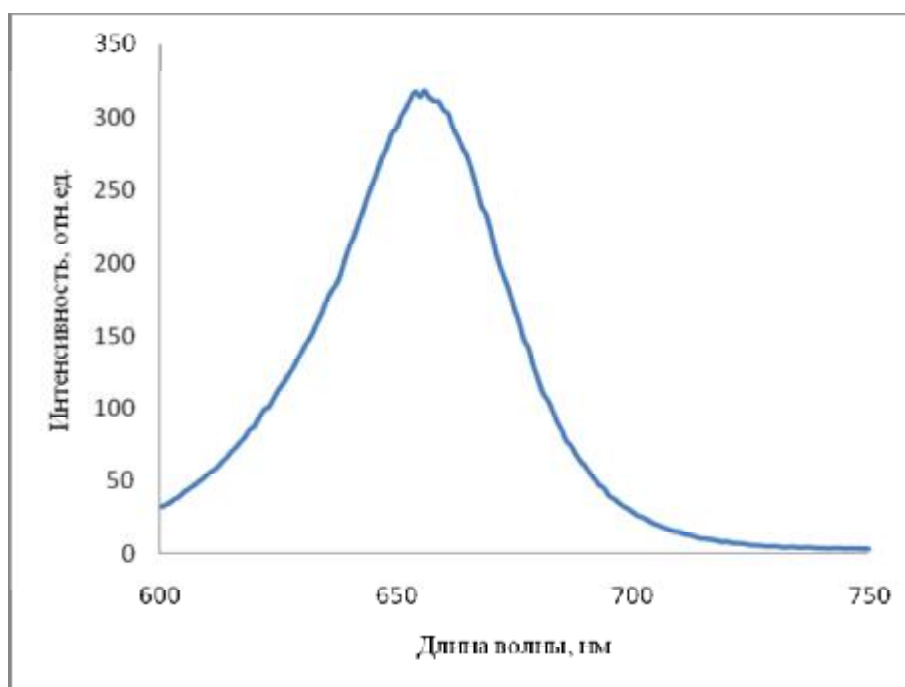


Рисунок 5 - Спектры испускания КТ красного цвета свечения

Таблица 1 - ζ -потенциал и размер полученных образцов CdSe/CdS(4 слоёв) с различным объёмом ТЭОС

V ТЭОС, мкл	5	7,5	10	15	20
ζ -потенциал, мВ	0,05	-0,06	-0,02	0,1	-0,007
Размер, нм	257	302	114	434	383

Таблица 2 - ζ -потенциал и размер полученных образцов CdSe/CdS(3 слоёв) с различным объёмом ТЭОС

V ТЭОС, мкл	5	7,5	10	15	20
ζ -потенциал, мВ	0,06	-2,48	-0,05	0,04	-0,04
Размер, нм	129	108	108	170	131

Исходя из полученных данных, сделан вывод, что полученные образцы КТ, модифицированные ТЭОС, являются неустойчивыми, и со временем выпадают в осадок.

Поскольку значения ζ -потенциала близки к нулю, где у прибора Malvern Zetasizer Nano высокая погрешность, проводили электрофорез полученных КТ.

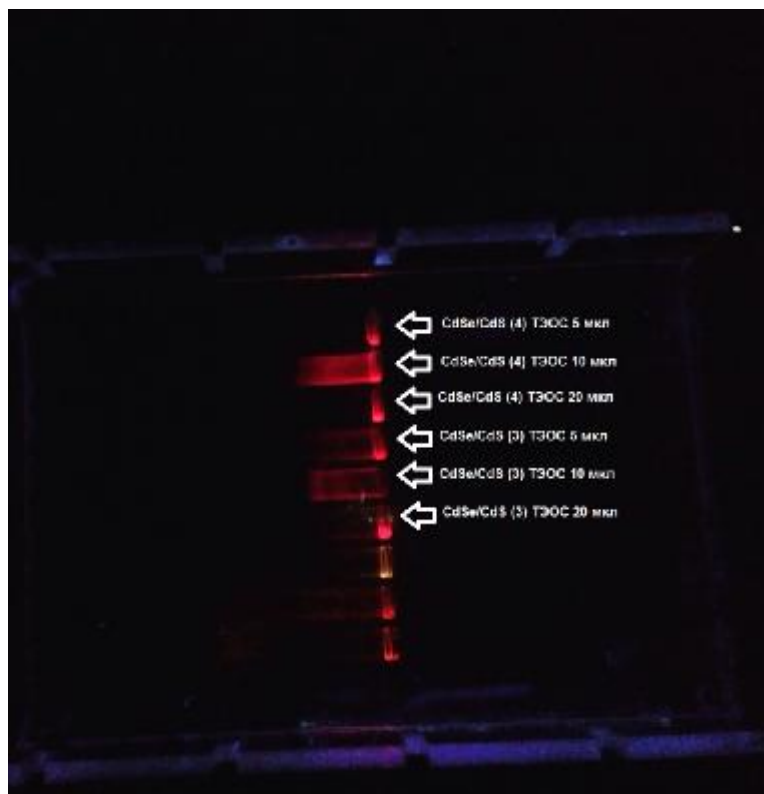


Рисунок 6 - Электрофорез силанизированных образцов КТ

Также в работе представлены данные о влиянии функциональных групп на свойства полученных силанизированных полупроводниковых КТ.

Заключение

1. Получены люминесцентные метки на основе дипиколината тербия. Показано, что дипиколинат тербия обладает большей стабильностью в присутствии избытка дипиколиновой кислоты. Время жизни дипиколината тербия составляет около 1,3 мс.
2. Получены КТ строения CdSe/CdS проведена их силанизация, изучено влияние функциональных групп на коллоидную стабильность. Показано, что наибольшей стабильностью обладают КТ, модифицированные ПЭГ. Изучение стабильности модифицированных КТ требует проведения дополнительных исследований.