

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

Силанизация квантовых точек в обратных мицеллах

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Алексеева Никиты Евгеньевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Н.А. Бурмистрова

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. Коллоидные квантовые точки (КТ) – флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы, которые обычно получают методами коллоидного синтеза. Они характеризуются зависимостью оптических свойств от размера. Уникальные оптические свойства КТ позволяют использовать их в разнообразных биологических и медицинских исследованиях, в которых использование традиционных органических флуорофоров ограничено их недостаточной фотостабильностью и невозможностью одновременного детектирования в многопараметрических (многоцветных) системах. Такие частицы сопоставимы по размеру с биологическими макромолекулами, что также делает возможным их применение в биологических системах. Однако для использования квантовых точек в анализе к ним предъявляют требования, связанные с водорастворимостью и биосовместимостью, а также с четким распределением частиц по размерам и их стабильностью при хранении. Таким образом, *актуальным является*, необходимость получить КТ с однородным размером частиц и поверхностью, позволяющей проводить гидрофилизацию частиц с минимальной потерей квантового выхода.

Практическая значимость. Практическая значимость исследования заключается в возможности использования его результатов в научной деятельности при работе с силанизированными КТ.

Цель настоящего исследования. Получить водные коллоиды квантовых точек способных к биоконъюгации и обладающие максимальным квантовым выходом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Получить квантовые точки состава CdSe/CdS/Zns методом высокотемпературного синтеза в органическом растворителе.
- Провести гидрофилизацию квантовых точек методом обратных мицелл с сохранением высокого квантового выхода люминесценции.
- Установить оптимальный состав силанизирующих агентов, позволяющих получить стабильные в водных растворах функционализированные КТ для дальнейшего использования в иммунохимическом анализе.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов исследования, изложения результатов и их обсуждения (2 главы), выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 33 ссылки и техники безопасности.

Работы изложена на 40 страницах, содержит 10 рисунков и 4 таблицы.

Основное содержание работы.

Синтез ядер

Ядра состава CdSe получали, используя для этого методику высокотемпературного синтеза в органическом растворителе. Реакцию останавливали, при температуре 250°C, через 15 секунд, поместив колбу в холодную воду.

Диаметр КТ CdSe рассчитывали по положению экситонного пика в спектре поглощения, представленные на рисунке 1, таблица 1 по формуле, приведенной в экспериментальной части. Концентрацию оценивали по значению оптической плотности в экситонном пике.

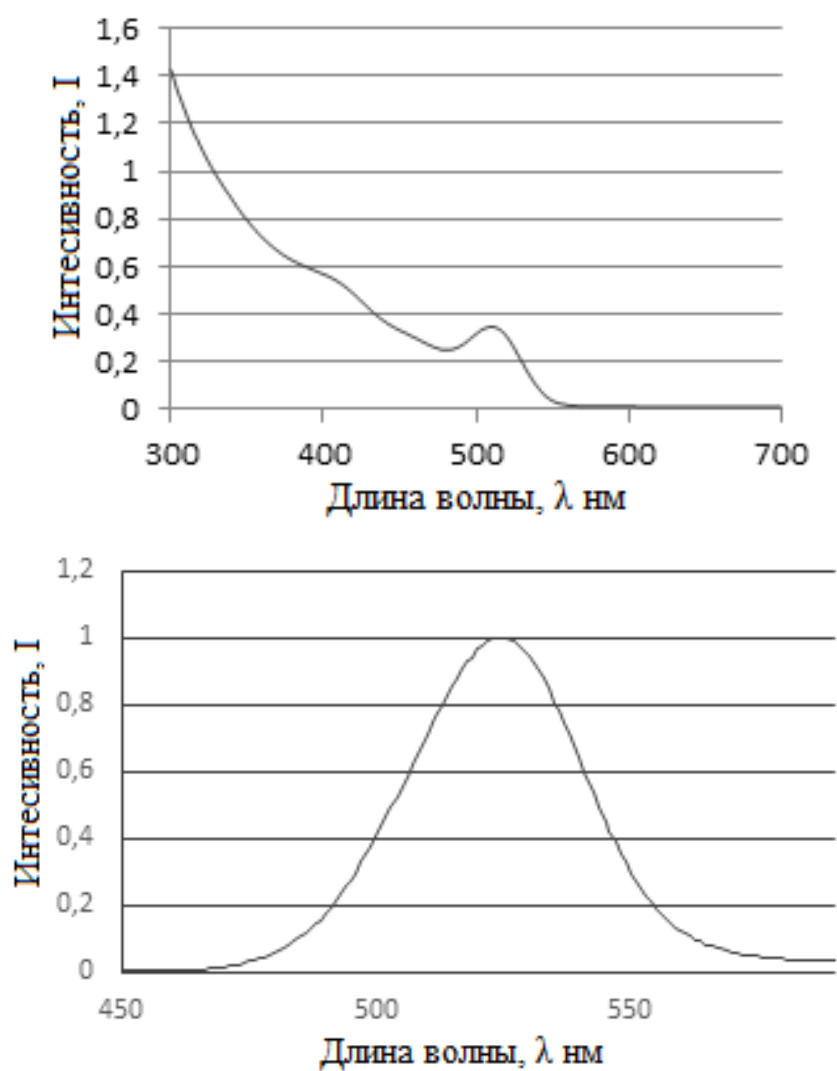


Рисунок 1 - Спектры поглощения и люминесценции нанокристаллов.

Таблица 1. Характеристики ядер состава CdSe

Максимум поглощения (длина волны)		50 нм
Диаметр ядер		2,5 нм
Поглощение	При 300 нм	1,425
	При 320 нм	1,096
	При 340 нм	0,883
Концентрация		$3,11^{-6}$ нмоль/л

Синтез оболочек CdS и ZnS

Основной задачей оболочки из полупроводника является защита флуоресцирующего ядра от окружающей среды. Причем, главное, чтобы электрон-дырочная пара оставались внутри ядра и не проникали в оболочку. Материалом для оболочек на CdSe могут служить халькогениды кадмия и цинка, из-за схожих свойств и кристаллической структуры. Среди всех халькогенидов CdSe оптимальным является сульфид цинка из-за максимальной ширины запрещенной зоны.

Чтобы избежать дефектов на стыке двух кристаллических решеток между ними помещают слой сульфида кадмия, имеющий промежуточные параметры кристаллической решетки между CdSe и ZnS.

Для синтеза КТ типа CdSe/CdS/ZnS использовали методику послойного наращивания оболочек CdS и ZnS на ядра CdSe. Объем ядер для синтеза составил 360 мкл, что примерно соответствует 100 нмоль. Расчет количества прекурсоров для оболочек CdS и ZnS был произведен с учетом концентрации и размера ядер CdSe. Объем прекурсоров для синтеза 4 оболочек CdS и 2 оболочек ZnS представлен в таблице 2.

Таблица 2. Расчет количества прекурсоров

№	прекурс ор	мл	прекурс ор	мл	прекурс ор	мл	проб а	Длина волны максимума, нм
1	S ^{0,05}	0,9	Cd ^{0,05}	0,9				
2	S ^{0,05}	1,4	Cd ^{0,05}	1,4			1	538
3	S ^{0,05}	2,3	Cd ^{0,05}	1,2	Zn ^{0,1}	0,6	2	566
4	S ^{0,1}	1,5	Cd ^{0,1}	0,8	Zn ^{0,1}	0,1	3	576
5	S ^{0,1}	2,2			Zn ^{0,1}	2,2	4	585
6	S ^{0,1}	2,8			Zn ^{0,1}	2,8	5	585

В колбу добавляли рассчитанное количество ядер CdSe в толуоле, поднимали температуру до 100°C и при дальнейшем нагревании проводили поочередное медленное впрыскивание прекурсоров Cd и S, а затем прекурсоров Zn и S для наращивания оболочки ZnS. Между добавлением каждого прекурсора реакцию смесь выдерживали при заданной температуре 10 минут – время необходимое для формирования оболочки.

В результате, при наращивании оболочек происходит сдвиг экситонного пика в брэгговскую область, что показано на рисунке 2 и 3, причем для первых 3 оболочек самое большое смещение. Квантовый выход люминесценции составил 49%

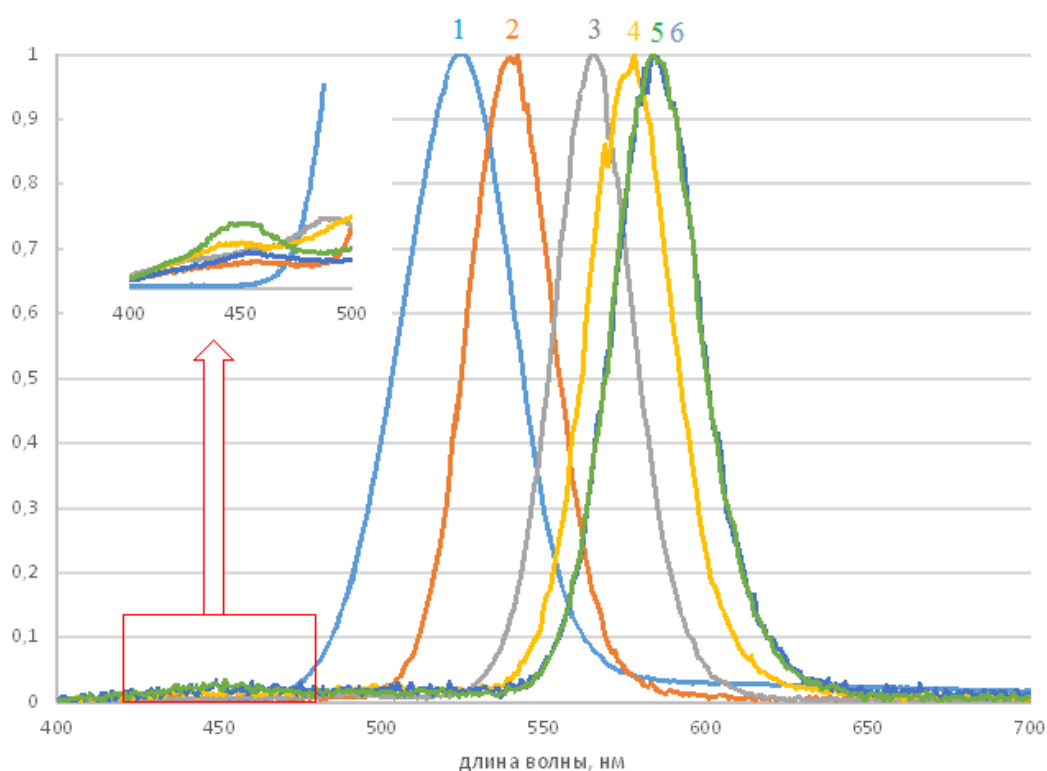


Рисунок 2 - Зависимость длины волны на люминесценции от количества слоев (1-ядра; 2 – CdS; 3 – CdS; 4 – CdS/ZnS; 5 – ZnS; 6 – ZnS.)

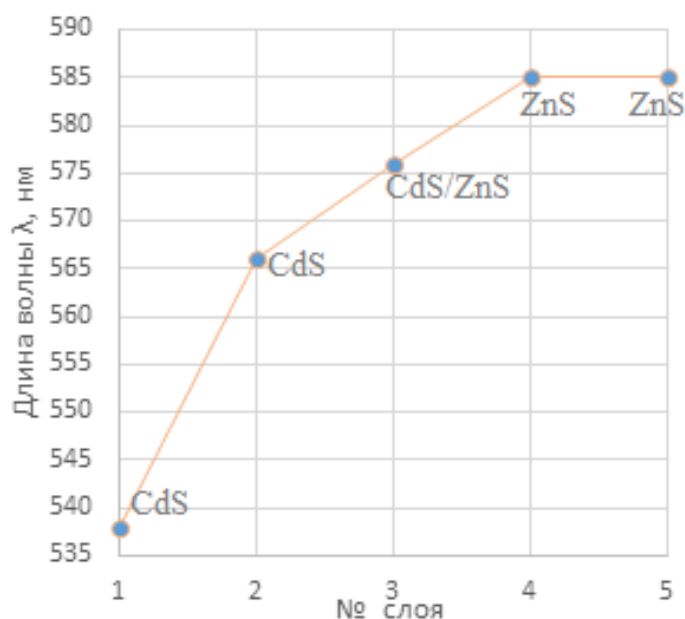


Рисунок 3 - Зависимость длины волны на люминесценции от количества слоев (1 – CdS; 2 – CdS; 3 – CdS/ZnS; 4 – ZnS; 5 – ZnS.)

Однако, при наращивании слоёв на ядро также появилась флуоресценция в области 420-500 нм (рисунок 6). Образовался ярко выраженный пик. Это может быть побочная реакция образования кристаллов состава оболочек CdS или ZnS, что является нежелательным продуктом.

В итоге, для удаления побочных продуктов была проведена трехкратная очистка квантовых точек, соотношение пиков флуоресценции с разными длинами волн изменилось. В итоге, оранжевые квантовые точки переходили в осадок, а побочные продукты оставались в надосадочной жидкости.

На рисунке 4 видно, что в результате очистки в надосадочной жидкости после 3 очистки в основном остаются побочные наночастицы CdS и ZnS, а КТ остаются в осадке. После чего КТ растворяли в толуоле.

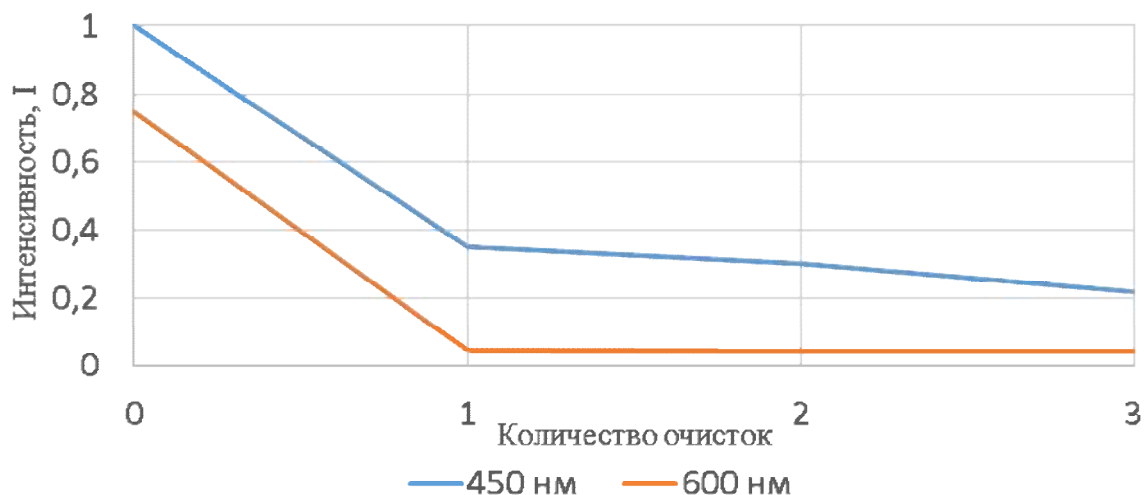


Рисунок 4 - Зависимость интенсивности от количества отчисток.

В результате проведенного синтеза, были получены КТ структуры CdSe/CdS/CdZnS/ZnS с оранжевым цветом эмиссии ($\lambda_{\text{люмин}}=585$ нм, КВ 49%).

Силанизация квантовых точек

Для перевода КТ в водную среду была проведена силанизация по методике, описанной в экспериментальной части. Для получения наночастицы с максимальным квантовым выходом и возможностью к биоконъюгации варьировали соотношение модифицирующего агента ГЛИМО с основным силанизирующим агентом ТЭОС. Количество ГЛИМО изменялось от 20 нмоль до 20 μ моль на 1 нмоль КТ.

На рисунке 5 видно, что при увеличении количества модифицирующих групп дзета-потенциал смещается к положительному заряду, что возможно приводит к агрегации частиц. Также при увеличении концентрации ГЛИМО, увеличивался размер силанизированных КТ, а падение квантового выхода незначительно уменьшается (таблица 4). Однако, для дальнейшего использования КТ в иммунохимическом анализе требуется максимально маленький размер частиц, поэтому оптимальным количеством ГЛИМО является 1 μ моль на 1 нмоль КТ.

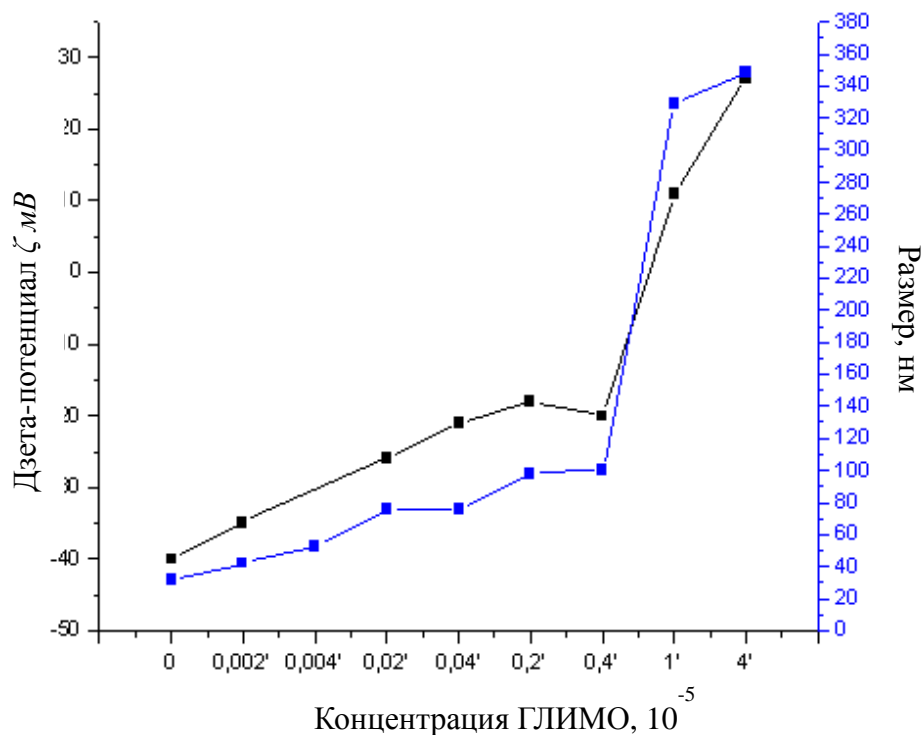


Рисунок 5 - Зависимость размера КТ от концентрации ГЛИМО и дзета-потенциала.

Таблица 4. Зависимость квантового выхода от количества ГЛИМО

Количество ГЛИМО, моль	Квантовый выход, %
$2 \cdot 10^{-5}$	29
$1 \cdot 10^{-5}$	34
$4 \cdot 10^{-6}$	31
$2 \cdot 10^{-6}$	34
$4 \cdot 10^{-7}$	32
$2 \cdot 10^{-7}$	30
$4 \cdot 10^{-8}$	36
$2 \cdot 10^{-8}$	37

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Получены водные коллоиды квантовых точек состава CdSe/CdS/ZnS методом высокотемпературного органического синтеза.
- Проведено сравнение ядер CdSe с различным количеством послойно-наращиваемых широкозонных полупроводников Cd и Zn.
- Проведена гидрофилизация квантовых точек методом обратных мицелл, с сохранением высокого квантового выхода люминесценции.
- Установлено оптимальное количество модифицирующего агента для получения наибольшего квантового выхода силанизированных КТ с функциональными группами ГЛИМО.