

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

Люминесценция наночастиц в мультикапиллярных структурах

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Гашкова Артёма Алексеевича

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. На сегодняшний день вопрос нанесения наночастиц, например, квантовых точек на поверхность стекла стоит очень остро. Решив который, появится возможность применения квантовых точек во многих областях науки. Например, разработка новых систем на основе квантовых точек позволяет усовершенствовать старые и предложить новые варианты анализа для целей здравоохранения, охраны окружающей среды, а также позволяет совершить скачок в энергетической и IT-сфере. Сегодня системы на основе квантовых являются одним из наиболее развивающихся направлений современной биотехнологии и энергетической сфере, так как такие системы позволяют проводить высокочувствительное и селективное определение биологических и химических веществ в области биомедицины и аналитической химии, а также позволяют создавать солнечные аккумуляторы, диоды, которые могут служить экономичной заменой жидкокристаллических интерфейсов. Поэтому нанесение квантовых точек на поверхность стекла является актуальной задачей.

Цель работы. Оптимизация методики нанесения квантовых точек на поверхность стекла (мультикапилляров). Изучение сорбции квантовых точек на внутреннюю поверхность мультикапилляров и факторов, влияющих на неё.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. поиск оптимальной концентрации квантовых точек;
2. изучение влияния времени нанесения раствора полиэлектролита полиэтиленimina (ПЭИ) на сорбцию квантовых точек;
3. изучение влияния времени хранения раствора полиэлектролита на сорбцию квантовых точек;
4. изучение равномерности осаждения квантовых точек на внутренней поверхности мультикапилляра.

Работа выполнена на 50 страницах машинописного текста; состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 31 рисунок, список литературных источников содержит 58 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы бакалаврской работы, дана цель и задачи исследований.

В первой главе «Литературный обзор» представлена структурированная информация, касающаяся темы бакалаврской работы, собранная из научных статей и книг.

Даны общие сведения о квантовых точках, рассмотрены их свойства, виды модификаций и области применения. Также в этой главе рассмотрены такие виды стеклянных подложек для нанесения квантовых точек как, слайды, мультикапилляры, фотонно-кристаллические волноводы. А также описаны их свойства и области применения. Описаны физические и химические методы иммобилизации наночастиц на поверхность стекла. Выявлены их преимущества, недостатки. В главе также описаны технологии нанесения наночастиц на поверхность стекла, а именно: технология Ленгмюра и технология послойного нанесения.

Квантовые точки (КТ)- это полупроводниковый материал, созданный на основе неорганических соединений и покрытый монослоем стабилизатора. Используются такие стабилизаторы как: амины, жирные карбоновые кислоты, анионные стабилизаторы. [1,2]. Квантовые точки обладают рядом уникальных свойств: квантово-механический эффект, высокая фотостабильность, яркая люминесценция и возможность существовать в виде растворов. [3]

В качестве стеклянной подложки для нанесения наночастиц могут выступать: обычная пластина, стекло, модифицированное оксидом металла, мультикапилляры (МК), фотонно-кристаллические волноводы (ФКВ). Мультикапилляры - это пучок полых стеклянных трубок, вытянутых особым способом. МК обладают двумя интересными свойствами: слабые одномодовые свойства и размер. Диаметр отдельных капилляров в среднем не превышает 40

мкм. ФКВ - это усовершенствованный аналог МК. Благодаря уникальным оптическим свойствам ФКВ, таким как: эффективное отражение, концентрирование, направления излучения, а также способность влиять на его спектр, и возможно использование волноводов при создании сверхмощных лазеров, [4] а также биологических чувствительных сенсоров. [5]

Существует множество методов нанесения наночастиц на подложку. По природе взаимодействия наночастиц с подложкой, выделяют 2 группы: химические и физические методы. Химический метод, когда наночастица взаимодействует с подложкой за счёт ковалентной связи. [6] К физическим методам относятся методы инкапсуляция, адсорбция, включения в гель. Всех их объединяет то, что в этих методах частица взаимодействует с подложкой без возникновения ковалентной связи.

Технологий нанесения квантовых точек на поверхность стекла существует масса, но выделяют из них 2. Первая- технология Ленгмюра, в соответствии с которой, нанесение КТ на подложку происходит за счет гидрофобно-гидрофильного взаимодействий. [7] Вторая- технология послойного нанесения, в соответствии с которой реагенты поочередно наносятся на поверхность стекла. [8] В основе этой технологии может лежать как химическое, так и физическое взаимодействие.

Вторая глава посвящена описанию используемых реактивов, оборудования, а также описана технология послойного нанесения, с помощью которой наносили квантовые точки на поверхности мультикапилляров. В параграф «технология» послойного нанесения входят такие пункты как: «методика очистки мультикапилляров» и «методика послойного нанесения», в которых описаны алгоритмы действий, по которым воспроизводились эксперименты.



Рис.1. Схема нанесения квантовых точек на мультикапилляр.

В третьей главе приведены результаты экспериментального изучения сорбции квантовых точек на внутренней поверхности мультикапилляров, а также некоторых факторов, влияющих на сорбцию:

- Поиск оптимальной концентрации квантовых точек

Концентрацию растворов квантовых точек подбирали по нескольким критериям: во-первых, при выбранной концентрации не должно происходить концентрационное «тушение» люминесценции КТ; во-вторых, квантовые точки при выбранной концентрации, должны быть достаточно яркие, чтобы увидеть их люминесценцию на стенках МК под УФ-лампой и выбранная концентрация входила в предел обнаружения спектрофлуориметра.

Чтобы исключить «тушение» КТ при выбранной концентрации, строили графики зависимости: в координатах (оптическая плотность- концентрация и интенсивность люминесценции- концентрация). В тех участках графика, где наблюдается прямолинейная зависимость, в соответствии с законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Берра, при этих концентрациях не будет происходить «тушения» КТ.

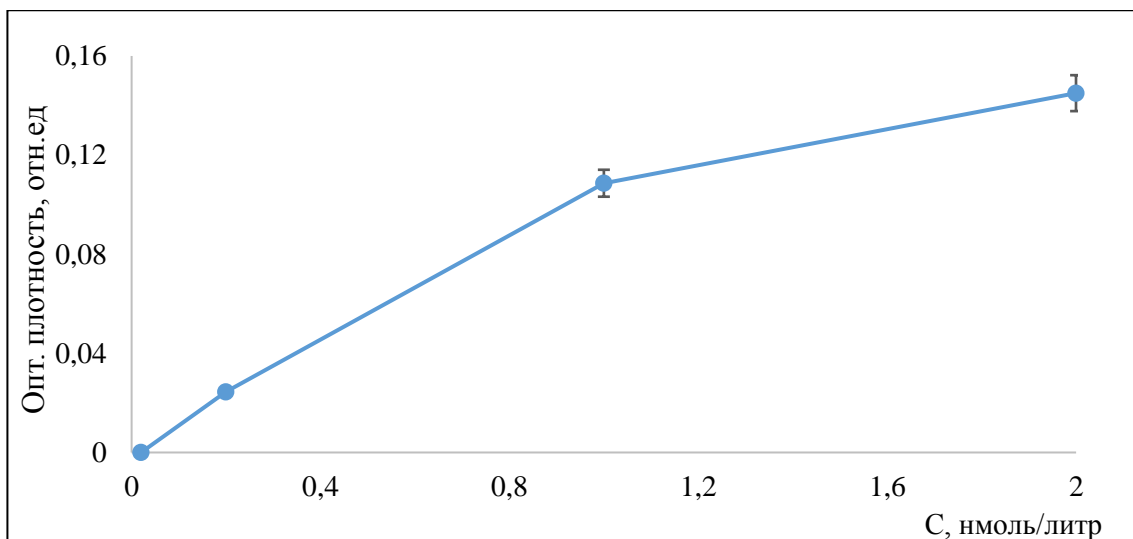


Рис.2. Градуировочный график зависимости оптической плотности КТ от концентрации.

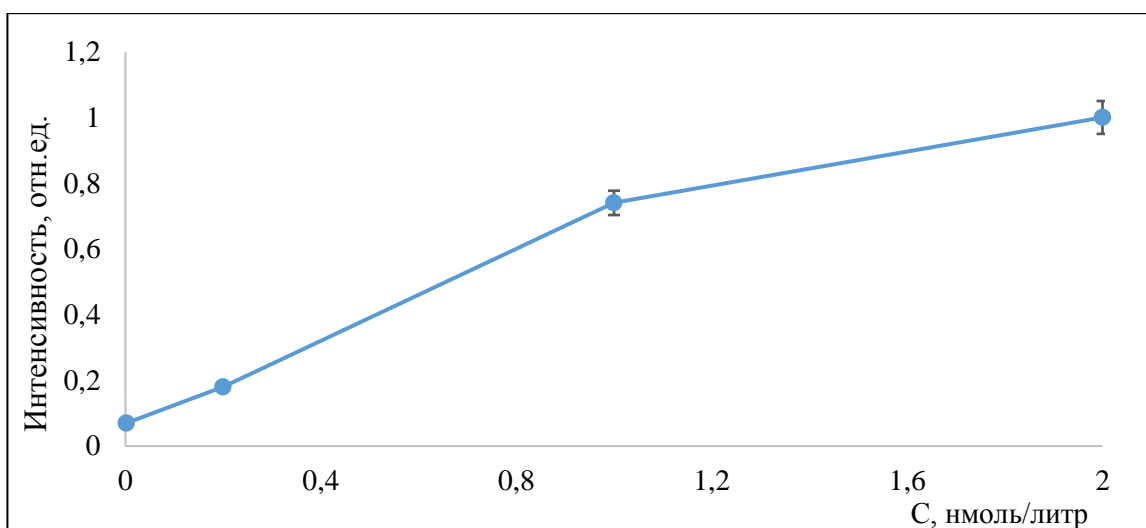


Рис.3. Градуировочный график зависимости интенсивности люминесценции КТ от концентрации КТ.

На графиках отсутствуют резкие скачки коэфф. поглощения и интенсивности люминесценции КТ. На обоих графиках наблюдаются прямые отрезки с прямолинейной зависимостью.

По полученным результатам делаем вывод, что мы работаем в оптимальном диапазоне концентраций КТ, а именно от 0,2 до 1 нмоль/литр.

- Влияние времени нанесения полиэлектролита на сорбцию квантовых точек.

Проверка влияние времени нанесения полиэлектролита очень важная задача, так как стадия нанесения ПЭИ является одной из важнейших стадий в методике.

На 4 мультикапилляра наносили квантовые точки, варьируя при этом время нанесения ПЭИ: 0,5,7,10 минут. Затем делали фото модифицированных мультикапилляров (МК), снимали спектры люминесценции смывов КТ и спектры люминесценции со стенок МК.

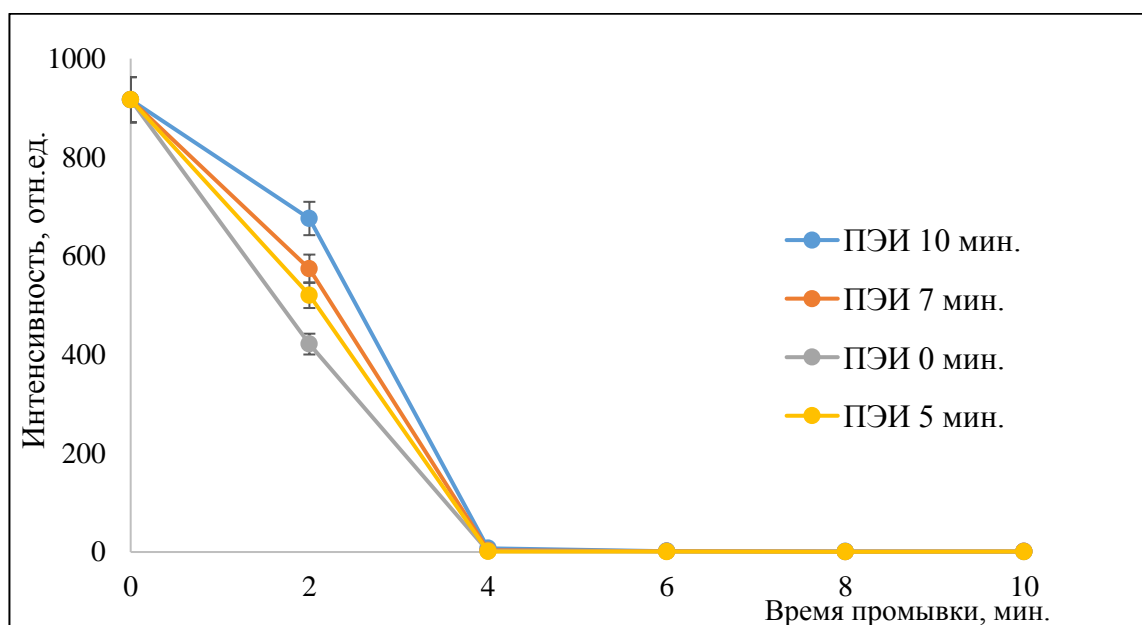


Рис.4. График зависимости интенсивности люминесценции смывов КТ от времени промывания МК

Исходя из спектров люминесценции смывов КТ, можно сделать вывод, что сорбция прошла на всех образцах.

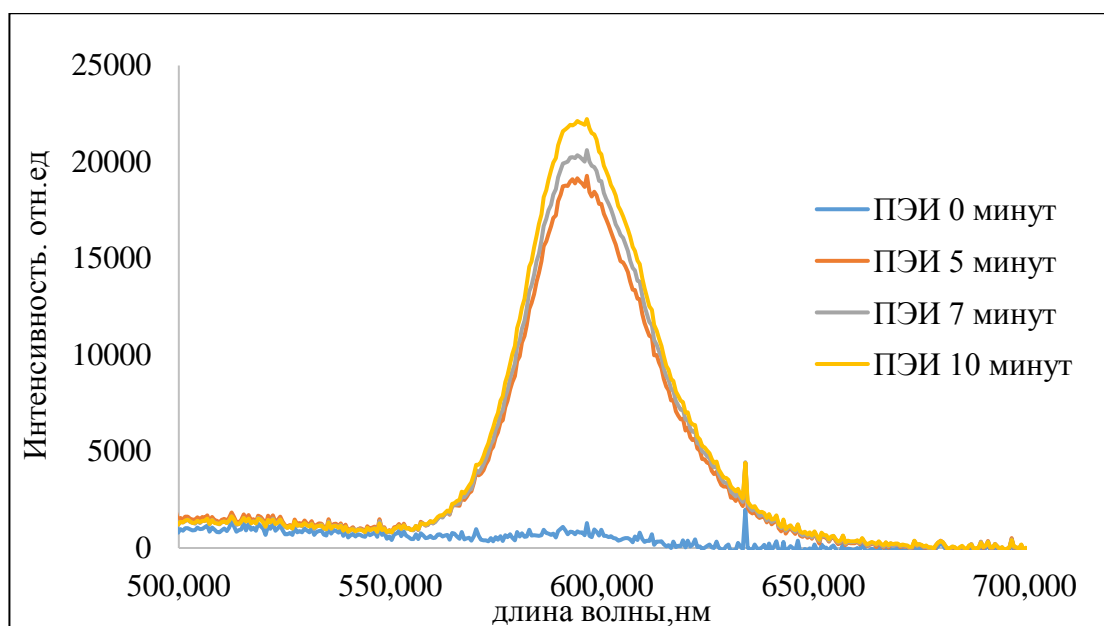


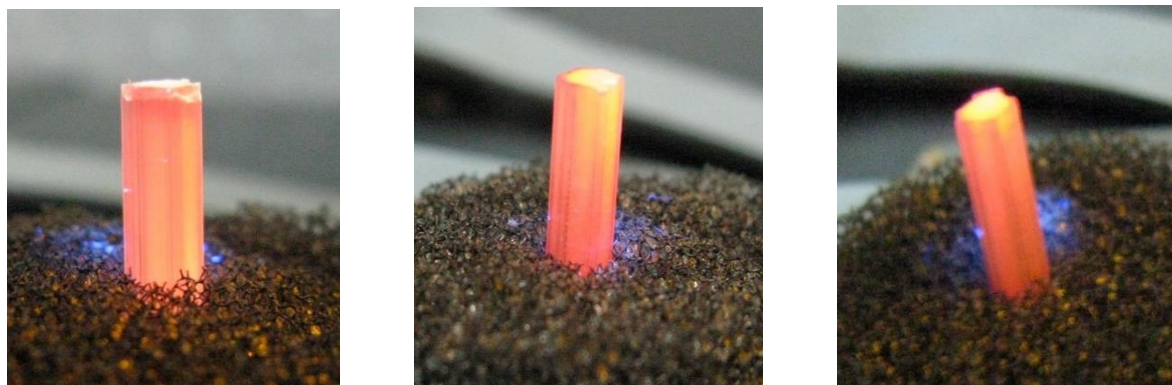
Рис. 5. Спектры люминесценции мультикапилляров с разным временем нанесения ПЭИ.

Проанализировав спектры люминесценции КТ, снятые с внутренних стенок МК, сделали вывод, что чем больше время нанесения полиэлектролита, тем выше сорбция квантовых точек.

- Влияние времени хранения растворов полиэлектролита на сорбцию квантовых точек.

Готовили 9 мультикапилляров. Затем разделили на 3 группы по 3 МК: на каждую группу наносили разный раствор полиэтиленимина с разным временем хранения (ПЭИ 1 – 1 неделя; ПЭИ 2- 2 месяца; ПЭИ 3- 22 месяца). Методику нанесение смотри в пункте 2.3. Использовали 3 раствора квантовых точек, которые, как и ПЭИ, отличались друг от друга лишь датой изготовления (1 КТ - 15 месяцев, 2 КТ – 8 месяцев, 3 КТ – 3 месяца). Концентрация квантовых точек равна 0.2 нмоль/литр. После нанесения КТ, мультикапилляры фотографировали и делали выводы о сорбции по яркости люминесценции КТ на стенках подложки. На рисунке 6 и 7 представлены фото одного из параллельных экспериментов.

Рис. 6. Мультикапилляры в УФ свете.

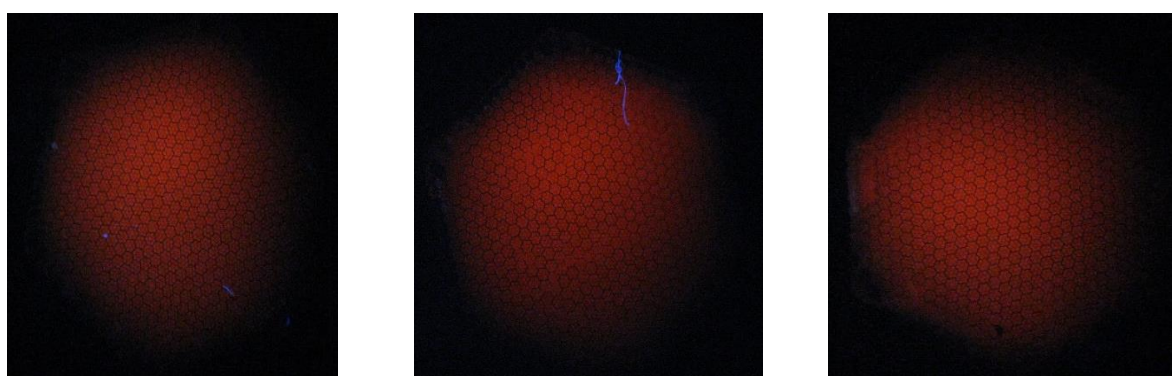


1 неделя

2 месяца

22 месяца

Рис. 7. Фото мультикапилляров в УФ свете под микроскопом.



1 неделя

2 месяца

22 месяца

Сравнив яркость люминесценции КТ на стенках мультикапилляров, сделали вывод, что время хранения полиэлектролита не влияет на сорбции КТ.

- Изучение равномерности осаждения квантовых точек на внутренних стенках мультикапилляров.

В соответствии с методикой нанесения квантовых точек (пункт 2.3.2), осаждение КТ на внутренние стенки мультикапилляра происходит под действием капиллярных сил, так как МК ставятся вертикально в раствор квантовых точек на 24 часа. И так как капиллярный процесс самопроизвольный, перед нами встал вопрос о равномерности осаждения КТ на поверхности МК.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, проводили нанесение КТ на мультикапилляры и затем снимали спектры люминесценции модифицированных мультикапилляров с обоих торцов, а затем сравнивали интенсивность

люминесценции. 2 торец - торец, которым погружали капилляры в раствор КТ.
Концентрация КТ равна $2 \cdot 10^{-10}$ моль/литр.

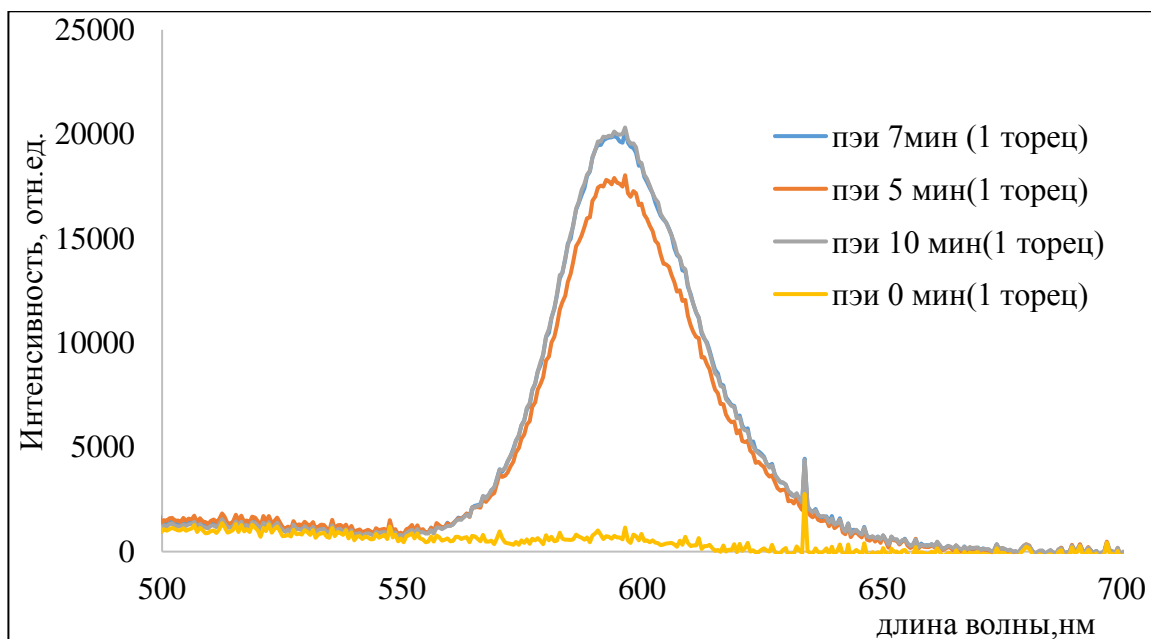


Рис.8. Спектры люминесценции мультикапилляров (1 торец).

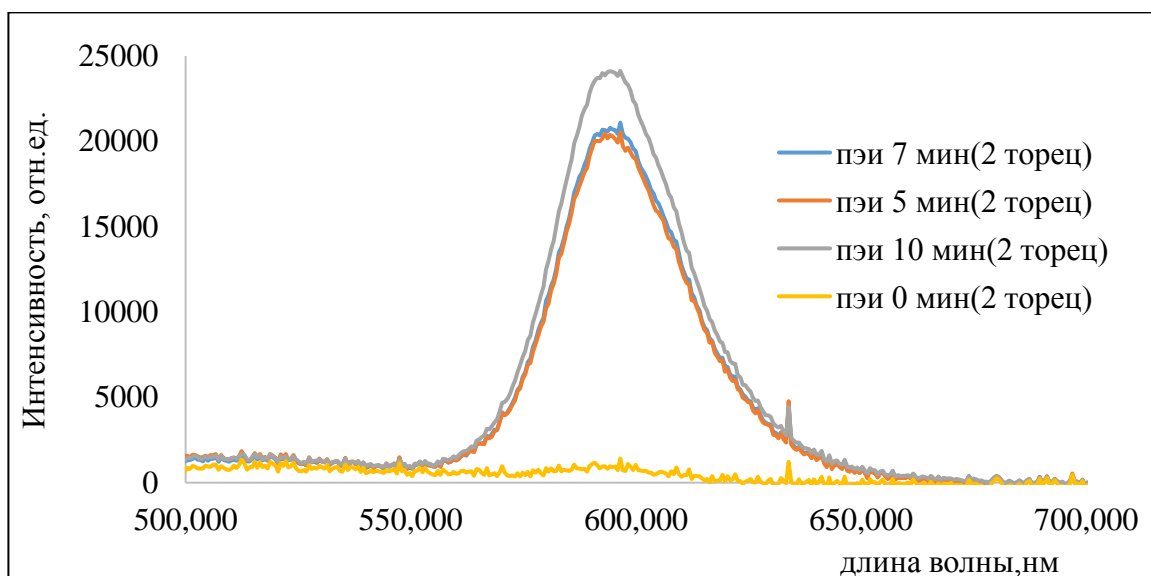


Рис.9. Спектры люминесценции мультикапилляров (2 торец).

Сравнив спектры люминесценции, сделали вывод, что со стороны торца, которым подложку опускали в раствор квантовых точек, сорбируется больше квантовых точек, чем с противоположной стороны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Оптимизирована методика нанесения квантовых точек на внутреннюю поверхность мультикапилляров. Подобрана оптимальная концентрация квантовых точек: от 0,2 до 1 нмоль/литр.

2. Изучено влияние времени нанесения полиэлектролита на сорбцию КТ. Чем больше время нанесения ПЭИ, тем выше сорбция квантовых точек.

3. Изучено, что время хранения раствора полиэлектролита не влияет на сорбцию КТ на внутренние стенки мультикапилляра.

4. Проведено исследование равномерности сорбции КТ на внутренних стенках мультикапилляра. С того конца МК, которым опускали в раствор квантовых точек, сорбция наночастиц происходила усиленной, чем с противоположного конца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reiss P., Protiere M., Li. L. Core/shell semiconductor nanocrystals // Small, 2009. - Vol. 5. P. 154-168.

2. Sharma H., Sharma S.N., Kumar U., etc. Formation of water-soluble and biocompatible TOPO capped CdSe quantum dots with efficient photoluminescence. // J. Mater. Sci. Mater. Med., 2009. - Vol. 20. P. 123-130.

3. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Журн. Российские нанотехнологии, 2007. - № 2. С. 160-173.

4. Коноров С. О., Серебрянников Е. Е., Иванов А. А. и др. // Письма в ЖЭТФ, 2004. - Том. 79, № 9. С. 499-500.

5. Тучин В. В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. – Москва: Физматлит, 2010. - С. 1-478.

6. Rauf S., Glidle A., Cooper J. M. Layer-by-Layer quantum dot constructs using Self-Assembly methods // American Chemical Society, Langmuir, 2010. - Vol. 26, № 22. P. 16934–16940.

7. Aditya Sharma, Chandra M. Pandey, Zimple Matharu, etc. Nanopatterned Cadmium Selenide Langmuir - Blodgett platform for Leukemia detection. // American Chemical Society. Anal. Chem., 2012. - № 84. P. 3082–3089.

8. Joseph J. Richardson, Mattias Bjornmalm, Frank Caruso. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms // Science, 2015. - Vol. 348, № 4. P. 411-423.