

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

**ОБРАЗОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ
КОМПОЗИТА АЛЬБУМИН-НАНОТРУБКА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 423 группы
направления 11.03.03
«Конструирование и технология
электронных средств»
Бурцевой Эвелины Олеговны

Научный руководитель
Профессор, д. ф.-м. н.

Г.Н. Тен

14.05.2018

Зав. кафедрой радиотехники и
электродинамики
Профессор, д. ф.-м. н.

14.05.2018

О.Е. Глухова

Саратов

2018

Введение.

Квантовая точка – это уникальный наноматериал с необычными спектральными характеристиками, носители заряда которого ограничены в пространстве по всем трем измерениям. Ограниченное движение электрона во всех трех измерениях обуславливается тем, что квантовая точка является частицей близкая к материалу с размером, приближенным к длине волны электрона в материале (обычно размером 1-10 нм), внутри которой потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами.

При переходе к характеристике самой квантовой точки, стоит учесть то, что ее размер должен быть малым для достижения квантово-размерных эффектов, которые и считаются неповторимыми. Такой эффект достигается, когда энергетические уровни принимают достаточно большое расстояние между друг другом и это расстояние превосходит тепловую энергию носителей.

В возникновение и развитие технологии квантовых точек стоит отметить их получение в 1981-м году Алексеем Екимовым в стеклянной матрице, а затем, в 1985-м году, Луи Е. Брусом в коллоидных растворах. Сам термин для дальнейшего удобства использования «квантовая точка» был предложен Марком Ридом.

Энергетический спектр квантовой точки дискретен, точнее представляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний и формально соответствующие электронному спектру одиночного атома. Расстояние между стационарными уровнями энергии носителя заряда зависят от размера квантовой точки. Вследствие этого электронные и оптические свойства квантовых точек занимают промежуточное положение между объёмным полупроводником и дискретной молекулой.

Одной из наиболее активно развивающихся областей применения полупроводниковых квантовых точек является использование коллоидных квантовых точек (полупроводниковых нанокристаллов в органических и водных растворах) в качестве люминесцентных меток для визуализации

структуры биологических объектов разного типа. Исследуются также возможности применения квантовых точек в качестве биомаркеров для визуализации в медицине и кубитов для квантовых вычислений. Также квантовые точки применяются в создании дисплеев, лазерных диодов, LED-мониторов, полевых транзисторов и фотоэлементах.

Квантовая точка является полупроводником, а электрические свойства и характеристики зависят от ее размера и формы. При уменьшении размера кристалла, увеличивается расстояние между энергетическими уровнями, что в дальнейшем приводит к рассмотрению процесса перехода электрона на уровень ниже. Итак, при вышеупомянутом условии испускается фотон, а так как мы можем изменять размер квантовой точки, то мы можем регулировать энергию испускаемого фотона из чего следует изменение цвета испускаемой квантовой точкой света. Основное и уникальное преимущество квантовой точки кроется в возможности высокоточного контроля над ее габаритами, что вследствие дает возможность контролировать ее проводимость. Тем самым, квантовые точки самых различных размеров могут быть скомпонованы в градиентные многослойные нанопленки.

Цель работы – исследовать возможность образования квантовых точек на основе композита альбумин-нанотрубка.

Для этого необходимо выполнить следующие задачи:

1. Рассмотреть возможность образования ковалентных связей в композите альбумин-нанотрубка
2. Выполнить интерпретацию спектра флуоресценции композита альбумин-нанотрубка.

Основное содержание работы.

В первом разделе рассмотрено понятие квантовой точки и уникальность ее оптических свойств. Показано применение квантовых точек для создания радиоэлектронных приборов и объектов медицины.

Различают два типа квантовых точек в зависимости от метода создания квантово-размерных структур: эпитаксиальные и коллоидальные.

Эпитаксиальный метод связан с выращиванием кристаллов на границе подложки, причем расположение кристаллов должно быть строго по периметру границы подложки. Результат применения этого метода можно найти в нанoeлектронике. Особый интерес представляют флуоресцирующие квантовые точки, которые получаются методом коллоидного синтеза. Квантовые точки халькогенидов кадмия в зависимости от своего размера флуоресцируют разными цветами. Уникальность данного метода разработки точек в поглощении энергии в широком диапазоне спектра, при этом, особенность не только в том, что при поглощении энергии вырабатывается спектр, а еще и в том, что испускается узкий световолновой спектр.

Перейдем к коллоидальным квантовым точкам, которые изготавливаются синтезом в коллоиде, при котором вещества смешиваются в растворе. Отличие коллоидального способа разработки в получении нанокристаллов, покрытых абсорбированными поверхностями активных молекул. А абсорбированные поверхности молекул в свою очередь растворимы в органических растворителях. При усовершенствовании или изменении поверхности молекул появляется возможность их растворения в полярных составах растворяющего вещества, что открывает большой спектр возможностей.

Если переходить к необычным спектральным характеристикам – еще одна особенность, которая привлекает в свойствах квантовой точки. Дискретность уровней энергии квантовой точки являются показателем качественной флуоресценции красителя, причем на данном этапе заинтересованности этим параметром из-за однородного света, квантовые точки пытаются применить для создания солнечных батарей и светодиодов. Уникальной особенностью квантовых точек вида коллоидных нанокристаллов является то, что каждая точка – изолированный и мобильный объект, который находится в растворителе.

Уникальные оптические характеристики квантовых точек:

- уникально высокая фотостабильность, что позволяет использовать источники возбуждения высокой мощности;
- высокая яркость флуоресценции, определяемая высоким значением экстинкции и высоким квантовым выходом
- широкая полоса возбуждения, что позволяет возбуждать нанокристаллы разных цветов одним источником излучения. Это достоинство принципиально при создании систем многоцветного кодирования;
- узкий симметричный пик флуоресценции, положение которого регулируется выбором размера нанокристалла и его составом.

Перейдем к применению квантовых точек. Связанность энергетического спектра и размера квантовой точки дает огромный потенциал для их практического применения. Еще одной практически важной особенностью точек является их способность существовать в виде растворов (золей), что позволяет в процессе изготовления получать покрытия из пленок квантовых точек дешевыми методами. Например, центрифугирование или нанесение квантовых точек с помощью струйной печати на любые поверхности.

Все вышеперечисленные технологии позволяют избежать при создании устройств на основе квантовых точек дорогих вакуумных технологий, традиционных для микроэлектронной техники, что в свою очередь делает процесс получения квантовых точек доступным.

Рассмотрим наиболее распространенные области применения квантовых точек:

Коротко о фотоэлементах. Перспективной областью применения квантовых коллоидных точек является разработка солнечных батарей. Главная цель в создании батарей, это повышение КПД выше того порога, который сейчас существует на рынке, а также и уменьшение затрат на компоненты используемые в них. Группа корейских ученых разработала солнечную батарею с повышенным КПД и уникальной структурой, используя окисленный цинк в жидком состоянии. На данный момент известно, что цинк-воздушные батареи

могут потеснить литиевые, так как на их изготовление требуется малое количество затрат и они выделяются своей высокой плотностью энергии. Все нужные компоненты таких батарей распространены и доступны – цинк на нашей планете присутствует в достаточном количестве, а кислород содержится в атмосфере воздуха.

Переходя к медицине квантовые точки являются относительно новым классом флуорофоров с уникальными физико-химическими свойствами, которые позволяют расширить возможности современных методов флуоресцентной визуализации и оптической диагностики. Создание флуоресцентных меток на основе квантовых точек станет новым путем неинвазивного получения изображений внутренней структуры биологических объектов. Преимущества квантовых точек перед органическими красителями: сверхвысокий контроль длины волны люминесценции, высокий коэффициент экстинкции, растворимость в широком диапазоне растворителей, стабильность люминесценции к действию окружающей среды, высокая фотостабильность. В связи с вышесказанным, квантовые точки в биомедицине используются для визуализации клеточных культур фибробластов эмбриона человека, визуализации злокачественных опухолей и клеток, пораженных вирусом.

Квантовые точки находят все большее и большее применение, как в коммерческом использовании высокотехнологичной продукции, так и в научных исследованиях. Ранонок квантовых точек растет на 55% в год, как и спрос, который повышается на них. Применение квантовые точки могут и в оптоэлектронных системах, и в системах криптозащиты, и в качестве биологических меток. Квантовые точки применяются везде, где требуется варьировать оптические свойства по длине волны. При создании точек конкретно заданных параметров возникают некоторые трудности, но эти проблемы с успехом решаются как российскими исследователями, так и их зарубежными коллегами.

Во втором разделе представлен обзор литературы, посвященный структуре и функциям альбумина, также показаны условия образования точек на основе нанотрубок.

Под альбумином в широком смысле понимают водорастворимые глобулярные белки. Свое название эти белки получили более 150 лет назад от латинского слова *albus* (белый), потому что первый изученный белок (из куриного яйца) становился при нагревании белым. Альбумин содержится в тканях почти всех животных и растений. Хорошо растворимый в воде и умеренно растворимый в концентрированных растворах соли, свертываемый при нагревании. Многочисленные исследования альбумина с целью определения его роли в функционировании организма были выполнены в течение последних нескольких лет. Ключевая роль альбумина обусловлена его уникальной структурой, позволяющей ему связывать различные по своей химической природе вещества (альдегиды, алканы, жирные кислоты, металлы постоянной и переменной валентности и м.д. низкомолекулярные вещества) и переносить их в крови, т.е. выполнять транспортную функцию.

Одним из направлений в наномедицине является создание каркасных композитных наноматериалов, принципиальная возможность получения которых лазерным методом была показана в работах. Суть метода заключается в возникновении нанотрубочного каркаса под действием электрического поля импульсного или непрерывного лазерного излучения. Наличие такого каркаса создает условия для самоорганизации клеточного материала биотканей, которая осуществляется без человеческого вмешательства, поддерживаясь слабыми нековалентными (водородными, ионными) связями при гидрофобном взаимодействии тканей. Подобная организация биологических макромолекул в природе, например, реализуется в фосфолипидах – основных компонентах плазмы клеточных мембран.

Перспективным биоматериалом для создания объёмных нанокомпозитов является альбумин. Альбумин – простой растворимый в воде белок, способный достаточно легко связываться со многими молекулярными соединениями,

например плохо растворимыми в воде лекарственными препаратами (варфарин, фенобутозон, хлофибрат, фенитоин и т.д.). И, поскольку общая площадь поверхности множества молекул сывороточного альбумина очень велика, молекулы альбумина легко выполняют транспортную функцию.

Перспективное использование во многих областях современной техники имеют нанотрубки. Такое эффективное применение они заслужили фигурируя с разработками в различных разделах современной электроники. На основе нанотрубок собраны транзисторы, нанопровода, самый плотный массив для создания радиаторов и производства электродов, а также экономичный логический вентиль. Нанотрубки являются эффективным термоустойчивым межфазным материалом. Новостью последних лет стало создание компьютеров на основе углеродных нанотрубок.

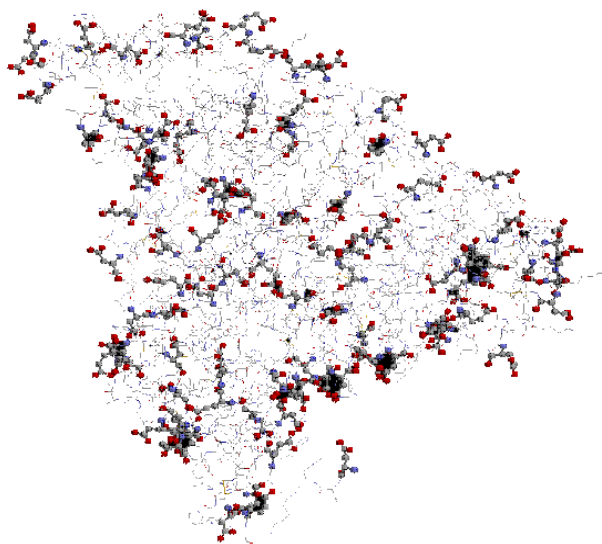
Нанотрубки имеют не малые размеры (в областях нанометрии), которые можно задавать используя различные параметры, в зависимости от условия синтеза, но и им также свойственная электропроводимость, химическая стабильность и механическая прочность. Все эти характеристики позволяют считать нанотрубки основой будущих элементов наноэлектроники.

Ученые из университета штата Флорида в Таллахасси создали особый вид нанотрубок, в структуру которых входили аминогруппы - атом азота и два атома водорода, позволявшие трубкам "цепляться" за углеводородные выросты, например, на поверхности паутины.

Удивительные свойства паучьего шелка хорошо известны ученым. Материал не только не рвется при сильном растягивании, но и при этом он в пять раз легче железа. Несмотря на то, что паучьи нити были открыты давно химиками и физиками, попытки создать искусственные нити паутины из составляющих ее белковых молекул всегда заканчивались неудачей

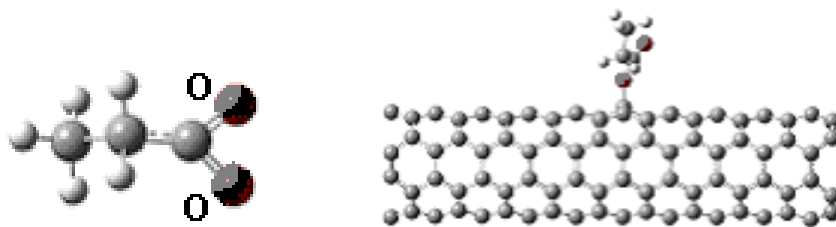
В третьем разделе приведены результаты эксперимента и расчет электронных спектров флуоресценции твердого нанокompозита альбумин-нанотрубка. Показана возможность образования квантовых точек.

Для выяснения механизма взаимодействия УНТ с БСА был выполнен расчёт структуры и колебательных спектров ряда молекулярных моделей, при выборе которых учитывалось расположение аминокислотных остатков Glu и Asp на поверхности БСА. Известно, что дикарбоновые аминокислоты Glu и Asp полярны и имеют отрицательный заряд при физиологических значениях pH. В радикале кислых аминокислот имеется дополнительная карбоксильная группа, которая может образовывать химическую связь с другими молекулярными структурами. На рис. 4 приведена молекулярная структура одного из поддоменов БСА с выделенными карбоксильными группами аминокислотных остатков Glu и Asp, большинство из которых расположены на внешней поверхности белка.



Структура поддомена БСА с обозначением карбоксильных групп Glu и Asp

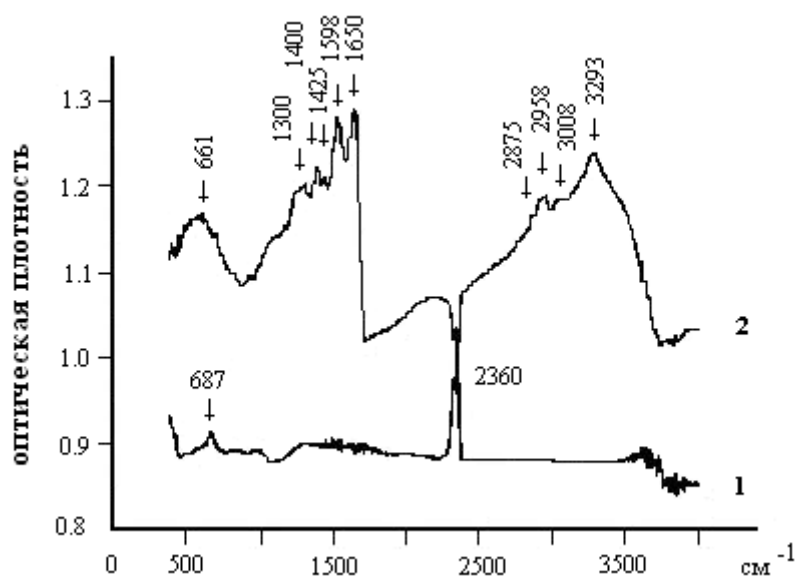
Рассматривалась молекулярная модель, учитывающая заряд аминокислотных остатков, а именно, структурный элемент, имеющий отрицательный заряд и входящий в Asp и Glu;



В качестве УНТ была использована трубка А20х8. Расчёт был выполнен методом DFT с использованием базиса 6-31g(d,p).

Структура, согласно анализу ИК спектров, образует с УНТ ковалентную связь $C_{УНТ}O$, энергия которой составляет 580 кДж/моль.

Об образовании ковалентной связи можно судить по сравнению ИК спектров БСА и БСА+ОУНТ.

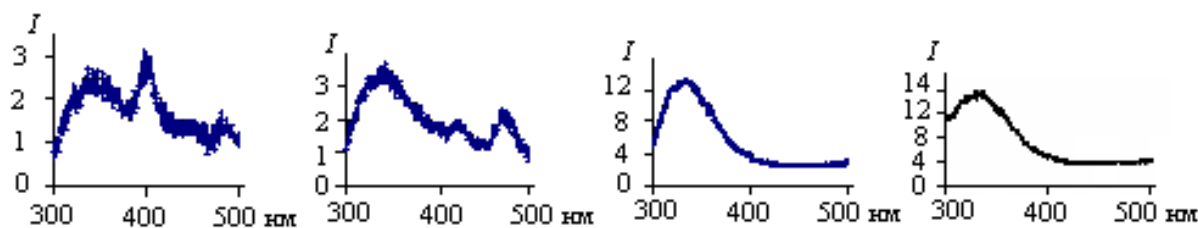


ИК спектры нанокompозита (1) и БСА (2) в области частот 400–4000 cm^{-1}

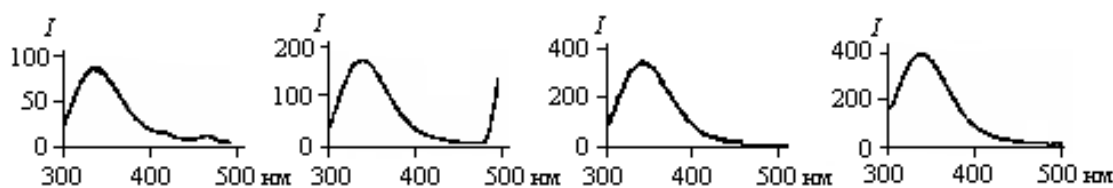
При образовании ковалентной связи в композите БСА+ОУНТ меняется кратность валентных связей CC в гексагональных кольцах, причём не только вблизи точек присоединения атома кислорода, но и на концах трубки.

Интерпретация спектров флуоресценции нанокompозита.

БСА+ОУНТ. Особенностью экспериментальных спектров флуоресценции нанокompозитов БСА+ОУНТ является зависимость интенсивности спектров флуоресценции от концентрации ОУНТ.



(а) БСА $\lambda_{exc} = 230$ нм $\lambda_{exc} = 240$ нм $\lambda_{exc} = 280$ нм $\lambda_{exc} = 340$ нм



(б) БСА+ ОУНТ $\lambda_{exc} = 240$ нм $\lambda_{exc} = 260$ нм $\lambda_{exc} = 280$ нм $\lambda_{exc} = 295$ нм

$C=0.01$ г/л

Небольшая добавка в водный раствор ОУНТ ($C=0.01$ г/л) приводит к увеличению интенсивности флуоресценции по сравнению со спектром БСА в $\sim 100-200$ раз. Дальнейшее увеличение концентрации ОУНТ ($C=0.1$ г/м) приводит к менее значительному (в $\sim 2-3$ раза) росту интенсивности флуоресценции БСА по сравнению с флуоресценцией композита БСА с более низкой концентрацией ОУНТ ($C=0.01$ г/м).

Для объяснения этого эффекта необходимо принять во внимание, что взаимодействие ОУНТ с БСА возможно не только с помощью гидрофобных и электростатических взаимодействий, но и, как было показано ранее, посредством образования ковалентных связей между ОУНТ и атомами кислорода карбоксильных групп аминокислотных остатков Glu и Asp, входящих в состав БСА.

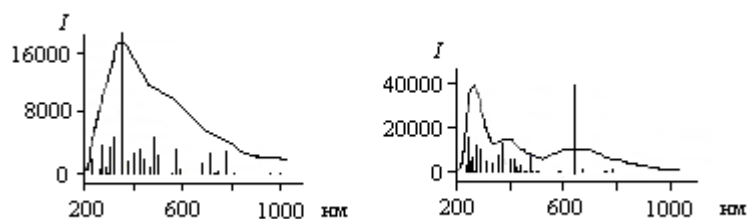
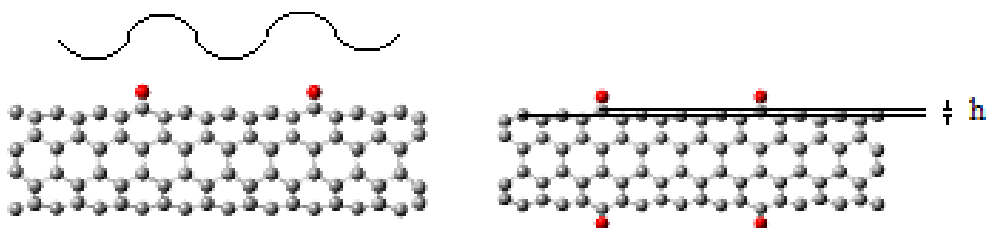


Рис. 10. Фрагменты ОУНТ без (а) и с образованием ковалентной связи с атомами кислорода (б) и соответствующие электронные спектры поглощения

Т.е. образование нанокompозита приводит к образованию квантовых точек.



Происходит деформация нанотрубки, причём такой эффект наблюдается только для трубок, диаметр которых не превышает 1.4 нм.

Высота амплитуды колебания нанотрубки при этом составляет 0.12 нм.

Выводы.

1. Выполнен теоретический анализ экспериментальных оптических спектров БСА и нанокompозита БСА+нанотрубка.
2. На основе анализа колебательных спектров показано, что аспарагиновая и глутаминовая кислоты могут образовывать ковалентные связи СО с нанотрубкой.
3. Усиление флуоресценции БСА+ОУНТ является результатом образования квантовых точек.

Список литературы:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
2. Gusev A. I. Rempel A.A. Nanocrystalline Materials. — Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. — 351 p.
3. Бровка А. М. История развития технологии квантовых точек // Молодой ученый. — 2015. — №9. — С. 166-169.
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. — 413 с.
5. Грызунов Ю.А., Добренцов Г.Е., Закс И.О., Камарова М.Н. Альбумин крови: свойства, функции и их оценка при неотложных состояниях//Анестезиология и реаниматология. — 2004. - № 6. — С. 68-74.
6. Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattuosi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*, 2005, Vol.4, 435-446.
7. Leatherdale CA, Kagan CR, Morgan NY, Empedocles SA, Kastner MA, Bawendi. Photoconductivity in CdSe quantum dot solids. *Physical Review B*, 2000, 62: 2669-2680.
8. B.O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353, 737 (1991).
9. Klimov VI, Mikhailovsky AA, Xu S, Malko A, Hollingsworth JA, Leatherdale CA, Eisler H, Bawendi . Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* 2000, 290: 314-317.
10. W.William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem.Mater.* 2003, vol.15(14), p.2854-2860.
11. Yin Y.,Alivisatos P.A. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature*. 2005, Vol.437, 664-670.
12. Bullen C.R., Mulvaney P. Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene, *Nanoletters* 4(12), 2004, 2303-2307.
13. И.П. Суздалев. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва. КомКнига, 2006
14. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Под редакцией М.К.Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса. Москва, Мир, 2002.