



На правах рукописи

Щерба Татьяна Николаевна

**Наночастицы сульфида цинка:
синтез, модифицирование поверхности, оптические свойства**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – физическая химия

– 1 ДЕК 2011

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа
Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.
Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук
Эрлих Генрих Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кустов Леонид Модестович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

доктор физико-математических наук, профессор
Тимошенко Виктор Юрьевич
Физический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Институт Общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится 16 декабря 2011 года в 15:00 в аудитории 446 Химического
факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ
им. М.В. Ломоносова (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
Химический факультет МГУ)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Химического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат диссертации размещен на сайте Химического факультета МГУ им.
М.В. Ломоносова: www.chem.msu.ru

Автореферат разослан «14» ноября 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90,
кандидат химических наук

 Бобылева М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств наночастиц сульфида цинка, модифицированных аминокислотами. Ее актуальность определяется тремя обстоятельствами, соответствующими трем различным точкам зрения на эти объекты.

1. *Химическое модифицирование поверхности.* Процессы химического модифицирования поверхности различных материалов успешно используют на протяжении нескольких десятилетий для защиты поверхности от внешних воздействий, изменения ее характеристик, создания сорбентов, катализаторов, сенсоров, элементов электронных устройств, биосовместимых материалов и т.п. Детально изучены процессы химического модифицирования поверхности металлов, неметаллов, оксидов, органических полимеров. В этом ряду отсутствует важный класс химических соединений – неорганические соли, химическому модифицированию поверхности которых посвящены лишь единичные работы. В связи с неуклонно расширяющимся практическим использованием этих систем, в первую очередь соединений состава $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, эти исследования приобретают большую актуальность.

Наиболее общий метод химического модифицирования поверхности неорганических солей – взаимодействие с органическими соединениями, способными образовывать координационные связи с ионами металлов, входящими в состав кристаллической решетки соли. При изучении этого процесса возникает проблема, связанная с недостаточной чувствительностью большинства традиционных физико-химических методов исследования. Для преодоления этого препятствия необходимо иметь образцы солей с высокой удельной величиной поверхности ($\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$), что соответствует размеру частиц порядка нескольких нанометров.

2. *Синтез наночастиц.* Несмотря на большое число работ в этой области, появившихся в последнее десятилетие, создание новых методов получения наночастиц и, особенно, препаративного синтеза по-прежнему остается актуальной задачей. Введение модификатора поверхности на стадии синтеза служит эффективным способом регулирования размера образующихся

наночастиц. Кроме того, модифицирование поверхности позволяет решить одну из главных проблем при работе с наночастицами – их высокую склонность к агрегации. Использование органических лигандов – распространенный метод стабилизации нанодисперсного состояния вещества. В то же время, в подавляющем большинстве работ отсутствуют какие-либо количественные данные о составе и стабильности модифицирующего слоя, а также о скорости реакций, протекающих на поверхности.

3. *Применение в качестве «квантовых точек».* Интерес к наночастицам состава $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ связан, в первую очередь, с их практическим применением в качестве люминесцентных меток или так называемых «квантовых точек». С этой точки зрения актуально выявление зависимости оптических свойств от размера и структуры наночастиц, от условий их формирования и свойств поверхности, а также разработка методов целенаправленного изменения оптических свойств наночастиц за счет химического модифицирования их поверхности.

Для изучения этих вопросов в настоящей работе мы выбрали в качестве модельного соединения сульфид цинка. Синтез и модифицирование поверхности наночастиц ZnS осуществляли в водных растворах, которым в литературе уделяется недостаточное внимание. Соответственно, в качестве модификаторов поверхности были выбраны водорастворимые природные аминокислоты, образующие прочные комплексы с ионами цинка и имеющие в своем составе разнообразные заместители, позволяющие варьировать поверхностный заряд образующейся коллоидной частицы.

Цель работы – установление влияния химического модифицирования поверхности на процесс формирования, характеристики и свойства наночастиц сульфида цинка. В соответствии с поставленной целью в работе решали следующие задачи:

1. Разработка простого и удобного способа синтеза наночастиц ZnS в водном растворе.
2. Исследование влияния условий синтеза на размер, фазовое состояние и оптические свойства наночастиц ZnS.
3. Изучение влияния строения модификатора на плотность его прививки, коллоидно-химические и оптические свойства наночастиц ZnS.

4. Изучение процессов обмена лигандов на поверхности.
5. Изучение воздействия лазерного излучения на золи наночастиц ZnS.

Научная новизна результатов:

1. Показано, что при реакции ионов цинка и сульфид-аниона в водном растворе образуются кристаллиты сульфида цинка с размером порядка 1,7 – 5 нм, который практически не изменяется при дальнейшем добавлении реагентов.
2. Впервые изучена кинетика обмена лигандов на поверхности наночастиц. Показано, что скорость реакции на поверхности существенно ниже скорости аналогичных реакций в гомогенном растворе.
3. Обнаружен эффект увеличения интенсивности люминесценции наночастиц ZnS во времени по мере их «созревания».
4. Установлено, что модифицирование поверхности сульфида цинка глицином, метионином или аспарагиновой кислотой приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 6–40 раз по сравнению с немодифицированными частицами, тогда как модифицирование поверхности цистеином практически полностью подавляет люминесценцию.
5. Высказано предположение, что основной вклад в люминесценцию наноразмерного сульфида цинка вносят атомы цинка, находящиеся на поверхности частицы.
6. Впервые показана возможность генерации узконаправленного рентгеновского излучения при воздействии мощного лазерного излучения на золи наночастиц.

Практическая значимость работы

Полученные в работе данные могут быть использованы для получения люминесцентных меток и «квантовых точек». Системы на основе синтезированных наночастиц сульфида цинка могут быть использованы для генерации узконаправленного рентгеновского излучения при мощном лазерном воздействии.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на международных конференциях «Ломоносов» (Москва, 2010 и 2011 гг.), 1-ой международной конференции по химии и физике поверхности (Киев 2010 г.) и XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.)

Результаты опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень журналов ВАК РФ, и в 5 тезисах докладов на конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 146 наименований. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста и включает 60 рисунков и 16 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Обзор литературы

В обзоре литературы описаны основные подходы к модифицированию поверхности твердых неорганических солей, рассмотрены основные классы органических соединений, выступающих в роли модификаторов поверхности. Приведена обзорная информация по методам синтеза наночастиц полупроводников состава A^IVB^VI . Отдельный раздел посвящен оптическим свойствам этих частиц состава A^IVB^VI , а также факторам, влияющим на интенсивность люминесценции и длину волны излучения.

Глава 2. Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведены описание методик проведенных экспериментов, сведения о реактивах и используемом оборудовании.

Микрофотографии образцов снимали на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA и просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100F (JEOL) в центре коллективного пользования МГУ (к.ф.-м.н. Абрамчук С.С. и к.х.н. Егоров А.). Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на приборе LAS-3000 (Riber), оснащенном полусферическим анализатором OPX-150 в ГЕОХИ им. В.И.

Вернадского РАН (к.х.н. Щегольков Ю.В.). Рентгенофазовый (РФА) анализ исследуемых образцов осуществляли на порошковом дифрактометре Stoe Stad P в геометрии θ/θ в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на кафедре физической химии Химического факультета МГУ (к.х.н. Муравьева Г.П.). Измерение размеров частиц в золях проводили методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer nanoseries (Nano-ZS) фирмы Malven в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (к.х.н. Высоцкий В.В.). Спектры поглощения, люминесценции и спектры возбуждения люминесценции зольей сульфида цинка регистрировали в кварцевых кюветках с толщиной оптического слоя 10 мм на спектрофотометрах марки Флюорат-02-Панорама (Люмекс) и Shimadzu UV-1800. ИК-спектры сухих образцов ZnS в таблетках KBr получали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье IR Thermo Nicolet с рабочим диапазоном 4000 – 400 см^{-1} . Содержание углерода в модифицированных образцах определяли путем сжигания вещества в быстром токе кислорода в отделе физико-химических исследований ОАО Полимерсинтез, г. Владимир (к.х.н. Емелья Е.А.).

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Для синтеза наноразмерных частиц сульфида цинка в настоящей работе использовали двойной капельный метод. Суть данного метода заключается в том, что реагенты в виде растворов с высокой концентрацией (0,5 М) вводятся в систему по каплям, при этом происходит их разбавление, за счет образования нерастворимого соединения (наночастиц) реагенты выводятся из реакционного объема, после чего добавляют новую порцию реагентов. В результате этого синтез каждой новой порции частиц происходит в одних и тех же условиях при низкой концентрации реагирующих веществ и при этом удается получить высокую концентрацию конечного продукта.

В процессе синтеза варьировали следующие параметры:

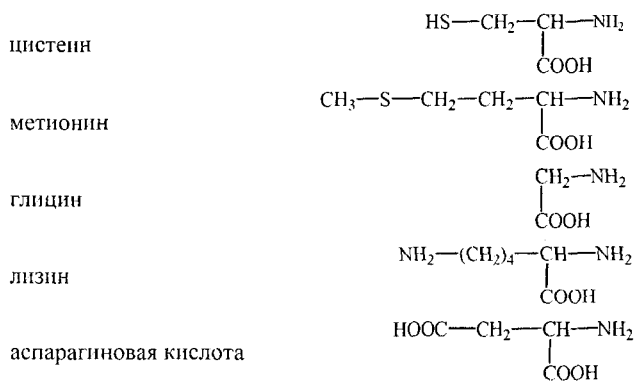
- 1) реакционная концентрация ZnS (от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М),
- 2) концентрация кислорода в системе (от 0 до 100 %),
- 3) температура проведения синтеза (от 0 до 100°C),
- 4) присутствие в системе модификатора,

5) значение pH среды (от 10,5 до 5,5).

Оценивали влияние этих параметров на размер образующихся частиц, агрегативную устойчивость и оптические свойства формирующихся золей. На основании проведенных экспериментов были выявлены оптимальные условия проведения синтеза. Установлено, что наибольшей устойчивостью и максимальной интенсивностью люминесценции обладают золи сульфида цинка, полученные на воздухе при комнатной температуре (25°C), оптимальная реакционная концентрация для таких систем составляет $1 \cdot 10^{-3}$ М. При использовании модификатора в ходе синтеза оптимальное значение pH составляет 10,0.

Поскольку наночастицы немодифицированного ZnS не представляют большого интереса с практической точки зрения из-за низкой агрегативной устойчивости золей, мы подробнее опишем результаты, полученные для модифицированных систем. Заметим лишь, что все аналогичные эксперименты были проведены и для немодифицированного ZnS и были использованы в качестве «холостых» образцов сравнения.

В ряду аминокислот как модификаторов поверхности были выбраны следующие соединения, имеющие в своем составе различные функциональные группы, способные вносить вклад как в связывание с поверхностью, так и в стабилизацию образующихся коллоидных систем:



Существуют две основные стратегии синтеза поверхностно модифицированных наночастиц. Одна из них заключается во введении органического лиганда непосредственно в процессе синтеза образцов (*in situ*),

вторая – в создании модифицирующего слоя на поверхности уже сформировавшихся частиц. К преимуществам синтеза модифицированных частиц *in situ* можно отнести возможность получения частиц меньшего размера и формирование более устойчивых коллоидных систем. Поэтому в нашей работе мы использовали именно этот метод.

На первом этапе работы был определен размер образующихся частиц как в золях, так и в осадках. В последнем случае использовали методы рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Из микрофотографий следует, что осадок сульфида цинка состоит из хлопьевидных частиц неправильной формы размером более 100 нм. В свою очередь эти частицы образованы из более мелких частиц, которые мы называем первичными. Данные о размере первичных частиц, полученные с помощью ПЭМ представлены в табл.1.

Дифрактограммы исследованных образцов (рис.1) характеризуются наличием трех размытых дифракционных максимумов, отвечающих кубической модификации ZnS (сфалерит). Средний размер частиц был рассчитан по формуле Дебая-Шеррера (табл.1).

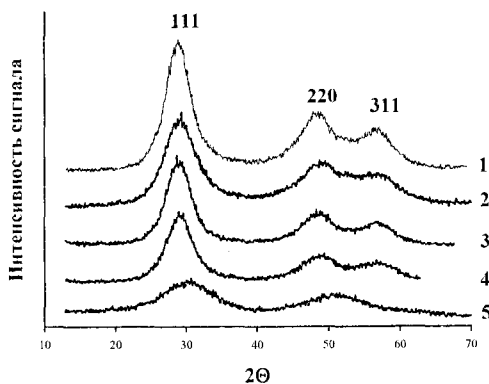


Рис.1. Дифрактограммы немодифицированного ZnS (1), ZnS, модифицированного глицином (2), метпионином (3), лизином (4) и аспарагиновой кислотой (5).

Таблица 1. Характеристики синтезированных частиц и золей ZnS.

Модификатор	pH	[ZnS] _{поверх.} , М * 10 ⁻³	Средний размер частиц d _{ср} , нм			Плотность прививки, молекул/нм ²
			в золе по данным ДСР	в осадке по данным ПЭМ	в осадке по данным РФА	
-		<0,8	-	3,8 ± 0,7	3,2 ± 0,2	-
Цистеин	10,0	>60	2,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,7
	8,5	24	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,6	-	-
	7,0	3,8	2,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	-	-
	5,5	< 0,8	-	2,0 ± 0,5	-	-
Метионин	10,0	10	5,5 ± 0,8	5,0 ± 2,0	2,0 ± 0,2	0,7
	8,5	4	13,5 ± 0,6	5,0 ± 2,0	-	-
Глицин	10,0	10	11,3 ± 0,2	5,0 ± 2,0	2,0 ± 0,2	2,3
Лизин	10,0	<0,8	-	3,1 ± 0,6	1,7 ± 0,1	1,0
Аспарагиновая кислота	10,0	3	-	4,0 ± 1,0	2,2 ± 0,1	0,6

Помимо размера образующихся частиц еще одной важной характеристикой исследуемых систем является плотность прививки модификатора на поверхности ZnS. Оценочные значения, представленные в табл. 1, были рассчитаны на основании экспериментальных данных о процентном содержании углерода в образцах и размерах частиц, полученных методом ПЭМ. Полученные значения характерны для процессов монослойного химического модифицирования различных поверхностей.

Кроме того, образцы ZnS, модифицированные цистеином, были исследованы методами РФЭС и ИК-спектроскопии. В спектрах РФЭС наблюдается рост количества гидросульфидной серы (относительно сульфидной), а в ИК-спектрах проявляются полосы различной интенсивности в интервале 1600-1300 см⁻¹, отвечающие колебаниям карбоксильной и амино-группы, что подтверждает факт осуществления модифицирования поверхности ZnS. Аналогичные данные были получены и при исследовании методом ИК-спектроскопии образцов ZnS, модифицированных другими аминокислотами.

Для оценки устойчивости золей ZnS, модифицированных аминокислотами, было исследовано влияние pH на их агрегативную устойчивость. Для этого двойным капельным методом в растворы аминокислот при различных значениях pH при постоянном перемешивании добавляли 0,5 М растворы ZnSO₄ и Na₂S. В начале опытов (при невысоких содержаниях образующегося ZnS) формировались золи, а начиная с некоторой пороговой концентрации, выпадали осадки, что фиксировалось визуально (табл.1). Следует отметить, что с ростом кислотности наблюдается падение агрегативной устойчивости всех исследованных систем.

Размерные характеристики частиц ZnS в золях были получены методом динамического светорассеяния, результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2. Как следует из полученных данных, для системы ZnS-цистеин во всем изученном интервале кислотности можно получить золь, состоящий из первичных частиц. В случае системы ZnS-метионин с ростом кислотности происходит ассоциация первичных частиц с образованием ассоциатов размером 11-15 нм (табл.1). Для системы ZnS-глицин даже при pH 10,0 не удается получить золь, состоящий из первичных наночастиц, но при этом ассоциаты также характеризуются довольно узким распределением по размерам (рис. 2). Таким образом, по стабилизирующей способности изученные аминокислоты можно расположить в следующий ряд: цистеин > метионин ~ глицин > аспарагиновая кислота > лизин.

Следует также отметить, что в отсутствие модификатора первичные частицы сульфида цинка в аналогичных условиях практически мгновенно ассоциируют и выпадают в осадок. В то время как золи ZnS, полученные в присутствии модификатора, устойчивы к агрегированию в течение нескольких недель.

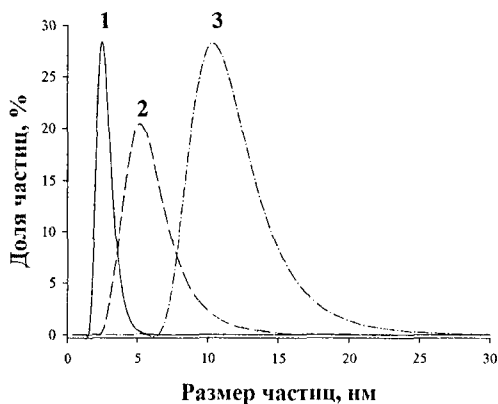


Рис.2. Распределение частиц по размерам в системах ZnS-цистеин (1), ZnS-метионин (2) и ZnS-глицин (3), полученных при pH 10,0. $[ZnS] = 1 \cdot 10^{-3}$ М.

Оценку средних размеров первичных наночастиц немодифицированного сульфида цинка в зависимости от реакционной концентрации ионов цинка и сульфид-анионов проводили с помощью УФ-спектроскопии. На основании полученных УФ-спектров графическим методом определяли ширину запрещенной зоны полупроводника, после чего вычисляли средний размер образующихся частиц. Как видно из представленных на рис. 3 данных, диаметр частиц возрастает с ростом реакционной концентрации реагентов.

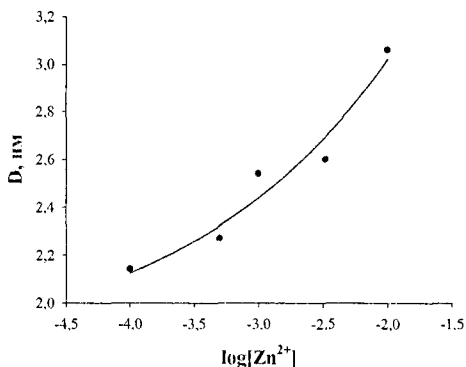


Рис.3. Зависимость размера частиц в золях ZnS от реакционной концентрации реагентов по данным УФ-спектроскопии.

Дополнительную информацию о структуре образующихся наночастиц сульфида цинка можно получить из анализа их оптических свойств.

На рис. 4 представлены спектры поглощения золя немодифицированного ZnS и золя ZnS-цистеин, снятого относительно холостого раствора цистеина. Из представленного рисунка видно, что для системы ZnS-цистеин наблюдается сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область, что в соответствии с общепринятыми воззрениями связано с уменьшение размера частиц ZnS. Это в свою очередь хорошо согласуется с данными, полученными РФА и ПЭМ.

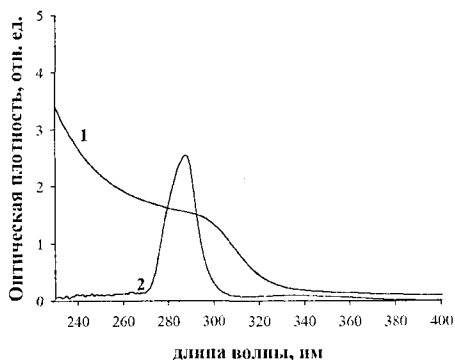


Рис.4. Спектры поглощения золь немодифицированного ZnS (1) и ZnS, модифицированного цистеином (2).

Для систем ZnS-метионин, ZnS-глицин и ZnS-аспарагиновая кислота характерно поглощение в довольно широком диапазоне длин волн (см. рис. 5). Такие изменения спектральных характеристик некоторые авторы связывают с полидисперсностью образующихся золь, но в случае систем ZnS-метионин и ZnS-глицин полученные нами золи характеризуются довольно узким распределением частиц по размерам. Возможно, что поглощение в области от 220 до 270 нм обусловлено комплексами аминокислот с ионами цинка, образующимися на поверхности наночастиц.

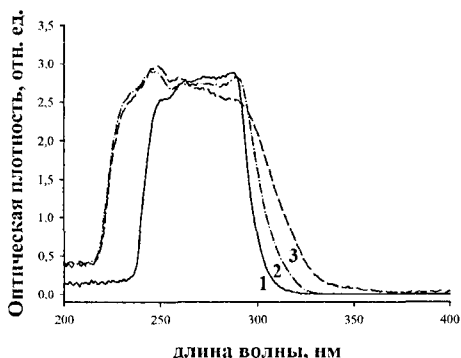


Рис.5. Спектры поглощения золей ZnS, модифицированных метонином (1), глицином (2) и аспарагиновой кислотой (3) при pH 10,0.

Кроме того, при анализе спектров поглощения следует принимать во внимание различный механизм связывания модификаторов с поверхностью. Общеизвестно, что цистеин, как и другие тиольные модификаторы, связывается с веществами, содержащими атомы или ионы переходных металлов, за счет тиольной группы. В отличие от цистеина, сорбция глицина, лизина и аспарагиновой кислоты может быть обусловлена только аминными и карбоксильными группами. В гомогенных растворах комплексы аминокислот с ионами переходных металлов имеют хелатную структуру с одновременной координацией амино- и карбоксильной групп. Неочевидно, что такая структура может быть реализована на плоской грани кристалла, где ион металла имеет лишь одно свободное координационное место. Можно предположить, что хелатные комплексы будут образовываться на ребрах нанокристалла и на различных дефектах, тогда как на других участках поверхности связывание будет осуществляться по одной, вероятнее всего аминной, группе аминокислоты.

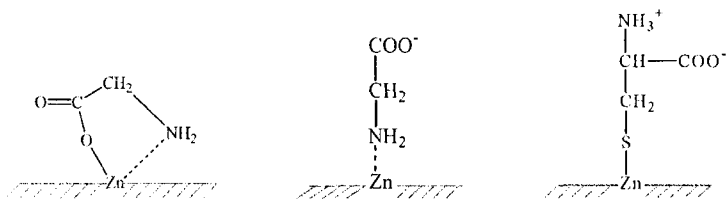


Рис.6. Схематическое изображение связывания модификатора с поверхностью ZnS.

Особо подчеркнем, что для всех модифицированных систем вид спектров поглощения со временем практически не меняется.

Принципиально иная картина наблюдается в случае спектров люминесценции, для которых зафиксированно существенное увеличение интенсивности с течением времени (рис. 7 и табл. 2). Аналогичное явление было обнаружено также и для зольей немодифицированного ZnS. Для них интенсивность люминесценции увеличивалась от фоновых значений и достигала максимальной величины через 15-20 минут после окончания реакции. Для системы ZnS–глицин максимальные значения люминесценции достигаются через 3 часа после окончания синтеза, а в случае системы ZnS–метионин – через сутки. Следует также отметить, что с течением времени положение максимума люминесценции (система ZnS–метионин $\lambda_{\max} = 415$ нм; система ZnS–глицин $\lambda_{\max} = 424$ нм) для обеих систем смещается в более длинноволновую область с $\lambda_{\max} = 433$ нм.

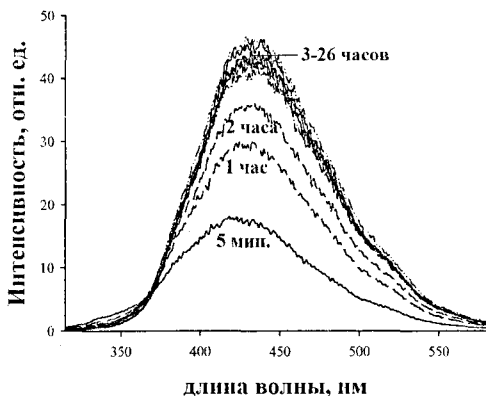


Рис.7. Динамика изменения спектров люминесценции золя ZnS, модифицированного глицином. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм.

Таблица 2. Влияние модификатора на оптические свойства ZnS.

Модификатор	λ_{max} поглощения, нм	I_{max} , отн.ед.	Время достижения максимума люминесценции, ч	Квантовый выход, %	
				Родамин 6Ж	Триптофан
-	300	1	0,25 – 0,3	-	-
Цистеин	286	< 0,05	-	-	-
Метонин	230-300	33	24	25	9
Глицин	230-300	42	4	20	7
Аспарагиновая кислота	230-300	7	2	13	5

Но важнейшим наблюдением является зависимость интенсивности люминесценции наночастиц ZnS от строения модификатора. При использовании глицина и метонина интенсивность люминесценции возрастает в 30-40 раз по сравнению с немодифицированным ZnS, полученным в идентичных условиях. С другой стороны, использование цистеина, наилучшего с точки зрения стабилизации образующихся золей, практически полностью подавляет люминесценцию (табл. 2).

Оценка квантового выхода люминесценции полученных поверхностно-модифицированных наночастиц ZnS была осуществлена по стандартной процедуре сравнения с эталоном, в качестве которых были выбраны родамин 6Ж и триптофан. Как следует из табл. 2, квантовый выход люминесценции синтезированных «квантовых точек» довольно высок, и уменьшается в ряду метонин > глицин > аспарагиновая кислота. К сожалению, получить аналогичные данные для частиц немодифицированного ZnS не удалось, потому что интенсивность люминесценции их золей с оптической плотностью 0,05 (обязательное требование использованной методики) была близка к фону.

Для дальнейшего прояснения процессов, происходящих на поверхности модифицированных частиц, была выполнена серия экспериментов с обменом лигандов, которые следует разбить на два этапа.

На первом этапе для изучения кинетики реакций лигандного обмена к достигнутому равновесию золю ZnS, модифицированного глицином или метионином, было добавлено определенное количество другой аминокислоты

(цистеина или аспарагиновой кислоты). На основании изменений оптических характеристик системы было установлено, что в отличие от обменных реакций для комплексов цинка в гомогенных водных средах, где они протекают практически мгновенно, на поверхности ZnS для установления равновесия требуется несколько часов (характерная зависимость представлена на рис. 8). И это при отсутствии диффузионных затруднений и кажущейся доступности поверхности наночастиц.

На втором этапе работы было исследовано влияние концентрации второй аминокислоты на оптические свойства сформировавшихся золей. Для этого наночастицы ZnS, модифицированные одной аминокислотой, обрабатывали переменным количеством другой аминокислоты (характерная зависимость представлена на рис. 9) и системы выдерживали до достижения состояния равновесия.

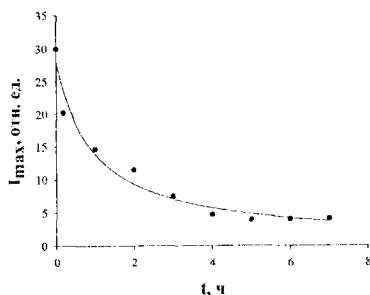


Рис.8. Изменение интенсивности люминесценции золя ZnS, модифицированного метнионом, при добавлении $6,9 \cdot 10^{-3}$ М раствора цистеина.

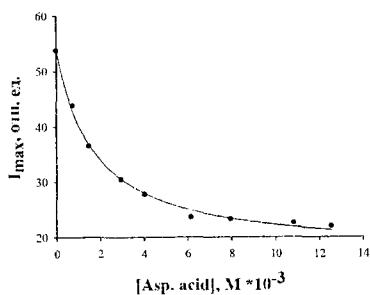


Рис.9. Зависимость интенсивности люминесценции в золя ZnS-глицин от количества добавленной аспарагиновой кислоты.

В ходе экспериментов было установлено, что процесс замены лигандов протекает вполне предсказуемо: с ростом концентрации второго лиганда интенсивность люминесценции золя приближается к люминесценции образца, модифицированного вторым лигандом, а вся кривая хорошо описывается в рамках модели конкурентной Ленгмюровской сорбции.

Отметим, что добавление цистеина подавляет люминесценцию наночастиц ZnS, модифицированных глицином или метионином. Таким образом, отсутствие люминесценции у наночастиц ZnS, модифицированных цистеином, обусловлено не нарушением кристаллической структуры наночастицы, а преимущественно поверхностными явлениями.

Этот вывод подтверждается также данными по изменению вида спектров поглощения при добавлении цистеина к золям ZnS, модифицированного глицином (рис. 10). Пропадает поглощение при 220-270 нм и спектр поглощения становится уже, приближаясь к спектру поглощения частиц ZnS, модифицированных цистеином. Очевидно, что размер частиц и структура кристаллического ядра ZnS при этом не изменяются, таким образом, поглощение в коротковолновой области действительно обусловлено поверхностными комплексами ионов цинка с глицином.

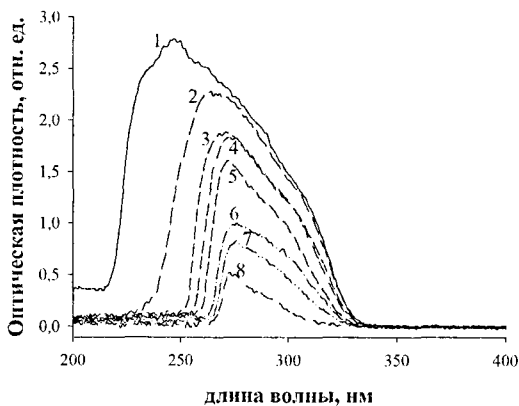
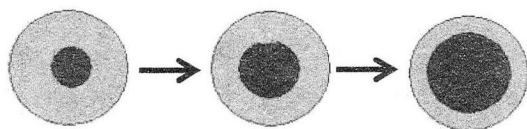


Рис.10. Влияние цистеина на спектры поглощения золей ZnS, модифицированных глицином. 1) Спектр поглощения исходного золя ZnS-глицин, 2)-8) спектры поглощения систем с цистеином. Концентрации цистеина изменяется в интервале от $7,5 \cdot 10^{-4}$ (2) до $3,6 \cdot 10^{-2}$ М (8).

Полученные данные позволяют сделать предположение о механизме формирования и природе люминесценции наночастиц ZnS. При сливании реагентов происходит быстрое образование первичной частицы, размер которой, а также плотность прививки модификатора в дальнейшем не изменяются, что проявляется в постоянстве спектров поглощения во времени. Затем происходит упорядочение внутренней кристаллической структуры частицы (внутризеренная рекристаллизацией вещества), т.е. процесс роста кристаллических блоков в пределах каждой первичной частицы. Такой процесс можно изобразить следующей схемой:



В соответствии с ней, с течением времени происходит увеличение внутренней кристаллической части первичной частицы и уменьшение толщины неравновесного неупорядоченного внешнего слоя при относительно постоянном общем диаметре частицы. По-видимому, именно эти тонкие процессы и нашли отражение в динамике спектров люминесценции. В литературе нет единой точки зрения на то, чем обусловлена люминесценция ZnS. Полученные нами данные указывают на то, что центром люминесценции служит поверхностный дефектный ион цинка, при связывании с молекулой модификатора интенсивность люминесценции иона цинка увеличивается.

В заключение остановимся на интересном эффекте, обнаруженном при изучении воздействия мощного лазерного излучения на полученные нами золи сульфида цинка. Данная работа проводилась совместно с сотрудниками Физического института им. П.Н.Лебедева РАН зав.лаб., к.ф.-м.н. Н.В. Черной, в.н.с., к.ф.-м.н. А.Д.Кудрявцевой и с.н.с., к.ф.-м.н. К.И.Земсковым. Суть эффекта состоит в генерировании узконаправленного рентгеновского излучения.

В качестве источников излучения использовали импульсный твердотельный рубиновый лазер с $\lambda = 694,3$ нм и лазер на парах меди с $\lambda_1=510,6$ нм и $\lambda_2=578,2$ нм. Воздействию излучения подвергали золи немодифицированного сульфида цинка и ZnS, модифицированного глицином, помещенные в кварцевые кюветы.

При оптической накачке золей были зафиксированы три явления: эмиссия света с $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм, образование пузырьков и формирование ударной волны при их схлопывании, эмиссия рентгеновского излучения. Все эти эффекты проявлялись при преодолении порогового значения мощности лазерного излучения, составляющего ~ 40 МВт/см².

Рентгеновское излучение фиксировали с помощью специальных рентгеновских кассет, расположенных на расстоянии 2-7 см вокруг кюветы с золей. На пленке, расположенной за выходной стенкой кюветы, было обнаружено несколько засвеченных пятен диаметром около 1 мм. Таким образом, рентгеновское излучение испускается в виде узких лучей в направлении распространения лазерного луча под некоторым углом к нему. Для оценки энергии рентгеновского излучения использовали экраны из градуированной алюминиевой фольги. Показано, что энергия излучаемых фотонов составляет величину около 10 кЭв.

Выводы

1. Показано, что при реакции ионов цинка и сульфид-аниона в водном растворе образуются кристаллиты сульфида цинка с размером порядка 1,7 – 5 нм, который практически не изменяется при дальнейшем добавлении реагентов. Разработан двойной капельный метод получения препаративных количеств сульфида цинка, модифицированного аминокислотами. Методом РФА показано, что наночастицы ZnS, полученные в настоящей работе, представляют собой кристаллические образования с единственным структурным типом сфалерита.
2. Показано, что модифицирование поверхности ZnS различными аминокислотами приводит к уменьшению размера формирующихся частиц, а также увеличению агрегативной устойчивости золей.
3. Установлено, что скорость реакции обмена лигандов на поверхности существенно ниже аналогичных реакций в растворе.
4. Показано, что модифицирование поверхности сульфида цинка различными аминокислотами служит эффективным способом регулирования оптических характеристик систем. При использовании цистеина происходит

практически полное подавление люминесценции, а модифицирование поверхности ZnS глицином, метионином или аспарагиновой кислотой приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 6 – 40 раз по сравнению с немодифицированными частицами.

5. Обнаружен эффект увеличения интенсивности люминесценции наночастиц ZnS во времени.
6. Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что за поглощение и люминесценции отвечают различные центры. Поглощение модифицированных частиц ZnS обусловлено как самой матрицей, так и комплексами на ее поверхности. Эти центры быстро образуются в процессе синтеза и не претерпевают в дальнейшем существенных превращений. Фотолюминесцентные свойства наноразмерных частиц ZnS обусловлены поверхностным дефектным ионом цинка, с которым связывается молекула модификатора, а так же присутствием в решетке ZnS кислорода.
7. Показано, что при воздействии мощного лазерного излучения на золи синтезированных наночастиц ZnS происходит генерация узконаправленного рентгеновского излучения.

Основные публикации по теме диссертации

1. Эрлих Г.В., Щерба Т.Н., Жиленко М.П., Муравьева Г.П., Лисичкин Г.В. Получение, коллоидно-химические и оптические свойства нанокристаллов сульфида цинка, модифицированных аминокислотами. // Журнал общей химии. – 2010 – Т.80. – Вып.6. – С.939-944.
2. Ehrlich H., Shcherba T., Zhilenko M., Lisichkin G. Peculiarities of formation and luminescence of ZnS nanoparticles modified with amino acids. // Materials Letters. – 2011 - V.65 – P.107-109.
3. Tcherniega N.V., Zemskov K.I., Savranskii V.V., Kudryavtseva A.D., Shcherba T., Zhilenko M., Ehrlich H., and Lisichkin G. X-ray generation induced by visible laser in ZnS aqueous suspensions. // Journal of Russian Laser Research. – 2011 - V.32. - №3. – P.247-252.

4. Щерба Т.Н., Лупандина К.В., Жиленко М.П., Муравьева Г.П., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Наноразмерные частицы сульфида цинка: закономерности формирования в водных растворах и оптические свойства. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011 - №8 – С.1547-1551.
5. Shcherba T.N., Muravieva G.P., Zhilenko M.P., Ehrlich H.V., Lisichkin G.V. Regularities of formation of nanosized zinc sulphide and its surface modification with S-containing amino acids. // International symposium devoted to the 80th anniversary of academician O.O. Chuiko “Modern problems of surface chemistry and physics.” – 2010 – Kyiv, Ukrain. Programme and abstracts book. – P.239.
6. Shcherba T.N., Lupandina K.V., Zhilenko M.P., Ehrlich H.V., Lisichkin G.V. Optical properties of ZnS nanoparticles, modified with different amino acids. // International symposium devoted to the 80th anniversary of academician O.O. Chuiko “Modern problems of surface chemistry and physics.” – 2010 – Kyiv, Ukrain. Programme and abstracts book. – P.241.
7. Щерба Т.Н. Получение и оптические свойства ZnS, модифицированного аминокислотами. // Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – 2010 – Москва. – Электронный ресурс ISBN 978-5-317-03197-8.
8. Щерба Т.Н. Люминесцентные свойства ZnS, модифицированного аминокислотами. // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – 2011 – Москва. – С.456.
9. Щерба Т.Н., Жиленко М.П., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Наноразмерные частицы сульфида цинка: синтез, модифицирование поверхности, оптические свойства. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – 2011 – Волгоград. – С.673.

Подписано в печать 08 ноября 2011 г.
Формат 60x90/16
Объём 1,0 п.л.
Тираж 100 экз.
Заказ № 081111399

Оттиражировано на ризографе в ООО «УниверПринт»
ИНН/КПП 7728572912\772801001
Адрес: г. Москва, улица Ивана Бабушкина, д. 19/1.
Тел. 740-76-47, 989-15-83.
<http://www.univerprint.ru>