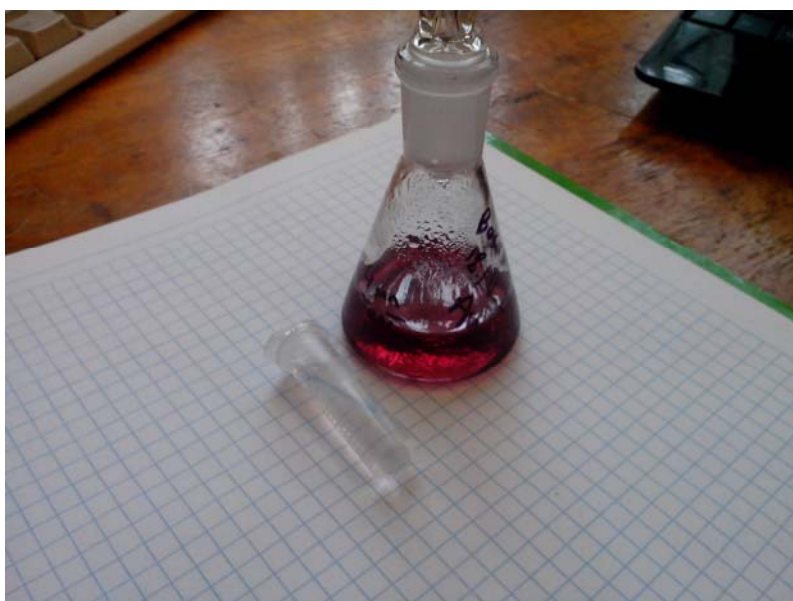


МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ – ФРАГМЕНТЫ НАНОСТРУКТУР

Получение и характеристика золь



**Лабораторные работы для студентов кафедр
ФТН и ФТТ факультета ФОПФ МФТИ**

I План работы

1. Синтез золя (коллоидного раствора)

- (a) Золь золота (*Приложение 1*)
- (b) Золь серебра (*Приложение 2*)
- (c) Core-shell частицы (по оригинальным статьям, усложненная версия задачи)
- (d) Золь CdTe – квантовые точки (*Приложение 3*)

2. Спектральное исследование полученных золей

3. Микроскопическое исследование частиц на подложках

- (a) Атомно-силовая микроскопия, АФМ (подложки из пластинок слюды)
- (b) Просвечивающая электронная микроскопия, ТЕМ (подложки-сеточки)
- (c) Сканирующая электронная микроскопия (подложки – алюминиевые держатели, пластинки кремния)

4. Обработка результатов

- (a) Построение размерных распределений
- (b) Сопоставление спектров с литературными данными
- (c) Сопоставление экспериментальных и рассчитанных спектров (усложненная версия задачи)

5. Подготовка итогового файла

Результаты работы нужно описать в формате научной статьи. Необходимо привести запись химической реакции, в результате которой образуется золь, расчет стехиометрии реакционной смеси (какой из реагентов в избытке), расчет концентрации золя, описание процедуры нанесения на подложки. Включить все полученные экспериментальные данные в виде рисунков или таблиц с информативными подписями.

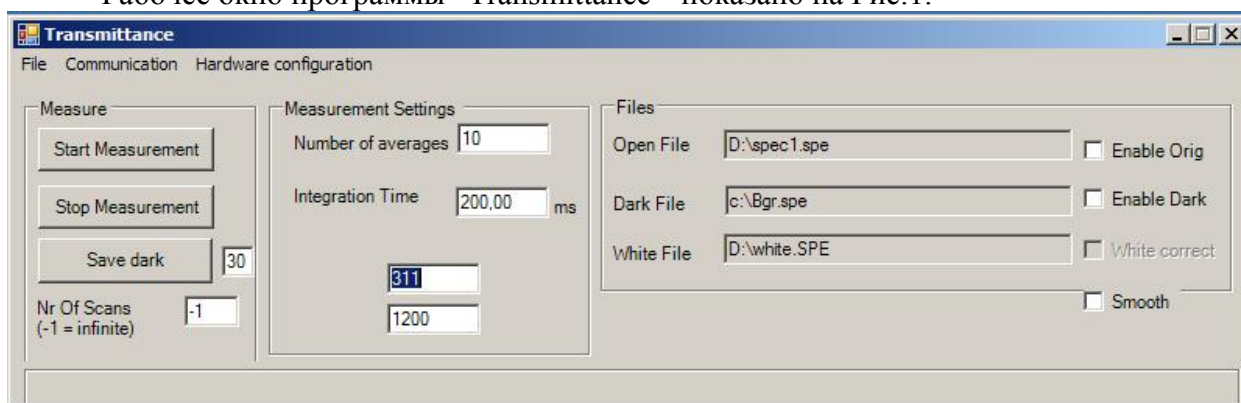
II Измерение спектров золей

Измерение спектров пропускания (поглощения) коллоидных растворов производится по стандартной методике с помощью пропускания белого света через кювету с анализируемой жидкостью. В качестве источника белого света используется лампа непрерывного света, свет от которой проходит через серию диафрагм с целью получения параллельного пучка. По выходу из кюветы световой пучок собирается в оптоволоконный кабель, который другим концом подсоединен к входной щели спектрометра. Лампа белого света, диафрагмы и кювета с жидкостью расположены в изолированной от внешнего света разборной камере.

Используемый спектрометр работает в фиксированной области длин волн 300 – 900нм. На границах этого диапазона чувствительность многоканального детектора, установленного в спектрометре, сильно падает. Спектрометр общается с компьютером через USB-порт.

Для управления спектрометром и измерения спектров пропускания используется программа “Transmittance.exe”, взаимодействующая с программой обработки спектров WinSpec32 фирмы RoperScientific.

Рабочее окно программы “Transmittance” показано на Рис.1.



Программа “Transmittance”. Управляющие элементы.

В левой части окна расположены кнопки:

1. Start Measurement (измерение спектра)
2. Stop Measurement (остановка)
3. Save dark (запись темнового фонового сигнала) + поле для ввода числа усреднений темнового спектра.

Текстовое поле “Nr Of Scans” – число измеряемых спектров. Значение “-1” соответствует режиму непрерывного щелканья спектров, сменяющих друг друга.

Поле “Measurement Settings” включает два текстовых поля – “Number of averages”(количество усреднений для улучшения соотношения сигнал/шум) и “Integration Time” (время экспозиции каждого спектра).

В правой части в поле “Files” отображаются пути к файлам Текущего спектра (Open File), Спектра темновых шумов (Dark File) и нормировочного спектра белого света (White File).

Справа от соответствующих текстовых полей располагаются CheckBox для выбора опции учета темнового сигнала и нормировки на белый свет.

Сами файлы Dark File и White File могут быть открыты через меню File->Dark File и File->White File соответственно.

Алгоритм измерения спектров пропускания

1. Как уже отмечалось, прежде чем измерять любой световой сигнал спектрометром, необходимо позаботиться об устранении (вычитании) зашумленного фонового сигнала CCD- детектора, используемого в спектрометре. Этот фон обусловлен темновыми шумами, шумами считывания CCD-детектора и не имеет отношения к регистрируемым световым сигналам. Для записи фона необходимо ПРИ ВЫКЛЮЧЕННОМ питании лампы и при подстыкованном световоде записать фоновый сигнал за то же время экспозиции, что планируется использовать и в последующих измерениях. Фоновый сигнал записывается при относительно большом числе усреднений (обычно 50-100 averages) с тем, чтобы собственная дисперсия шума фонового спектра была минимальна и не вносила существенного вклада в зашумленность результирующего спектра при последующем вычитании.

Для записи темного спектра **Dark File** необходимо **просто нажать кнопку “Save Dark”**, предварительно выставив желаемое число усреднений справа от кнопки. При этом имя и путь файла выставляются автоматически, а по окончании измерения устанавливается галка “Enable dark”, так что из последующих спектров фоновый сигнал уже будет вычитаться.

Из-за сильной зависимости фонового шума от температуры детектора (равной флуктуирующей комнатной температуре) для получения “чистого” сигнала НЕОБХОДИМО ПЕРЕЗАПИСЫВАТЬ Dark File не реже чем раз в час.

Сигнал, считываемый со спектрометра, отображается в самооткрывающейся программе WinSpec32.

2. У каждого спектрометра есть своя аппаратная функция – зависимость чувствительности выходного канала от длины волны света на входе. Это обусловлено как конфигурацией оптической схемы, так и сложной спектральной формой чувствительности элементов CCD-детектора. А в ультрафиолетовой области еще и непрозрачностью стеклянных элементов в используемой оптике.

Поэтому для получения спектра пропускания коллоидного раствора “в чистом виде” необходимо нормировать результирующий спектр на спектр пропускания СИСТЕМЫ БЕЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА.

Для этого необходимо записать спектр пропускания всей системы в собранном виде (включая пустую кювету) при яркости лампы (напряжении питания лампы), обеспечивающей максимальную интенсивность считываемого сигнала, но ОБЯЗАТЕЛЬНО ДОЗАШКАЛЬНОГО (~15000 counts) уровня.

Для режимов работы программы “Transmittance”, **кроме записи темного фона**, нужно пользоваться кнопками **Start Measurement / Stop Measurement**.

Спектры пропускания измеряются обязательно в условиях вычитания темного фона (“Enable Dark” checked).

При записи нормировочного сигнала галочка “White correct” НЕ должна быть выбрана. Необходимо самостоятельно выбрать/назвать файл, куда необходимо записать нормировочный спектр. Для этого нужно зайти в меню File->Open file->Диалоговое

окно. Во избежании путаницы желательно дать осмысленное имя файла (Например WhiteFile.spe).

Запись нормировочного спектра тоже необходимо производить с многократным усреднением (Number of Averages ~ 50), чтобы получить хорошее соотношение сигнал/шум. В данном случае шум является большей частью пуассоновским, поэтому отношение сигнал/шум $\sim \sqrt{N_{averages}}$.

После записи нормировочного спектра его необходимо выбрать в качестве White File, выбрав путь к нему в меню File->White file и затем поставив галку White correct. Желательно выдержать лампу накаливания в течение 2-3 минут для достижения постоянной яркости.

Когда оба вспомогательных файла (Dark и White) записаны и поставлены соответствующие галки, можно записать сам спектр пропускания коллоидной жидкости. Для этого нужно при неизменном напряжении питания лампы измерить спектр пропускания всей системы. При отображении в программе Winspec32 этот спектр уже будет отнормирован на предварительно записанный нормировочный спектр. В идеале результирующий спектр пропускания должен лежать между уровнями 0 и 1, однако из-за сильной зашумленности сигнала на краях отображаемого окна результат может быть и больше единицы.

Для конвертирования полученного спектра пропускания в двух-колоночный файл необходимо воспользоваться встроенной функцией программы WinSpec32. Меню Tools->Convert to ASCII. Кроме того, файлы в формате *.spe открываются/импортируются в версиях Microcal Origin 8.0 и выше.

III Визуализация частиц золя на подложках

Подбор условий нанесения проводится при подготовке образцов для атомно-силовой микроскопии (см. Лабораторную работу 2 в методическом материале пр AFM). При пробном нанесении микропипетки на слюду помещают каплю объемом 20-40 мкл золя золота. С максимальной возможной точностью определяют площадь поверхности, по которой растекалась капля (можно, например, сфотографировать высохшую каплю рядом с каким-то эталоном длины, а затем определить площадь на изображении).

Если плотность частиц после пробного нанесения слишком велика для получения изображений отдельных частиц, то золь разбавляют (степень разбавления необходимо зафиксировать).

Для сканирующей электронной микроскопии частицы наносят из золя оптимизированной концентрации на проводящие подложки – алюминиевые держатели, или на кремневые пластинки.

Для просвечивающей электронной микроскопии нанесение проводят под руководством А.С.Аролина и сотрудников на специальные сеточки.

По зарегистрированным изображениям нужно определить размеры частиц и построить распределение по размерам. Оценить ошибку измерения размера. Из статистически достоверных данных о плотности частиц на подложке, с учетом объема

капли, занятой ею на поверхности площади и разбавления рассчитывают концентрацию исходного золя и сопоставляют ее с ожидаемой концентрацией при условии полного протекания реакции при синтезе.

Приложение 1

Синтез коллоидных частиц золота (золя золота)

Реагенты: 1-процентные (по массе) растворы золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 (I) и цитрата натрия Na_3Cit (II). В нагретую до кипения бидистиллированную воду (48 мл) добавить 0.5 мл раствора I, через три минуты кипячения при размешивании очень быстро добавить порцию раствора II. Для получения набора зольей с частицами разного размера вводят разные порции: 1.5, 0.75, 0.45 и 0.3 мл. Затем при максимально возможной интенсивности размешивания кипятят смесь 20 мин. Полученный золь (после охлаждения до температуры $\sim 40^\circ\text{C}$) перелить в чистые, сухие сосуды и герметично закрывают. На этикетке указать дату изготовления, название препарата, его состав и фамилию проводившего синтез.

Методика была предложена Дж.Туркевичем и соавторами в 1951 г. (J.Turkevich et al., Trans. Faraday Soc. 1951, vol. 11, p.55-74) и является одной из самых популярных.

Приложение 2

Синтез коллоидных частиц серебра (золя серебра)

Исходные реактивы и оборудование: нитрат серебра (AgNO_3), тетрагидроборат натрия (NaBH_4), бидистиллированная вода; магнитные мешалки с мешальниками, водяные бани и банки объемом 100 мл с завинчивающимися крышками.

Сосуды и мешальники перед синтезом тщательно помыть смесью 98% H_2SO_4 : 30% $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$ (по объёму).

К охлаждаемому сосуду, содержащему 30 мл 2 мМ раствора тетрагидробората натрия, при интенсивном перемешивании медленно (по каплям \sim капля в 10 сек) прибавить 8-9 мл 1 мМ раствора нитрата серебра. По окончании вытащить мешальник магнитом, закрыть банку крышкой, дождаться нагрева сосуда до комнатной температуры.

Наблюдаемые изменения окраски золя отметить в рабочем журнале (изменения цвета, через какое время). На этикетке указать дату изготовления, название препарата, его состав и фамилию проводившего синтез.

Данная методика является вариантом синтеза Lee P.C., Meisel D., J. Phys. Chem., 1982, vol.86, pp. 3391-3395. Дополнительная информация о синтезе имеется в J. Chem. Educ., 2007, vol. 84 (2), pp. 322-325.

В другой версии синтеза к кипящему интенсивно перемешивающему раствору 1 мМ нитрата серебра объёмом 50 мл по каплям прибавить 5 мл 1% раствора цитрата натрия. По окончании добавления, не выключая перемешивание, выключить нагрев и 20-30 минут ожидать охлаждения сосуда.

Получение и характеристика квантовых точек - наночастиц теллурида кадмия

1. Синтез.

Навеску тетрагидрата бромида кадмия массой 0.0537 г растворить в 25 мл дистиллированной воды при перемешивании (раствор 1). Одновременно приготовить раствор 0,0222 г теллурида натрия (раствор 2, который будет использоваться одновременно несколькими студентами, «общий» раствор) в 10 мл дистиллированной воды при перемешивании и небольшом нагреве до 50 °С - до тех пор, пока вещество полностью не растворится.

В перемешиваемый раствор 1 последовательно добавить 0.1 г цитрата натрия, 0.1 г меркаптоянтарной кислоты и 1 мл «общего» раствора 2. Через 2-3 минуты добавить 0,07 г тетрагидробората натрия и усилить нагрев до 90-95 °С.

Раствор перемешивать при таком нагреве до тех пор, пока не появится зелёная люминесценция под действием 405 нм портативного лазера («указки») (примерно 15-25 мин).

Данная методика является вариантом синтеза, описанного в статье J. Yuan et al. / Talanta 77 (2009) 1858–1863.