

Командный тур

6.1. Часть 1. Синтез и измерение спектров люминесценции квантовых точек состава $CsPbBr_3$

Подготовка осадителя и раствора исходных солей

В качестве исходных реагентов для получения квантовых точек состава $CsPbBr_3$ используются бромиды цезия и свинца ($CsBr$ и $PbBr_2$). Соли растворяют в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как олеиновая кислота (OLA) и олеиламин (OLAm). Рассчитайте какое количество солей (в миллиграммах) и какой объем ДМФА и ПАВ необходимо взять для приготовления раствора с суммарным объемом 7 мл с концентрацией ионов цезия в растворе 35 мМ. При этом учесть, что концентрация ионов цезия должна быть равна концентрации ионов свинца, а соотношение ДМФА:OLA:OLAm = 20 : 2 : 1 по объему. Заполните таблицу ниже:

Масса CsBr, мг	Масса PbBr ₂ , мг	Объем OLA, мл	Объем OLAm, мл	Объем ДМФА, мл

Взвесьте рассчитанное количество солей и поместите в плоскодонную колбу на 25 мл, поместите в колбу магнитный якорек малого размера. С использованием автоматической пипетки или шприца на 2 мл добавьте необходимое количество OLA и OLAm. До добавления ДМФА как следует перемешайте смесь на магнитной мешалке без нагревания. Добавить в колбу рассчитанное количество ДМФА при помощи шприца, повысить температуру плитки до 120-130°C (контроль за температурой осуществлять внешней термопарой). При интенсивной работе магнитной мешалки обеспечить растворение большей части солей (на дне останется небольшое количество), для этого разогретый раствор перемешивать в течение 10-15 минут.

При помощи воронки и мерного цилиндра налить в стакан, объемом 250 мл, толуол в десятикратном избытке по отношению к первому раствору – 70 мл. Поместить на дно магнитный якорек.

Проведение синтеза квантовых точек, выделение наночастиц

Отключить нагрев и перемешивание на плитке. Аккуратно убрать плоскодонную колбу с плитки (помните, что колба горячая, берите ее за верхнюю часть) и набрать в шприц на 10 мл горячий раствор из колбы. Поставить на плитку стакан с толуолом, включить интенсивное перемешивание раствора и быстро влить раствор из шприца в стакан.

В результате (в зависимости от того насколько хорошо прореагировали соли с OLA и OLAm) можно получить либо раствор желто-зеленого цвета (коллоидный раствор квантовых точек), либо эмульсию (мутный раствор белого цвета). При получении квантовых точек раствор перемешивают еще 1 минуту и снимают с плитки, а при получении эмульсии следует повторить синтез сначала. В случае, если раствор мутный и на фоне белого цвета заметна окраска, то раствор необходимо выдержать при перемешивании при температуре 80°C в течение 40-60 минут.

Далее полученные частицы выделяют методом центрифугирования.

Выделение и концентрирование квантовых точек CsPbBr_3

Раствор квантовых точек помещают в центрифужную пробирку, и добавляют ацетонитрил в соотношении 1:1 по объему. При необходимости следует использовать несколько центрифужных пробирок, заполняя их на равный объем для уравнивания центрифуги. Осаждение вести на 6000 об/мин в течение 5 минут. По окончании центрифугирования супернатант должен не иметь окраски, если это так, то можно его перенести в банку для слива органики.

К осадку добавляют 1 мл толуола с помощью шприца или автоматической пипетки, тщательно перемешивают взбалтыванием и помещают в ультразвуковую ванну на 2-3 секунды. Затем при помощи автоматической пипетки переносят концентрированный золь квантовых точек в толуоле с не растворившемся осадком в микроцентрифужные пробирки (эппендорфа), как следует взбалтывают и повторно помещают в ультразвуковую ванну на 2-3 секунды. Пробирки центрифугируют 6000 об/мин в течение 15 секунд.

Супернатант должен представлять собой концентрированный золь наночастиц, который при помощи шприца переносят в баночку для хранения золя (концентрация проверяется свечением на золь фиолетовым лазером: если лазерный луч поглощается в тонком слое золя, то его можно считать концентрированным). Осадок от центрифугирования оставляют в открытых пробирках до высушивания на воздухе в вытяжном шкафу (как правило требуется около 10 минут). После полного высушивания осадок шпателем собирают со всех аппендорфов в один и оставляют для дальнейшего использования.

Измерение спектров люминесценции

Перенесите 0.1 мл концентрированного золя квантовых точек в спектрофотометрическую кювету, после чего добавьте чистый толуол, заполнив кювету до необходимого для измерения уровня. Убедитесь в чистоте кюветы с внешней стороны, при необходимости уберите грязь или разводы салфеткой. Проведите измерение спектра люминесценции согласно инструкции. Сохраните снятый спектр в формате txt и запишите на Flash-носитель.

Постройте спектр в программе Microsoft Excel, определите положение максимума люминесценции.

6.2. Часть 2. Процедура анионного обмена: получение наночастиц с красной и синей люминесценцией

Приготовление растворов для замены Br^- на I^- и Br^- на Cl^-

Рассчитать сколько необходимо взять $PbCl_2$ и PbI_2 для приготовления двух растворов объемом 12 мл каждый. Концентрация растворов – 0.018 моль/л, в качестве растворителя используется октадецен-1, также в смесь следует добавить OLA и OLAm. Соотношение по объему между октадеценом-1, OLA и OLAm составляет 10:1:1 соответственно. Результаты вычислений занесите в таблицу:

	$PbCl_2$, г	PbI_2 , г	OLA, мл	OLAm, мл	Октадецен-1, мл
Раствор 1		Отсутствует			
Раствор 2	Отсутствует				

Растворы готовить по очереди. Вначале взвесить необходимое количество хлорида свинца, поместить его в плоскодонную колбу на 25 мл, добавить OLA и OLAm, поместить в колбу магнитный якорек. Поставить смесь на плитку и интенсивно перемешать, добавить рассчитанное количество октадецена. Растворить содержимое при перемешивании при температуре плитки $180^\circ C$ (для $PbCl_2$) (для растворения PbI_2 достаточно температуры в $150^\circ C$). Рекомендуется вести растворение не менее, чем в течение 30 минут. По окончании плитку выключают и дают остудиться раствору при перемешивании. Раствор переносят при помощи шприца в баночку для хранения.

Аналогичным образом получают раствор иодида свинца. Следует отметить, что в процессе растворения солей оба раствора меняют свой цвет, например, раствор иодида свинца становится бурым, однако через некоторое время практически полностью обесцвечивается. Именно отсутствие явно выраженной окраски свидетельствует о получении необходимого раствора. Полученный раствор иодида свинца также помещают в баночку для хранения.

Получение квантовых точек с синей люминесценцией

Поместите в плоскодонную колбу на 25 мл некоторое количество концентрированного золя квантовых точек $CsPbBr_3$ (от 1 до 15 мл). Установите колбу на магнитную мешалку, добавьте магнитный якорек и нагрейте до температуры $40-60^\circ C$. Добавляйте раствор $PbCl_2$ по каплям (2 капли могут уже существенно поменять цвет), между добавлениями ждите не менее 30 секунд (оптимально около минуты) для достижения гомогенности смеси. Если скорость изменения цвета мала, то можно добавлять по 0.1 мл раствора $PbCl_2$ с помощью автоматической пипетки или увеличить скорость прикапывания. По завершении гомогенизации каждой порции необходимо проверять цвет люминесценции при помощи фиолетового лазера и, по достижении нужного цвета, - при помощи спектрометра.

Добавляйте порции $PbCl_2$ до тех пор, пока люминесценция наночастиц не станет синей. Следует понять, что **процесс анионного обмена протекает «по инерции»**, то есть после добавления порции хлорида свинца цвет может плавно меняться еще в течение минуты и даже больше. По достижении нужной длины волны можно отключить нагрев и перемешивать смесь еще 15 минут в процессе остывания. Повторить контрольное измерение спектра, записать полученную кривую в txt файл и провести процедуру установления длины волны люминесценции в программе Excel (график сохранить), после чего провести процедуру выделения наночастиц.

Провести исследование полученных наночастиц на предмет их взаимодействия с ацетонитрилом. Отберите малую порцию (0.1-0.3 мл) полученных наночастиц с синей люминесценцией в 2 пробирки эппендорфа и добавьте в одну двукратный, а в

другую - пятикратный избыток ацетонитрила. Встряхните содержимое пробирок и определите осталась ли люминесценция. Центрифугируйте растворы в течение 2-3 минут, для уравнивания воспользуйтесь пробирками с водой. Определите, удалось ли осадить наночастицы с синей люминесценцией. Если люминесценция пропала – центрифугируйте всю массу исходных наночастиц без ацетонитрила, если осталась и для вас очевидно положительное влияние ацетонитрила в каком-либо случае – используйте метод с ацетонитрилом.

Супернатант, обедненный квантовыми точками помещается в банку для слива органики, а к осадок сушится на воздухе в течение 15-20 минут и шпателем переносится в маленькую центрифужную пробирку (эппендорфа). Если супернатант содержит большое количество частиц, которые не подвергаются осаждению – также соберите его в отдельную емкость.

Получение квантовых точек с красной люминесценцией

Схема действий при синтезе наночастиц схожа со случаем синтеза наночастиц с синей люминесценцией, однако имеются некоторые расхождения.

Поместить от 1 до 15 мл зеленых наночастиц в плоскодонную колбу на 25 мл с якорьком. Разогреть до температуры 40-60°C при перемешивании. Добавлять раствор PbI_2 порциями по 0.1 мл с интервалом не менее 30 сек, проверяя цвет люминесценции фиолетовой лазерной указкой. Примечание: для достижения красного цвета (680 ±30 нм) вам понадобится существенно больше раствора PbI_2 , чем до этого требовалось раствора $PbCl_2$ для получения квантовых точек с синей люминесценцией. Если вы установили, что окраска меняется слишком медленно, то можно постепенно увеличить объем вводимой порции в пределе до 0.5 мл. Увеличение объема порции должно также сопровождаться увеличением времени между интервалами (не менее 2 минут для порции 0.5 мл).

При приближении к красному цвету следует проводить контрольные измерения на спектрофотометре. Достигнув требуемой длины волны излучения, можно выключить нагрев и дать колбе остыть, не выключая перемешивание. Повторить контрольное измерение спектра, записать полученную кривую в txt файл и провести процедуру установления длины волны люминесценции в программе Excel (график сохранить), после чего провести процедуру выделения наночастиц.

При выделении наночастиц также следует исследовать их взаимодействие с ацетонитрилом.

Ацетонитрил хорош как осадитель наночастиц, однако зачастую может пагубно влиять на стабильность коллоидной системы и, тем самым, приводить к растворению квантовых точек.

6.3. Часть 3. Приготовление клея из орг. стекла и изготовление люминесцентных матриц

Приготовление клея из орг. стекла

Стружка из орг. стекла может быть растворена в толуоле при небольшом нагревании и интенсивном перемешивании. Налейте в стакан (объемом 25 мл) 8 мл толуола, поместите магнитный якорек и поставьте на плитку. Нагрейте плитку до 60-70°C и при интенсивном перемешивании маленькими порциями добавьте 0.5 г порошка

орг. стекла. Дождитесь полного растворения орг. стекла и образования прозрачного клея (требуется минут 30-40). Пока клей еще горячий перелейте его в баночку для хранения.

Подготовка матрицы к нанесению пикселей

Люминесцентная матрица в задаче изготавливается из фиолетовой матрицы, состоящей из 100 светодиодов (см. рис. 1), которая является источником возбуждающего излучения. Для создания других цветов на матрицу накладывается специальная маска, которую участники изготавливают самостоятельно: из покровного стекла и прорезиненной наклейки с отверстиями, повторяющими расположение светодиодов. Предпочтительная последовательность изготовления:

1. прорезиненная наклейка изготавливалась при помощи лазерного плоттера, который вырезал отверстия, необходимо при помощи пинцета удалить мешающие кусочки резины;
2. смочите салфетку небольшим количеством ацетона и протрите покровное стекло;
3. удалите бумагу с прорезиненной наклейки и аккуратно наклейте на чистое покровное стекло.

Приготовление клея с зеленой люминесценцией и нанесение клея на матрицу

Перенесите 0.3-0.5 мл клея в микроцентрифужную пробирку (эппендорфа) при помощи автоматической пипетки. Добавьте туда квантовые точки $CsPbBr_3$ в твердом виде в количестве, соизмеримом с размером спичечной головки. При помощи наконечника от пипетки как следует размешайте клей с наночастицами до получения однородной смеси.

При помощи автоматической пипетки нанесите полученный люминесцирующий клей на изготовленную ранее матрицу, при этом старайтесь попадать точно в углубления в прорезиненной наклейке. После высыхания повторите нанесение, добиваясь полного заполнения углубления клеем. Для проверки качества изготовления пикселей установите маску на матрицу с фиолетовыми светодиодами и подключите ее питание.

Приготовление клея с красной и синей люминесценцией и изготовление матриц с желтой, бирюзовой и фиолетовой люминесценцией

Для получения клея с синей люминесценцией следуйте тем же инструкциям, что и при приготовлении клея с зеленой люминесценцией. При приготовлении клея с красной люминесценцией в большинстве случаев наблюдается затруднения в смешивании клея и квантовых точек, для повышения гомогенизации смеси необходимо добавить пару капель трихлорметана (можно больше).

Для создания матриц с желтой, бирюзовой и фиолетовой люминесценцией необходимо поочередно (чередую) наносить клей с красной+зеленой, зеленой+синей и синей+красной люминесценцией соответственно в разные углубления прорезиненной наклейки. Для проверки качества изготовления пикселей устанавливайте маски на матрицу с фиолетовыми светодиодами.

6.4. Вопросы по технике безопасности в лаборатории и правилам работы с оборудованием

Задача 6.4.1. (6 баллов)

Представьте себя на месте заведующего лабораторией: в вашем распоряжении много реактивов, оборудования и персонал. Напишите свой список правил (не менее 5), которые, на ваш взгляд, обеспечивают безопасность в вашей лаборатории.

Варианты правильных ответов (возможны и другие разумные правила), за каждый правильный вариант ставился 1 балл.

Ответ:

1. Пройти инструктаж на рабочем месте по технике безопасности и пожарной безопасности
2. Сообщить о возможных аллергических реакциях и прочих ограничениях по работе
3. Категорически запрещается: пробовать на вкус любые реактивы и растворы, пить и есть, класть продукты на рабочие столы в кабинетах и лаборантской, принимать пищу в спецодежде
4. Соблюдать порядок проведения лабораторных и практических работ, демонстрационных экспериментов, а также правила личной гигиены, содержать в чистоте рабочее место
5. Все опыты с токсичными, летучими веществами производятся только в вытяжном шкафу.
6. Каждый обязан знать правила оказания первой помощи, а также знать состав аптечки в кабинете (и для чего каждое наименование используется)
7. При выполнении практической работы в кабинете: при выполнении лабораторной или практической работы, в том числе в процессе демонстрационного эксперимента с использованием реактивов, обязательно наличие надетых халатов у всех находящихся в помещении людей.
8. Все лица, наблюдающие вблизи (менее 3-4 метров) или проводящие манипуляции с:
 - концентрированными (более 10%) растворами солей и др. веществ;
 - растворами кислот и щелочей;
 - любыми реактивами при нагревании, перетирании и дроблении;
 - токсичными и агрессивными веществами обязаны помимо халатов надевать очки и перчатки.
9. При работе с
 - приборами и оборудованием, оснащенными источником открытого огня;
 - пылеобразными веществами;обязаны помимо халатов надевать очки, для пылеобразных – очки и респираторы.

10. В канализацию запрещается выбрасывать реактивы, сливать их растворы, легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) и горючие жидкости (ГЖ).
11. Обеспечить надлежащий вид, соответствующий особенностям планируемой работы (см. пункты 8 и 9), а также:
 - не допускается работа на высоких каблуках (допустимая высота каблуков при работе в химической лаборатории не более 2 см);
 - все лица, имеющие длинные волосы, собирают и заправляют их под халат во избежание случаев возгорания волос во время работы с потенциальными источниками открытого огня;
 - рукава химических халатов и основные пуговицы должны быть застегнуты.

Задача 6.4.2. (8 баллов)

При нагревании легко воспламеняющейся жидкости (ЛВЖ) у вас загорелась колба с содержимым. Опишите последовательность ваших действий в подобном случае. По 1 баллу за правильный вариант ответа.

Ответ:

1. Сообщить об этом старшему.
2. Обесточить нагревательный прибор.
3. Накинуть кошму, засыпать песком или потушить пенным огнетушителем
4. При массовости возгорания покинуть комнату.
5. Оповестить дежурного
6. Обеспечить эвакуацию лаборатории
7. Вызвать пожарную службу.
8. Организовать работу по локализации возгорания

Задача 6.4.3. (6 баллов)

Опишите последовательность действий при взвешивании на аналитических весах и диспергировании на ультразвуковой ванне.

По 1 баллу за правильный вариант ответа.

Ответ:

Аналитические весы:

1. Разместить на ровной горизонтально поверхности, выставить «пузырек» уровня
2. Провести взвешивание «лодочки» с закрытыми створками, провести тарирование (обнуление)
3. Внести навеску на лодочку вне весов, поместить в весы, закрыть створки

Ультразвуковая ванна:

1. Заполнить ванну на 2/3 объема водой, разместить в штативе пробирку для диспергирования содержимого и опустить в воду
2. Включить УЗ-ванну, не касаться ванны во время работы, не погружать руки в воду
3. Выключить ванну и извлечь пробирку

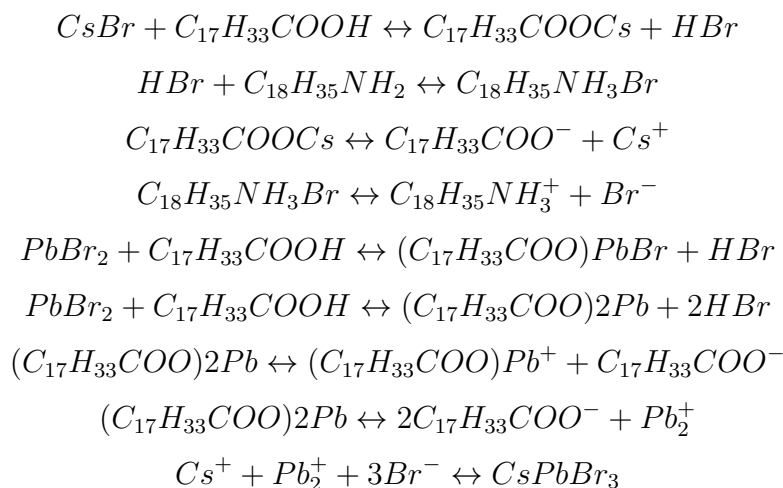
6.5. Вопросы по синтезу $CsPbBr_3$

Задача 6.5.1. (15 баллов)

В начале синтеза бромид цезия и бромид свинца растворяют в ДМФА в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) (олеиламина и олеиновой кислоты).

- а) Напишите уравнения всех реакций, протекающих при растворении (1 балл за каждую правильную реакцию, 9 баллов).

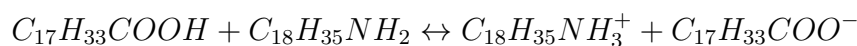
Ответ:



- б) Возможно ли растворить соли только в присутствии одного ПАВ? Если можно – напишите в присутствии какого и объясните почему (6 баллов).
3 балла за верный ответ (да/нет), 3 балла за объяснение

Ответ:

Нет, нельзя, так как только одновременное присутствие органической кислоты и основания позволяет получить ионы, которые позволяют растворить бромид цезия и бромид свинца:



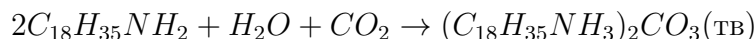
Задача 6.5.2. (6 баллов)

Олеиламин нельзя хранить в открытом виде на воздухе. Объясните почему? Напишите уравнения реакции (6 баллов).

3 балла за правильный ответ, 3 балла за правильную реакцию

Пояснения к ответу

Олеиламин взаимодействует с углекислым газом и водой из воздуха:



Полученное твердое соединение коркой покрывает жидкий олеиламин. В результате реактив становится грязным. Это создает сложности при отборе требуемого количества.

Задача 6.5.3. (3 балла)

Какую опасность несут для человека соли цезия и свинца? Почему?

Пояснения к ответу

Свинец и его соединения токсичны [*]. Особенно ядовиты водорастворимые соединения, например, галогениды свинца (II) и летучие, например, тетраэтилсвинец. Токсичны и пары расплавленного свинца.

При остром отравлении наступают боли в животе, в суставах, судороги, обмороки. Свинец может накапливаться в костях, вызывая их постепенное разрушение, концентрируется в печени и почках. Особенно опасно воздействие свинца на детей: при длительном воздействии он вызывает умственную отсталость и хронические заболевания мозга. ПДК соединений свинца в атмосферном воздухе — 0.003 мг/м³, в воде — 0.03 мг/л, почве — 20.0 мг/кг. Сильное отравление взрослого наступает при попадании в организм около 0.5 г, для ребенка — уже 0.1 г.

Задача 6.5.4. (6 баллов)

Объясните, почему ДМФА позволяет получить раствор с солями, в толуоле происходит кристаллизация с образованием наночастиц $CsPbBr_3$, а ацетон способен растворить частицы обратно с образованием раствора.

Пояснения к ответу

ДМФА — Это соединение $HOC - N(CH_3)_2$, которое является полярной молекулой. В полярной среде процесс из вопроса 1б протекает в большей степени, а потому позволяет полностью растворить исходные соли. Толуол — неполярный растворитель, в котором происходит смещение равновесия реакции образования перовскитного соединения вправо: $Cs^+ + Pb^{2+} + 3Br^- \rightarrow CsPbBr_3$, образуются нанокристаллы. Ацетон — полярное соединение, которое имеет более высокую полярность, чем ДМФА. Добавление к нанокристаллам приводит к запуску процесса из вопроса 1б и быстрому растворению.

6.6. Вопросы по спектроскопии люминесценции

Задача 6.6.1. (6 баллов)

В вашем распоряжении имеется 5 лазеров: фиолетовый (405 нм), синий (450 нм), зеленый (520 нм), лазеров могут желтый (590 нм) и красный (680 нм). Какие из них могут быть использованы в качестве источника возбуждающего излучения в спектроскопии люминесценции, если вы хотите получить спектр люминесценции квантовых точек состава $CsPbBr_3$.

4 балла за правильный ответ, 2 балла за учет ширины запрещенной зоны в квантовых точках

Пояснения к ответу

Ширина запрещенной зоны у объемного $CsPbBr_3$ - 2.3 эВ. Энергия фиолетового, синего, зеленого, желтого и красного лазеров составляет величину 3.06, 2.76, 2.38, 2.1, 1.82 эВ согласно формуле:

$$E, \text{ эВ} = 1240/(\lambda, \text{ нм}).$$

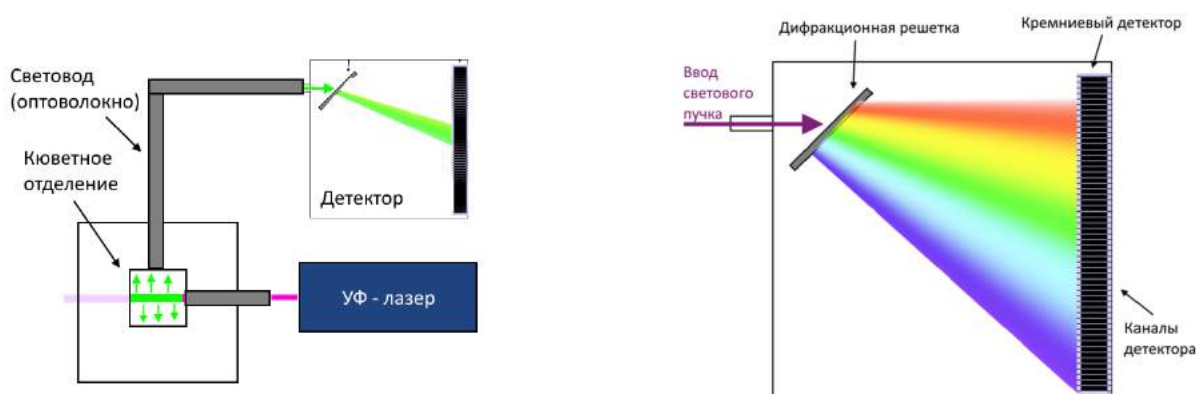
Лазер может возбудить люминесценцию только имея энергию выше, чем ширина запрещенной зоны. Правильные ответы, таким образом: фиолетовый (405 нм), синий (450 нм), зеленый (520 нм)

Однако, если получать квантовые точки (имеют более широкую запрещенную зону), то энергии зеленого лазера может и не хватить.

Задача 6.6.2. (6 баллов)

Изобразите блок-схему прибора в методе спектроскопии люминесценции, обозначьте основные компоненты, опишите процессы происходящие в процессе измерения, как получается спектр?

Пояснения к ответу



Световой пучок из образца попадает на дифракционную решетку, после чего разлагается на спектральные составляющие – свет с различной длиной волны. Разложенный спектр попадает на кремниевый фотоэлектрический преобразователь (ФЭП), разбитый на каналы (сегменты). ФЭП умеет превращать падающее на него излучение в электрон-дырочные пары (заряженные частицы), которые, перемещаясь к электродам, создают определенную разность потенциалов в каналах. Чем больше каналов, тем выше разрешающая способность такого детектора (способность различать соседние длины волн). Для повышения чувствительности в схему могут добавляться дополнительные элементы, такие как линзы, или устройство для покачивания дифракционной решетки из стороны в сторону, что также позволяет более тщательно изучить попадающий пучок.

Сигнал с ФЭП обрабатывается микропроцессором и поступает на компьютер, где уже строится спектр излучения в единицах интенсивность (ось Y) – длина волны излучения, нм (ось X). При необходимости спектр люминесценции может быть построен от энергии излучения, которая измеряется в электрон-вольтах (эВ).

В энергетической шкале спектры излучения приобретают физический смысл и могут сравниваться, например, с шириной запрещенной зоны полупроводника с целью расшифровки природы полос в спектре.

Коллоидный раствор наночастиц помещается в кювету, которая устанавливается в кюветное отделение. Для возбуждения излучения наночастиц используется ультрафиолетовый лазер. Для возбуждения видимого излучения используют фиолетовый лазер на 400 нм, а также лазеры с меньшей длиной волны, (см. спектр излучения [52], пик на 800 нм появляется как артефакт – второй порядок дифракции на дифракционной решетке). Лазерный пучок практически полностью поглощается наночастицами в кювете, остаток излучения проходит дальше. Под углом 90° располагается детектор излучения, собирающий излучение наночастиц. Для соединения различных частей оптической системы используется оптическое волокно (или оптоволокно).

Задача 6.6.3. (6 баллов)

В процессе измерения есть возможность варьировать такие параметры съемки как время интеграции и количество усреднений. Вы приступили к съемке и обнаружили, что сигнал крайне слабый и очень шумный. Объясните за что отвечает каждый параметр и как получить спектр высокой интенсивности и малой зашумленности.

Пояснения к ответу

Время интеграции – время накопления сигнала детектором. Чем больше это время, тем более интенсивный спектр получается. Количество усреднений – число итераций измерения спектра, после которого спектры усредняются, на экран выводится результат, при этом зашумленность спектра снижается.

Задача 6.6.4. (6 баллов)

Можно ли для съемки использовать очень концентрированные растворы? Объясните почему. p.s. зависит от конфигурации

Пояснения к ответу

Для съемки в кюветном отделении концентрированные растворы использовать нельзя, так как луч лазера либо не пройдет через золь насквозь, либо будет сильно ослабеваться. Это приведет к снижению интенсивности люминесценции на детекторе. Однако если детектор и лазер расположить под углом около 30 градусов и свести в одну точку на поверхности кюветы, то даже концентрированные растворы подойдут для такого метода, так как лазерному лучу при такой конфигурации не требуется проникать в золь.

Задача 6.6.5. (3 балла)

Что произойдет со спектром люминесценции, если при всех равных условиях повысить концентрацию анализируемого раствора?

Пояснения к ответу

Вначале интенсивность будет возрастать (больше наночастиц в единице объема будут люминесцировать), после достижения определенной концентрации лазер перестанет проникать сквозь золь и произойдет постепенное падение интенсивности спектра. Смещения спектра по длинам волн при этом не будет происходить.

Задача 6.6.6. (3 балла)

Ширина запрещенной зоны $CsPbCl_3$ составляет 3.06 эВ, $CsPbBr_3$ – 2.25 эВ, а $CsPbI_3$ – 1.72 эВ. Определите цвета люминесценции чистых соединений.

Пояснения к ответу

По формуле $E, \text{ эВ} = 1240/(\lambda, \text{ нм})$, получим 408.5, 551 и 721 нм соответственно для $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$.

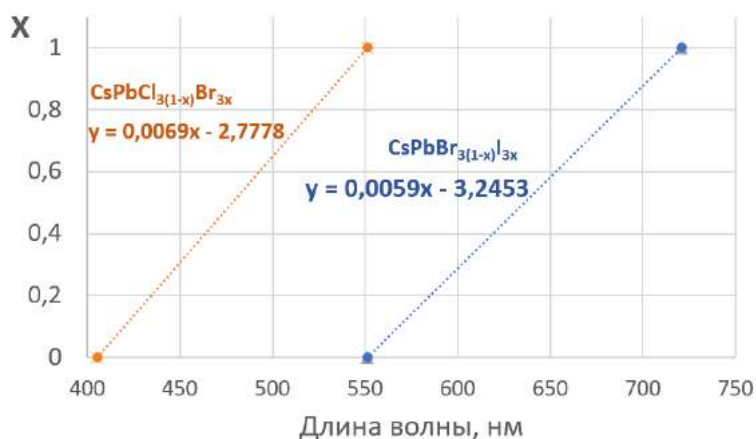
6.7. Вопросы по получению наночастиц состава $CsPbCl_3$ и $CsPbI_3$

Задача 6.7.1. (9 баллов)

Ширина запрещенной зоны $CsPbCl_3$ составляет 3.06 эВ, $CsPbBr_3$ – 2.25 эВ, а $CsPbI_3$ – 1.72 эВ. Последовательное замещение ионов брома на ионы хлора или иода постепенно смещает люминесценцию от зеленой к синей или красной. Напишите гипотетическую формулу соединений в виде $CsPbCl_xBr_y$ или $CsPbBr_xI_y$, у которых длина волны люминесценции составляет 660, 560 и 470 нм.

По формуле $E, \text{ эВ} = 1240/(\lambda, \text{ нм})$, рассчитаем длины волн люминесценции чистых соединений: 408.5, 551 и 721 нм соответственно для $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$

В предположении линейности изменения свойств от состава перовскитного соединения, получим следующие зависимости:



Подставляя в формулы соответствующие длины волн 660, 560 и 470 нм, получим:

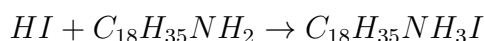
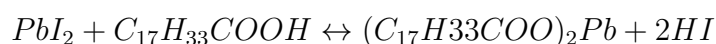
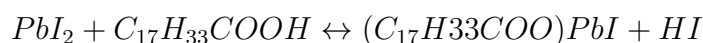
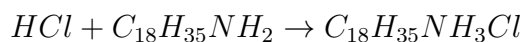
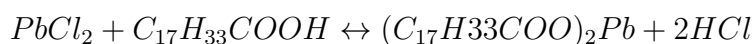
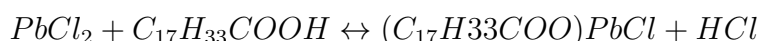
$CsPbBr_{1,05}I_{1,95}$	660 нм
$CsPbBr_{2,83}I_{0,17}$	560 нм
$CsPbCl_{1,4}Br_{1,6}$	470 нм

Задача 6.7.2. (11 баллов)

Напишите уравнения реакций, протекающих при растворении хлорида и бромида свинца в октадецене в присутствии ПАВ. Предположите, почему температура растворения хлорида свинца выше, чем иодида свинца.

Правильные уравнения (по 1.5 балла за реакцию).

Ответ:



Так как октадецен – неполярное соединение, то ионов в растворе не образуется, баллы снимались за присутствие ионов

2 балла за правильный ответ:

Хлорид свинца – более ионное соединение, чем иодид свинца. Энергия кристаллической решетки ввиду меньшего радиуса хлорид-иона выше у хлорида свинца, чем у иодида свинца. В пользу этого также у иодида ниже температура плавления. Энергия кристаллической решетки напрямую влияет на температуру растворения галогенидов.