



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Константинова Елизавета Александровна

**Метод электронного парамагнитного
резонанса для изучения
нанобиосистем**



Содержание работы

- 1. Введение*
- 2. Формирование нанокристаллов кремния для биологических применений*
- 3. Метод исследования образцов*
- 4. ЭПР-диагностика генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении нанокристаллов кремния*
- 5. Исследование фотосенсибилизации молекулярного кислорода в нанокремнии методом импульсного ЭПР*
- 6. Спектры ЭПР молекулярного кислорода при фотовозбуждении кремниевых нанокристаллов*
- 7. Заключение*



Введение

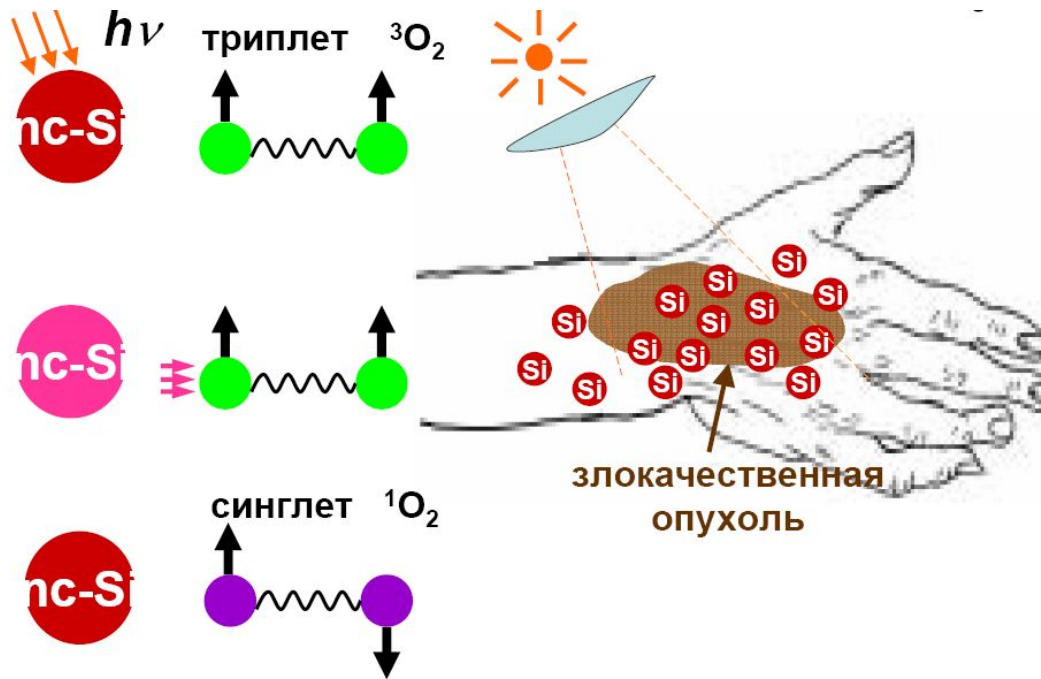


Рис.1 Фотодинамическая терапия рака с использованием биосовместимых суспензий нанокристаллов кремния



Рис.2 Взрывная реакция окисления нанокристаллического кремния

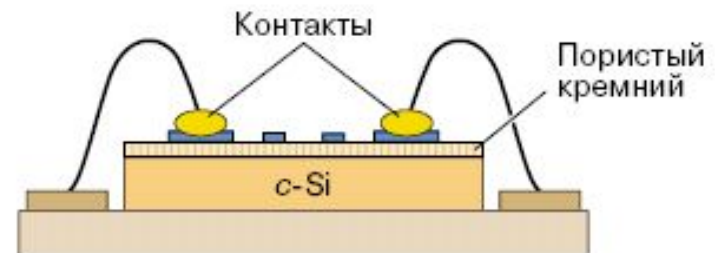
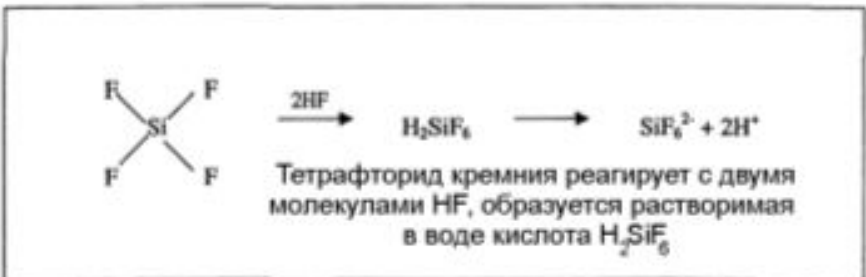
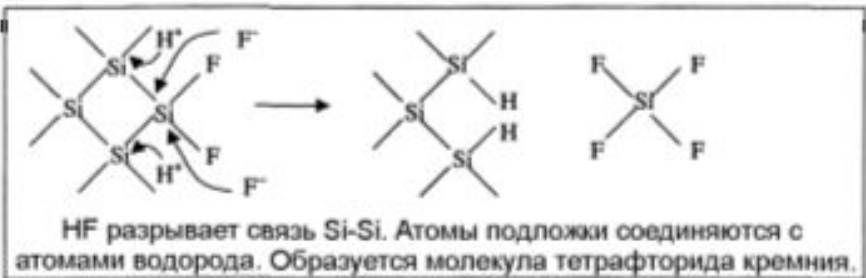
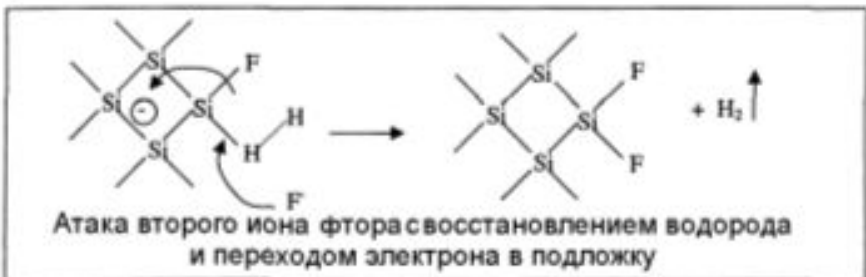
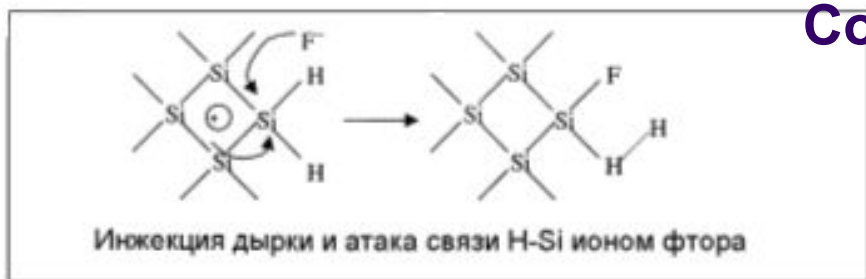


Рис. 3. Схематическое изображение сенсорного устройства на основе пористого кремния. Слой пористого кремния сформирован на подложке c-Si p-типа. Контакты сделаны из золота



Формирование нанокристаллов кремния

Состав электролита: $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$



1	$\text{Si} + 2\text{HF} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{H}_2$	Образование бифторида кремния
2	$2\text{SiF}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{SiF}_4$	Химическое восстановление кремния из бифторида кремния
3	$\text{SiF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{HF} + \text{H}_2$ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	Химическое окисление бифторида кремния до двуокиси кремния с последующим растворением ее в HF

Модель электрохимического травления поверхности кремния

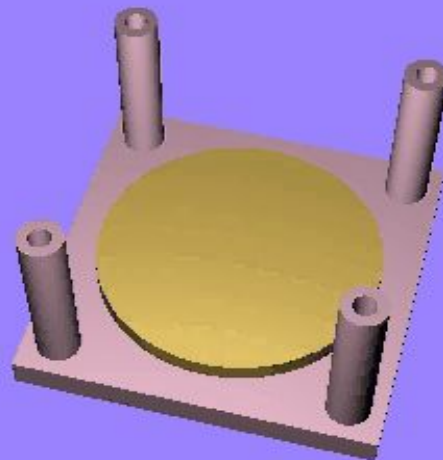


Формирование нанокристаллов кремния

	Микропористый Si	Мезопористый Si
ρ , Ом·см	10...20	$(10...20) \cdot 10^{-3}$
j , мА/см ²	50	50
Размер нанокристаллов	≤ 4 нм	> 4 нм



Формирование нанокристаллов кремния





Нанокристаллы кремния в слоях пористого кремния

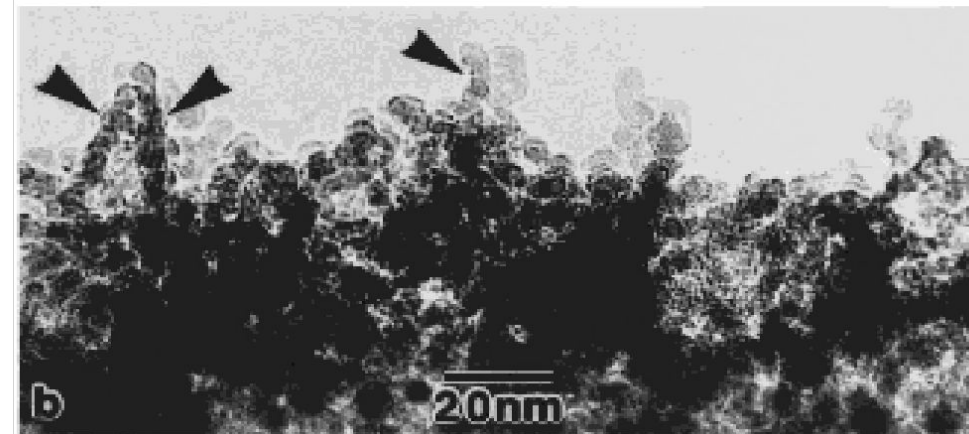
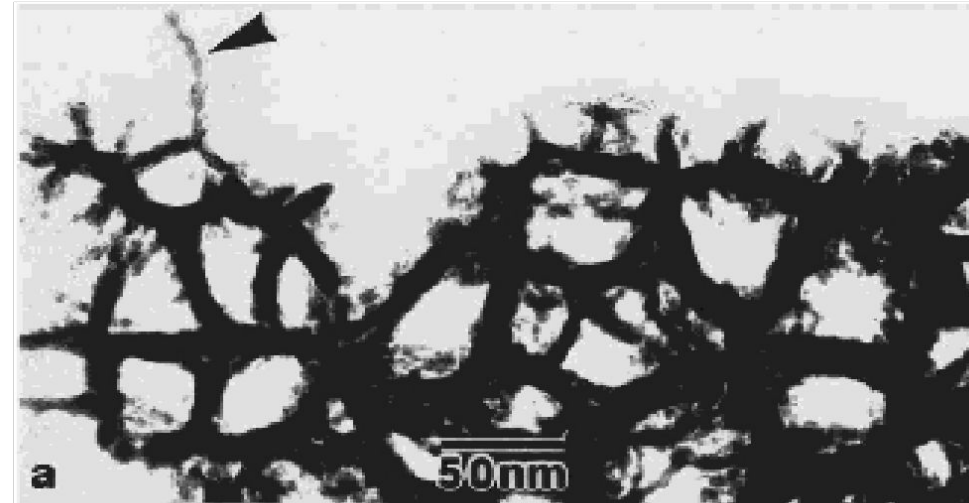
Расчет пористости с помощью гравиметрического метода:

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

m_1 - исходный вес подложки c-Si

m_2 - вес подложки c-Si с выращенной на ней пленкой ПК

m_3 - вес подложки c-Si без пленки ПК



Микрофотографии микропористого кремния Стрелками показана нитевидная структура кремниевого скелета. *Cullis A. G. et.al. J. Appl. Phys., 1997, v.82, p.909.*



Метод исследования образцов: Объекты, изучаемые методом ЭПР

- Атомы и молекулы с нечетным числом электронов (напр., атомы азота и водорода молекулы оксида азота (II)).
- Молекулы с четным числом электронов, обладающие отличным от нуля результирующим моментом импульса (напр., молекула кислорода).
- Ионы, имеющие частично заполненные внутренние электронные оболочки (например, ионы элементов переходных и редкоземельных металлов титана и эрбия, соответственно).
- Свободные радикалы (напр., метильный , гидроксильный радикалы). Такие радикалы являются химическими соединениями с неспаренным электроном.
- Так называемые центры окраски, которые представляют собой электроны (F-центры) и дырки, захваченные вакансиями отрицательных и положительных ионов, соответственно, (например, вакансии в кристаллах).
- Свободные электроны в полупроводниках.



Метод исследования образцов: Возможности метода ЭПР

Метод ЭПР (в тех случаях, когда его можно применить) дает наиболее прямые и точные сведения

- о природе, валентном состоянии и конфигурации парамагнитных центров и об их ближайшем окружении
- позволяет получить концентрации парамагнитных центров
- оценить их времена релаксации
- определить магнитную восприимчивость вещества

Если спиновые центры находятся в кристалле, то анализ спектра ЭПР позволяет

- найти симметрию кристаллического электрического поля и рассчитать энергетический спектр исследуемых центров.



Метод исследования образцов: **Уравнение ЭПР**

$$\hat{\mu}_e = -g\mu_B \hat{S}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \Rightarrow \hat{\mu}_e = -g\mu_B \hat{S} \quad \hat{H} = -\hat{\mu}_e H = g\mu_B H \hat{S}$$

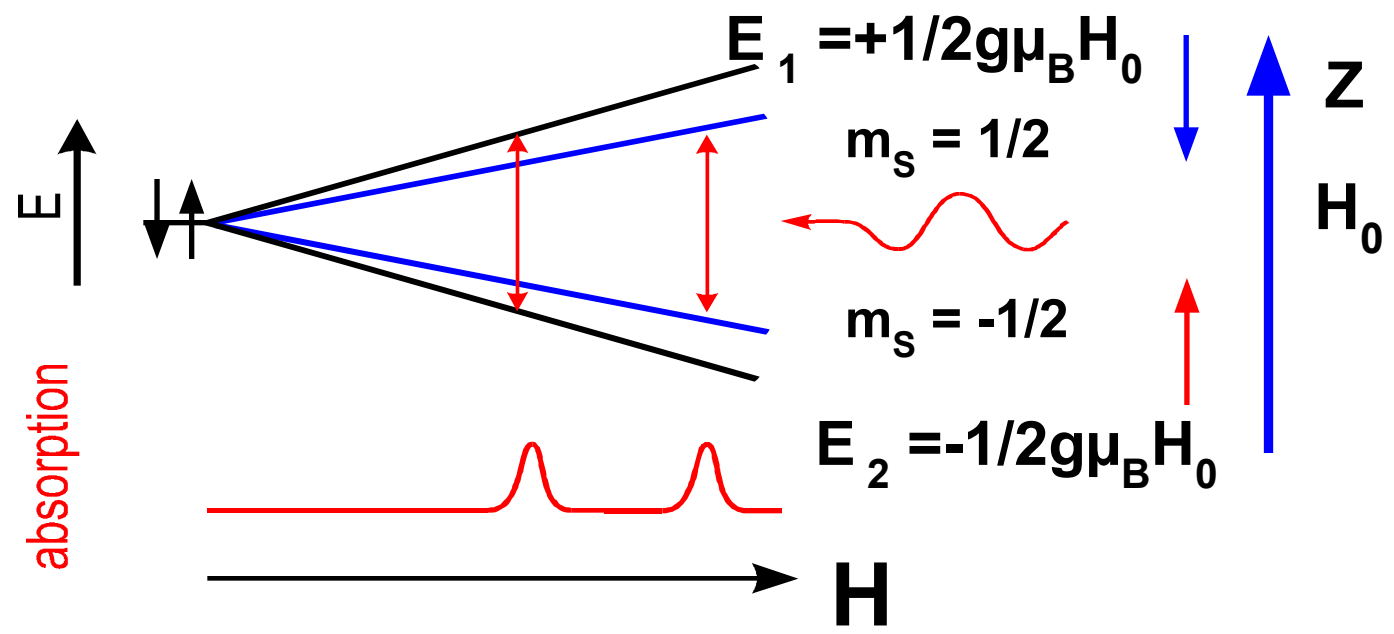
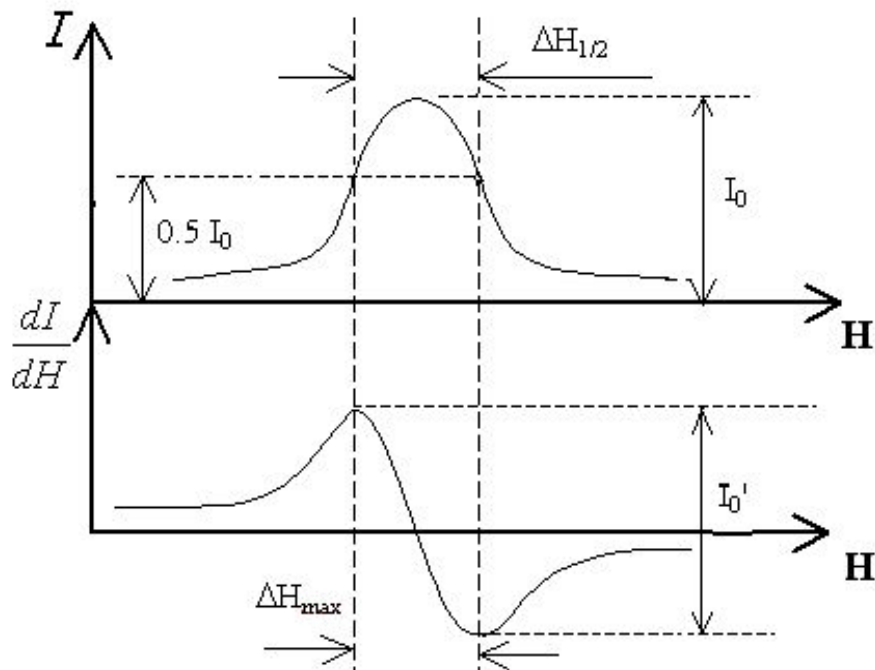


Схема расщепления энергетических уровней системы со спином $1/2$ в магнитном поле для случая $\mathbf{V}=\text{const}$

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H_0 = 30 \mu\text{eV} \quad (\text{для } \nu = 9 \text{ ГГц})$$



Метод исследования образцов: Спектр ЭПР и его основные параметры



$$h\nu = g_x \mu_B H_x = g_{Mn} \mu_B H_{Mn}$$

(a)

$$g_x = \frac{g_{Mn} H_{Mn}}{H_x}$$

(б)

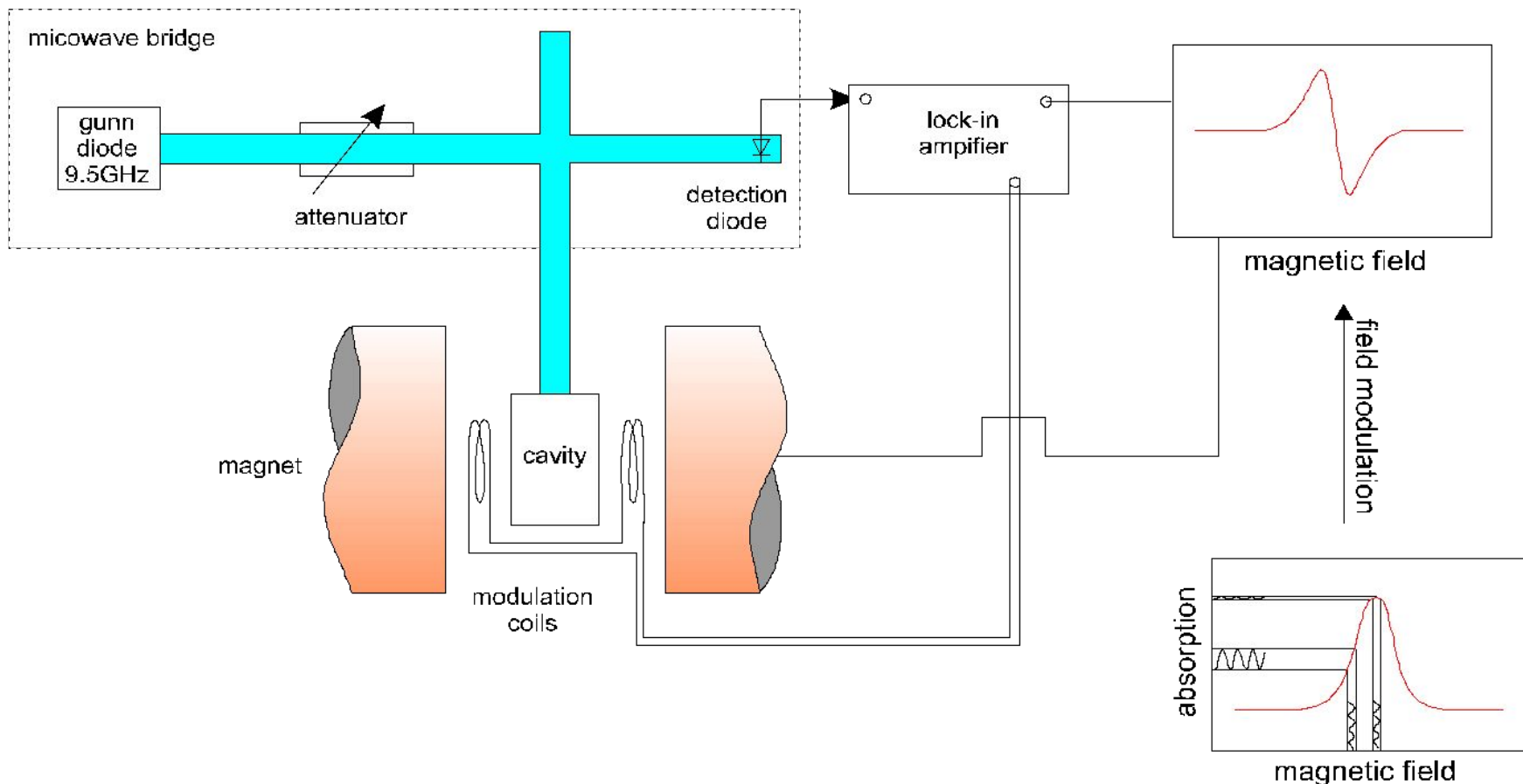
$$N_x^{abc} = \frac{N_{эм}^{abc} S_x}{S_{эм}}$$

$$N_x = \frac{N_x^{abc}}{m} \left(\frac{\text{спин}}{2} \right) = \frac{N_x^{abc}}{V} \left(\frac{\text{спин}}{\text{см}^3} \right) = \frac{N_x^{abc}}{S} \left(\frac{\text{спин}}{\text{см}^2} \right)$$

Линия спектра поглощения ЭПР (а) и кривая первой производной спектра ЭПР (б) для лоренцевой формы линии



Метод исследования образцов: Устройство ЭПР-спектрометра



max. sample size: 4.5 mm x 15 mm
temperature range: 3 K - 700K
microwave power: 2 μ W - 250 mW



Метод исследования образцов

Электронный парамагнитный резонанс:

прибор BRUKER ELEXSYS 580, X-диапазон: $\nu = 9.5$

ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс;

Q-диапазон: $\nu = 35$ ГГц, чувствительность

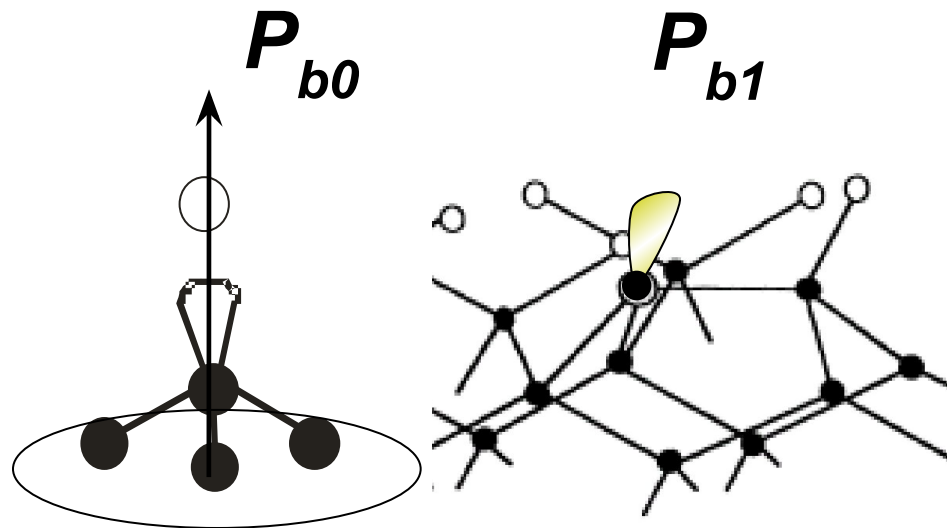
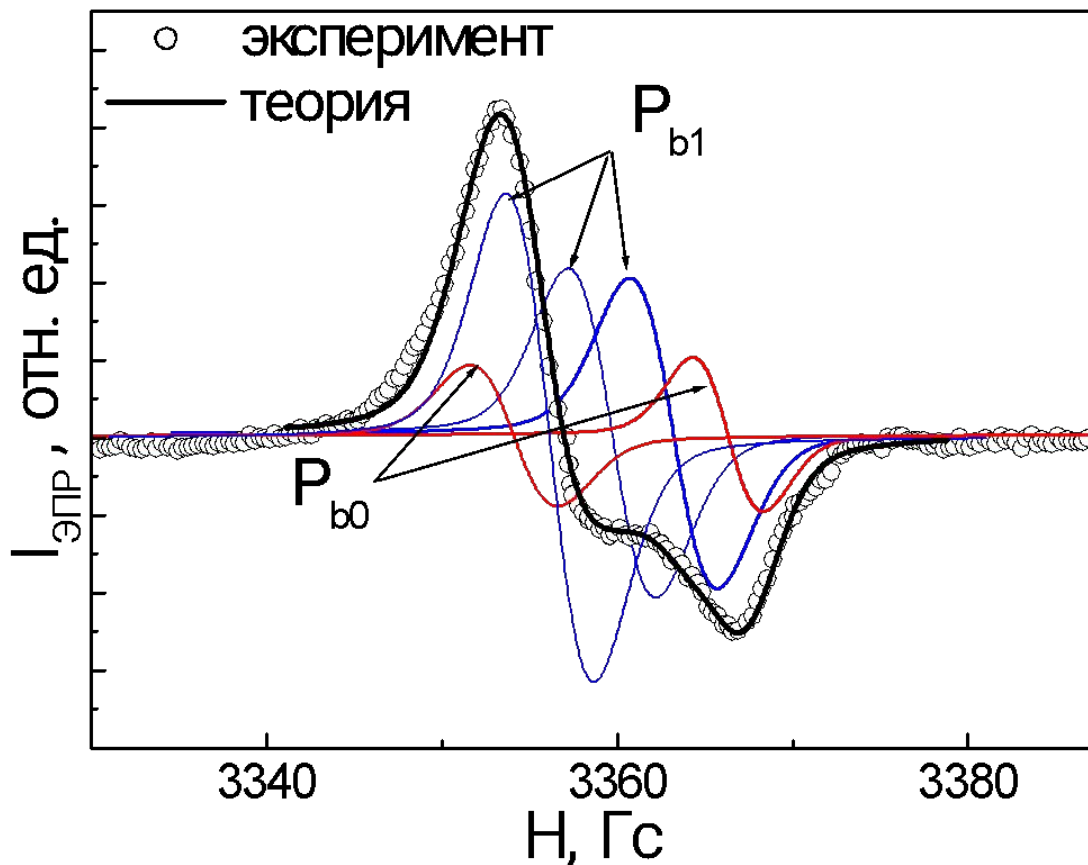
прибора $5 \cdot 10^9$ спин/ Гс;

импульсный ЭПР: чувствительность прибора

10^{15} спинов, временное разрешение 5 нс.



Исследование спиновых центров в пористом кремнии методом ЭПР



Схематичное изображение P_{b0} - и P_{b1} -центров. Черные кружки – атомы Si, светлые кружки- атомы кислорода.

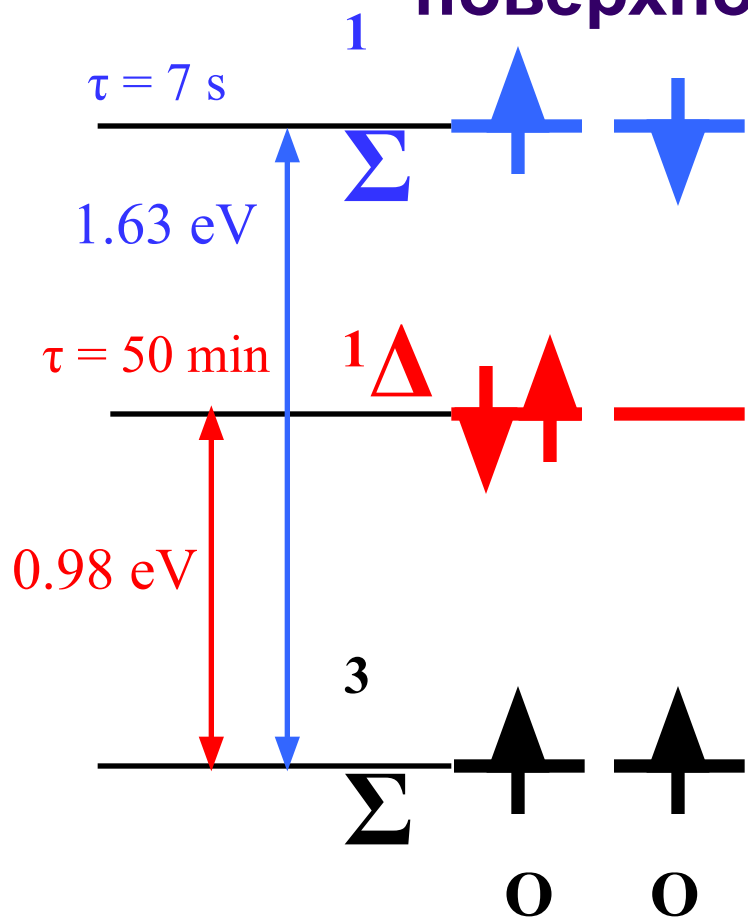
Разложение экспериментального спектра ЭПР пористого кремния (точки) на спектры ЭПР от P_{b0} - и P_{b1} -центров. Для сравнения представлен результат сложения теоретических спектров ЭПР (черная линия).

P_{b0} -центры: $g_{||}=2.0021$, $\Delta H_{||}=3.7$ Гс, $g_{\perp}=2.0091$, $\Delta H_{\perp}=4$ Гс

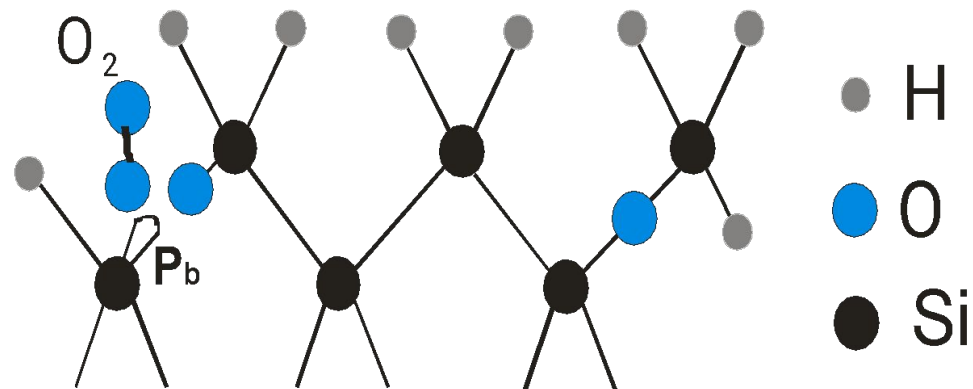
P_{b1} -центры: $g_1=2.0039$, $g_2=2.0059$, $g_3=2.0079$, $\Delta H=5$ Гс



Взаимодействие молекул кислорода с оборванными связями кремния на поверхности нанокристаллов



Фрагмент поверхности пористого кремния

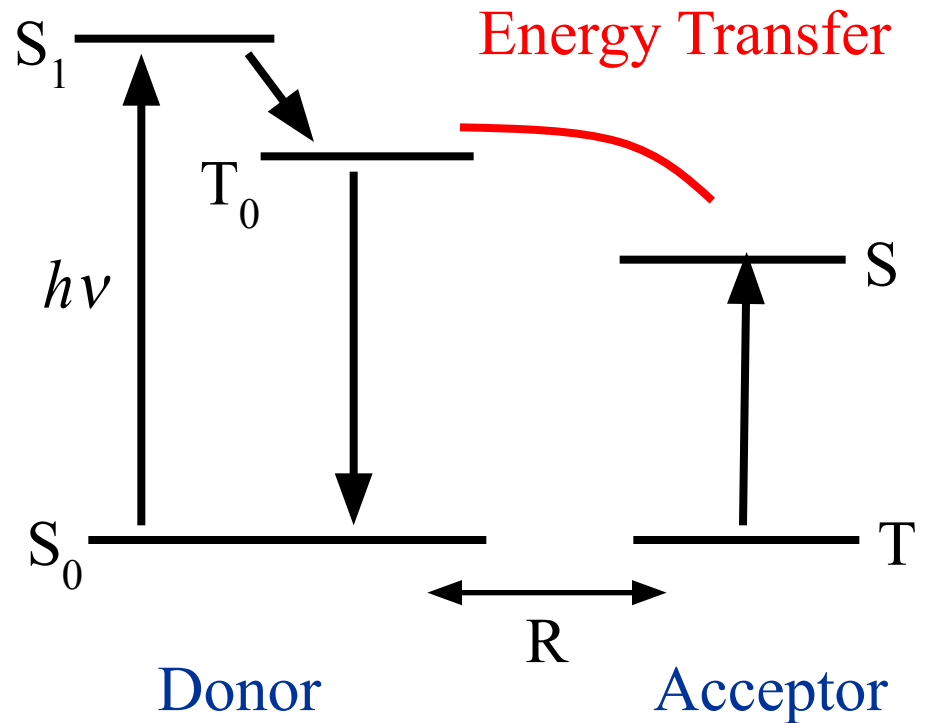
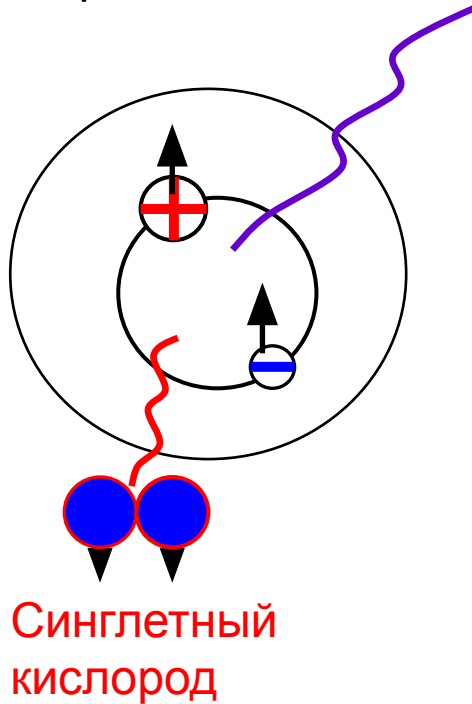


Схематичное изображение энергетических уровней молекулы кислорода (основного 3Σ и первых двух возбужденных 1Δ , 1Σ). Указаны времена жизни молекулы в возбужденном состоянии и энергии переходов.



Фотосенсибилизация молекулярного кислорода

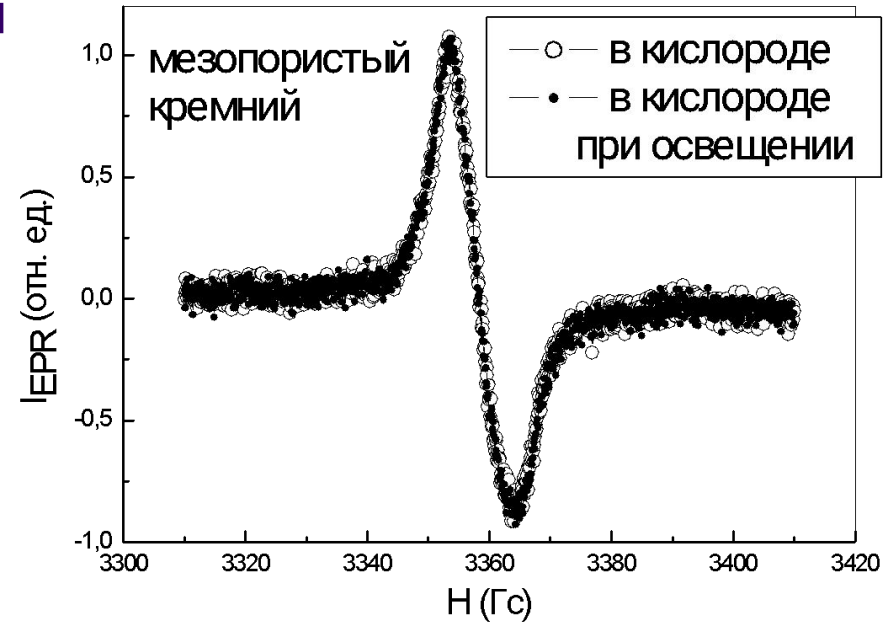
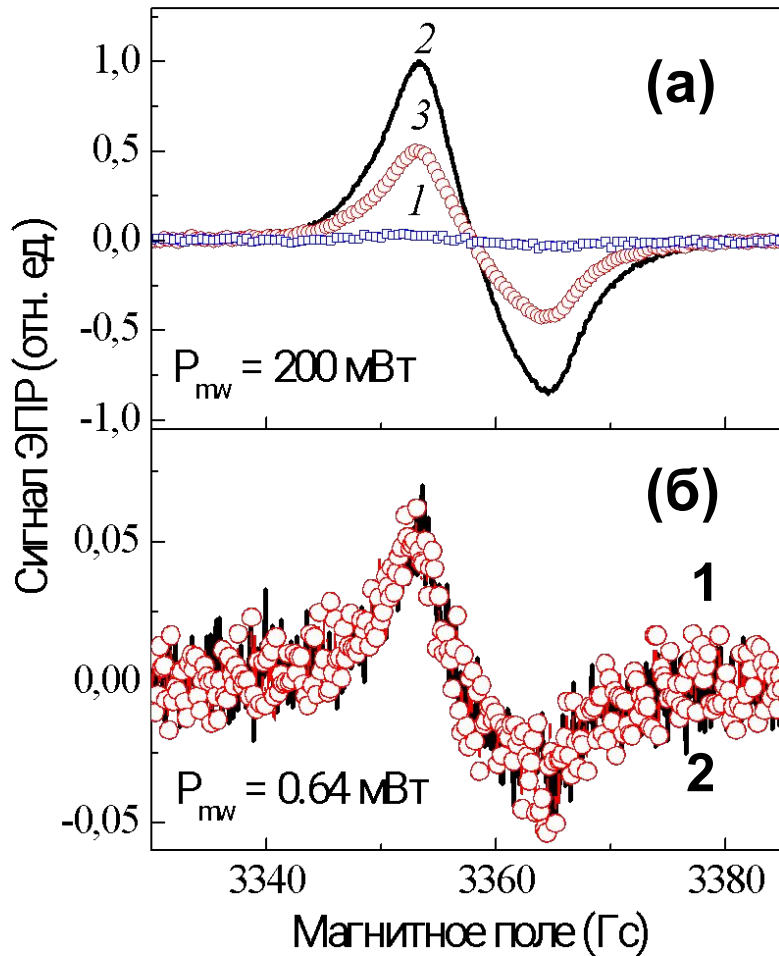
Нанокристалл Si



Механизм фотосенсибилизации кислорода объясняется передачей энергии от экситонов в нанокристаллах кремния молекулам триплетного кислорода ($^3\text{O}_2$, полный спин молекулы равен 1) на их поверхности.



ЭПР-диагностика генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении нанокристаллов в слоях микропористого кремния

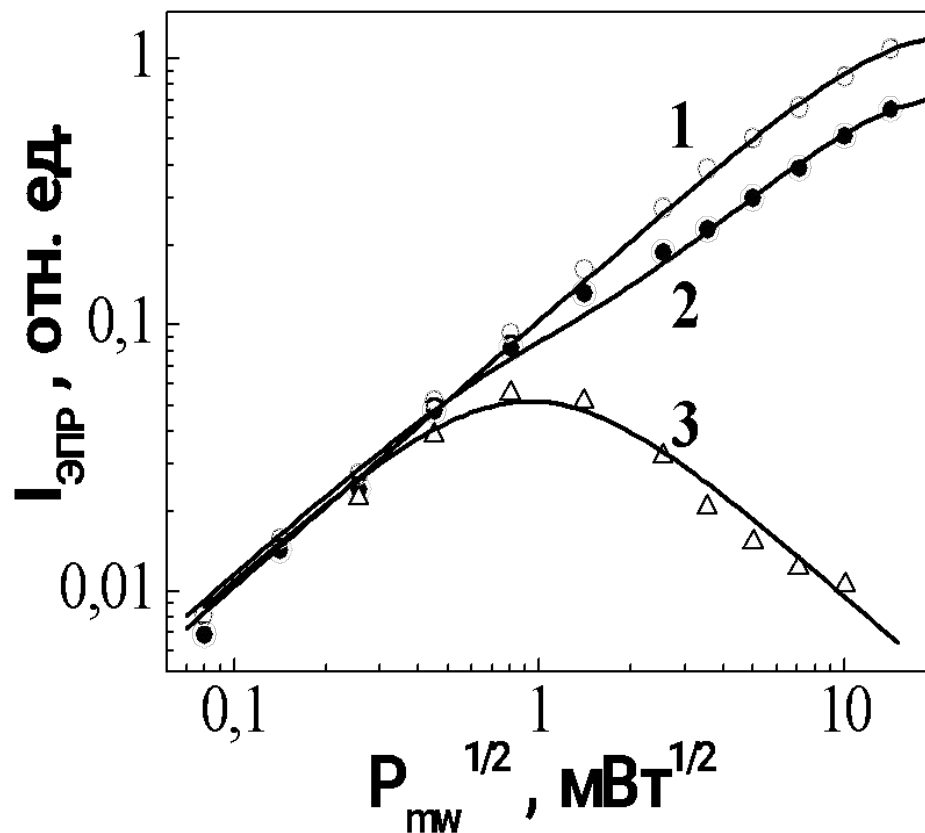


Спектры ЭПР микро-ПК в вакууме (1), а также в атмосфере кислорода в темноте (2) и при освещении (3) с интенсивностью $I_{exc} = 650$ мВт/см², измеренные при $P_{mw} = 200$ мВт.
(б) Спектры, ЭПР микро-ПК, измеренные при $P_{mw} = 0.64$ мВт в атмосфере кислорода в темноте (1) и при освещении (2).

Уменьшение амплитуды сигнала ЭПР для микро-ПК в вакууме и в кислороде при освещении происходит вследствие эффекта насыщения микроволновой мощностью.



ЭПР-диагностика генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении нанокристаллов кремния



$$(*) I_{\text{EPR}} \equiv Y_{\text{pp}} = \frac{4}{3^{3/2}} \frac{H_1 T_2^{3/2}}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} = \frac{a \sqrt{P_{\text{mw}}}}{1 + b P_{\text{mw}}}$$

$$I_{\text{EPR}}^{\text{light}} = \alpha \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{vac}} + \beta \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{dark}}$$

$$\alpha + \beta = 1$$

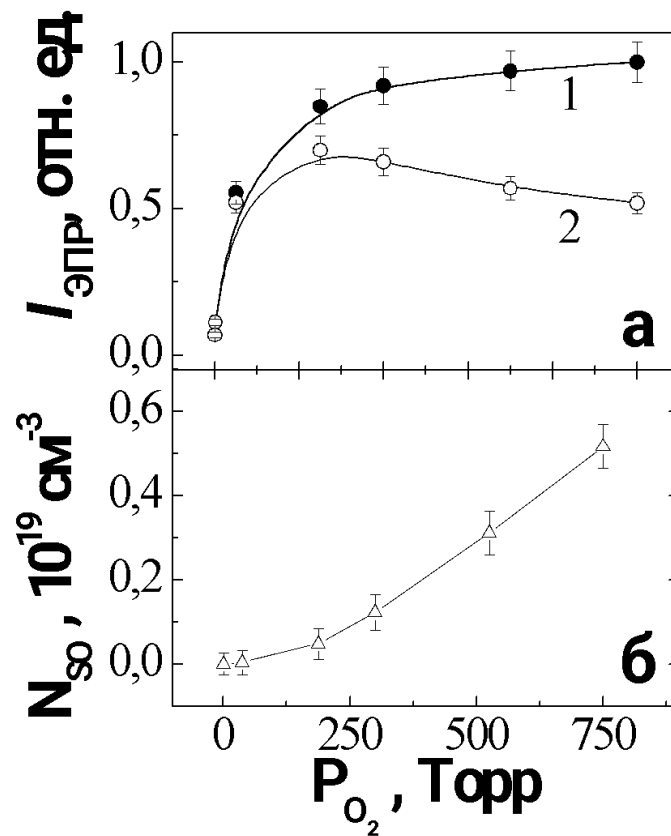
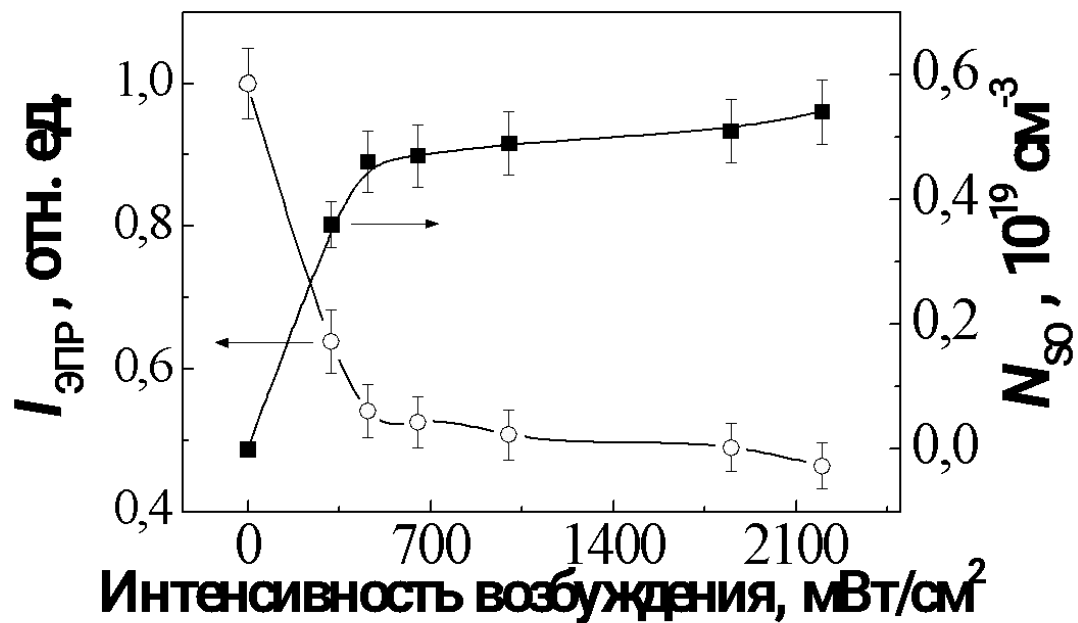
$$\alpha = \frac{I_{\text{EPR}}^{\text{dark}} - I_{\text{EPR}}^{\text{light}}}{I_{\text{EPR}}^{\text{dark}} - I_{\text{EPR}}^{\text{vac}}}$$

Кривые $I(P_{\text{mw}})$ в кислороде в темноте (1), в кислороде при освещении (2) и в вакууме (3). Аппроксимационные зависимости $I(P_{\text{mw}})$ получены с использованием выражения (*). Интенсивность освещения составляла 650 мВт/см^2 , давление кислорода 760 Торр .

Учитывая исходную концентрацию триплетного кислорода в порах ПК – $2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $p = 1 \text{ бар}$ (число Авогадро, деленное на молярный объем), величину α можно пересчитать непосредственно в концентрацию молекул $^1\text{O}_2$.



Изучение процесса генерации синглетного кислорода в микропористом кремнии при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света



Зависимости амплитуды сигнала ЭПР ПК и концентрации фотовозбужденных молекул $^1\text{O}_2$ от величины I_{exc} , измеренные при $P_{\text{mw}}=200 \text{ мВт}$ и $P_{\text{O}_2}=1 \text{ Торр}$.

(а) Зависимость амплитуды сигнала ЭПР образцов ПК от величины P_{O_2} в темноте (1) и при освещении (2). (б) Зависимость концентрации образующихся при фото-возбуждении ПК молекул $^1\text{O}_2$ от величины P_{O_2} . $I_{\text{exc}}=650 \text{ мВт/см}^2$, $P_{\text{mw}}=200 \text{ мВт}$.

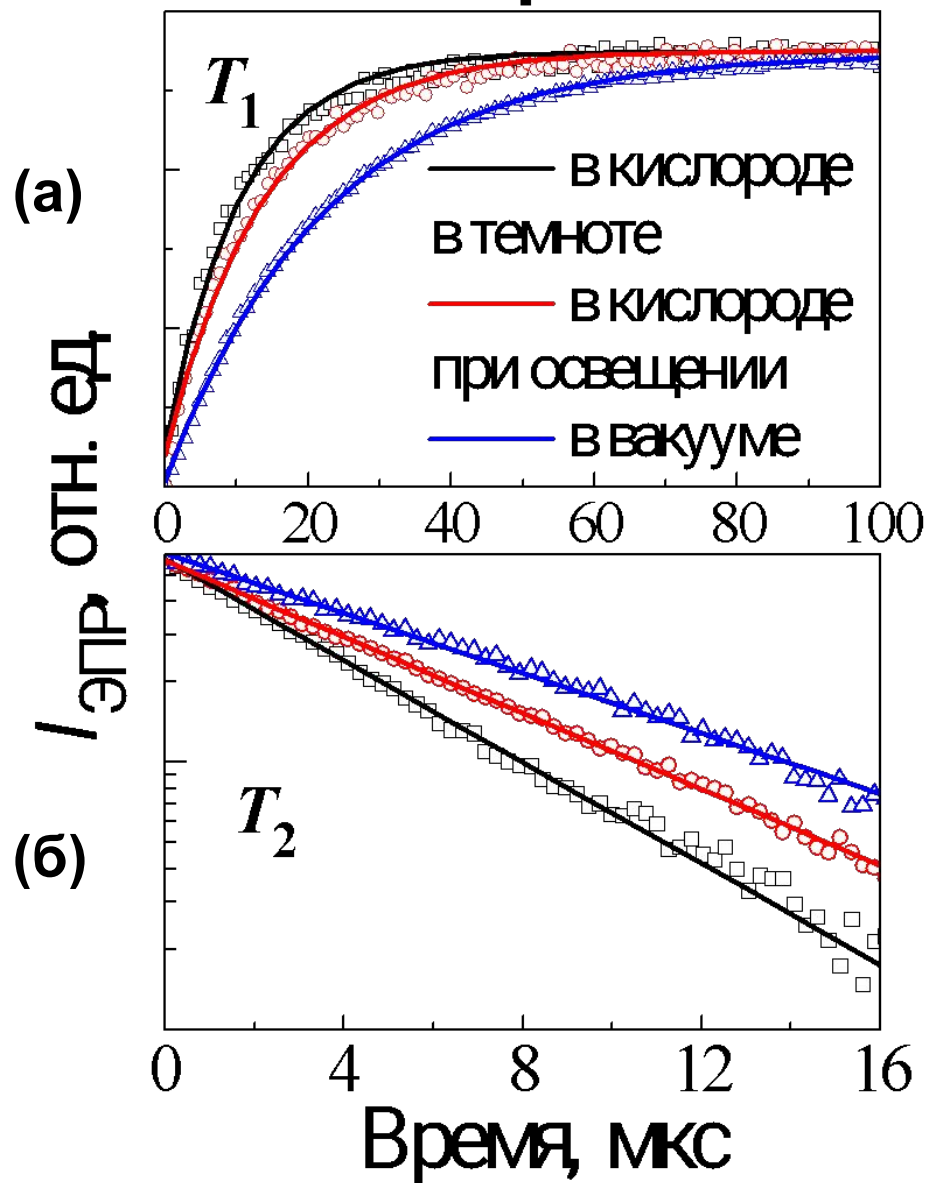


Измерение времен парамагнитной релаксации P_b -центров пористого кремния методом импульсного ЭПР

Микро-ПК

$$1/T_2 = 1/T_d + 1/(2T_1)$$

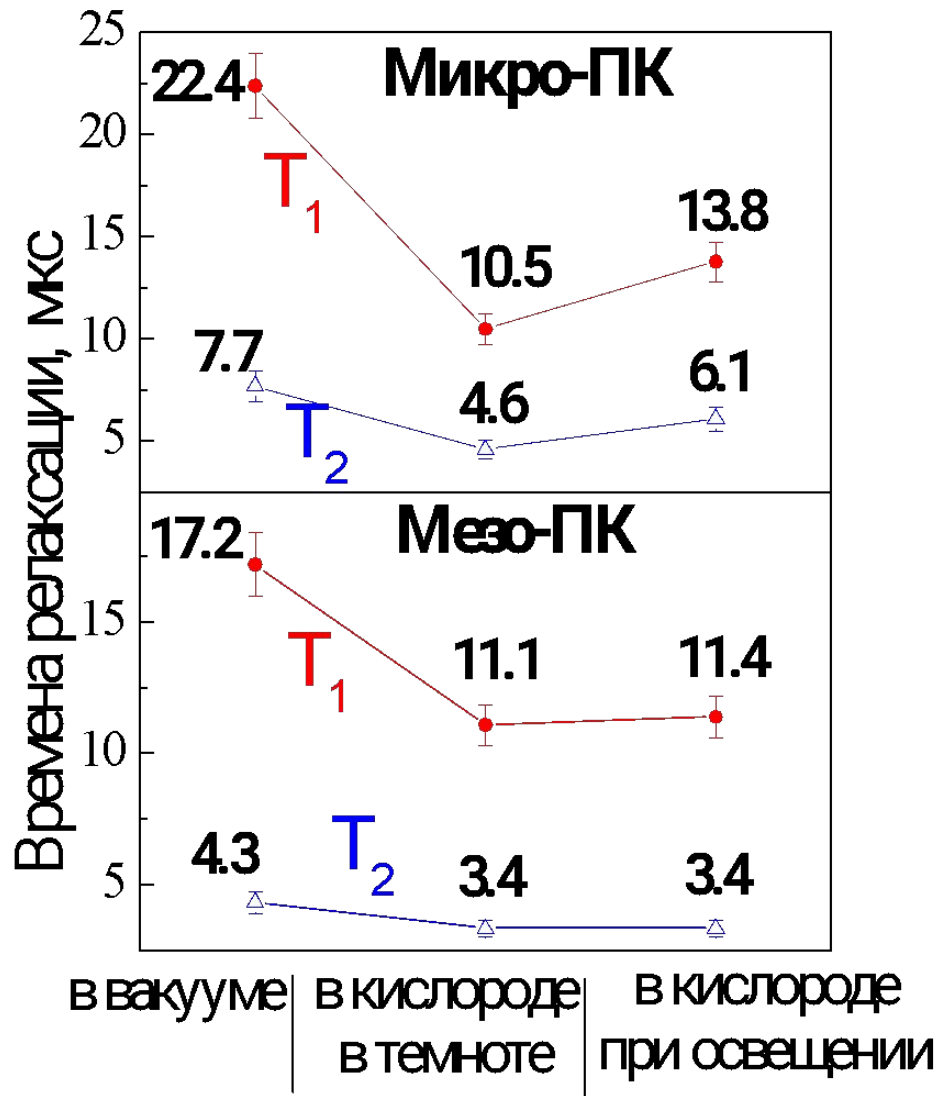
T_1 - время продольной релаксации, характеризует скорость установления равновесного значения продольной компоненты полной намагниченности образца. T_2 - время поперечной релаксации, характеризует релаксацию компоненты полной намагниченности образца, поперечной постоянному магнитному полю, до нуля. T_d - время, характеризует взаимодействия, не приводящие к перевороту спина.



Кинетики релаксации продольной (а) и поперечной (б) составляющей полной намагниченности микро-ПК в кислороде в отсутствие, при наличии освещения и в вакууме. Точки – эксперимент, линии - аппроксимирующие экспоненты.



Измерение времен парамагнитной релаксации P_b -центров пористого кремния методом импульсного ЭПР

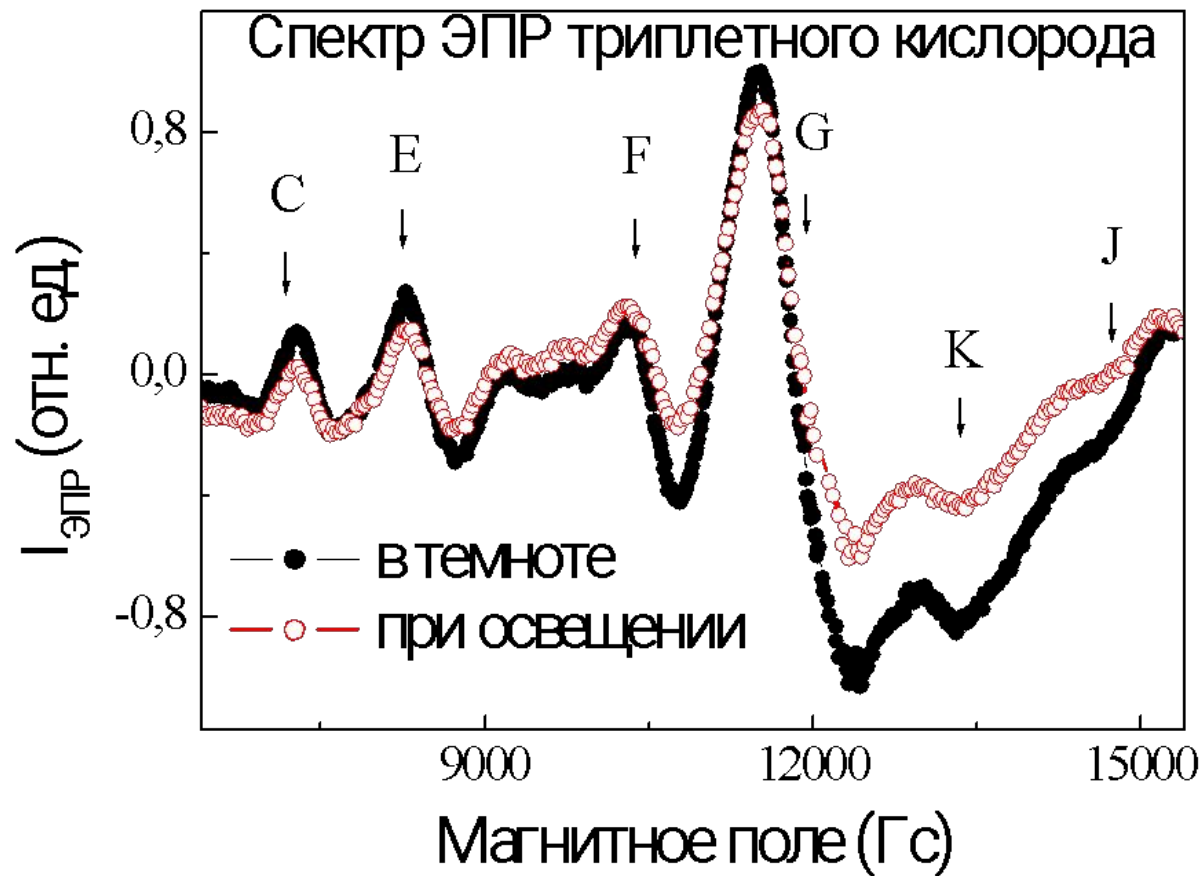


Зафиксировано увеличение времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации спиновых центров при освещении образцов в атмосфере кислорода, что объясняется уменьшением эффективности диполь-дипольного взаимодействия оборванных связей кремния и молекул триплетного кислорода вследствие перехода части последних в возбужденное состояние ($S=0$).

Времена релаксации спиновых центров T_1 (красный цвет) и T_2 (синий цвет) для микро-ПК и мезо-ПК при различных внешних условиях.



Прямое детектирование уменьшения концентрации триплетного кислорода при освещении пористого кремния



Спектры ЭПР молекул $^3\text{O}_2$ в порах микро-ПК в темноте и при освещении. Измерения выполнялись при $I_{\text{exc}} = 650 \text{ мВт/см}^2$ и $P_{\text{O}_2} \approx 500 \text{ Торр}$.

- Наличие нескольких линий обусловлено взаимодействием вращательного \mathbf{K} и спинового \mathbf{S} моментов импульса. Полный момент $J = K \pm 1$, так как $S = 1$. Линиям C, E, F, G, K, J соответствуют различные переходы $J, M_J \rightarrow J', M'_{J'}$.

Уменьшение амплитуды сигнала ЭПР при освещении образца свидетельствует об уменьшении концентрации триплетного кислорода за счет перехода части молекул (около 30 %) в синглетное состояние.

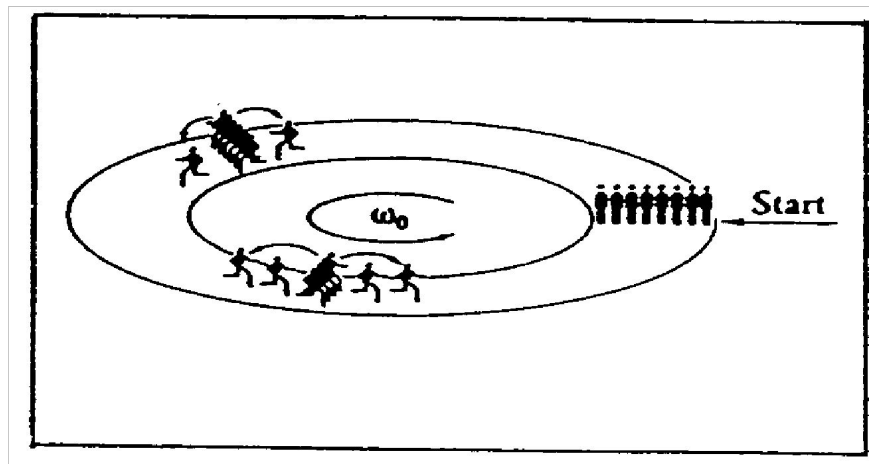
Заключение

- Выявлены особенности применения метода ЭПР для исследования нанобиосистем.
- Предложен новый метод ЭПР-диагностики генерации синглетного кислорода и определения его концентрации в ансамблях кремниевых нанокристаллов, основанный на изменении времен релаксации спинов – оборванных связей кремния.
- С помощью предложенного метода в режиме непрерывного воздействия микроволнового излучения изучен процесс генерации синглетного кислорода в слоях микропористого кремния при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света и получены оценки концентрации генерируемого синглетного кислорода.
- С использованием метода импульсного ЭПР зафиксировано увеличение времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации спиновых центров при освещении образцов микропористого кремния в кислороде, что объясняется генерацией синглетного кислорода.
- Выполнено детектирование молекул триплетного кислорода на поверхности пористого кремния методом ЭПР спектроскопии. Обнаружено уменьшение их концентрации примерно на 30 % при фотовозбуждении нанокристаллов кремния в слоях микропористого кремния, что свидетельствует о переходе части молекул $^3\text{O}_2$ в синглетное состояние и согласуется с другими данными по исследованию процесса генерации синглетного кислорода.
- Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования кремниевых нанокристаллов в качестве фотосенсибилизатора молекулярного кислорода для биомедицинских применений.

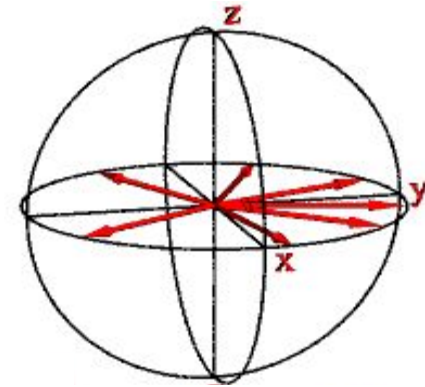
СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Релаксация величины M_{XY} : T_2 -процесс

Как долго сохраняется M_{XY} после выключения СВЧ импульса?



Аналогия с бегунами

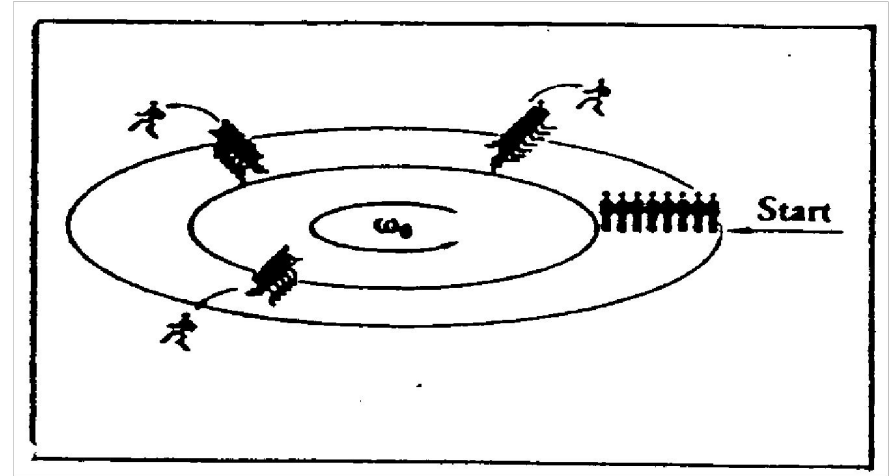
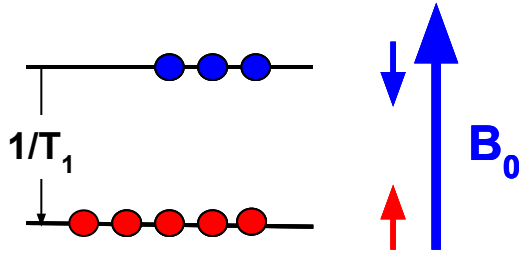


$$M_{XY}(t) = M_{XY0} \cdot e^{-t/T_2}$$

Спин-спиновое взаимодействие

Релаксация величины M_z : T_1 -процесс

Relaxation

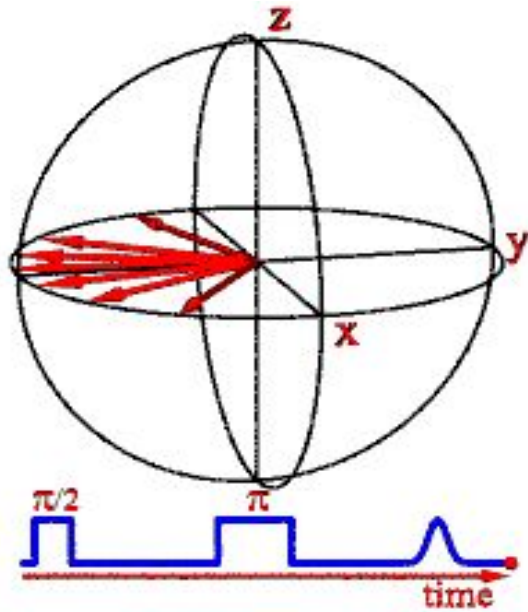


$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1} \right)$$

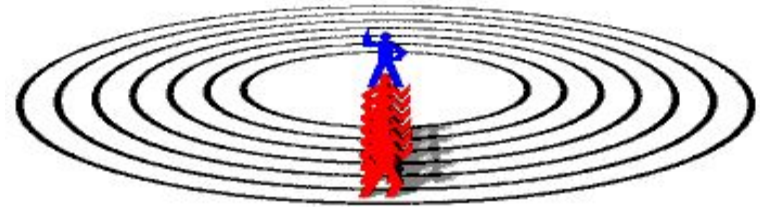
Аналогия с бегунами

Релаксация энергии: взаимодействие с фононами

Спиновое ЭХО



Аналогия с бегунами



π -импульс соответствует
отсчету времени назад

