

Влияние характеристик растворителя на оптические свойства углеродных точек

А.А. Корепанова*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра квантовой электроники
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Поступила в редакцию 31.05.2023; подписана в печать 29.07.2023)

Исследованы зависимости фотолюминесценции двух видов углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом и методом Хаммерса, от характеристик различных растворителей. В результате анализа полученных спектров фотолюминесценции суспензий обоих видов углеродных точек во всех использованных растворителях было выявлено значительное влияние кислотности, основности и относительной полярности растворителя на интенсивность и стоксов сдвиг фотолюминесценции углеродных точек. Полученные результаты объясняются процессами изменения химических свойств углеродных точек при взаимодействии со средами, обладающими различающимися физико-химическими характеристиками.

PACS: 32.50.+d

УДК: 538.9

Ключевые слова: углеродные точки, фотолюминесценция, кислотность, основность, относительная полярность, стоксов сдвиг.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нанотехнологиях, в диагностике различных наносистем, в том числе в биомедицине крайне актуальна задача создания и развития оптических сенсоров для определения различных физико-химических параметров окружающей среды. Наносенсоры на основе углеродных точек (УТ) являются одними из наиболее перспективных материалов для решения указанных задач благодаря уникальной совокупности свойств. УТ обладают стабильной интенсивной фотолюминесценцией в видимом диапазоне, нетоксичны, биосовместимы, просты в синтезе, имеют низкую стоимость и большое разнообразие прекурсоров [1]. Спектральные характеристики УТ чувствительны к изменению параметров и составных компонент среды. Они реагируют на силу водородных связей между УТ и растворителем [2], изменение водородного показателя [3], температуры суспензии [4] и т. д. Для разработки эффективных наносенсоров на базе УТ необходимо изучить механизмы взаимодействия наночастиц с молекулами окружения и механизмы влияния этих взаимодействий на спектральные характеристики УТ [5]. В данной работе исследуется влияние различных растворителей на оптические свойства УТ, а также анализируются закономерности обнаруженных процессов.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись УТ, синтезированные гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина (УТ1) и УТ, синтезированные методом Хаммерса из пластин графита (УТ2). Для приго-

товления суспензий УТ использовались пять растворителей: деионизированная вода (система очистки воды Millipore Simplicity UV), этанол, метанол, изопропиловый спирт и ацетон. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) суспензии УТ регистрировались при возбуждении диодным лазером (длина волны 405 нм, мощность 50 мВт) в 90° регистрационной схеме с использованием монохроматора Acton 2500i и ФЭУ Hamamatsu RMT H8259-01 с практическим спектральным разрешением 1 нм. Образцы исследовались в кварцевых кюветках.

Для количественного сравнения интенсивности ФЛ УТ использовался параметр F_0 , рассчитанный по методу, описанному в работах [6, 7]:

$$F_0 = \frac{S_{\text{ФЛ}}}{S_{\text{ФЛ растворителя}}} / \frac{S_{\text{КР}}^{\text{вода}}}{S_{\text{КР}}^{\text{растворитель}}},$$

где S — площадь под спектральной линией на графике (рис. 1).

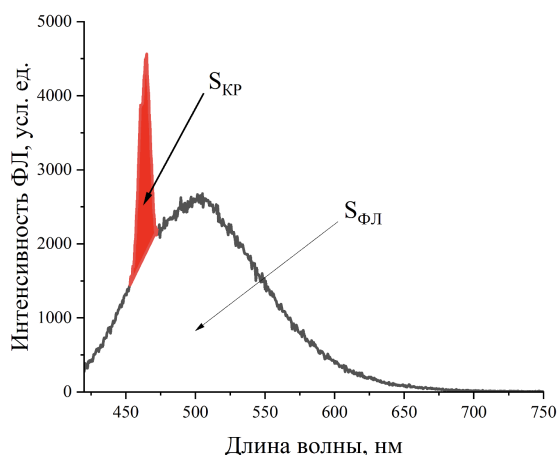


Рис. 1. Иллюстрация расчета параметра F_0

* korepanova.aa20@physics.msu.ru

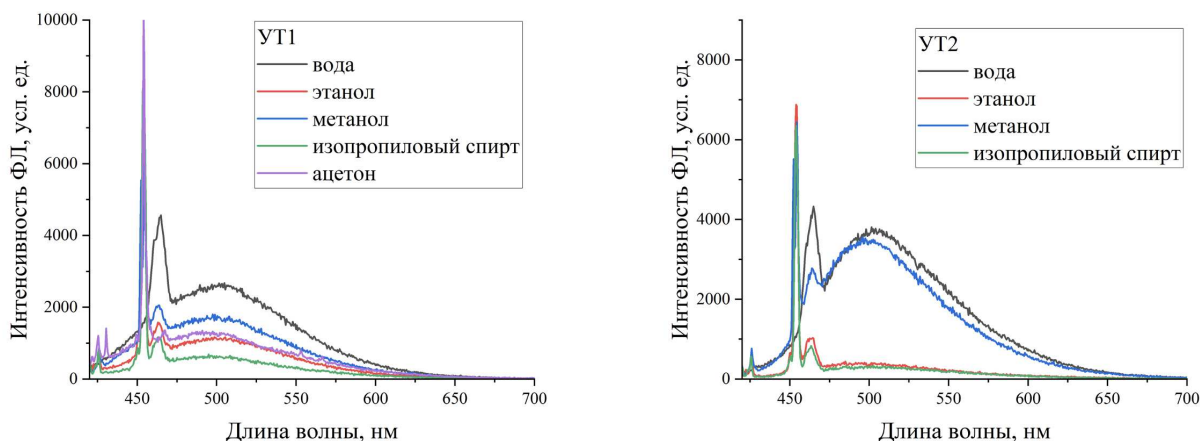


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции УТ1 и УТ2 в суспензиях при возбуждении на длине волны 405 нм диодным лазером

Обработка спектров, необходимая для расчета параметра интенсивности ФЛ F_0 , проводилась с помощью программного обеспечения Spectragraph.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ суспензий УТ в различных растворителях.

Спектры ФЛ суспензий УТ представляют собой широкие полосы с максимумом в районе 500–505 нм. В представленных спектрах наблюдаются полосы комбинационного рассеяния с максимумами на 455 и 465 нм, обусловленные колебаниями СН и ОН групп в составе молекул использованных растворителей, соответственно.

Как видно из представленных результатов, в разных растворителях полоса ФЛ отличается как по интенсивности, так и по положению максимума. Так, для обоих видов УТ наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается в воде, а наименьшая — в изопропиловом спирте. Для количественной оценки смещения максимума полосы ФЛ от свойств растворителя был рассчитан стоксов сдвиг ФЛ.

Чтобы исключить возможное выгорание УТ под действием непрерывного лазерного излучения и его проявление в спектрах ФЛ был проведен эксперимент, в котором в течение 7.5 мин (время регистрации одного спектра ФЛ, представленного на рис. 3, составляет 6 мин) проводилась регистрация ФЛ на длине волны 500 нм при постоянной лазерной экспозиции.

Обнаружено, что при возбуждении диодным лазером интенсивность ФЛ резко падает в начальный момент времени, а затем в течение 7.5 мин облучения с постоянной мощностью 50 мВт интенсивность ФЛ УТ1 снижается на 5%, а интенсивность ФЛ УТ2 снижается на 18% (рис. 3). Эти значения уменьшения интенсивности ФЛ можно объяснить осаждением малой части УТ на дно кюветы с течением времени. Исходя из полученных результатов, был сделан вывод, что под действием непрерывного лазерного излучения данные УТ не выгорают.

Для исследования механизмов влияния свойств рас-

творителя на оптические свойства УТ был проведен анализ зависимости величины F_0 от относительной полярности f , диэлектрической проницаемости ϵ , показателя преломления растворителя n [8], а также от системы физико-химических параметров растворителей по Каталану [9]. Перечисленные параметры представлены в таблице.

Таблица. Параметры использованных растворителей

№	Растворитель	ϵ	n	f	Каталан	
					SB	SA
1	вода	81.00	1.333	1.00	0.025	1.062
2	метанол	32.66	1.3284	0.762	0.545	0.605
3	этанол	24.55	1.3614	0.654	0.658	0.400
4	изопропиловый спирт	19.92	1.3772	0.617	0.830	0.283
5	ацетон	20.56	1.3586	0.355	0.475	0

В результате проведенного анализа была обнаружена корреляция параметров F_0 и стоксовых сдвигов ФЛ с параметрами относительной полярности f и эмпирическими параметрами SA и SB, где SA - параметр кислотности растворителя, характеризующий донорные свойства его молекул, а SB - параметр основности растворителя, характеризующий акцепторные свойства его молекул.

На рис. 4 изображены графики зависимостей стоксова сдвига и параметра F_0 интенсивности ФЛ УТ от относительной полярности растворителя. На графиках наблюдается рост как стоксова сдвига, так и интенсивности ФЛ с увеличением полярности растворителя. Смещение положения максимума полосы ФЛ в более длинноволновую область говорит о том, что с ростом полярности растворителя нарастает диссипация колебательной энергии возбужденных состояний УТ при перераспределении электронов в окружающих УТ мо-

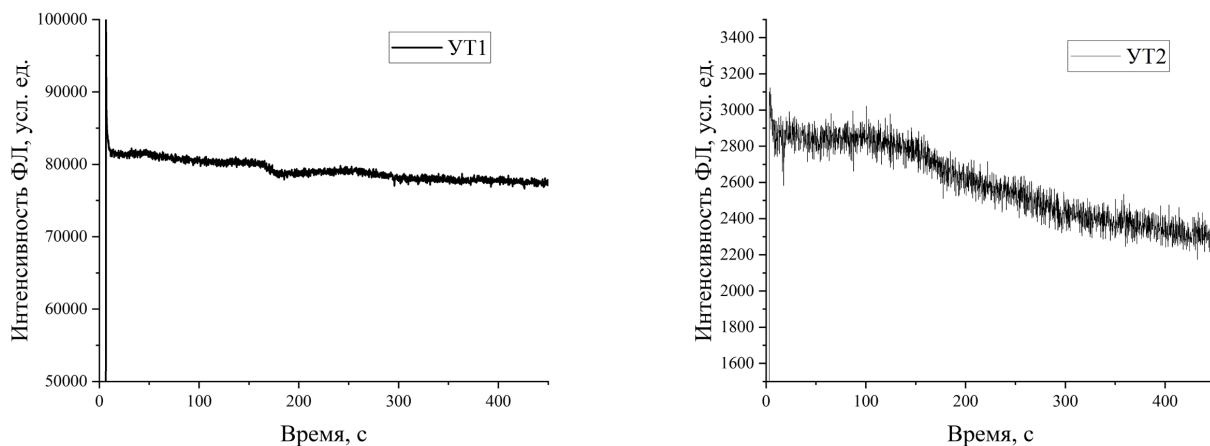


Рис. 3. Графики зависимости интенсивности ФЛ УТ в водной суспензии от времени облучения лазером

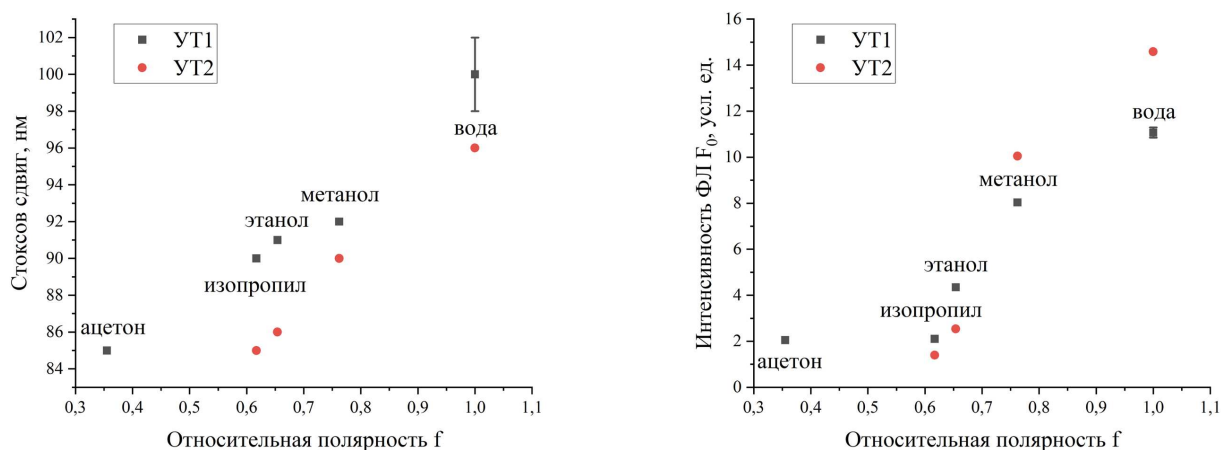


Рис. 4. Графики зависимости стоксова сдвига и интенсивности ФЛ от относительной полярности растворителя при возбуждении на 405 нм диодным лазером

лекулах растворителя, вызванном изменением дипольного момента УТ при возбуждении [5].

На рис. 5 представлены графики зависимости стоксова сдвига и интенсивности ФЛ УТ от параметров кислотности и основности исследованных растворителей.

Стоксов сдвиг ФЛ возрастает с увеличением кислотности растворителя для всех исследованных растворителей и убывает с увеличением основности растворителя для протонных растворителей (всех, кроме ацетона). Вода, этанол, метанол и изопропиловый спирт имеют ненулевые параметры как кислотности, так и основности, в то время как ацетон является только основным растворителем. Исходя из положения точки ацетона на графиках зависимостей стоксова сдвига и интенсивности ФЛ от СВ, можно предположить, что влияние кислотности растворителя на рассматриваемые спектральные параметры более существенно, нежели влияние основности. Кислотность вещества определяет его способность отдавать протоны, то есть быть донором

для образования водородных связей. Атом, к которому присоединяется протон, называется центром кислотности. В результате присоединения протона к центру кислотности образуется ион H^+ , происходит протонирование атома-акцептора [10]. Центрами кислотности УТ являются гидроксильные, карбоксильные и аминоксильные группы, наличие которых на поверхности УТ показала спектроскопия ИК поглощения. Возможным объяснением роста стоксова сдвига и интенсивности ФЛ УТ в суспензии при увеличении показателей кислотности растворителя может быть изменение структуры электронных уровней УТ вследствие роста числа протонированных групп поверхности УТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании были изучены оптические свойства двух видов УТ в пяти различных растворителях. Были получены спектры фотолюминесценции УТ

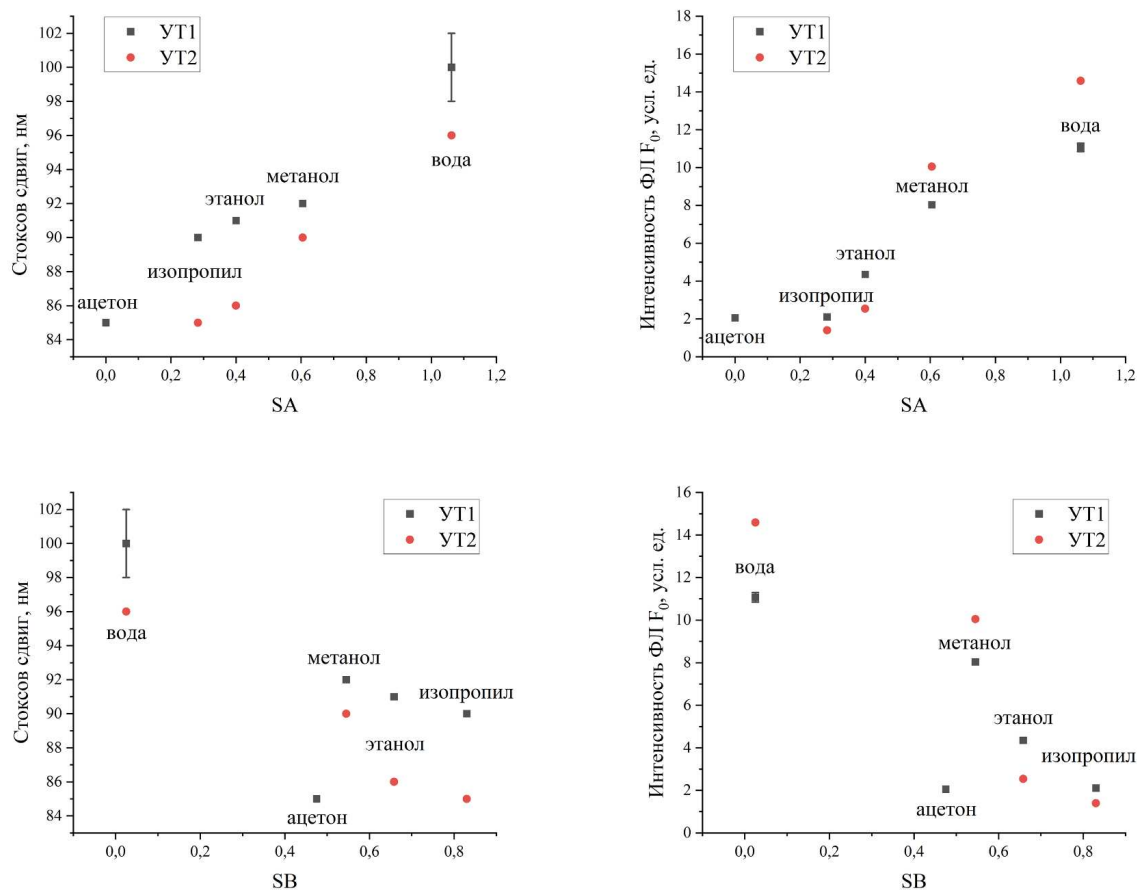


Рис. 5. Графики зависимости стоксова сдвига и интенсивности ФЛ от SA и SB растворителя

во всех суспензиях, рассчитаны величины параметра интенсивности F_0 и стоксова сдвига ФЛ и проведена проверка стабильности ФЛ исследованных образцов. На основе анализа полученных результатов было установлено, что спектры флуоресценции УТ1 и УТ2 существенно зависят от растворителя. Стоксов сдвиг и интенсивность флуоресценции УТ1 и УТ2 возрастают с увеличением относительной полярности и показателя кислотности растворителя и уменьшаются с ростом показателя основности растворителя. Выдвинута

гипотеза о влиянии изменения структуры электронных уровней функциональных групп на поверхности УТ на флуоресцентные свойства УТ.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-12-00138, <https://rscf.ru/project/22-12-00138/>.

Часть экспериментальных результатов, использованных в данной работе, получена с помощью Фурье ИК-спектрометра, закупленного по Программе развития МГУ (Соглашение № 65 от 04.10.2021).

[1] Liu M. // Nanoarchitectonics. 2020, N. 1, **1**, P. 1–12.
[2] T. Dolenko, S. Burikov, K. Laptinskiy, J. M. Rosenholm, O. Shenderova, I. Vlasov. // Phys. Stat. Sol. 2015, N. 11, P. 212.
[3] Y. Chen, X. Sun, W. Pan, G. Yu, J. Wang. // Frontiers in Chemistry. 2020, N. 7, P. 911.
[4] O.E. Sarmanova et al. // Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021, P. 258.
[5] Lakowicz J. R. (Ed.). Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2006.
[6] A.M. Vervald, A.D. Salekhov, T.A. Dolenko. // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics.

2022, N. 6, **15**, P. 710-717.
[7] Tatiana Dolenko, Sergey Burikov, Kirill Laptinskiy, Jessica M. Rosenholm, Olga Shenderova, Igor Vlasov. // Physica status solidi (a). 2015, N. 11, **212**, P. 2512-2518.
[8] Alimari, A., Воїж, В., Mijin, D., Marinkovič, A., Valentič, N., & Уљжмліж, G. // Arabian Journal of Chemistry. 2015, N. 2, 8, P. 269–278.
[9] Javier Catalán. // The Journal of Physical Chemistry B. 2009, N. 113, 17, P. 5951-5960.
[10] Morrison, Robert T., Boyd, Robert Neilson. Organic Chemistry, 1967.

Influence of Solvent Characteristics on the Optical Properties of Carbon Dots

A.A. Korepanova

*Department of Quantum Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

E-mail: korepanova.aa20@physics.msu.ru

The dependences of the photoluminescence of two types of carbon dots synthesized by the hydrothermal method and the Hummers method on the characteristics of various solvents were achieved. As a result of the analysis of the obtained photoluminescence spectra of suspensions of both types of carbon dots in all used solvents, a significant effect of the acidity, basicity, and relative polarity of the solvent on the intensity and Stokes shift of the photoluminescence of carbon dots was revealed. The results obtained are explained by the processes of change in the chemical and electrical properties of carbon dots when interacting with media with different physicochemical characteristics.

PACS: 32.50.+d.

Keywords: carbon dots, photoluminescence, acidity, basicity, relative polarity, Stokes shift.

Received 31 May 2023.

Сведения об авторах

Корепанова Анисия Алексеевна — студентка; e-mail: korepanova.aa20@physics.msu.ru.