

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № ____ засідання кафедри

від “ ____ ” _____ 2024 р.

**СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОЧАСТИНОК**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра

студента спеціальності 105

Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»

Кузьменко Таїсії Олександрівни

Науковий керівник

асистент кафедри нанофізики

конденсованих середовищ

к.ф.-м.н. **Пилипова Ольга Вікторівна**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Кузьменко Т.О. провела актуальні в наш час дослідження спектральних характеристик колоїдних розчинів вуглецевих наночастинок. - Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

У роботі представлені результати дослідження колоїдних розчинів вуглецевих наночастинок, хімічно синтезованих шляхом сольвотермальної карбонізації суміші сечовини та безводної лимонної кислоти.

Проаналізовано криві DLS, зроблено флуоресцентні карти збудження-випромінювання та поглинання різної концентрації наночастинок. В результаті дослідження було встановлено, що зі зменшенням концентрації, явний максимум поглинання зміщується від 413 нм до 353 нм і 245 нм, це пов'язано зі зміною механізмів передачі енергії від поверхневих станів до переходу $n \rightarrow \pi^*$ і далі до переходу π^* . Змінюючи концентрацію вуглецевих наночастинок ми можемо, контролювати максимуми флуоресцентних центрів випромінювання. Для концентрацій більше 250 мг/л характерне максимальне флуоресцентне випромінювання в довгохвильовій області $E_{em} = 2.26$ еВ (зелений), $E_{em} = 2.1$ еВ (жовтий), $E_{em} = 2$ еВ (червоний), при $E_{ex} = (3.05$ еВ, 2.74 еВ, 2.66 еВ), що характеризуються поверхневими станами і відповідають хімічним групам - COOH, -C=O та -CO-O-.

Отримані результати можуть бути використані для створення багатофункціональних біосенсорів для потенційного застосування в екологічних дослідженнях для детектування іонів важких металів, візуалізації біологічних клітин.

Ключові слова: вуглецеві наночастинок; спектри поглинання; синтез; довжини збудження; поверхневі стани.

ABSTRACT

Kuzmenko T.O. Study of spectral characteristics of colloidal solutions of carbon nanoparticles. - Bachelor's thesis in the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials, EP “Nanophysics and Computer Technologies”.

In this work, colloidal solutions of carbon nanoparticles chemically synthesized by solvothermal carbonization of a mixture of urea and anhydrous citric acid were studied.

The DLS curves were analyzed, fluorescence excitation-emission and absorption maps of different nanoparticle concentrations were made.

As a result of the study, it was found that with a decrease in concentration, the apparent absorption maximum shifts from 413 nm to 353 nm and 245 nm, which is associated with a change in the mechanisms of energy transfer from surface states to the $n \rightarrow \pi^*$ transition and further to the π^* transition. By varying the concentration of carbon nanoparticles, we can control the maxima of fluorescent emission centers. For concentrations above 250 mg/l, the maximum fluorescence emission in the long-wavelength region $E_{em} = 2.26$ eV (green), $E_{em} = 2.1$ eV (yellow), $E_{em} = 2$ eV (red), at $E_{ex} = (3.05$ eV, 2.74 eV, 2.66 eV) is characteristic, which corresponds to the corresponding chemical groups -COOH, -C=O and -CO-O-.

The results obtained can be used to create multifunctional biosensors for potential applications in environmental research and biological analysis.

Key words: carbon nanoparticles; absorption spectra; synthesis; excitation wavelengths; surface states.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ВСТУП.....	5
Розділ 1 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	7
1.1 Метод DLS з використанням Zetasizer	7
1.2 Кореляційна функція	11
1.3 Флюоресценція. Спектри флуоресценції	14
1.4 УФ-видиме поглинання вуглецевих наночастинок	18
Розділ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	20
2.1 Основа титриметрії	20
2.2 Синтез вуглецевих наночастинок	20
2.3 Вимірювання розміру вуглецевих наночастинок методом DLS	22
2.4 Методика вимірювання спектрів поглинання колоїдних розчинів CNPS методом UV–видима спектроскопії поглинання	23
2.5 Методика вимірювання флуоресценції	24
Розділ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ	25
3.1 UV-VIS спектроскопія	25
3.2 Флюоресценція CNPs	26
3.3 Аналіз кривих DLS та zeta-потенціал	33
ВИСНОВКИ	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	36

ВСТУП

В останні роки увага приділяється наночастинкам на основі вуглецю. Вуглецеві наночастинки (CNPs) мають багато потенційних застосувань у ряді областей від хімічного зондування до каталізу, доставки ліків та терапії завдяки низькій токсичності, біосумісності з живими організмами [1]. Крім того, вуглецеві наночастинки служать чудовими інструментами візуалізації біологічних клітин завдяки, наприклад флуоресценції. CNPs були розроблені як унікальна сенсорна платформа для зондування аніонів, катіонів, органічних забруднювачів та біологічно активних речовин. Майже всі вони є ФЛ-сенсорами, що реєструють зміни флуоресценції.

Вуглецеві наночастинки флуоресціюють по-різному залежно від свого стану. Наприклад, CNPs у розведених розчинах мають інші фотофізичні властивості порівняно з твердими або висококонцентрованими розчинами. Крім того, CNPs піддаються ефекту гасіння, спричиненого агрегацією (ACQ). Наприклад, люмінесценція CNPs знижується в твердому стані. Причини гасіння пов'язані з надмірним переносом резонансної енергії флуоресценції (FRET) і π - π взаємодіями між вуглецевими ядрами, що призводить до безрадіаційної втрати збудженого стану.

Як було зазначено раніше [2], CNPs демонструють багато нових і цікавих явищ, концентраційно-залежна люмінесценція є одним з них. Повідомлялося, що довжина хвилі випромінювання флуоресценції CNPs поступово зміщувалася від 630 до 400 нм зі зменшенням їх концентрації в розчині. Поглинання CNPs також зменшується зі зменшенням концентрації, і в рідких зразках при низьких концентраціях не спостерігаються піки поглинання. У той же час квантовий вихід люмінесценції збільшується з 5,4% до 10,1% зі зменшенням концентрації [21].

Вуглецеві наночастинки хімічно синтезовані шляхом сольвотермальної карбонізації суміші сечовини та безводної лимонної кислоти є новим матеріалом і потребує детального дослідження.

Метою роботи є дослідження вуглецевих наночастинок різної концентрації. Для підвищення точності результатів, використовували наступні методики дослідження: динамічне розсіювання світла, флуоресцентну спектроскопію, метод UV-видиме поглинання.

Об'єкт дослідження - вуглецеві наночастинки з різною концентрацією розбавлення у воді.

Предмет дослідження - вуглецеві наночастинки, хімічно синтезовані шляхом сольвотермальної карбонізації суміші сечовини та безводної лимонної кислоти різної концентрації.

Актуальність дослідження - дослідження нових колоїдних розчинів вуглецевих наночастинок з можливістю в подальшому їх застосування для візуалізації клітин, доставки ліків, детектування іонів важких металів, лікування раку.

Для виконання дипломної роботи були поставлені наступні **завдання**:

- дослідити спектри оптичного поглинання вуглецевих наночастинок різної концентрації;
- дослідити спектри випромінювання/збудження флуоресценції вуглецевих наночастинок різної концентрації;
- дослідити розподіл по розміру вуглецевих наночастинок, використовуючи прилад Zetasizer, в основі якого лежить метод динамічного розсіювання світла;
- виміряти Zeta потенціал вуглецевих наночастинок різної концентрації;

Розділ 1.

Теоретична частина

1.1 Метод DLS з використанням Zetasizer

Dynamic Light Scattering (also known as PCS - Photon Correlation Spectroscopy) - це неінвазивний метод вимірювання розміру субмікронних частинок та макромолекул. У DLS коливання інтенсивності розсіювання в зразку корелюються на мікросекундній шкалі часу.

DLS - це розподіл інтенсивності розсіювання за розмірами частинок. Розподіл інтенсивності масштабується відповідно до інтенсивності розсіювання кожної фракції частинок. Інтенсивність розсіювання частинок пропорційна квадрату молекулярної маси.

За допомогою теорії Mie, початковий розподіл інтенсивності для суміші латексних кульок розміром 60 і 200 нм, з масовою часткою 70% і 30% відповідно, може бути перетворений у розподіли об'єму та кількості.

Процес розсіювання світла полягає в тому, що молекула або частинка позичають енергію від поширюються в середовищі електромагнітної хвилі і випромінюють цю енергію під кутом, вершиною якого є розглянута частина. Молекула або частинка фізично однаково розсіюють світло, але механізм цього розсіювання залежить від розмірів частинки. Електричне поле поширюючись в речовині світлової хвилі коливає атоми і молекули, створюючи дипольний момент, і вони стають центрами вторинних сферичних хвиль, які є взаємодіючими між собою і випромінюються в усі напрямки.

Світло, розсіяне багатьма зразками, придатними для визначення характеристик за допомогою DLS, добре апроксимується моделлю розсіювання Релея, де I розсіяна інтенсивність, а DLS реєструє чутливість навіть до дуже низьких концентрацій фракцій. Модель розсіювання Релея:

$$I = I_0 \frac{24\pi^2 V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + n_0^2} \right)^2, \quad (1.1)$$

де V - об'єм однієї частинки, λ - довжина хвилі; n_1 - показник заломлення частинки; n_0 - показник заломлення середовища [3]. DLS вимірює броунівський рух і пов'язує його з розміром частинок. *Броунівський рух* - це випадковий рух частинок внаслідок бомбардування молекулами розчинника, які їх оточують. Швидкість броунівського руху визначається властивістю, відомою як коефіцієнт поступальної дифузії (зазвичай позначається символом D). Розмір частинки розраховується з коефіцієнта дифузії за допомогою рівняння Стокса Ейнштейна:

$$\langle H \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (1.2)$$

де k - стала Больцмана, η - в'язкість речовини, D - коефіцієнт поступальної дифузії.

Геометрія теорії Мі. Падаюча плоска сферична електромагнітна хвиля (тобто колімований промінь світла) частоти ν (циклів за секунду) падає на однорідну сферичну частинку в початку системи координат (рис. 1.1). Систему координат вибирають так, щоб хвиля поширювалася в $+z$ напрямом, а початок системи координат вибрано таким чином, щоб хвиля була косинусом у момент часу 0. Падаюче електричне поле в середовищі з дійсним показником заломлення n_m тоді можна записати як:

$$E_i(z, t) = E_{oi} \cos(kz - \omega t), \quad (1.3)$$

де $k = 2\pi/\lambda_m = 2\pi n_m/\lambda$ це хвильове число (цикли на метр) у середовищі, і $\omega = 2\pi\nu$ кутова частота (радіан за секунду). E_{oi} - амплітуда вектора падаючого електричного поля, а напрямом поширення - \hat{e}_z . і майте на увазі, що нас цікавить лише дійсна частина комплексної змінної:

$$E_t(z, t) = E_{oi} e^{i(kz - \omega t)}, \quad (1.4)$$

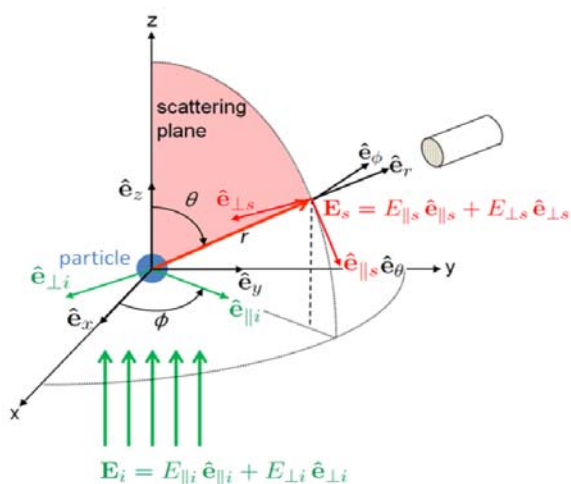


Рисунок 1.1 Геометрія для теорії Мі. Вектори одиничного напрямку позначаються як $\hat{e}_z, \hat{e}_{\perp i}$ і т. д. Товсті зелені стрілки позначають падаючу плоску хвилю, а товста червона стрілка — розсіяну хвилю. Частинка, що розсіює, є блакитною сферою в початку координат.

Падаюча хвиля \mathbf{E}_i буде взаємодіяти з частинкою в початку системи координат і породжувати розсіяну хвилю \mathbf{E}_s подорожі в напрямку \hat{e}_r , яка знаходиться під полярним і азимутальним кутами (θ, ϕ) як показано на рис 1.1. Напрямок події \hat{e}_z і розсіяний напрямок \hat{e}_r визначте площину розсіювання, частина якої на малюнку заштрихована рожевим кольором.

Світло — це поперечна електромагнітна хвиля, що означає, що електричне та магнітне поля перпендикулярні до напрямку руху. Падаюча хвиля також довільно поляризована. Довільний стан поляризації $\mathbf{E}(\mathbf{z}, t)$ можна записати як комбінацію двох компонентів, ортогональних до напрямку розповсюдження. Ми обираємо ці два напрямки паралельними та перпендикулярними до площини розсіювання. Таким чином, ми можемо записати падаюче електричне поле як:

$$\mathbf{E}_i = E_{\parallel i} \hat{e}_{\parallel i} + E_{\perp i} \hat{e}_{\perp i}, \quad (1.5)$$

де паралель ($\hat{e}_{\parallel i}$) і перпендикуляр ($\hat{e}_{\perp i}$) напрямки показано тонкими зеленими стрілками на рис. 1.1. Напрямки \hat{e}_s і $\hat{e}_{\perp s}$ паралельні і перпендикулярні до площини розсіювання в точці (r, θ, ϕ) де розсіяне світло вимірюється приладом, який дивиться на частинку в центрі координат. Як видно на рис. $\hat{e}_{\perp s} = \hat{e}_{\perp i}$ але $\hat{e}_{\parallel s} \neq \hat{e}_{\parallel i}$. Зокрема, $\hat{e}_{\parallel s} = \hat{e}_\theta$, $\hat{e}_{\perp s} = -\hat{e}_\phi$, та $\hat{e}_{\perp s} \times \hat{e}_{\parallel s} = \hat{e}_r$, де \hat{e}_r , \hat{e}_θ , \hat{e}_ϕ дає напрямок збільшення r, θ, ϕ у сферичній системі координат.

Для довільної (тобто несферичної та/або неоднорідної) частинки в початку координат розсіяну хвилю можна записати як:

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{bmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

де чотири $S_{jj} = 1, 2, 3, 4$ є елементами амплітудної матриці розсіювання. Ці функції перетворюють амплітуди падаючого електричного поля в амплітуди розсіяного поля. Для довільної частинки всі чотири елементи амплітудної матриці розсіювання відмінні від нуля і залежать як від полярної θ і азимутальний ϕ кути розсіювання. Звичайно, ці функції залежать від розміру, форми та складу частинок, а також від довжини хвилі падаючого світла, і саме цю залежність ми хочемо визначити.

Це обговорення приймає форму рівняння (1.3). При роботі з тривимірними хвилями зазвичай шукають рішення, яке розділяє радіальні (r) і кутовий (θ, ϕ) змінні. Ось S_j залежати тільки від (θ, ϕ). Сила випромінювання електромагнітної хвилі пропорційна квадрату амплітуди електромагнітного поля. Зведення в квадрат (1.1) дає коефіцієнт

$$\left| \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \right|^2 = \frac{1}{k^2 r^2}, \quad (1.7)$$

де r - радіальна зміна.

Ми розглядаємо розсіювання окремою частинкою, отже, чим далі ми знаходимося від частинки, тим меншим буде опромінення, виявлене датчиком, який дивиться на частинку $1/r^2$. Цей результат відомий як r^2 закон для опромінення. Тут ми бачимо, як виглядає форма (1.2) для розсіяного поля r^2 закон для опромінення, вбудований в радіальну залежність амплітуд електричного поля. Зокрема, нас цікавить «далеке поле» розсіяного світла, що означає, що $kr \gg 1$. Зазначимо також, що з kr є безвимірним, тому має бути і S_j елементи матриці.

Для однорідної сферичної частинки $S_3 = S_4 = 0$, а амплітуда матриці розсіювання зводиться до:

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{bmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

Тепер настає складна частина: як обчислити S_1 і S_2 враховуючи радіус частинки, комплексний показник заломлення сферичної частинки, $m_s = n_s + ik_s$, а дійсний показник заломлення середовища, $m_m = n_m$.

Рішення Мі є у формі нескінченного ряду дуже складних математичних функцій. Терміни в цих рядах залежать від параметра розміру x ,

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda_m} = \frac{2\pi r n_m}{\lambda}, \quad (1.9)$$

і показник заломлення кулі відносно навколишнього середовища:

$$m = \frac{n_s}{n_m} + i \frac{k_s}{n_m} \quad (1.10)$$

Параметр розміру x є мірою розміру кулі відносно довжини хвилі падаючого світла в навколишнє середовище. Дійсна частина відносного показника заломлення m може бути менше 1 [4].

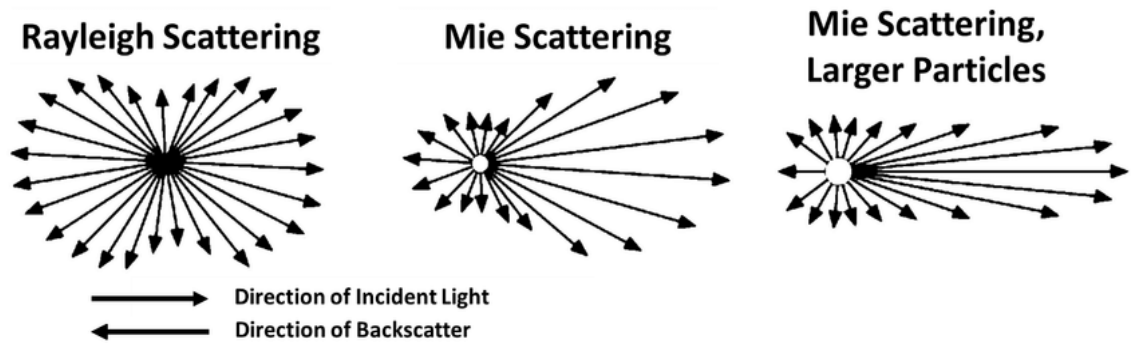


Рисунок 1.1 Інтенсивність розсіяного світла, згідно теорією Міє

Використовуючи формулу (1.1) де фаза та амплітуда розсіяного світла втілені у функціях розсіювання S_1 та S_2 , які визначаються наступними рівняннями:

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)] \quad (1.11)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(\cos\theta) + a_n \tau_n(\cos\theta)] \quad (1.12)$$

Коефіцієнти Мі, a_n і b_n , визначаються, як показано в виразах

$$a_n = - \frac{j_n(mx)[xj_n(x)]' - [mxj_n(mx)]'j_n(x)}{j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - [mxj_n(mx)]'h_n^{(1)}(x)} \quad (1.13)$$

$$b_n = - \frac{m^2 j_n(mx)[xj_n(x)]' - [mxj_n(mx)]'j_n(x)}{m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - [mxj_n(mx)]'h_n^{(1)}(x)} \quad (1.14)$$

де j_n і $h_n(1)$ — сферичні функції Бесселя n -го порядку, m — показник заломлення частинки, від якої розсіюється світло, x — розмір параметр ($= 2\pi a/\lambda$), λ — довжина хвилі вакууму падаючого світла, a — радіус частинки, штрихи позначають диференціювання за аргументами.

1.2 Кореляційна функція

Кореляційна функція пов'язана з розміром частинок. Великі частинки рухаються повільно, тоді як менші частинки рухаються швидко.

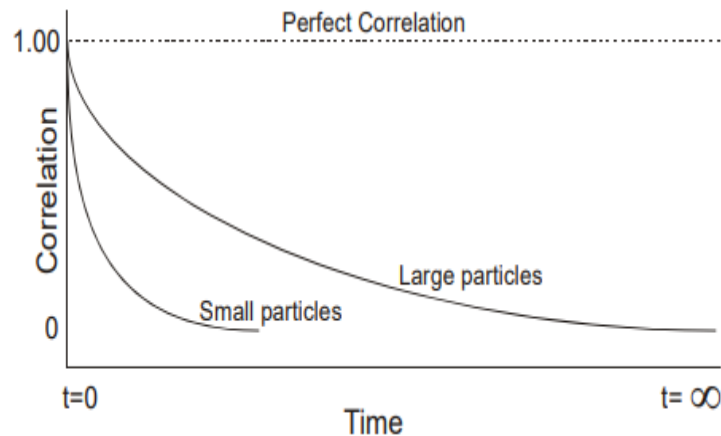


Рисунок 1.2 Кореляційна функція для великих і малих частинок.

З рис. 1.2 видно, що швидкість спаду кореляційної функції пов'язана з розміром частинок, оскільки швидкість спаду набагато вища для малих частинок, ніж для великих. Частинки в дисперсії перебувають у постійному випадковому броунівському русі, і це спричиняє коливання інтенсивності розсіяного світла як функцію часу. Корелятор, що використовується в приладі PCS, побудує кореляційну функцію $G(\tau)$ розсіяної інтенсивності:

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (1.13)$$

Для великої кількості монодисперсних частинок у броунівському русі кореляційна функція (з урахуванням символу $[G]$) є експоненціальною функцією затримки часу корелятора τ .

$$G(\tau) = A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (1.14)$$

де A - базова лінія кореляційної функції, B - відрізок кореляційної функції, де Γ – середня характерна швидкість розпаду для всіх класів розміру у зразку:

$$\Gamma = D \cdot q^2, \quad (1.15)$$

Де D - середній коефіцієнт дифузії, q -вектор - шлях детектування одномодового волокна від кювети до детектора:

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1.16)$$

де λ – довжина хвилі лазера, n – показник заломлення рідкої фази дисперсії, θ – кут у вільному просторі між лазером і траєкторією виявлення (кут розсіювання) [5].

1.3 Флюоресценція. Спектри флуоресценції

Флуоресценція CNPs може бути викликана двома різними механізмами, першим із яких є переходи в забороненій зоні, викликані спряженими π -доменами. π -домени в CNPs ізолювані шляхом утворення sp^2 гібридизованих острівців [4]. Для випромінювання флуоресценції між острівцями sp^2 не повинно бути зв'язків. З'єднання острівців sp^2 призводять до гасіння флуоресценції. Поглинання світла π -електронами в острівцях sp^2 утворює екситонні стани. Другий клас механізмів, які можуть бути причиною випромінювання флуоресценції, походить від поверхневих дефектів. Діаграма Яблонського - це енергетична діаграма, розташована з енергією на вертикальній осі.

Енергетичні рівні можуть бути кількісно позначені, але більшість цих діаграм схематично використовують енергетичні рівні. Решта схема розставляється в стовпчики. Кожен стовпець зазвичай представляє певну кратність спина для конкретного виду. Однак деякі діаграми поділяють рівні енергії в межах однієї і тієї ж кратності спина на різні стовпці. Прямі показують перетворення між фотоном світла і енергією електрона. Хвилясті лінії показують не випромінювальні переходи електронів. У діаграмі Яблонського (рис. 1.3) кілька різних шляхів показують, як електрон може приймати, а потім розсіювати енергію з фотона. Більш товсті лінії зліва з маркуванням S_1, S_2, S_3 представляють збуджені електронні стани для молекули в синглетному стані.

Більш товсті лінії праворуч, позначені T_1, T_2, T_3 , представляють збуджені триплетні стани [6].

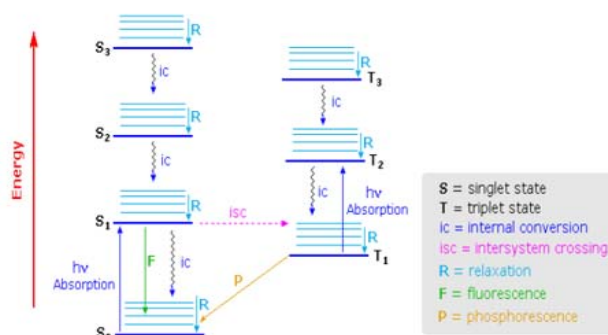


Рисунок 1.3 Діаграма Яблонського

Унікальною властивістю флуоресценції для вуглецевих наночастинок є чітка залежність від значення λ_{ex} довжини хвилі та інтенсивності випромінювання.

У роботі [7] використовували органосилан як координуючий розчинник синтезувати високо люмінесцентні (квантовий вихід $\frac{1}{4}$ 47%) аморфні наночастинок. Коли вуглецеві наночастинок із середнім розміром 1,54 нм збуджуються при 380 нм, 460 нм і 540 нм, випромінювання з піками було отримано 460 нм, 540 нм і 620 нм відповідно.

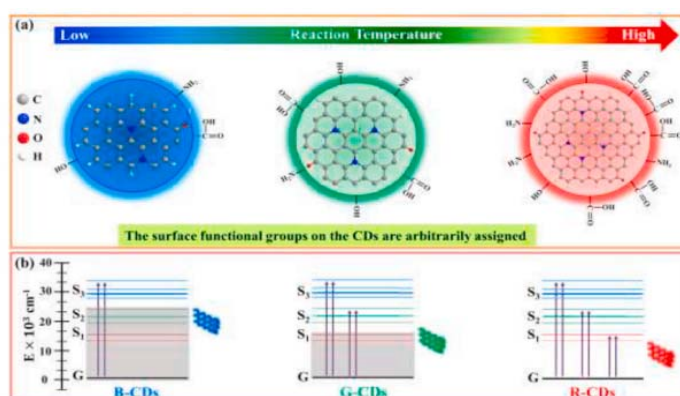


Рисунок 1.4 Принципова схема механізму синтезу (а) та люмінесценції (б) B-, G- та R-CNPs. "G" в (б) означає "основний стан"[7].

Вища температура реакції підсилює вміст функціональних груп, що створює нові енергетичні рівні, що називаються поверхневими станами. Він аналогічний N-стану в роботі N-легованої червоної емісійної вуглецевої наночастинки [8]. Поверхневі стани в природі обумовлені прикріпленням функціональних груп до поверхні вуглецевих наночастинок. Також на стан поверхні впливає їх морфологія. Енергія поверхневих станів може бути отримана з забороненого краю спектрів поглинання зразків [9]. У цій роботі є три поверхневі стани S_1 , S_2 і S_3 , які є похідними від смуг поглинання (B3, B2 і B1 відповідно). Зі збільшенням функціональних груп на поверхні і більш високим ступенем графітизації в вуглецевих наночастинок активується поверхневий стан з меншою енергією і випромінює фотони з більшою довжиною хвилі. У B-CNPs функціональні групи призводять до найвищого поверхневого стану S_3 з енергією близько 30 K cm^{-1} , а B-CNPs поглинають ультрафіолетове світло, випромінюючи синє світло. Зростаючі функціональні групи викликають більше поверхневих станів (S_2 і S_1) при меншій енергії, змушуючи G- і R-CNPs поглинати фотони з низькою частотою і випромінювати світло з більшою довжиною хвилі (див. рис. 1.4).

Резонансна передача енергії Ферстера (FRET) відноситься до безвипромінювальної передачі електронного збудження від молекули-донора до молекули-акцептора:



Передача електронного збудження, вперше описана Ферстером, виникає через диполь-дипольну взаємодію між електронними станами донора та акцептора, відбувається без випромінювання та реабсорбції світлового поля [10]. Вона стає можливою, коли коливання когерентності донора є резонансними з енергетичним проміжком акцептора.

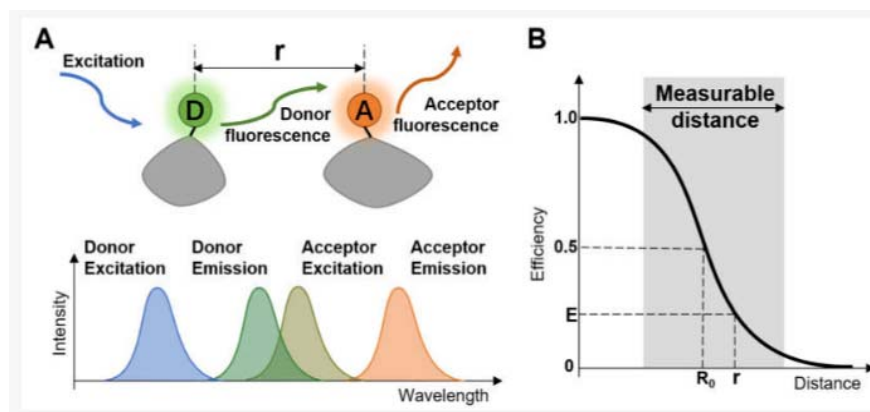


Рисунок 1.5 (А) Схематичний ескіз концепції резонансної передачі енергії Ферстера; (В) Кореляція між ефективністю FRET і відстанню [11].

Ефективність FRET (E) обернено пропорційна шостому ступені відстані (r), що розділяє донор і акцептор [11], виражається у формулі нижче:

$$E = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6} \quad (1.18)$$

де R_0 - відстань, коли ефективність передачі енергії становить 50%, називається відстанню Ферстера (див. рис.1.5) залежить від показника заломлення розчину, інтеграла перекриття спектра випромінювання донора зі спектром поглинання акцептора та їх відносного орієнтація дипольного моменту. Як правило, відстань між парою хромофорів можна добре розрізнити в діапазоні 1–10 нанометрів, що робить ефективність FRET надзвичайно чутливою до невеликих змін відстані.

FRET називають ефективною «спектроскопічною лінійкою». Оскільки FRET не опосередковується фотоном, а акцепторний хромофор не обов'язково випромінює флуоресценцію, кілька методів слугували як варіанти виявлення FRET. Одним із найпоширеніших методів є вимірювання збільшення емісії акцептора внаслідок передачі енергії від донора [12]. Подібним чином, ефективність FRET також можна зробити висновок за змінами флуоресценції донора [13]. Інша стратегія полягає в моніторингу швидкості фотовідбілювання

донора за присутності та відсутності акцептора, оскільки акцептор конкурує з шляхами фотовідбілювання [14-15].

1.4. УФ-видиме поглинання вуглецевих наночастинок

Ультрафіолетово-видима (УФ) спектроскопія відноситься до абсорбційної спектроскопії або спектроскопії відбиття в ультрафіолетовій-видимій спектральній області. Чим більше поглинання на довжині хвилі збудження, тим більше молекул просувається до збудженого стану і тим більше буде спостерігатися випромінювання [16]. Автори [17] для дослідження використовували вуглецеві наночастинки з вихідною концентрацією (10 мг/мл) які в подальшому були розведені в 50 і 1000 разів.

На рис.1.10 показані спектри поглинання ультрафіолетового-видимого випромінювання відповідних розчинів. Коли кратність розведення перевищує 500 разів, з'явилися два помітних піки поглинання при 251 і 342 нм. Перший пік пояснюється електронним переходом $C=C \pi-\pi^*$, а другий — головним чином переходом $n-\pi^* C=O$ [18-19]. Зі зменшенням ступеня розбавлення з'явився слабкий широкий пік поглинання від 440 до 470 нм, автори пояснюють, що індукованого смугою поглинання з нижчою енергією, утвореною легуванням та S [20].

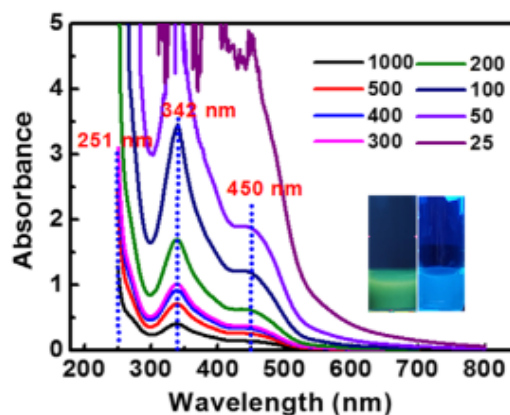


Рисунок 1.6 Спектри поглинання ультрафіолетового випромінювання розбавляються в різний час. Вставка: діаграма люмінесценції розбавлених у 50 разів (0.2 мг/мл, ліворуч) та 1000 разів (0.01 мг/мл, праворуч) при ультрафіолетовому світлі 365 нм. Вуглецеві наночастинки = 10 мг/мл [21].

CNPs виготовлені з можливістю регулювання кольору були синтезовані за допомогою гідротермального синтезу і повторно дисперговані в розчині диметилформаміду після очищення. Вихідна концентрація 1 мг/л CD, розведення позначили як A_1 - A_{10} , де A_1 - вдвічі менша від вихідної, а A_2 вдвічі менша від попередньої. Автори трактували свої спостереження наступним чином: спостерігаються три смуги, розташовані при 257 нм, 341 нм і вище 453 нм, відповідно [21]. Смуга поглинання при ~ 257 нм (смуга I), позначена як "основний стан" з найвищим енергетичним рівнем, пов'язана з $\pi - \pi^*$ переходом, що приписується sp^2 карбогенним доменам. Друга смуга поглинання з центром при 341 нм (смуга II) приписується $n - \pi^*$ переходу, що виникає внаслідок крайового переходу CD [22]. Про "крайові смуги" повідомлялося в більшості випадків і раніше, які відносяться до атомів на краю кристалізованого вуглецевого ядра, особливо в деяких CNPs, що випромінюють синє світло. Третя широка смуга поглинання (смуга III) виникає від 453 нм і простягається до більшої довжини хвилі, що складається з групи низькоенергетичних хвостових смуг поглинання. Вона вважається "поверхневою смугою" вуглецевих наночастинок через прилипання функціональних груп до краю. Аналогічно, спектр збудження можна в основному розділити на три області, тоді як первинні піки добре збігаються зі спектром поглинання, як показано в роботі [23].

РОЗДІЛ 2.

Методика експерименту

2.1 Основа титриметрії. Формула молярної концентрації

Концентрації розчинів можна виражати як через масу, так і за кількістю молів розчиненої речовини. В об'ємних методах аналізу при титруванні, а також в науковій літературі використовують спосіб вираження концентрації – молярна концентрація еквівалентів, який в застарілій літературі зустрічається як нормальність.

$$(C \cdot V)/1000 = (m(\text{г}))/M(\text{г/моль}) \quad (2.1)$$

Молярну концентрацію $C(X)$ виражають кількістю розчиненої речовини $n(X)$, яка міститься у певному об'ємі розчину. Молярну концентрацію розраховують за формулою:

$$C(X) = (n(X))/V = (m(X))/(M(X) \cdot V), \quad (2.4)$$

де n - кількість речовини X ; $m(X)$ - маса розчиненої речовини, $M(X)$ - молярна маса розчиненої речовини, V - об'єм розчину. Дотепер в аналітичній хімії широко застосовують умовні або реальні частки речовини X , названі еквівалентом.

$$C_E = n/V_{\text{розчину}}, \quad (2.5)$$

де $n = 1/z$ - кількість еквівалентів, або $n = m/(1/z M)$, де $1/z M(x)$ - молярна маса еквівалентів;

2.2 Синтез вуглецевих частинок

Для приготування CD_3011 було взято скляні флакони Pyrex, і в кожному флаконі по 10 г сечовини (167 ммоль, реактив ACS, 99,0-100,5%, Sigma-Aldrich),

16 г безводної лимонної кислоти (83 ммоль, реактив ACS, $\geq 99,5\%$). Розміщено $\geq 99\%$, Сигма-Олдріч, або 2.25 г м-толуїдину, 99%, Сигма-Олдріч). Суміш гомогенізували і поміщали в піч при температурі 135 °C на 3 години. На цьому етапі утворився синтез аміаку та інших газів і парів. Потім температуру підвищили до 165 °C на 2 год. Отримані продукти (у вигляді блискучого крихкого затверділого розплаву з численними бульбашками) розчиняли в 135 мл розчину, що складається з води: етанол: аміак = 100: 10: 25, залишки здирали. Потім додали приблизно 30 мл концентрованої соляної кислоти і залишили на ніч. Осад висушували на повітрі при температурі 120 °C. За допомогою термогравіметрії та диференційної скануючої калориметрії виявлено структуру CD_3011 [24].

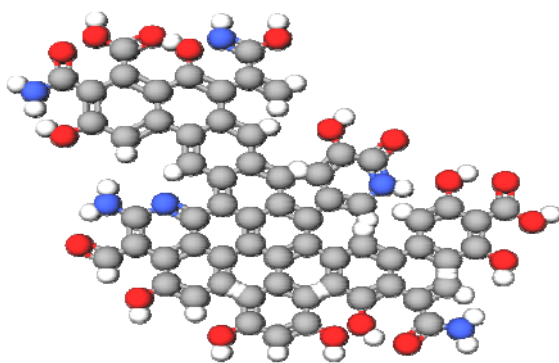


Рисунок 2.1 (а) Візуалізація CD_3011 та (б) фото досліджуваних розчинів CNPs

Зразки для експерименту готувалися з вихідного розчину CD_3011.

Приготування розчину з концентрацією 1000 μM або 1мМ: 50 мМ (Stock)
 $\rightarrow 20\mu\text{M} + 980\mu\text{л } \text{H}_2\text{O}$ 1мМ $n = 50$ $1000 \mu\text{л} \div 50 = 20\mu\text{л}$

Для експерименту використовували розбавлення вихідного розчину і 2 рази: 1-32 (250 μM CD_3011 з розчину 1-8 та 750 μM води. Фото розчинів представлено на рис.2.1б.

2.4 Вимірювання розміру вуглецевих наночастинок методом DLS

Розміри наночастинок були визначені за допомогою методу динамічного розсіювання світла (DLS). Гідродинамічний діаметр частинок визначали за допомогою лазерного кореляційного спектрометра Zetasizer Nano-ZS (детектує розміри від 0.3 нм до 10 $\mu\text{м}$, діапазон розміру частинок при визначенні дзета-потенціалу – 3.8 нм – 100 $\mu\text{м}$, мінімальний об'єм зразка 12 $\mu\text{л}$), Malvern Instruments (Великобританія), оснащеного He-Ne лазером ($P_{max} = 4$ мВт, 632.8 нм, положення детектора 173°). Проводили вимірювання 10 разів по 10 повторів, кожний вимір. Як розчинник - використовували воду, показник заломлення $n - 1.33$, коефіцієнт поглинання – 0.039. Об'єм розчину був фіксований і дорівнював – 1 мл. Потужність приладу становить 10 мВт[3].

Аналізатор Zetasizer Nano простий в експлуатації і не вимагає спеціалізованого технічного обслуговування, що дозволяє його використовувати для проведення точних вимірювань характеристик дисперсних систем у будь-якій лабораторії. На рис. 2.3. представлена типова система DLS складається з шести основних компонентів.

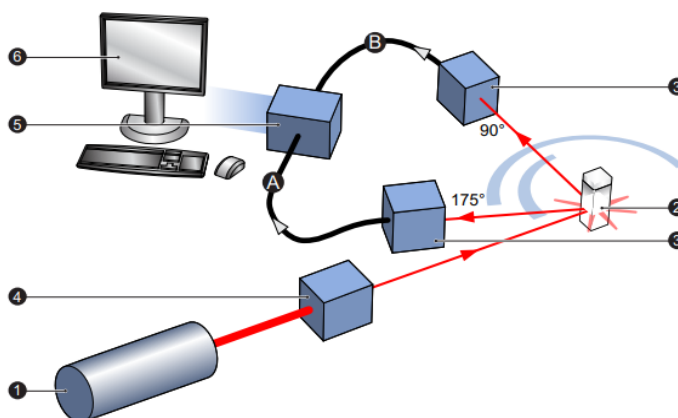


Рисунок 2.3 Блок схема: 1) лазер, 2) комірка, 3) детектор, 4)аттенюатор, 5)коррелятор, 6)комп'ютер.

2.5 Методика вимірювання спектрів поглинання колоїдних розчинів CNPS методом UV–Vis спектроскопії поглинання

UV-VIS спектроскопія є корисним інструментом для характеристики CNPs. Це спектроскопічне дослідження надає інформацію щодо поверхні синтезованих вуглецевих наночастинок. Крім того, за допомогою UV-VIS спектра ми можемо визначити, чи відбувається формування комплексу в основному стані між CNPs та зовнішнім екстрактом чи ні. Будь-яке формування комплексу відображається у виразній зміні спектра [25].

Блок схема вимірювальної установки UV-1800 представлена на рис 2.4а.

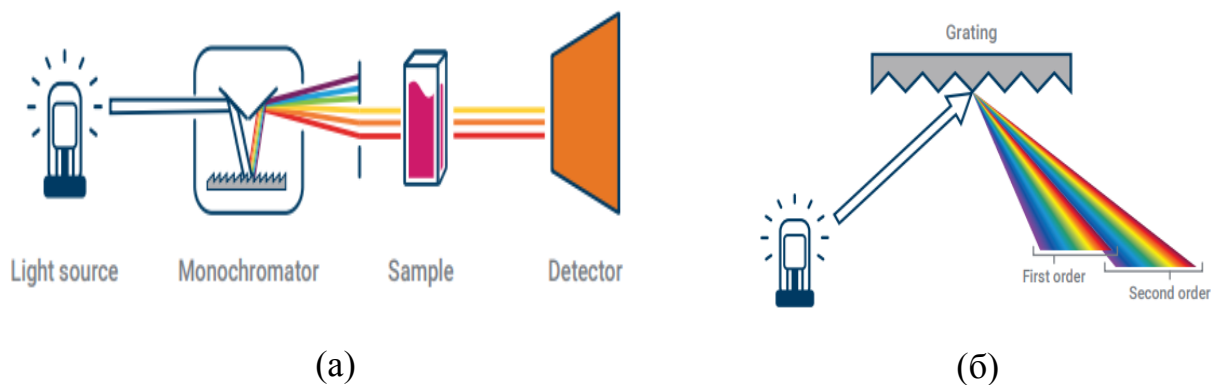


Рисунок 2.4 (а) Блок схема однопроменевого спектрофотометра UV-1800 та (б) голографічна решітка, що розсіює біле світло на світло різних довжини хвиль.

Дейтерієва дугова лампа використовується для забезпечення хорошої інтенсивності континууму в УФ-області і корисної інтенсивності у видимому діапазоні від 185 до 400 нм. Галогенна лампа дає хорошу інтенсивність в частині УФ-спектра і в усьому видимому діапазоні. Щоб звузити світло до обраного діапазону довжин хвиль, світло пропускається через монохроматор. Монохроматор складається з вхідної щілини, диспергуючого пристрою, який розподіляє світло на різні довжини хвиль (подібно до веселки) і дозволяє

вибрати номінований діапазон довжин хвиль, і вихідну щілину, через яку світло заданої довжини хвилі проходить крізь зразок і потрапляє на нього [16]. Голографічні решітки дають лінійну кутову дисперсію з довжиною хвилі і є нечутливими до температури. Однак вони відбивають світло в різних порядках, які накладаються один на одного (рис 2.4б). Як наслідок, необхідно використовувати фільтри, щоб гарантувати, що тільки світло з потрібним порядком відбиття потрапляє на детектор.

2.6 Методика вимірювання флуоресценції

Спектри збудження флуоресценції та спектри випромінювання флуоресценції знімали за допомогою спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000. Функції джерела збудження виконувала ксенонова дугова лампа потужності 150 Вт. Спектри ФЛ записували для довжин хвиль збудження в діапазоні 250–380 нм. Спектри випромінювання знаходяться в діапазоні 400–750 нм. Джерело світла -ксенонова лампа (150 Вт). Роздільна здатність 1,0 нм і менше. Коефіцієнт SN лінії Рамана дистильованої води становить 350 і більше (P–P) 1000.

РОЗДІЛ 3.

Результати дослідження

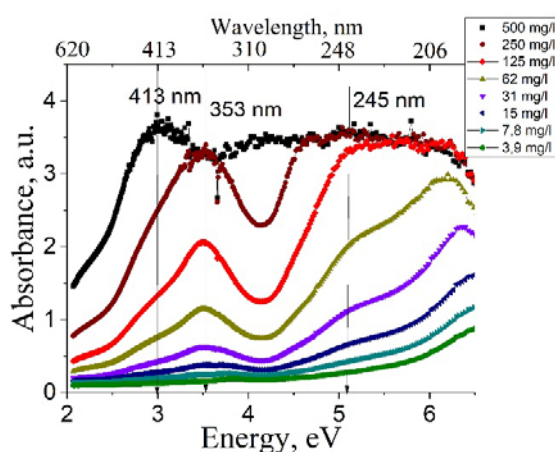
В цьому розділі наведені результати досліджень колоїдних розчинів CNPs різної концентрації (31 мг/л, 15.5 мг/л, 7.8 мг/л, 4 мг/л).

3.1 UV-VIS спектроскопія

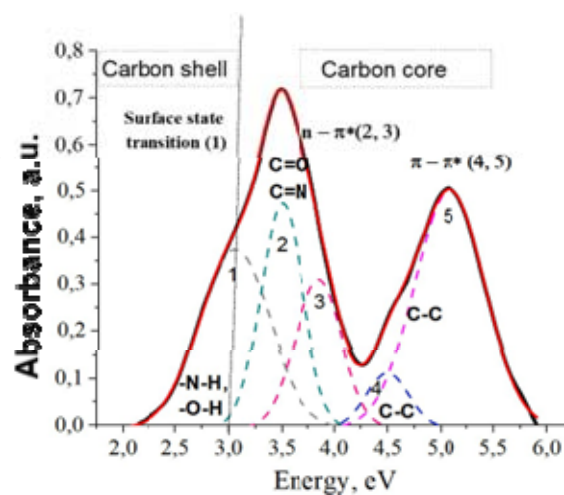
Ультрафіолетова-видима (UV-VIS) спектроскопія є корисним інструментом для характеристики CNPs. Це спектроскопічне дослідження надає інформацію щодо поверхні синтезованих вуглецевих наночастинок. Будь-яке формування комплексу відображається у виразній зміні спектра [26].

На рис. 3.1 наведені криві УФ поглинання вуглецевих наночастинок. З рис. 3.1 видно, що наночастинки мають один типовий пік поглинання при 353 нм, що відповідає УФ області. Аналогічний пік, спостерігали автори [27] при аналізі CNPs. Пік в цій області зумовлено переходом $n-\pi^*$ зв'язків C=O і може бути результатом внеску інших функціональних груп, які присутні над поверхнею синтезованих функціональних груп [28]. Таким чином, цей результат дає трохи інформації щодо природи поверхні ККТ. З аналізу встановлено, що зі зменшенням концентрації наночастинок коефіцієнт поглинання зменшується, це пов'язано з тим, що стає менше центрів поглинання. Для більш детального пояснення природи піків було зроблено деконволюцію спектра поглинання CNPs (див. рис. 3.1б) концентрацією 64 мг/л, що демонструє особливості УФ-видимого поглинання досліджуваних вуглецевих наночастинок. Реалізовано в програмі PeakFit елементарними піками Гауса. З рис. 3.1б спостерігаємо 5 піків, де 1-й пік при 3 еВ, 2-й пік при 3.5 еВ, 3-й пік при 3.8 еВ, 4-й пік при 4.8 еВ, 5-й пік при 5 еВ. Високоенергетичні піки (4,5) відповідають

переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ за участю ароматичних sp^2 -гібридизованих вуглецевих зв'язків (ароматичні зв'язки C=C, зв'язки на рівні ядра). Наступний третій пік 3.8 eV і 2 пік 3.5 eV відповідають електронним переходам $n \rightarrow \pi^*$ поверхневих станів зв'язків C=O/C=N на поверхні CNPs, а 1-й пік поглинання нижче 3 eV – пов'язаний переходам поверхневих станів аналогічний пік був явний для 500 мг/л [29].



(a)



(б)

Рисунок.3.1 Спектри поглинання CNPs (а) залежно від концентрації розчину і (б) деконволюція УФ-видимих спектрів поглинання після віднімання базової лінії для концентрації CNPs 62 мг/л.

3.2. Флюоресценція CNPs

В даному підрозділі наведені результати дослідження excitation/emission карт CD3011 наночастинок.

Перед тим, як почати аналіз карт, слід зазначити обмеження приладу з 2-х піків розсіювання розчинника (див. рис. 3.2) найнижчий пік (відповідає довжині збудження) зумовлений стоксовим комбінаційним розсіюванням, оскільки він має меншу енергію, ніж падаюче світло. Якщо використовуваний флуориметр

має один емісійний монохроматор і не використовуються оптичні фільтри, більшість флуориметрів показують другий пік (при відповідній довжині збудження, наприклад 800 нм при довжині збудження 400 нм). Більшість помилково відносять цей пік до іншого піку стоксового комбінаційного розсіювання. Насправді це є наслідком недосконалого вибору довжини хвилі емісійного монохроматора, який пропускає світло з половиною заданої довжини випромінювання [29].

Перейдемо до аналізу результатів флюоресценції. На рис. зображена стаціонарна карта збудження/випромінювання ФЛ колоїдних розчинів вуглецевих наночастинок 125 мг/л, 64 мг/л, 15 мг/л, 0.98 мг/л.

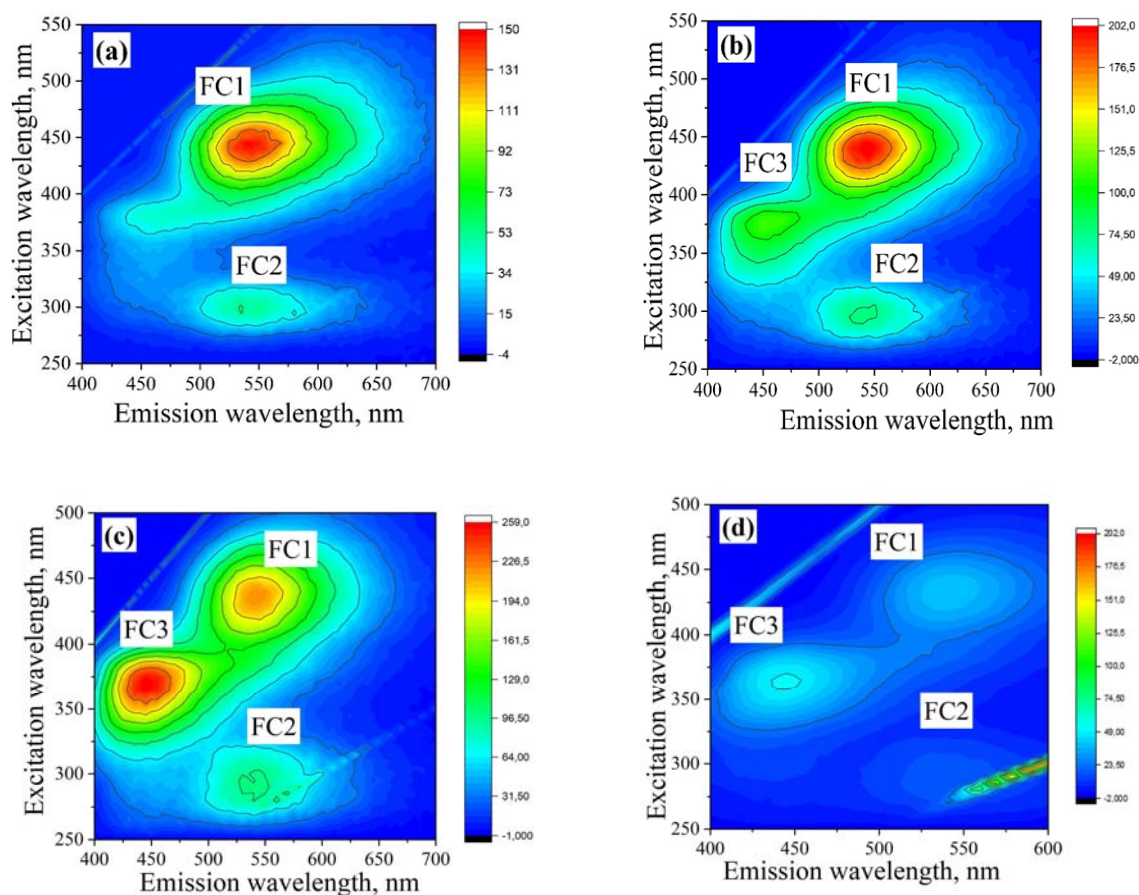


Рисунок 3.2 Контурна карта збудження-випромінювання вуглецевих

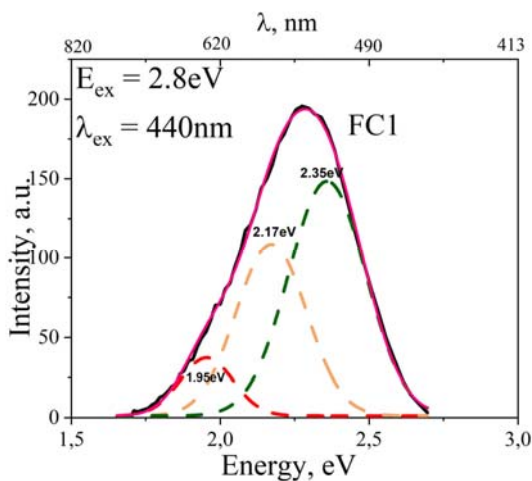
наночастинок різної концентрації: а) 125 мг/л, б) 64 мг/л, в) 15 мг/л, (d) 1 мг/л; FC1 - довжина хвилі λ_{ex} = 400 нм - 480 нм; λ_{em} = 500 нм - 550 нм (зелений), 570 нм - 590 нм (жовтий) та 620 - 640 (червоний). FC2 λ_{ex} = 290 нм - 330 нм; λ_{em} = 500 нм - 570 нм (зелений) та 570 нм - 590 нм (жовтий). FC3 λ_{ex} = 310 нм - 380 нм; λ_{em} = 420 нм - 495 нм (синій).

Колір карти відповідає інтенсивності флуоресценції. З аналізу рис.3.2 встановили, що вуглецеві наночастинок мають певні зміни у спектрах флуоресценції і інтенсивності, залежно від концентрації. Ми помітили, що для всіх концентрацій характерні багатоцентрові спектри випромінювання, при розведенні ВН в 8 раз (250 мг/л), найсильніше випромінювання спостерігається у діапазоні збудження від 400 нм до 480 нм, і йому відповідає діапазони випромінювання 500 нм - 550 нм (зелений), 570 нм - 590 нм (жовтий) та 620 нм - 650 нм (червоний). Цей діапазон збудження сприймаємо як основним і позначили його FC-1. Зі збільшенням довжини хвилі збудження положення піку випромінювання суттєво не змінюється. Але зі зменшенням довжини збудження від 330 нм до 290 нм спостерігаємо випромінювання при 500 нм - 570 нм (зелений) та 570 нм - 590 нм (жовтий). Цей діапазон збудження позначили як FC-2. Інтенсивність флуоресценції в FC2 найменша .

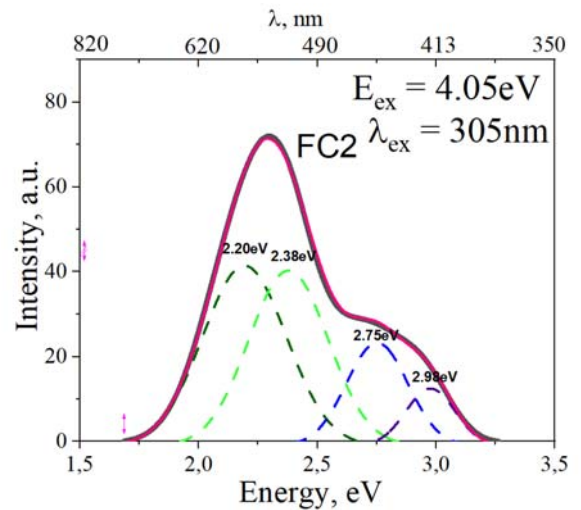
При розведенні до 16 разів 64, діапазон випромінювання зміщується в коротко-хвильову область від 495 нм - 420 нм, тобто поступово формується синій пік випромінювання, який відповідає діапазону збудження 310 нм - 380 нм. Це пов'язано, з тим що при цій концентрації збільшення функціональних груп на поверхні призводять до найвищого поверхневого стану з енергією приблизно 4eV, випромінюючи синє світло. Цей діапазон збудження назвали FC-3.

З подальшим розбавленням колоїдного розчину вуглецевих наночастинок інтенсивність флуоресценції зменшується, і для концентрацій 0.98 мг/л зона флуоресценції FC2 зникає.

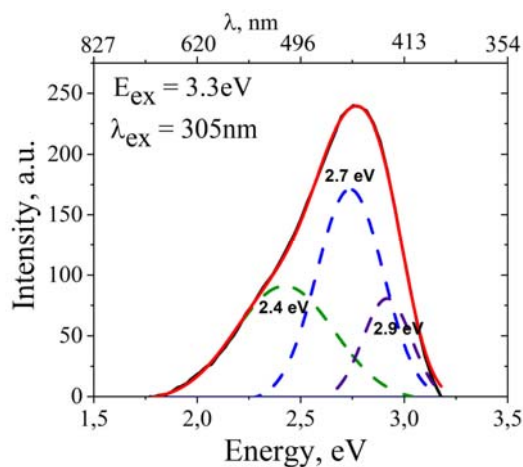
Для детального аналізу енергетичних положень центрів випромінювальної рекомбінації були проаналізовані спектри збудження/випромінювання CNPs [30], які показані на рис. 3.3 та рис. 3.4. Для більш детального аналізу зробили деконволюцію експериментальних спектрів для FC1, FC2 і FC3 центрів. Кожному спектру збудження ФЛ відповідає спектр випромінювання (див. рис. 10).



(a)



(б)



(c)

Рисунок 3.3 Деконволюція спектрів випромінювання CNPs, 64мг/л

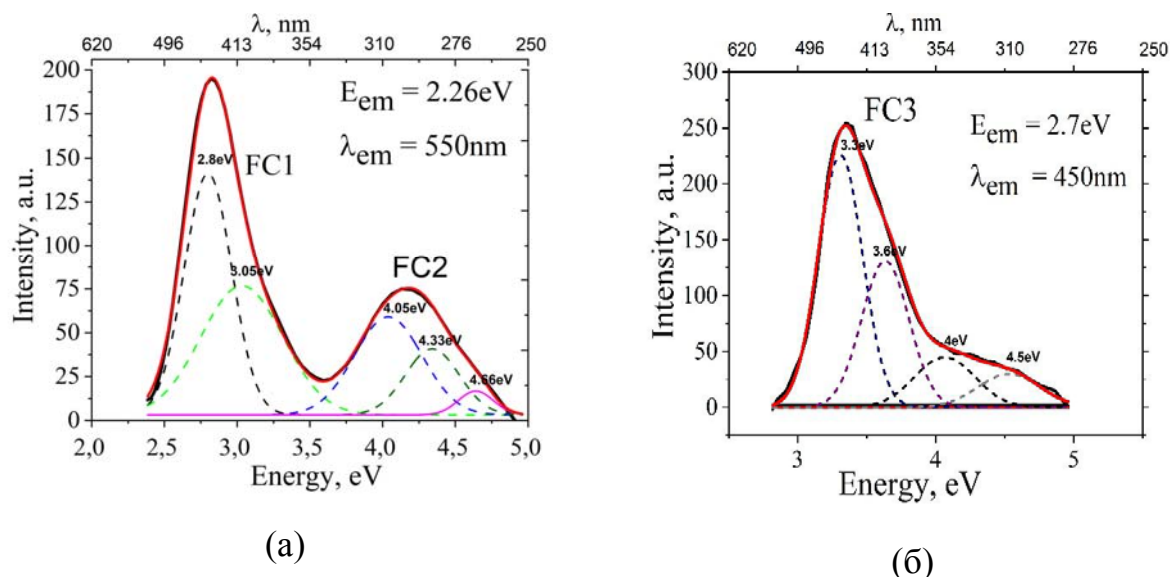


Рисунок 3.4 Деконволюція спектрів збудження CNPs, 64мг/л

Спектр збудження ФЛ для FC1 при $E_{em} = 2.26 \text{ eV}$ (див. рис. 3.4а) має два характерних піки з енергіями 2.8 та 3.05 eV, які в свою чергу є енергіями збудження для двох спектрів випромінювання ФЛ. На рис. 9(а) вказано спектри випромінювання при збудженні 2.8 eV для FC1. Центр FC2 має спектр збудження з енергією випромінювання 2.26 eV (рис. 3.4а) складається з трьох піків (4.05 eV, 4.33 eV, 4.56 eV). Для детальшого аналізу спектру випромінювання обрали енергію збудження 4.05 eV (рис. 3.3а), якому характерні 4 енергетичні піки (2.20 eV, 2.38 eV, 2.7 eV, 2.98 eV).

Для FC3 спектр збудження при енергії випромінювання 2.7 eV (рис. 3.4б) має 4 характерні піки з енергіями 3.3 eV, 3.6 eV, 4 eV, 4.5 eV. Після виконання деконволюції спектра випромінювання при $E_{ex} = 3.3 \text{ eV}$ було виявлено піки з енергіями 3.3 eV, 3.6 eV, 4 eV, 4.5 eV.

З аналізу деконволюції вищенаведених спектрів (рис. 3.3–3.4) було виявлено низку характерних фотостимульованих електронних переходів з відповідними рівнями енергій, які було згруповано та зображено у вигляді енергетичної діаграми (див. рис. 3.5).

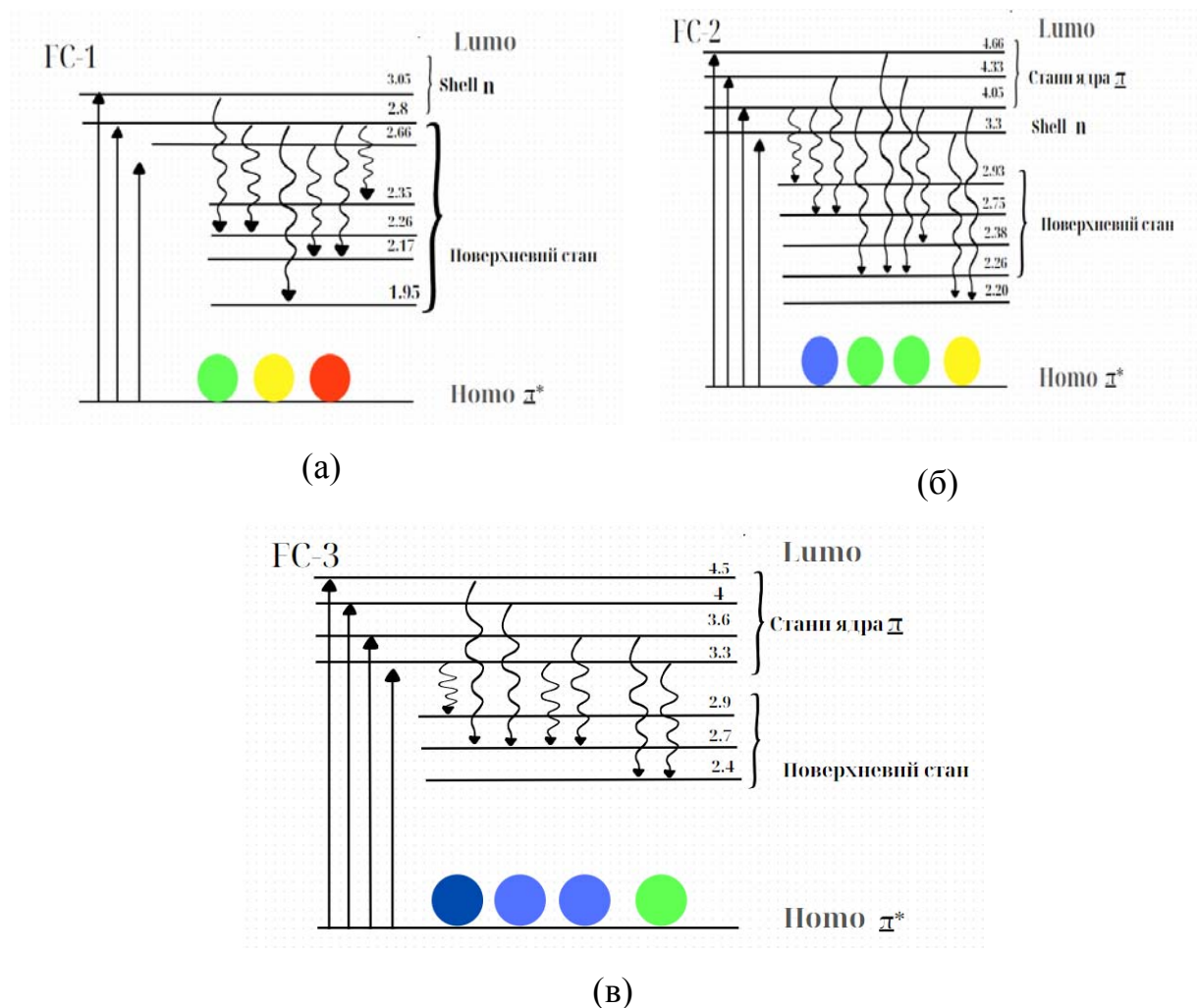


Рисунок 3.5 Схематична енергетична діаграма Яблонського електронних переходів у CNPs

На рис. 3.5 представлена модель пояснення флуоресценції у CNPs. У цій роботі є три центри флуоресцентного випромінювання FC1, FC2 і FC3, які походять із смуг поглинання. Флуоресцентний центр FC1 спостерігається для всіх концентрацій CNPs, але найбільший максимум характерний для $n > 125$ мг/л. Група енергетичних рівнів, що належить FC1 при довжині збудження E_{ex}

= 2.8 eV, 3.05 eV, відповідає випромінюванню жовтого, зеленого та червоного діапазону. Ці енергетичні рівні пов'язані з поверхневими станами, що відповідають зв'язкам -COOH, -C=O та -CO-O та $n-\pi^*$ (C-N). Зі зменшенням концентрації від 64 мг/л до 7.5 мг/л, флуоресцентний максимум зсувається в короткохвильову область (синю) і відповідає центру FC3. Згідно літературним даним [25] група рівнів (E_{em} : 2.75 eV, 2.98 eV), відповідають асиметричним коливанням -N-H, -O-H групам і пов'язані з поверхневими станами. Для всіх концентрацій вуглецевих наночастинок спостерігали флуоресцентний центр FC2, який відповідає мінімуму інтенсивності флуоресценції. Це пов'язано з тим, що для FC2 починають від 3.2 eV і вище, ці стани відповідають станам ядра вуглецевих наночастинок і переходам $\pi-\pi^*$, які пов'язані із зв'язкам C-C в ароматичних вуглецевих кільцях і які, зазвичай, не сильно люмінесціюють.

Зміщення флуоресцентного центру пояснюємо резонансним переносом енергії, а саме при розбавленні збільшується відстань між наночастинками вуглецю, і відповідно електричне поле диполя спадає з віддаллю від нього, як $1/R^3$, а тому наведений дипольний момент обернено-пропорційний кубу віддалі між хромофорами. І тому чим далі розташовані хромофори, тим частота коливань більша, а відповідна довжина хвиль менша, тому при малих концентраціях вуглецевих наночастинок, спостерігаємо центр випромінювання в довгохвильовій області. Відомо, що Для розрахунку ймовірності переносу збудження між хромофорами, необхідно застосовувати квантову механіку, однак ферстерівський перенос можна якісно зрозуміти, виходячи з класичних міркувань. У класичному підході електронне збудження можна розглядати як коливання певного осцилятора з частотою, що відповідає енергії збудження, розділений на сталу Планка [30]. Такий осцилятор характеризується певним дипольним моментом, що створює навколо себе змінне електричне поле. Коливання електричного поля зумовлюють появу наведеного дипольного

моменту в іншому хромофорі, який коливається з тією ж частотою. Якщо енергії збудження двох хромофорів однакові або близькі, виникає резонанс.

3.3. Аналіз кривих DLS та zeta-потенціал

На рис. 3.6 можна побачити графіки DLS вимірювань CD3011 при різній концентрації частинок. Для більш зручного аналізу кривих, надалі будемо працювати з розподілом розміру по кількості.

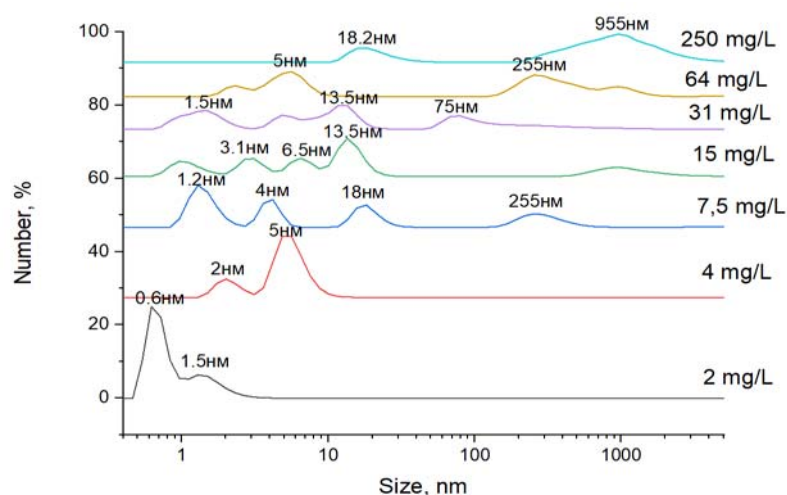


Рисунок 3.6 Результати DLS вимірювань CNPs CD3011 різної концентрації, представлені у залежностях інтенсивність-розмір, кількість-розмір.

В таблиці 3.1 наведено відсоткове співвідношення розподілу вуглецевих наночастинок за розміром, залежно від концентрації.

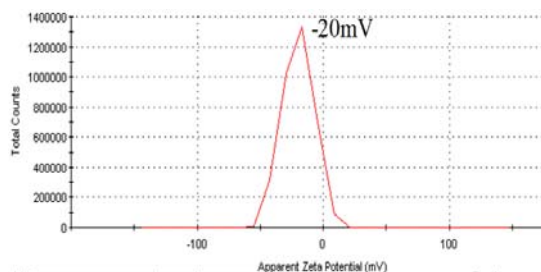
Таблиця 3.1. Результати розподілу середніх розміру наночастинок по кількості.

Концентрація	2-10 нм	50-500 нм	>500 нм
31 мг/л	31.6 % -3 нм 24.4% -2 нм	25.0% -342%	22.5% - 531.2 нм
15.5 мг/л	0.00%	22.3% - 342 нм	16.3% - 531.2 нм
7.75 мг/л	33.0% -1.8 нм	21.3% - 342 нм	21.7% - 531.2 нм
4 мг/л	30.2% -1.7 нм	21.3% - 342 нм	18.7% - 531.2 нм

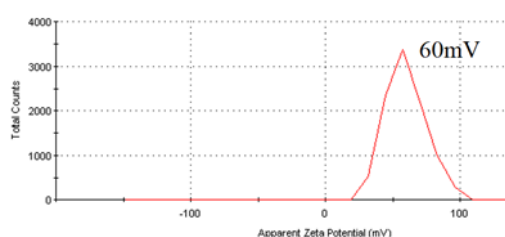
З аналізу розподілу по розмірам, рис. 3.6, визначено, що для всіх концентрацій CNPs характерні два діапазони I: 10 - 50 нм і II: 300-600 нм. Для

концентрацій 1.95 мг/л та 15.5 мг/л, фракція наночастинок з розмірами < 10 нм не виявлена.

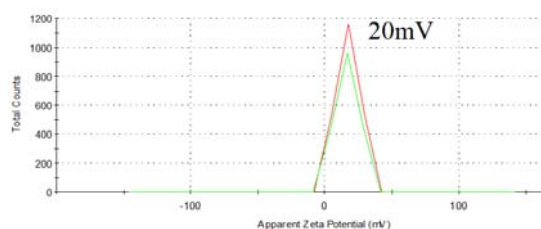
31 мг/л CD3011



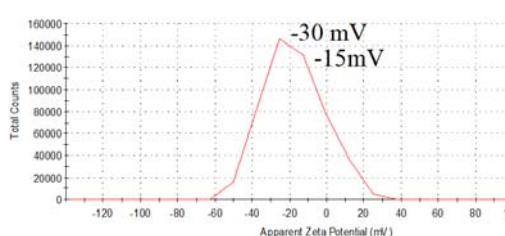
15.5 мг/л CD3011



7.75 мг/л CD3011



4 мг/л CD3011



2 мг/л CD3011

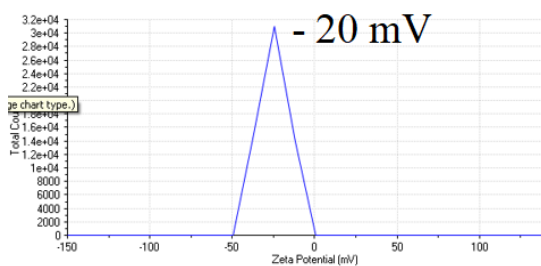


Рисунок 3.7 Результати вимірювань z- потенціалу CDNPs CD3011 різної концентрації

Для встановлення причини появи вуглецевих частинок розміром від 50 нм до 500 нм провели дослідження z-потенціалу. В результаті дослідження було встановлено що у розчині знаходяться різно-зарядні частинки (рис. 3.7.), тому відповідно відбувається їх агрегація.

ВИСНОВКИ

В результаті дослідження було встановлено, що зі зменшенням концентрації, явний максимум поглинання зміщується від 413 нм до 353 нм і 245, це пов'язано зі зміною механізмів передачі енергії від поверхневих станів до переходу $n \rightarrow \pi^*$ і далі до переходу π^* . Змінюючи концентрацію вуглецевих наночастинок ми можемо, контролювати максимуми флуоресцентних центрів випромінювання. Для концентрацій більше 250 мг/л характерне максимальне флуоресцентне випромінювання в довгохвильовій області $E_{em} = 2.26$ eV (зелений), $E_{em} = 2.1$ eV (жовтий), $E_{em} = 2$ eV (червоний), при $E_{ex} = (3.05$ eV, 2.74 eV, 2.66 eV) що відповідає відповідають хімічним групам - -COOH, -C=O та -CO-O-. Для концентрацій 64 мг/л $< n < 7.5$ мг/л спостерігали характерне максимальне флуоресцентне випромінювання $E_{em} = 2.75$ eV при $E_{ex} = 3.26$ eV, що відповідає гідроксильним групам -O-H групам та аміногрупою -N-H. Більші розміри частинок при більшій концентрації збільшують спряжений домен π і зменшують рівень енергії електронів $\pi - \pi^*$, що призводить до червоного зміщення спектра випромінювання. Меншим концентраціям і відповідно розмірам CNPs, відповідає максимум флуоресценції випромінювання короткохвильовій області, обумовлений поверхневими станами і переходом $n - \pi^*$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ruiz, F., Benzo, Z., Garaboto, Á., Salas, J., & Brito, J. L. (2022). XPS characterization of vanadium carbide species formed during the atomization process in electrothermal atomic absorption spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(3), 668-676.
2. Tang, Xiao-Dan, et al. "New Observations on Concentration-Regulated Carbon Dots." *Advanced Photonics Research* 4.3 (2023): 2200314.
3. Zetasizer nano user manual (Man0485-1.1)
4. Barron, Andrew R. "Physical methods in chemistry and nano science." (2015).
5. Narayanan, S. (2014). *Metal-Polymer Hybrid Materials for Flexible Transparent Conductors* (Doctoral dissertation, Carnegie Mellon University).
6. Dr. Harris and Bertolucci, M.D., "Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational and Electron Spectroscopy" Dover Publications, Inc. 1989.
7. Chang, Q., Zhou, X., Xiang, G., Jiang, S., Li, L., Wang, Y., ... & Luo, X. (2021). Full color fluorescent carbon quantum dots synthesized from triammonium citrate for cell imaging and white LEDs. *Dyes and Pigments*, 193, 109478
8. Miao, X., Yan, X., Qu, D., Li, D., Tao, F. F., & Sun, Z. (2017). Red emissive sulfur, nitrogen codoped carbon dots and their application in ion detection and theraonostics. *ACS applied materials & interfaces*, 9(22), 18549-18556.
9. Jia, H., Wang, Z., Yuan, T., Yuan, F., Li, X., Li, Y., ... & Yang, S. (2019). Electroluminescent warm white light-emitting diodes based on

passivation enabled bright red bandgap emission carbon quantum dots. *Advanced Science*, 6(13), 1900397.

10. Qiao, Yi, et al. "Single-molecular Förster resonance energy transfer measurement on structures and interactions of biomolecules." *Micromachines* 12.5 (2021): 492.

11. Edelhoch, H.; Brand, L.; Wilchek, M. Fluorescence studies with tryptophyl peptides. *Biochemistry* 1967, 6, 547.

12. Zeug, A.; Woehler, A.; Neher, E.; Ponimaskin, E.G. Intensity-based FRET approaches—A comparative snapshot. *Biophys. J.* 2012, 103, 1821–1827.

13. Mastop, M.; Bindels, D.S.; Shaner, N.C.; Postma, M.; Gadella, T.W.J., Jr.; Goedhart, J. Characterization of a spectrally diverse set of fluorescent proteins as FRET acceptors for mTurquoise2. *Sci. Rep.* 2017, 7.

14. Kubitscheck, U.; Kircheis, M.; Schweitzerstenner, R.; Dreybrodt, W.; Jovin, T.M.; Pecht, I. Fluorescence resonance energy-transfer on single living cells—Application to binding of monovalent haptens to cell-bound immunoglobulin-E. *Biophys. J.* 1991, 60, 307–318.

15. Szollosi, J.; Alexander, D.R. The application of fluorescence resonance energy transfer to the investigation of phosphatases. *Protein Phosphatases* 2003, 366, 203–224.

16. *The Basics of UV-Vis Spectrophotometry*, Aglient

17. TANG, Xiao-Dan, et al. New Observations on Concentration-Regulated Carbon Dots. *Advanced Photonics Research*, 2023, 4.3: 2200314.

18. H. Z. Zheng , QL Wang , YJ Long , HJ Zhang , XX Huang , R. Zhu , *Chem. Комун.* 2011 , 47 , 10650 .

19. J. X. Duan , J. Yu , SL Feng , L. Su , *Talanta* 2016 , 153 , 332 .

20. Y. Jiao , XJ Gong , H. Han , YF Gao , WJ Lu , Y. Liu , M. Xian , SM Shuang , C. Dong , Anal. Chim. Acta 2018 , 1042 , 125
21. TANG, Xiao-Dan, et al. New Observations on Concentration-Regulated Carbon Dots. *Advanced Photonics Research*, 2023, 4.3: 2200314.
22. Sharma, A., Gadly, T., Gupta, A., Ballal, A., Ghosh, S. K., & Kumbhakar, M. (2016). Origin of excitation dependent fluorescence in carbon nanodots. *The journal of physical chemistry letters*, 7(18), 3695-3702.
23. Chen, Yeqing, et al. "Concentration-induced multi-colored emissions in carbon dots: origination from triple fluorescent centers." *Nanoscale* 10.14 (2018): 6734-6743.
24. Kuznietsova, H., Geloën, A., Dziubenko, N., Zaderko, A., Alekseev, S., Lysenko, V., & Skryshevsky, V. (2023). In vitro and in vivo toxicity of carbon dots with different chemical compositions. *Discover Nano*, 18(1), 111.
25. A.A. Carneiro Cruz, R.M. Freire, D.B. Froelich, A.C. Alves de Lima, A.R. Muniz, O.P. Ferreira, P.B.A. Fecine. Fluorescence Based Platform to Discriminate Protein Using Carbon Quantum Dots, *ChemistrySelect*, 2019, 4, 5619-5627
26. A.A. Carneiro Cruz, R.M. Freire, D.B. Froelich, A.C. Alves de Lima, A.R. Muniz, O.P. Ferreira, P.B.A. Fecine. Fluorescence Based Platform to Discriminate Protein Using Carbon Quantum Dots, *ChemistrySelect*, 2019, 4, 5619-5627
27. Clarke, Ronald J., and Anna Oprysa. "Fluorescence and light scattering." *Journal of chemical education* 81.5 (2004): 705.
28. LU, Shan, et al. Carbon dots-based fluorescence and UV-vis absorption dual-modal sensors for Ag⁺ and l-cysteine detection. *Dyes and Pigments*, 2021, 187: 109126

29. Кузьменко Т.О., Пилипова О.В. Спектральні характеристики колоїдних розчинів вуглецевих наночастинок. Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2024». м. Київ, 4 квітня 2024 р. /Инст. фіз. напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, С. 69.

30. LI, Xiaoming, et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be²⁺ detection. Scientific reports, 2014, 4.1: 4976.