

## Механизмы тушения фотолюминесценции углеродных точек катионами металлов

© А.М. Вервальд<sup>1</sup>, Г.Н. Чугреева<sup>1</sup>, К.А. Лаптинский<sup>1</sup>, И.И. Власов<sup>2</sup>, Т.А. Доленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия

e-mail: alexey.vervald@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

В окончательной редакции 21.07.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Чувствительность фотолюминесценции углеродных точек (УТ) к присутствию ионов в окружении открывает перспективы создания на основе УТ оптических наносенсоров катионов тяжёлых металлов, для чего необходимо знание механизмов влияния ионов на характеристики фотолюминесценции наночастиц. В настоящей работе для УТ гидротермального синтеза были определены механизмы тушения их фотолюминесценции пятью катионами металлов:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Обнаружено, что для всех ионов характерен динамический механизм тушения фотолюминесценции УТ.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, углеродные точки, ионы металлов, механизмы тушения, наносенсор.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57015.5122-23

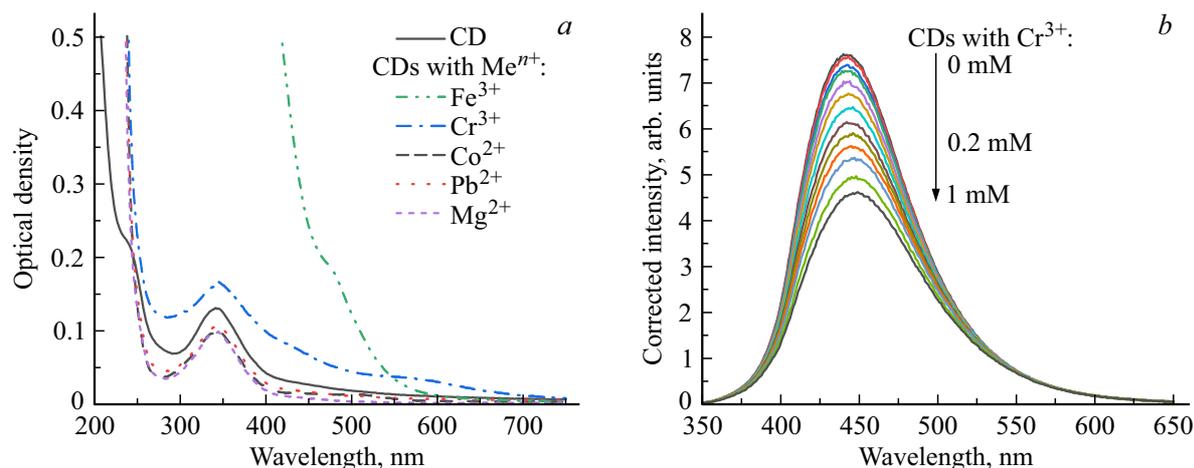
Углеродные точки представляют собой широкий класс углеродных ноль-размерных наноматериалов, объединяющий наночастицы разных структур, состава, методов синтеза и, как следствие, обладающих различными свойствами [1,2]. Так, спектр фотолюминесценции (ФЛ) УТ может занимать области от УФ до ИК [2], а квантовый выход ФЛ составляет от долей процента до 90% [2]. Фотолюминесценция УТ может происходить из углеродного ядра наночастиц или быть обусловлена локальными поверхностными состояниями [3]. Поверхностная ФЛ наночастиц существенно подвержена влиянию окружающей среды: показателя pH [4], температуры [5], взаимодействий с ионами и молекулами в среде [6]. На основе такого влияния разрабатываются сенсоры параметров окружения УТ, в том числе ионов металлов (Me), которые тушат ФЛ УТ [6,7]. Очевидно, что для эффективной разработки таких наносенсоров необходимо знать механизмы влияния окружения на ФЛ УТ.

Наиболее принятая классификация механизмов тушения ФЛ заключается в разделении молекулярных механизмов: динамического (включающего в себя FRET, PET, DET) и статического типов тушения [8]. Статический механизм тушения обусловлен тем, что часть люминофоров наночастиц образует нефотолюминесцирующие комплексы с тушителями. В результате динамического тушения, например столкновений УТ с частицами раствора, появляется новый канал распада возбуждённого состояния люминофоров. В многокомпонентных растворах существенную роль может играть эффект внутреннего фильтра, т. е. (пере)поглощение возбуждающего света и ФЛ наночастиц компонентами раствора [8]. Механиз-

мы формирования и тушения ФЛ конкретных УТ, даже внутри класса УТ гидротермального синтеза, зависят от многих факторов: тушение одним и тем же ионом  $\text{Fe}^{3+}$  может происходить как за счёт динамического [9], так и статического [10] механизмов. Поэтому необходимо исследование механизмов влияния параметров окружения на ФЛ УТ для каждой конкретной задачи.

В настоящей работе были исследованы механизмы тушения фотолюминесценции УТ гидротермального синтеза катионами металлов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в воде — одних из наиболее распространённых в технологических и сточных водах [11]. УТ были синтезированы из лимонной кислоты и этилендиамина (1:1) методом гидротермального синтеза (подробное описание синтеза и характеризацию УТ см. в [12]). Объектами исследования выступали растворы УТ с добавлением нитратов указанных выше катионов в бидистиллированной деионизованной воде. Концентрация УТ во всех экспериментах равнялась 0.005 g/l, концентрация катионов Me менялась от 0 до 1 mM с шагом 0.1 mM.

Спектры оптического поглощения всех растворов УТ с солями Me были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, спектры ФЛ — на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Оптимальным возбуждением для ФЛ исследованных УТ является излучение на длине волны 345 nm (рис. 1, a). В результате анализа спектров ФЛ было обнаружено, что взаимодействие УТ со всеми исследованными катионами Me приводит к уменьшению интенсивности ФЛ при увеличении концентрации Me (рис. 1, b). Следует отметить особенность ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющих значительное поглощение в об-



**Рис. 1.** (а) Спектры оптического поглощения растворов УТ с солями различных Ме (концентрация Ме 1 мМ) и (b) спектры фотолюминесценции растворов УТ с солями Cr<sup>3+</sup> с концентрацией в диапазоне 0–1 мМ, скорректированные на поглощение.

ласти ФЛ УТ 400-550 nm (рис. 1, а). Такое поглощение означает, что основным механизмом тушения ФЛ УТ ионами железа является эффект внутреннего фильтра — (пере)поглощение падающего света и ФЛ растворами солей металлов [8].

Анализ других механизмов тушения ФЛ УТ ионами Ме был проведён на основе спектров ФЛ, скорректированных на поглощение по следующей формуле [13]:

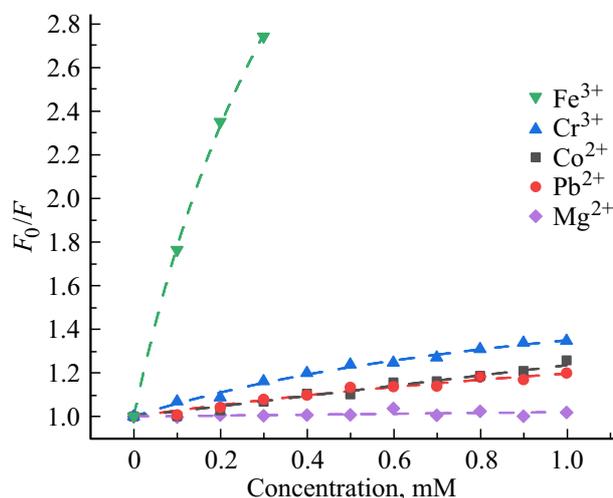
$$I_{corr} = I_0 10^{\left[ \frac{OP(\lambda_{exc}) + OP(\lambda_{em})}{2} \right]}, \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I_{corr}$  — интенсивность сигнала ФЛ, наблюдаемая до и после корректировки на оптическую плотность; ОП — оптическая плотность раствора;  $\lambda_{exc}$  и  $\lambda_{em}$  — длины волн возбуждения и испускания. Примеры полученных спектров см. на рис. 1, b.

Для исследования механизмов тушения ФЛ УТ ионами Ме была использована теория Штерна-Фольмера (ШФ, SV): построены зависимости изменения интегральной интенсивности ФЛ УТ  $F_0/F$  от концентрации тушителей [Q], где  $F_0$  и  $F$  — интенсивности ФЛ в отсутствие и в присутствии тушителя с концентрацией [Q] соответственно (рис. 2). Оказалось, что полученные зависимости или хорошо аппроксимируются прямой, или являются нелинейными и отклоняются в сторону оси абсцисс. Линейная зависимость в координатах ШФ

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q] \quad (2)$$

соответствует наличию одного из двух возможных механизмов: статического или динамического;  $K_{SV}$  — константа ШФ соответствующего процесса. Статический механизм тушения подразумевает образование частью люминофоров несветящихся комплексов с тушителями, тогда как динамическое тушение подразумевает возникновение нового столкновительного канала распада возбуждённого состояния люминофоров. Полученная нелинейность зависимости в координатах ШФ и её



**Рис. 2.** Зависимости  $F_0/F([Q])$  ШФ для всех исследуемых катионов. Штриховой линией приведены результаты аппроксимации зависимостей уравнением (3).

отклонение в сторону абсцисс объясняется недоступностью доли люминофоров для тушения. В случае, если только доля  $f_1$  люминофоров подвержена тушению, зависимость (2) преобразуется к виду

$$F_0/F = (1 + K_{SV}[Q]) / (1 + (1 - f_1)K_{SV}[Q]). \quad (3)$$

На рис. 2 и в таблице представлены результаты аппроксимации зависимостей  $F_0/F([Q])$  для всех солей функцией (3).

Анализ полученных зависимостей ШФ и их аппроксимаций показывает, что степень тушения различными ионами ФЛ УТ может различаться на три порядка (таблица). Точность аппроксимации при этом зависит непосредственно от степени тушения ФЛ: на фоне слабого тушения ионами Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и в особенности Mg<sup>2+</sup> экспериментальная погрешность измерений велика, что

Результаты аппроксимации зависимостей  $F_0/F([Q])$  тушения ФЛ УТ солями разных катионов функцией (3)

Ион $Me^{n+}$	$K_{sv}, M^{-1}$	Доля тушащихся люминофоров $f_1, \%$	Коэффициент детерминации $R^2$
$Fe^{3+}$	$11300 \pm 500$	$82 \pm 1$	0.99967
$Cr^{3+}$	$1500 \pm 200$	$43 \pm 3$	0.99113
$Co^{2+}$	$230 \pm 200$	$100 \pm 70$	0.97273
$Pb^{2+}$	$730 \pm 30$	$39 \pm 9$	0.97084
$Mg^{2+}$	$21 \pm 14$	$95 \pm 61$	0.23144

мешает однозначному определению параметров аппроксимации. Для значительно тушащих ФЛ УТ ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  наблюдается высокое качество аппроксимации зависимостей ШФ уравнением (3).

Качество полученных аппроксимаций говорит о том, что тушение УТ катионами  $Me$  происходит в основном за счёт одного из двух механизмов — динамического или статического. Чтобы понять, какой именно из этих двух механизмов ответствен за наблюдаемое тушение ФЛ, были измерены времена жизни ФЛ УТ. В отсутствие и в присутствии в растворах катионов  $Me$  с концентрацией 1 мМ время жизни основной по интенсивности компоненты ФЛ изменяется от 3.6 ns до 3.3, 2.9, 3.0, 3.0 и 3.5 ns для  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  соответственно. Изменение времён жизни означает динамический механизм тушения ФЛ УТ.

Таким образом, в настоящей работе было обнаружено, что все исследованные ионы металлов в пределах их концентрации 0–1 мМ тушат фотолюминесценцию УТ гидротермального синтеза. При этом степень этого тушения различна и уменьшается в ряду:  $Fe^{3+} \gg Cr^{3+} > Co^{2+} \sim Pb^{2+} > Mg^{2+}$  в  $10^3$  раз. Для всех ионов определен динамический механизм тушения ФЛ. Для  $Fe^{3+}$  существенный вклад в тушение ФЛ наночастиц вносит эффект внутреннего фильтра. При этом часть люминофоров оказывается недоступной для динамического тушения.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-12-00138, <https://rscf.ru/project/22-12-00138/> (АМВ, КАЛ, ИИВ, ТАД). Работа ГНЧ поддержана Фондом содействия развитию теоретической физики и математики „БАЗИС“ (проект № 22-2-1-75-1).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

[1] J. Liu, R. Li, B. Yang. ACS Cent. Sci., **6** (12), 2179 (2020). DOI: 10.1021/acscentsci.0c01306

- [2] N.A.S. Omar, Y.W. Fen, R. Irmawati, H.S. Hashim, N.S.M. Ramdzan, N.I.M. Fauzi. Nanomaterials, **12** (14), 2365 (2022). DOI: 10.3390/nano12142365
- [3] L. Ai, Y. Yang, B. Wang, J. Chang, Z. Tang, B. Yang, S. Lu. Sci. Bull., **66**, 839 (2021). DOI: 10.1016/j.scib.2020.12.015
- [4] М.Ю. Хмелева, К.А. Лаптинский, П.С. Касьянова, А.Е. Томская, Т.А. Доленко. Опт. и спектр., **130** (6), 882 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.06.52630.36-22 [M.Yu. Khmeleva, K.A. Laptinskiy, P.S. Kasyanova, A.E. Tomskaya, T.A. Dolenko. Opt. Spectrosc., **130** (6), 697 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.06.54706.36-22].
- [5] Z. Mua, J. Huaa, Y. Yanga. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., **224**, 117444 (2020). DOI: 10.1016/j.saa.2019.117444
- [6] O.E. Sarmanova, K.A. Laptinskiy, S.A. Burikov, G.N. Chugreeva, T.A. Dolenko. Spectrochim. Acta A, **286**, 122003 (2023). DOI: 10.1016/j.saa.2022.122003
- [7] M. Batoool, H.M. Junaid, S. Tabassum, F. Kanwal, K. Abid, Z. Fatima, A.T. Shah. Crit. Rev. Anal. Chem., **52**, 756 (2020). DOI: 10.1080/10408347.2020.1824117
- [8] F. Noun, E.A. Jury, R. Naccache. Sensors, **21** (4), 1391 (2021). DOI: 10.3390/s21041391
- [9] W. Wang, J. Peng, F. Li, B. Su, X. Chen, X. Chen. Microchim. Acta, **186**, 32 (2019). DOI: 10.1007/s00604-018-3140-8
- [10] N. Hashemi, M.H. Mousazadeh. Opt. Mater., **121**, 111515 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111515
- [11] Л.Ф. Долина. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжёлых металлов (Континент, Днепрпетровск, 2008), 227 с.
- [12] K. Laptinskiy, M. Khmeleva, A. Vervalde, S. Burikov, T. Dolenko. Appl. Sci., **12** (23), 12006 (2022). DOI: 10.3390/app122312006
- [13] J.R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed. (Springer, NY., 2010), p. 56.