

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

Якушева Анастасия Сергеевна

Исследование физико-химических и оптических свойств углеродных квантовых
точек, полученных с использованием микроволнового синтеза

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.т.н Кузнецов Денис Валерьевич

Москва, 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В 2023 году была присуждена Нобелевская премия в области химии за открытие и исследование (синтез) квантовых точек (КТ). Лауреатами премии стали Мунги Бавенди, Луис Брюс и Алексей Екимов [1]. Квантовые точки это наноразмерные полупроводниковые частицы с гранецентрированной кубической или гексагональной ионной кристаллической решёткой, включающей катионы цинка, кадмия и ртути в сочетании с анионами кислорода, серы, селена и теллура. Уникальность наноматериала заключается в зависимости длины волны излучения наночастиц от их размера [2]. В настоящее время контролируемые оптические свойства квантовых точек делают их перспективным материалом для применения в светоизлучающих диодах, дисплеях, лазерах, солнечных батареях [3]. Кроме того, КТ могут быть переведены в водные растворы путём модификации их лигандного слоя, а ещё сконъюгированы с биомолекулами за счет ковалентного связывания между группами лигандов, покрывающих КТ, и функциональными группами биомолекул. В таком виде они могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в самых разных приложениях аналитических методик измерения [4].

Более 10 лет назад, в результате активного исследования в области квантовых точек, их синтеза и поиска как химических, так и структурных модификаций, в литературе был упомянут термин «углеродные квантовые точки» (carbon quantum dots). Первая статья, в которой было приведено упоминание об УКТ была опубликована в 2004 [5]. Группе учёных в ходе получения углеродных одностенных нанотрубок под воздействием электродугового разряда потребовалось создать технологию очистки частиц от примесных продуктов реакции. Отделение нанотрубок от других компонентов было выполнено путём электрофореза в водной суспензии с предварительным добавлением азотной кислоты (HNO_3). Посредством электрофоретического воздействия из объёма было выделено три фракции: одностенные углеродные нанотрубки, углеродные нанотрубки с нарушенной морфологической целостностью и наноразмерные углеродные частицы, обладающие флуоресцентными свойствами. В дальнейшем было показано, что такие наночастицы можно получать из широкого спектра прекурсоров и широким перечнем методов, что было определено как конкурентное преимущество материала для создания его промышленного производства [6], [7].

Исследование флуоресцентных углеродных наночастиц нашло стремительное развитие из-за одновременного сочетания таких характеристик, как флуоресцентные свойства [8], сравнительно лёгкое изменение физико-химических свойств поверхности [9], [10], низкая токсичность продуктов синтеза [11]. Особое внимание заслуживают пути формирования и контроля оптических свойств, выявление корреляционных зависимостей структура и состав наночастиц – оптические свойства, которые были изучены в данной работе.

Степень разработанности темы. В ходе мировых исследований с 2004 года учёными было установлено, что для получения флуоресцентных углеродных квантовых точек с гомогенными и стабильными оптическими характеристиками наиболее эффективным является метод гидротермального синтеза. В дальнейшем, внедрение микроволнового синтеза, позволило снизить энергетические и экономические затраты на получение флуоресцентных частиц. Использование строго определённых химических реакций и пропорций прекурсоров позволило получать контролируемые и воспроизводимые параметры флуоресценции. Были изучены механизмы формирования излучательных переходов в углеродных квантовых точках. В настоящее время область исследования ещё достаточно обеднена подтверждающими фактами о зависимости физических эффектов от химических связей и углеродной структуры УКТ. В связи с этим учёными ведутся активные исследования по установлению причин и механизмов излучательных переходов в наночастицах, а также поиску корреляций между структурой и воспроизводимостью флуоресцентных параметров.

В связи с флуоресцентными свойствами, в области практического применения углеродного материала наибольшее распространение получили качественные и количественные спектроскопические методики для аналитических приложений. В данной области флуориметрические измерения являются превалирующими над такими методиками как поляриметрия и колориметрия, что требует более детального изучения физических эффектов взаимодействия электромагнитного излучения с частицами.

Целью научно-исследовательской работы является исследование физико-химических и оптических свойств углеродных квантовых точек, полученных с использованием микроволнового синтеза для реализации спектроскопических методов аналитических измерений.

Для достижения цели работы решались следующие **задачи**:

1 Разработка микроволновой методики получения образцов углеродных квантовых точек сложного элементного и структурного состава с воспроизводимыми параметрами флуоресценции.

2 Проведение комплексной оценки образцов углеродных квантовых точек с функционализацией поверхности карбонатом, хлоридом, сульфатом и дигидроортофосфатом аммония, этилендиамином, диэтилентриамином, нитрилотриуксусной кислотой, этилендиаминтетрауксусной кислотой, динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, диэтилентриаминпентауксусной кислотой.

3 Исследование механизмов формирования флуоресцентных свойств УКТ.

4 Исследование результатов взаимодействия электромагнитного излучения с образцами углеродных квантовых точек.

5 Разработка методик практического применения в области спектроскопических измерений.

Научная новизна:

1 Подтверждён контроль эмиссионных свойств УКТ. Показано, что использование высокомолекулярных органических amino-соединений на стадии синтеза приводит к батохромному сдвигу максимума флуоресцентного излучения до 518 нм.

2 Проведена комплексная оценка результатов флуориметрических измерений, выявлены характеристические пики с максимумом адсорбции в области 320–360 нм и эмиссии в области от 430 нм до 518 нм.

3 Установлено, что преимущественным механизмом флуоресценции образцов является молекулярный.

4 На основе концентрационных кривых тушения флуоресценции была создана и проверена модель линейной регрессии для описания поведения поверхности УКТ при связывании катионов металла в ряду Ирвинга-Уильямса.

5 Впервые сформирована методика поляриметрического экспресс-анализа с применением УКТ, показавшая положительные результаты.

6 Разработан метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением. Сформированная модель измерения имеет разброс значений порядка 5–7 %, коэффициент детерминации не ниже 0,97.

Теоретическая значимость:

1 Показано, что стабильность флуоресценции образцов, квантовый выход и положения максимума зависят от степени и типа функционализации образцов amino-соединениями.

2 Получены результаты оценки рекомбинационного механизма флуоресценции УКТ по моделям Брюса и DLF, оценки сенсibilизированной и молекулярной флуоресценции, установлен преимущественно молекулярный механизм флуоресценции.

3 Достигнуты положительные результаты изменения флуоресценции в рамках Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса.

4 Подтверждено влияние катионов металлов в ряду Ирвинга–Вильямса на адсорбционные процессы приводящее к эффектам абсолютного тушения флуоресценции углеродных квантовых точек.

5 Теоретически обоснована физическая природа изменения цветности образцов для колориметрической методики измерения на основе углеродных квантовых точек.

Практическая значимость:

1 Разработанный микроволновый метод получения углеродных наночастиц показал не только возможность синтеза материала за время не более 10 минут, но и получение образца

массой до 100 г с сохранением высоких функциональных параметров (получение образца высокого качества).

2 При реализации маршрута получения наночастиц была опробована двухстадийная методика микроволнового синтеза, показавшая высокую эффективность для стабилизации флуоресценции и контролируемого батохромного смещения эмиссии.

3 В работе были получены образцы, сохраняющие эмиссионные свойства при дегидратации, что имеет решающее значение при транспортировке и хранении образцов.

4 Подтверждена эффективность флуориметрических количественных методик измерения с использованием УКТ в качестве меток.

5 Впервые предложена методика поляриметрического количественного анализа загрязнения Cu^{2+} в пробах воды на основе поляризации флуоресценции УКТ.

6 Разработана методика колориметрического анализа на основе изменения флуоресцентных характеристик УКТ.

Методология и методы исследования. Для формирования результатов работы были использованы следующие методы исследования: абсорбционный спектральный анализ, флуоресцентный спектральный анализ, поляризационный флуоресцентный анализ, измерение размерных характеристик методом динамического рассеяния света, измерение Зета-потенциала, ИК–Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия. Все полученные корреляции, результаты расчётов и оценка оптических свойств углеродных квантовых точек сравнивались с результатами в научной литературе. Анализ результатов был проведён с использованием теории комплексных соединений, теории органических люминофоров, были использованы правила проведения аналитических измерений и программная обработка графических и численных результатов.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Методика микроволнового синтеза флуоресцентных углеродных квантовых точек с воспроизводимыми и контролируруемыми параметрами эмиссионных свойств.

2. Результаты исследования механизмов флуоресценции УКТ.

3. Результаты исследования качественной и количественной методики флуориметрических измерений в рамках Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса.

4. Результаты разработки поляриметрической методики измерения с использованием УКТ.

5. Метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением.

Достоверность теоретически и практически значимых результатов работы была признана учёными в области исследования при публикации материалов в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Scopus и входящих в перечень ВАК. Достоверность представленных в диссертационном исследовании результатов была оценена с применением утверждённых методик исследования и измерения.

Апробация работы. Результаты были успешно защищены на 5 конференциях:

1 Дни науки НИТУ МИСИС / Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжелых металлов в водных средах / **Якушева А.С.**, 2019

2 Ломоносов-2019 / МГУ им. Ломоносова/ Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжелых металлов в водных средах / **Якушева А.С.**, 2019

3 Участник VII научной молодежной школы-конференции "Химия, физика биология: пути интеграции"/ ФГБУН институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН/Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжелых металлов в водных средах / **Якушева А.С.**, 2019

4 II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”, 15–16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва “Синтез углеродных квантовых точек с хелатными свойствами поверхности для определения пяти переходных металлов в серии Ирвинга-Уильямса” **Якушева А. С.**, Кузнецов Д. В.

5 Международная научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» // Методика применения углеродных наночастиц с голубой флуоресценцией для количественного анализа катионов меди в морской воде // **Якушева А. С.**, Кузнецов Д. В.

Личный вклад. Диссертация соискателем написана лично. В диссертации представлены результаты научно-исследовательской работы, выполненной автором на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС». Автором самостоятельно и полностью проведена теоретическая и практическая работа по решению всех задач научно-исследовательской (диссертационной) работы.

Публикации:

1 **Anastasia Yakusheva**, Dmitry S. Muratov, Dmitry Arkhipov, Gopalu Karunakaran, Sergei A. Eremin and Denis Kuznetsov “Water-Soluble Carbon Quantum Dots Modified by Amino Groups for Polarization Fluorescence Detection of Copper (II) Ion in Aqueous Media”, Processes 2020, 8, 1573; doi:10.3390/pr8121573, Q2, IF 2.753

2 **Anastasia Yakusheva**, Anastasia Sayapina, Lev Luchnikov, Dmitry Arkhipov, Gopalu Karunakaran and Denis Kuznetsov “Carbon Quantum Dots’ Synthesis with a Strong Chemical Claw for Five Transition Metal Sensing in the Irving–Williams Series”, *Nanomaterials* 2022, 12, 806. doi.org/10.3390/nano12050806, Q1, IF 5.810

3 **Anastasia Yakusheva**, Mohamed Aly-Eldeen, Alexander Gusev, Olga Zakharova and Denis Kuznetsov “Cyan Fluorescent Carbon Quantum Dots with Amino Derivatives for the Visual Detection of Copper (II) Cations in Sea Water”, *Nanomaterials* 2022, 12, 806. doi.org/10.3390/nano13061004, Q1, IF 5.810

4 Sayapina Anastasia, **Yakusheva Anastasia**, Denis Kuznetsov “Investigation the functional properties of metal-containing carbon quantum dots” // *Nanobiotechnology Reports*, 2023, Vol. 18, Suppl. 7, pp. S24–S31 (BAK).

5 **Якушева Анастасия** Заявка на патент № 2021137272 от 16.12.2021 “Методика синтеза флуоресцентных углеродных наночастиц экологического применения” (BAK)

Объем и структура работы. Текст работы содержит введение, аналитических обзор, подробное описание методов и методик измерения и пять тематических глав с результатами исследования. Диссертация изложена на 111 страницах, включает 38 рисунков, 9 таблиц, 26 формул и 184 источника литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение работы содержит актуальную информацию о квантовых точках в мировой литературе, их физических и функциональных свойствах. Немаловажным аспектом является информация о Нобелевской премии 2023 года в области химии за открытие и исследование (синтез) квантовых точек (КТ). Лауреатами премии стали Мунги Бавенди, Луис Брюс и Алексей Екимов. Подробно рассмотрены причины перехода от КТ к углеродным квантовым точкам. Отмечена научная новизна темы исследования и степень разработанности, выявлены научные проблемы и поставлены задачи по исследованию углеродных квантовых точек.

Первая глава содержит обзор литературы по физическим и физико-химическим свойствам углеродных квантовых точек. Подробно освещены предпосылки и пути формирования флуоресцентных свойств материала. Проведён обзор оптических сенсорных систем с применением УКТ, отмечены проблемы и перспективы развития методов измерения. Обоснованы цели и задачи научно-исследовательской работы.

Вторая глава содержит перечень материалов и оборудования, используемого для получения образцов углеродных квантовых точек. В рамках главы, подробно описаны параметры синтеза образцов микроволновым методом, стратегии варьирования времени химической реакции, количества и соотношения прекурсоров, градации процесса синтеза на отдельные этапы.

Третья глава описывает методические подходы по измерению свойств образцов методами Сканирующей электронной микроскопии, Просвечивающей электронной микроскопии, ИК- Фурье спектроскопии, измерениях методом динамического рассеяния света и методом электрофоретического светорассеяния. В разделе представлена подробная методология измерения оптических свойств углеродных квантовых точек. Рассмотрены принципы и возможные электронные переходы при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением УФ в видимой области спектра.

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования свойств углеродных квантовых точек. **Раздел 4.1** посвящён исследованию механизма флуоресценции. Проведена оценка Рекомбинационная флуоресценция КТ и УКТ по моделям Брюса и DLF.

Согласно модели Брюса, зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса наночастиц выражается следующей формулой 1:

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2 (\pi\epsilon\epsilon_0 R)^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (1)$$

Хотя модель Брюса дала лучшее понимание эффекта квантового ограничения, обширные экспериментальные наблюдения показали, что теоретически предсказанное значение запрещённой зоны сильно преувеличивает практические значения, когда рассматриваются квантовые точки малых размеров [13]. В связи с этим в 2017 году была предложена модель DLF [12] наложившая ограничение на размер и энергию экситона, что привело к снижению значений энергии запрещённой зоны в области малых радиусов наночастиц. Согласно DLF модели расчёт производится по формуле 2:

$$E_g^*(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2} f(v_e)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h R^2} f(v_h)^2 + \Delta E_{e-h}(R, v_e, v_h, \varepsilon) - 0,248 \frac{e^4}{2(\pi \varepsilon \varepsilon_0 R)^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1} \quad (2)$$

Визуальная интерпретация моделей представлена на рис. 1. Характер кривой для полупроводниковых квантовых точек представлен на рис. 1 А, далее на рис. 1 Б представлен теоретический расчёт радиуса углеродных квантовых точек по формуле Брюса. Добавлены измеренные значения радиуса наночастиц и ширины запрещённой зоны.

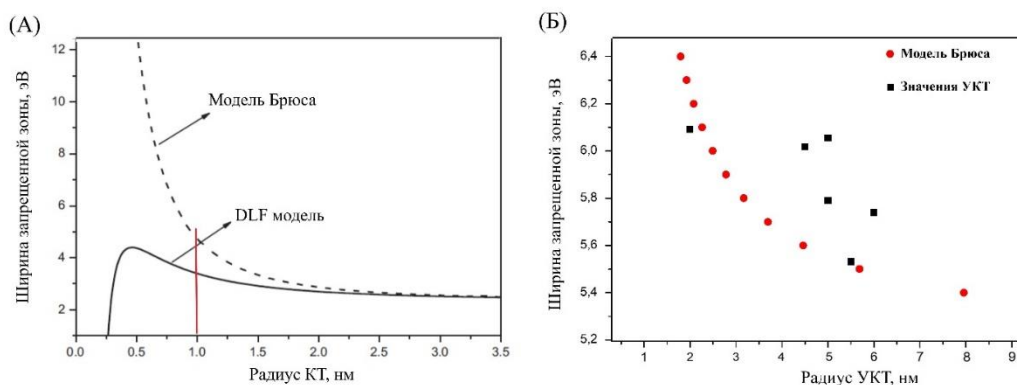


Рисунок 1– (А) Визуальная интерпретация моделей Брюса и DLF для полупроводниковых квантовых точек, (Б) – Визуальная интерпретация модели Брюса и образцов УКТ

Рассматривая рис. 1Б, приближение реальных значений для УКТ к теоретической модели представляется спорным, но тренд снижения величины запрещённой зоны с увеличением радиуса наночастиц сохранен.

Исследование молекулярного механизма флуоресценции рассмотрено с точки зрения – правила Каши, правила Левшина, закона Вавилова и закона Стокса-Ломмеля. Согласно выявленным внешним признакам флуоресценции, углеродные квантовые точки обладают рядом

свойств комплементарных молекулярным флуорофорам, но допустим вклад сенсibilизированной флуоресценции ввиду функциональных групп.

Разделы 4.2–4.4 включают результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа и внешний вид дисперсий УКТ. В процессе измерения выявлено, что образцы обладают хорошей проводимостью и не требуют специальной пробоподготовки для микроскопических измерений. Порошок углеродных квантовых точек содержит фрагменты в широком диапазоне от 5 до 100 мкм. Внешний вид образцов приведён на рис. 2.



Рисунок 2 – Внешний вид суспензий флуоресцентных углеродных наночастиц

В Пятой главе получены основные численные характеристики параметров флуоресценции углеродных квантовых точек. Согласно приведённым измерениям методом абсорбционного спектрального анализа и флуоресцентного спектрального анализа получены численные значения, приведённые в Таблица 1.

Таблица 1 - Численные характеристики эмиссионных свойств флуоресцентных углеродных наночастиц

	УНЧ – CO ₃	УНЧ - En	УНЧ - Dien	УНЧ – Trilon A	УНЧ – Trilon B	УНЧ – Trilon C
Максимум поглощения, нм	326	328	346	330	343	359
Максимум флуоресценции, нм	436	439	445	429	500	518
Стоксов сдвиг	110	111	99	99	157	159
Полуширина на полувысоте (FWHM), нм	113	115	85	93	87	77
Площадь интегрального спектра, отн. ед.	89 154	90 407	88 442	89 249	88 537	82 090

Наибольший сдвиг максимума флуоресценции в длинноволновую область (518 нм) характерен для УНЧ – Trilon С, наиболее регулярным положением максимума является “голубая” область спектра. Положение максимума абсорбции и положение максимума флуоресценции определяют значение Стоксова сдвига. При сравнении свойств наночастиц в одной дисперсионной среде величина Стоксова сдвига является собственной характеристикой энергетических потерь наноматериала. Первые четыре типа образцов имеют сдвиг в спектрах на уровне 100 нм, что характерно для большинства флуорофоров молекулярного строения. Аномально большой Сдвиг в 157 и 159 нм соответственно был зафиксирован для образцов УНЧ – Trilon В и УНЧ – Trilon С, что говорит о формировании дополнительных межмолекулярных связей (водородных, Ван-дер-Ваальса) [14][170]. Значения интегральной площади спектра в среднем сохраняется, что говорит о схожей эффективности преобразования УФ – излучения. Сравнительное исследование стабильности флуоресценции во времени приведено на рис. 3.

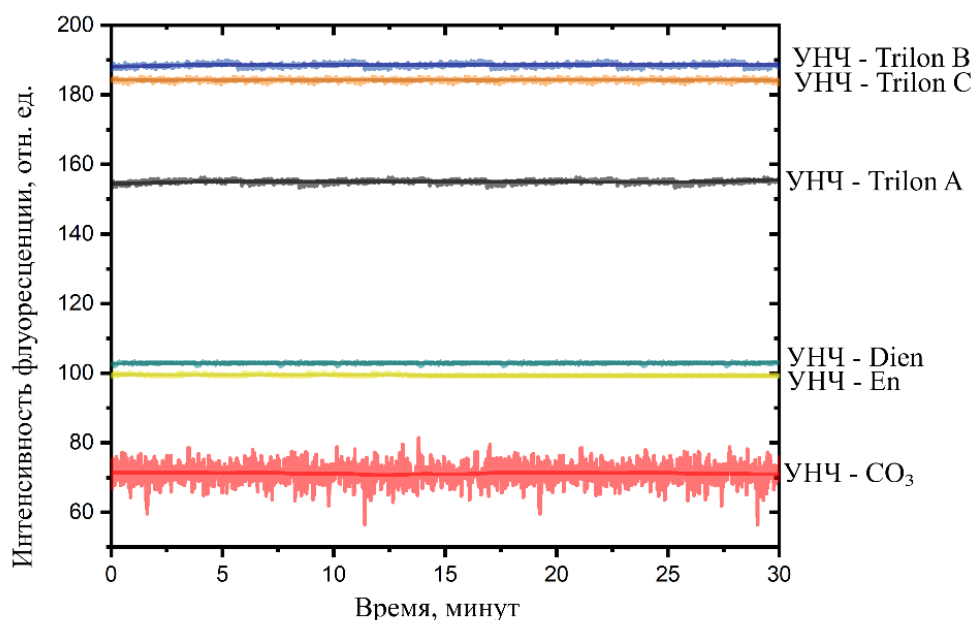


Рисунок 3 – Измерения стабильности интенсивности флуоресценции образцов УНЧ-СО₃, УНЧ-En, Dien, и УНЧ-Trilon A, B, C при концентрации 0,05 мг/л

Измерение стабильности, как фактора обуславливающего фото стабильность флуоресцентных центров, а значит и структурную стабильность наночастиц в водной дисперсии, показало отсутствие деструктивных процессов в течение 30 минут.

В разделе 5.5 проведена оценка изменения интенсивности флуоресценции УКТ в рамках Классической теории переноса энергии Галанина и Франка [15] для ряда Ирвинга–Вильямса [16]. Были изучены УНЧ с хелатными фрагментами (полученные с использованием хелатирующих прекурсоров) и проверено, обладают ли дискретными координационными свойствами наночастицы по отношению к металлам с различными электронными радиусами и ионной подвижностью. Так, для изучения взаимодействия двухзарядных катионов металлов использовали ряд ($\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$). Ряд основан на корреляции между прочностью координационного комплекса и ионным радиусом переходных металлов, т. е. при взаимодействии донора с d-уровнями акцептора в ряду последовательно изменяется величина смещения электронной плотности донора, что приводит к изменению устойчивости комплекса на поверхности наночастицы. Результаты измерений для УНЧ-Trilon A, B и C в соответствии с применённой линейной аппроксимацией представлены на рис. 4.

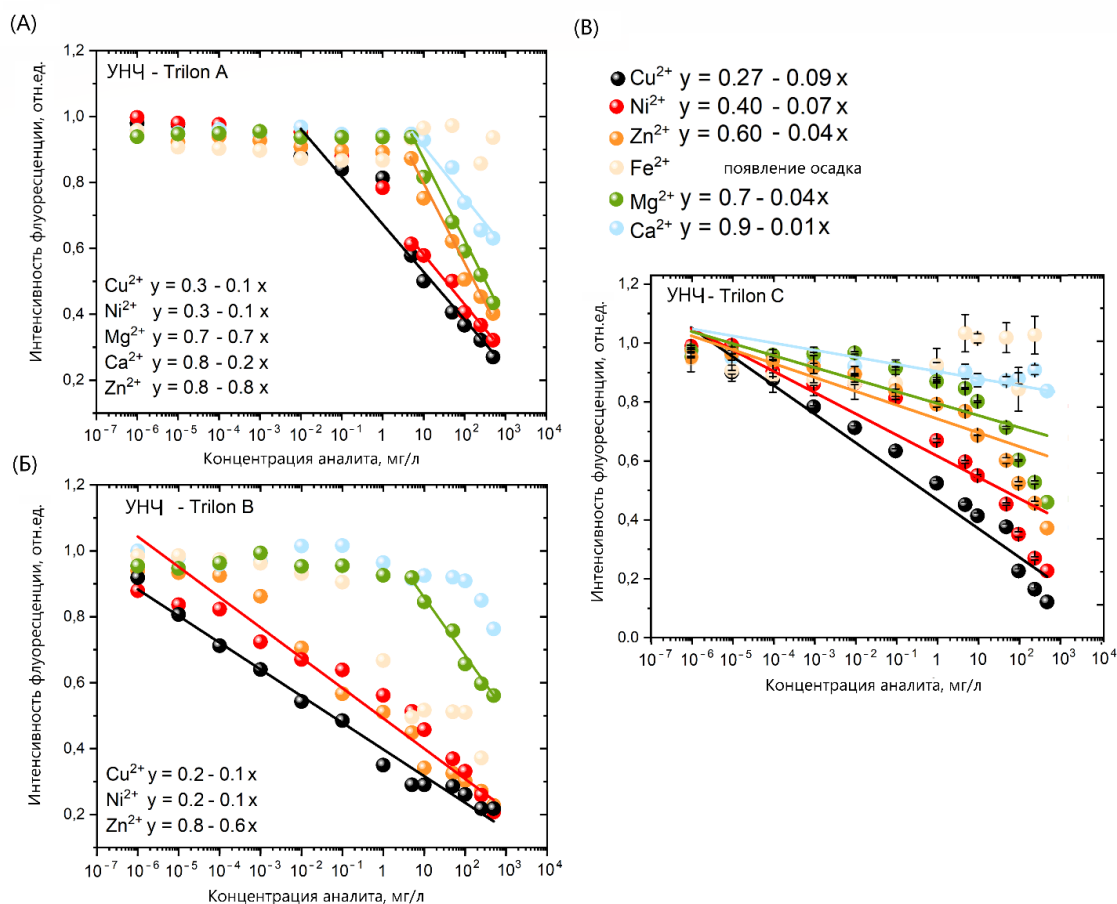


Рисунок 4 – Интенсивность флуоресценции УНЧ-Trilon A (А), УНЧ-Trilon B (Б), УНЧ-Trilon C (В) при введении катионов металлов ряда Ирвинга–Вильямса в суспензию

Согласно позиции теории хелатного взаимодействия в ряду Ирвинга–Вильямса, для образцов на рис. 4 А и рис. 4 Б наблюдается линейная корреляция в большем диапазоне

концентраций тушителя флуоресценции, но вместе с этим вклады дополнительных электростатических или оптических явлений сохранены, однако результат, полученный при изучении образца УНЧ-Trilon С представляется наиболее близким к теоретическим постулатам. Так коэффициенты перед x : Cu^{2+} - 0,09; Ni^{2+} - 0,07; Zn^{2+} - 0,04; Mg^{2+} - 0,04; Ca^{2+} - 0,01 последовательно уменьшаются согласно ряду Ирвинга-Вильямса, в связи с чем была проведена дополнительная серия измерений. На основе результатов, представленных на рис. 4 и повторной серии измерений были получены коэффициенты для линейного спрямления градуировочных кривых по формуле 3:

$$Y(\text{ФЛ}) = 0.1186X_{\text{Cu}} + 0.0893X_{\text{Ni}} + 0.0675X_{\text{Zn}} + 0.0567X_{\text{Fe}} + 0.0302X_{\text{Mg}} + 0.0134X_{\text{Ca}} \quad (3)$$

где,

$X_{\text{п}}$ – концентрация тушителя в системе.

Широкий диапазон концентраций от 10^{-7} до 10^3 мг/л и последовательное уменьшение коэффициентов в формуле 4, согласующиеся с рядом Ирвинга-Вильямса показали, что флуоресценция образца УНЧ-Trilon С формируется по донорно-акцепторному механизму, а тушение флуоресценции обусловлено комплексообразованием.

Для изучения синергического влияния катионов на флуоресценцию наночастиц были проведены измерения по введению аналитов одной концентрации для формирования сложного состава пробы. С учётом статистической обработки результатов была получена следующая эмпирическая формула 4.

$$Y(\text{ФЛ}) = 10X_{\text{Cu}} + 7.5X_{\text{Ni}} + 5.5X_{\text{Zn}} + 4.3X_{\text{Fe}} + 2.5X_{\text{Mg}} + 1.1X_{\text{Ca}} \quad (4)$$

Для формулы 4 были уточнены коэффициенты коэффициентами перед вводимой концентрацией для дальнейшей проверки применения хелетных углеродных квантовых точек для синергических (мультикатионных) аналитических измерений.

Шестая глава представляет итоги разработки поляриметрического анализа загрязнения Cu^{2+} с УКТ. В **разделах 6.1, 6.2** предварительно приведены результаты абсорбционного и флуоресцентного методов спектральных измерений. Доказана эффективность контроля батохромного смещения спектров образцов при изменении параметров функционализации УКТ на этапе синтеза. **Раздел 6.3** описывает результаты по разработке поляриметрического анализа с добавлением катионов меди (II).

Классическая теория поляризации флуоресценции описывает фотофизическое явление по экспоненциальному закону (формула 5):

$$r = r_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \quad (5)$$

где,

r_0 - анизотропия флуоресценции в отсутствии вращательной диффузии

τ_R - время вращательной корреляции, зависит от объема частицы и вязкости раствора

t – время процесса

Сравнивая с законом тушения флуоресценции (формула 6):

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_F}\right) \quad (6)$$

где,

I_0 - интенсивность флуоресценции в отсутствии тушителя

τ_F - время жизни возбуждённого состояния

t – время процесса

Получаем схожие корреляции как для интенсивности, так и для поляризации флуоресценции. Образцы УНЧ-2, в работе, были использованы для формирования методики количественного поляризационного флуоресцентного анализа Cu^{2+} в водных средах, адаптированной под серию портативных флуориметров Sentry-100 и Sentry-200. На приборах одновременно проводили измерения как поляризации флуоресценции, так и интенсивности флуоресценции. Снижение интенсивности флуоресценции и увеличение поляризации флуоресценции с увеличением концентрации загрязнителя хорошо коррелируют с физикой оптических явлений. Концентрационные кривые при одновременном измерении показаны на рис. 5.

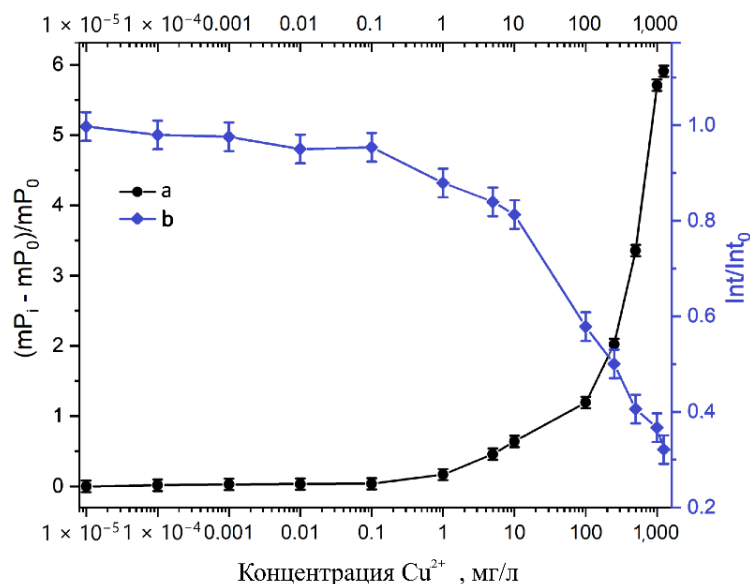


Рисунок 5 – Кривые поляризации флуоресценции (А) и интенсивности флуоресценции (Б) образца УНЧ- 2 в зависимости от концентрации Cu^{2+} для Sentry-100

Прибором регистрируется относительное снижение интенсивности флуоресценции - в зависимости от количества тушителя (Cu^{2+}). Максимальное снижение интенсивности, т. е. тушение флуоресценции соответствует максимальному значению поляризации для образцов. В результатах прослеживается пропорциональная корреляция в изменении флуоресцентных характеристик УНЧ-2. С точки зрения оборудования, прибор Sentry-100 регистрирует среднее угловое смещение флуорофора. Значение зависит от диффузионной подвижности флуорофора, которое определяется вязкостью образца, температурой и размером частиц. Когда вязкость и температура постоянны, флуоресцентная поляризация коррелирует с изменением гидродинамического размера частиц. Предел обнаружения катионов меди для поляризметрического анализа определён на уровне 1 мг/л. Участки спрямления концентрационных кривых приведены на рис. 6.

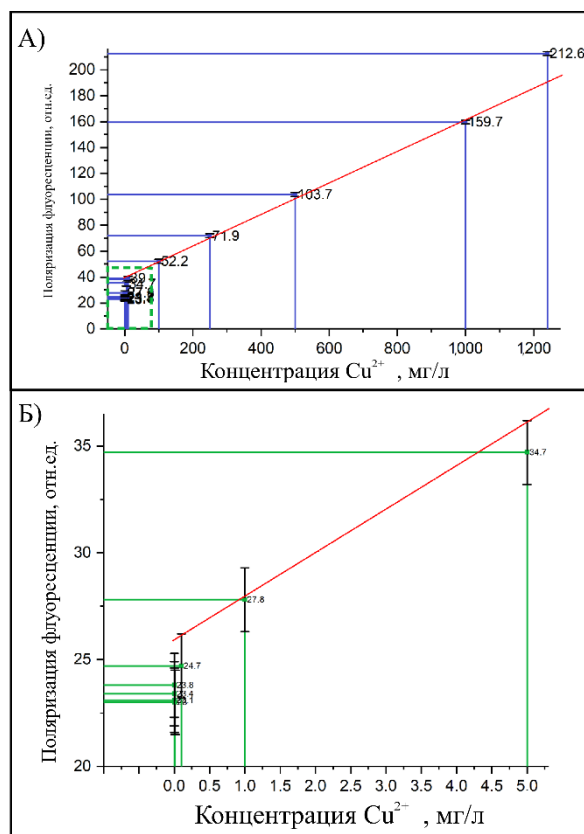


Рисунок 6 – (А) Калибровочный график для поляриметрического анализа Cu^{2+} с УНЧ-2 (Б) область значений поляризации флуоресценции для низких концентраций Cu^{2+}

Линейный диапазон регистрируемых изменений поляризации флуоресценции УНЧ-2 в присутствии Cu^{2+} в пробе лежит в диапазоне от 1 мг/л до 10^3 мг/л. Для сравнения результатов, нормы концентрации меди в природной воде 2 мг/л (стандарты ВОЗ, ЕС).

Глава семь описывает результаты разработки методики колориметрического измерения уровня загрязнения медью водных проб. Фотометрическая методика была апробирована как на пробах воды, так и при добавлении загрязнённых ионных растворов и морской воды. Стандартные флуориметрические измерения были проведены для катионов Cu^{2+} в диапазоне концентраций от 0 мг/л до 10^6 мг/л. Результаты анализа цветности фотографий образцов по синему и зелёному каналу показаны на рис. 7А. Линейный участок на калибровочной кривой был зафиксирован для концентраций от 10^{-1} мг/л до 10^4 мг/л. Результаты представлены на рис. 7Б.

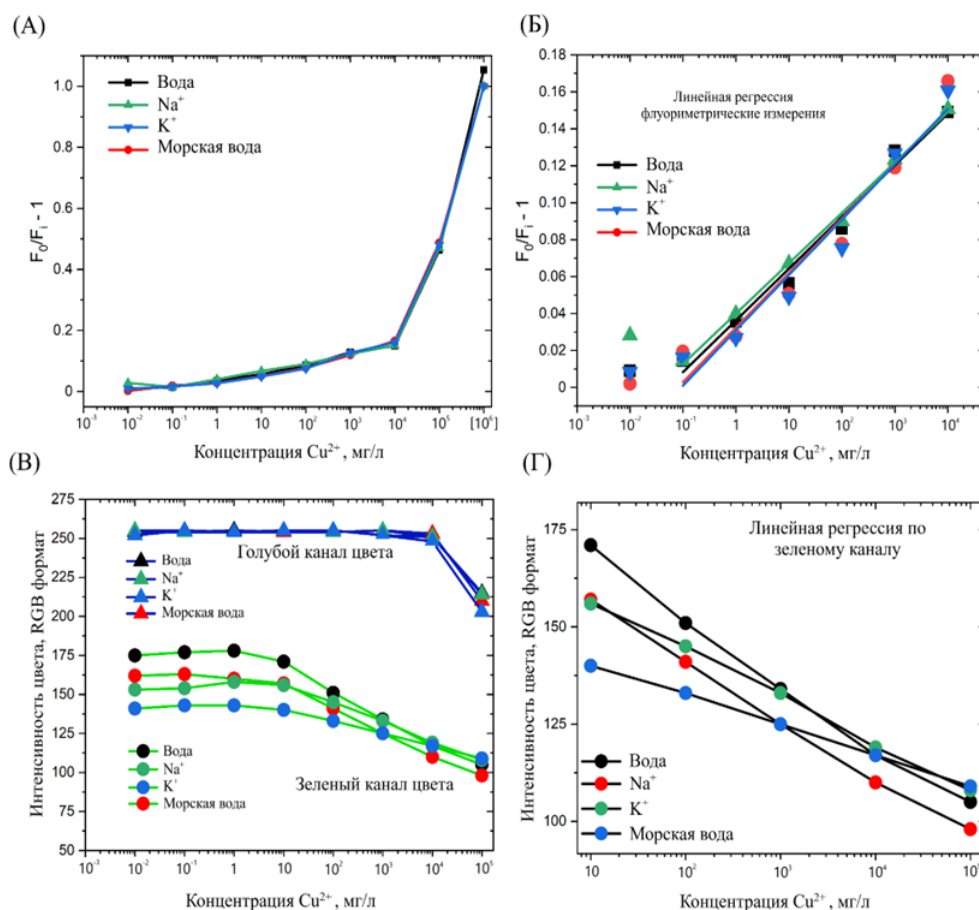


Рисунок 7 – (А, Б) Калибровочные кривые для количественного флуориметрического анализа (В, Г) калибровочные кривые для колориметрического количественного измерения

Числовые характеристики и расчёт погрешностей калибровочных кривых представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Коэффициенты линейной регрессии и R^2 для флуориметрической и колориметрической аналитических методик с использованием Амино-УНЧ

Результаты линейного спрямления для тушения флуоресценции Cu^{2+}				
	В воде	Na^+	K^+	В морской воде
a	$0,120 \pm 0,003$	$0,121 \pm 0,007$	$0,121 \pm 0,001$	$0,120 \pm 0,007$
b	$0,028 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,003$	$0,028 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,003$
R^2	0,992	0,993	0,998	0,996
Коэффициенты линейного уравнения для колориметрического метода оценки изменения цвета				
	В воде	Na^+	K^+	В морской воде
a	$134,178 \pm 4,432$	$130,464 \pm 3,875$	$123,964 \pm 2,200$	$124,607 \pm 3,658$
b	$-11,214 \pm 1,618$	$-6,857 \pm 1,415$	$-4,940 \pm 0,803$	$-10,928 \pm 1,335$
R^2	0,988	0,970	0,977	0,986

По результатам, приведённые в табл. 2, можно заключить, линейный наклон кривых для флуориметрического измерения сохраняется при изменении ионных компонентов пробы.

В заключении приведены основные результаты работы:

1 На основании проведённых исследований подобраны оптимальные режимы микроволнового синтеза УКТ, позволяющие чётко контролировать оптические характеристики коллоидов, а именно время обработки микроволновым излучением не более 7 минут на первом этапе и не более 3 минут на втором и мощность от 500 Вт до 700 Вт.

2 Проведено комплексное исследование влияния параметров синтеза, таких как реакционный объем, мощность и время микроволнового излучения, тип и количество прекурсоров, количество этапов микроволновой обработки, на численные параметры флуоресценции, подтверждена эффективность двухстадийной обработки образцов и использование аминов для этапа функционализации.

3 В ходе результатов исследования с использованием экспериментальных и литературных данных, согласно совокупности выполнения правила Каши, правила Левшина, закона Вавилова и закона Стокса-Ломмеля, установленного несоответствия теоретических и экспериментальных значений размера УКТ по модели Брюса и DLF, показано, что флуоресценция в наночастицах формируется по молекулярному механизму.

4 В рамках исследования Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса получено, для образца УНЧ-Trilon C получены наиболее близкие к теоретическим постулатам результаты. Получена теоретическая зависимость между изменением интенсивности флуоресценции и типом двухзарядного иона, представляющая перспективы для качественного флуоресцентного анализа.

5 Впервые предложена экспресс-методика поляриметрического анализа содержания в воде катионов Cu^{2+} , включающая синтез УНЧ с заданными параметрами флуоресценции, построена калибровочная концентрационная зависимость для диапазона концентраций от 10^{-1} мг/л до 10^3 мг/л. Достоверность методики определена на уровне ПДК_{Cu}.

6 Используя параметр УКТ – цветность образца по синему и зелёному каналу флуоресценции УКТ, разработан метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением. Разброс значений коэффициентов между собой составил порядка 5–7 %, коэффициент детерминации не ниже 0,97.

Список литературных источников

1. The Nobel Prize in Chemistry 2023 rewards the discovery and development of quantum dots.
2. Bukowski T.J., Simmons J.H. Quantum Dot Research: Current State and Future Prospects//Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2002, Vol. 27, Quantum Dot Research, No. 3-4, P. 119-142.
3. Vasudevan D., Gaddam R.R., Trinchì A., Cole I. Core-shell quantum dots: Properties and applications//Journal of Alloys and Compounds, 2015, Vol. 636, Core-shell quantum dots, P. 395-404.
4. Li J., Zhu J.-J. Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications//The Analyst, 2013, Vol. 138, No. 9, P. 2506.
5. Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments//Journal of the American Chemical Society, 2004, Vol. 126, No. 40, P. 12736-12737.
6. de Oliveira B.P., da Silva Abreu F.O.M. Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges//Materials Letters, 2021, Vol. 282, Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products, P. 128764.
7. Das R., Bandyopadhyay R., Pramanik P. Carbon quantum dots from natural resource: A review//Materials Today Chemistry, 2018, Vol. 8, Carbon quantum dots from natural resource, P. 96-109.
8. Li R.S., Gao P.F., Zhang H.Z., Zheng L.L., Li C.M., Wang J., Li Y.F., Liu F., Li N., Huang C.Z. Chiral nanoprobe for targeting and long-term imaging of the Golgi apparatus//Chemical Science, 2017, Vol. 8, No. 10, P. 6829-6835.
9. Lee K., Park E., Lee H.A., Sugnaux C., Shin M., Jeong C.J., Lee J., Messersmith P.B., Park S.Y., Lee H. Phenolic condensation and facilitation of fluorescent carbon dot formation: a mechanism study//Nanoscale, 2017, Vol. 9, Phenolic condensation and facilitation of fluorescent carbon dot formation, No. 43, P. 16596-16601.
10. Lim S.Y., Shen W., Gao Z. Carbon quantum dots and their applications//Chemical Society Reviews, 2015, Vol. 44, No. 1, P. 362-381.
11. Wu M., Wang Y., Wu W., Hu C., Wang X., Zheng J., Li Z., Jiang B., Qiu J. Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke//Carbon, 2014, Vol. 78, P. 480-489.
12. Maronesi R.N., Ferreira D.L., Lana M.L., Couto M.S., Ferreira S.O., Silva A.G. A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties//Journal of Luminescence, 2018, Vol. 202, P. 489-496.

13. Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals//Solid State Communications, 1985, Vol. 56, No. 11, P. 921-924.
14. Liang N., Kuwata S., Ishige R., Ando S. Large-Stokes-shifted yellow photoluminescence emission from an imide and polyimides forming multiple intramolecular hydrogen bonds//Materials Chemistry Frontiers, 2022, Vol. 6, No. 1, P. 24-32.
15. Сизых АГ, Слюсарева ЕА Тушение люминесценции в жидких растворах. Методические указания. – Красноярский государственный университет, 2006.
16. Иванов ВД, Левин ОВ Термодинамические аспекты процессов образования внутрисферных и внешнесферных комплексов ионов металлов. Краткий конспект лекций. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2018.

Список основных публикаций по теме диссертационного исследования

1 **Anastasia Yakusheva**, Dmitry S. Muratov, Dmitry Arkhipov, Gopalu Karunakaran, Sergei A. Eremin and Denis Kuznetsov “Water-Soluble Carbon Quantum Dots Modified by Amino Groups for Polarization Fluorescence Detection of Copper (II) Ion in Aqueous Media” *Processes* 2020, 8, 1573; doi:10.3390/pr8121573, Q2, IF 2.753

2 **Anastasia Yakusheva**, Anastasia Sayapina, Lev Luchnikov, Dmitry Arkhipov, Gopalu Karunakaran and Denis Kuznetsov “Carbon Quantum Dots’ Synthesis with a Strong Chemical Claw for Five Transition Metal Sensing in the Irving–Williams Series” *Nanomaterials* 2022, 12, 806. doi.org/10.3390/nano12050806, Q1, IF 5.810

3 **Anastasia Yakusheva**, Mohamed Aly-Eldeen, Alexander Gusev, Olga Zakharova and Denis Kuznetsov “Cyan Fluorescent Carbon Quantum Dots with Amino Derivatives for the Visual Detection of Copper (II) Cations in Sea Water” *Nanomaterials* 2022, 12, 806. doi.org/10.3390/nano13061004, Q1, IF 5.810

4 Sayapina Anastasia, **Yakusheva Anastasia**, Denis Kuznetsov “Investigation the functional properties of metal-containing carbon quantum dots” // *Nanotechnologies in Russia* (BAK)

5 **Якушева Анастасия** Заявка на патент № 2021137272 от 16.12.2021 “Методика синтеза флуоресцентных углеродных наночастиц экологического применения” (BAK)

6 Дни науки НИТУ МИСИС / Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжёлых металлов в водных средах / **Якушева А. С.**, 2019

7 Ломоносов-2019 / МГУ им. Ломоносова/ Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжёлых металлов в водных средах / **Якушева А. С.** 2019

8 Участник VII научной молодёжной школы-конференции "Химия, физика биология: пути интеграции"/ ФГБУН институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН/Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжёлых металлов в водных средах / **Якушева А. С.**, 2019

9 II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”, 15–16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва “Синтез углеродных квантовых точек с хелатными свойствами поверхности для определения пяти переходных металлов в серии Ирвинга-Уильямса” **Якушева А. С.**, Кузнецов Д. В.

10 Международная научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» // Методика применения углеродных наночастиц с голубой флуоресценцией для количественного анализа катионов меди в морской воде // **Якушева А. С.**, Кузнецов Д. В.