Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова

УДК 538.9; 544.7; 535.37; 539.2 На правах рукописи

АМАНЖОЛОВА ГУЛЬНУР САБИТОВНА

Трансформация световой энергии углеродными точками различного состава

8D05302–Физика

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор физико-математических наук,
профессор
Н.Х. Ибраев

PhD доктор,
ассоциированный профессор
Е.В. Селиверстова

доктор технических наук, профессор
Е.И. Теруков

Республика Казахстан
Караганда, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ…… 4
ВВЕДЕНИЕ……. 6
1 УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: СВОЙСТВА, СПОСОБЫ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (обзор литературы) 11
1.1 Углеродные точки: структура, основные свойства и применение 11
1.2 Влияние состава углеродных точек на их структуру и оптические свойства..... 15
1.3 Влияние плазмонного эффекта на спектрально-люминесцентные свойства углеродных точек …… 20
1.4 Фотосенсибилизация молекулярного кислорода углеродными точками……... 23
2 ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ……... 26
2.1 Объекты исследования…… 26
2.2 Синтез углеродных точек различного состава ……..….... 28
2.3 Получение наночастиц Au методом лазерной абляции в растворах и приготовление островковых пленок наночастиц металлов …… 30
2.4 Методы и приборы для исследования структурных, абсорбционных и люминесцентных свойств материалов ……. 33
3 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК 39
3.1 Варьирование состава прекурсоров и их влияние на структуру и спектрально-люминесцентные свойства углеродных точек 39
3.2 Воздействие температуры и времени синтеза на свойства S,N-допированных углеродных точек..... 45
3.3 Синтез O,N-содержащих углеродных точек при разном молярном соотношений прекурсоров…….. 50
3.4 Исследование зависимости спектрально-люминесцентных свойств O,N-допированных углеродных точек от температуры синтеза …….. 56
4 ГЕНЕРАЦИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ S,N- и O,N- СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК 59
4.1 Процессы генерации и дезактивации триплетных состояний S,N-допированных углеродных точек в растворах ……. 59
4.2 Плазмон – усиленная люминесценция углеродных точек …….. 64
4.3 Особенности триплетных состояний O,N-допированных углеродных точек ……..…….. 69
5 СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ ТОЧКАМИ 75
5.1 Особенности люминесценции S,N-допированных углеродных точек и активация молекулярного кислорода ……... 76
5.2 Сенсибилизация молекулярного кислорода O,N-допированными углеродными точками ……..… 81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….... 87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ…….....… 90

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

γ_{OC}	изменение отношения окисленного углерода
S–S	синглет-синглетный
T–S	триплет-синглетный
S_0, S_n	основное и n-возбужденное синглетные состояния
ΔE_{ST}	синглет-триплетное расщепление энергии
λ	длина волны, нм
λ_{exc}	длина волны возбуждения, нм
λ_{reg}	длина волны регистрации, нм
τ_{fl}, τ_{DF} или τ_{ph}	время жизни флуоресценции, замедленной флуоресценции или фосфоресценции
φ_{fl}	квантовый выход флуоресценции
I_{fl}, I_{DF} или I_{ph}	интенсивность флуоресценции, замедленной флуоресценции или фосфоресценции, соответсвенно
D	оптическая плотность
BNO	оксинитрид бора
OLED	органические светоизлучающие диоды
Ag	серебро
Au	золото
C_{Ag}, C_{Au}	концентрация плазмонных наночастиц Ag или Au
ОПС	островковые пленки серебра
MWCO	molecular weight cut off (отсечение молекулярной массы)
QY	quantum yield (квантовый выход)
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ	просвечивающий электронный микроскоп
РФЭС (XPS)	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
RTP	room temperature phosphorescence (фосфоресценция при комнатной температуре)
SPCM	scanning photocurrent microscopy (сканирующая фототоковая микроскопия)
STEM	scanning transmission electron microscopy (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия)
TADF	thermally activated delayed fluorescence (температурно-активированная замедленная флуоресценция)
TCSPC	time-correlated single-photon counting (время-коррелированный счет одиночных фотонов)
FTIR	инфракрасная спектроскопия с разложением Фурье
ЗФ	замедленная флуоресценция
АЗФ	аннигиляционная замедленная флуоресценция
ИК	инфракрасное излучение
ЛК	лимонная кислота
S,N–	сера- и азот-содержащие
O,N–	кислород- и азот-содержащие
НЧ	наночастицы

ТТА	триплет-триплетная аннигиляция
$O_2(^1\Delta_g)$	синглетный кислород
УТ, CD	углеродные точки
ФДТ	фотодинамическая терапия

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Исследовано влияние состава прекурсоров и условий химического синтеза на структурные и оптические свойства углеродных точек (УТ). Получены S,N- и O,N- содержащие УТ путем вариации соотношения лимонной кислоты, L-цистеина и мочевины. Показано, что изменение соотношения прекурсоров не оказывает заметного влияния на размеры и морфологию УТ. Размеры синтезированных УТ после диализа варьируются в среднем от 3,5 до 9 нм. Структура и качественный состав синтезированных УТ был подтвержден методами атомно-силовой и электронной микроскопии, а также FTIR и XPS спектроскопии.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства УТ различного состава. Выявлено, что при допировании УТ на основе лимонной кислоты (ЛК) S,N- и O,N- содержащими группами спектры поглощения и флуоресценции батохромно сдвигаются. Наилучшей излучательной способностью обладают УТ с соотношением ЛК:L-цистеин 1:0,5 и ЛК:мочевина 1:4. Показано, что в синтезированных УТ эффективно генерируются триплет-возбужденные состояния. Их дезактивация осуществляется двумя путями – посредством фосфоресценции и замедленной флуоресценции.

Исследовано влияние плазмонного резонанса наночастиц (НЧ) Ag на флуоресценцию ($S_1 \rightarrow S_0$) и фосфоресценцию ($T_1 \rightarrow S_0$) УТ в пленках. Впервые показано, что под действием плазмонного эффекта НЧ металлов увеличивается интенсивность как быстрой, так и замедленной флуоресценции, а также фосфоресценции УТ. Интенсивность быстрой флуоресценции возрастает в 1,6 раза, а длительной люминесценции – в 2,7 раза. Установлено, что УТ эффективно сенсибилизируют молекулы синглетного кислорода. Плазмонные НЧ Au оказывают значительное влияние на процесс сенсибилизации.

Актуальность темы.

Углеродные люминесцирующие материалы привлекают все большее внимание исследователей из различных областей, несмотря на то, что эти материалы исследуются уже долгое время. В настоящее время синтезировано большое число углеродсодержащих наноматериалов, которые обладают люминесценцией, среди которых можно выделить наноразмерные углеродные точки (УТ).

В сравнении с традиционными полупроводниковыми квантовыми точками и органическими красителями, УТ обладают высокой растворимостью, химической инертностью и устойчивостью к фотообесвесцвечиванию [1, 2]. В связи с этим они используются в солнечных элементах [3, 5], органических светодиодах (OLED) [6], фотоприемниках, фотокатализаторах [7] и суперконденсаторах [8]. Преимуществом УТ является их низкая токсичность и высокая биосовместимость по сравнению с полупроводниковыми квантовыми точками, что делает их перспективными для создания биоизображений, биосенсоров [9, 10], доставки лекарств и медицинской диагностики [11, 12].

Также есомненным преимуществом УТ является то, что наряду с флуоресценцией они обладают и послесвечением. Послесвечение, как правило, красно-сдвинуто относительно флуоресценции УТ, что расширяет возможности их практического использования. Кроме того, послесвечение свидетельствует об образовании триплет-возбужденных УТ. Этот эффект может быть использован для генерации синглетного кислорода и биомедицинских приложений [13-15], а также в оптоэлектронных и фотокаталитических устройствах [16, 17].

Известно, что эффективностью (квантовым выходом) и положением полос как флуоресценции, так и послесвечения УТ по шкале длин волн можно управлять путем направленного синтеза [18, 19], используя допирование УТ различными гетероатомными элементами, добавление функциональных групп, а также измененяя степень карбонизации УТ. Зависимость люминесцентных свойств УТ от условий их получения является актуальной научной проблемой.

Кроме того, люминесцентную способность УТ можно улучшить с помощью явления локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) НЧ металлов [20-27]. Плазмонный эффект в настоящее время активно используется для увеличения эффективности фотопроцессов как в органических молекулах [28-31], так и в полупроводниковых квантовых точках [32], поскольку вблизи плазмонных НЧ скорости фотофизических реакций изменяются [31-34].

Для УТ влияние плазмонных НЧ использовалось только для усиления быстрой флуоресценции [20-23]. Также сообщалось, что флуоресценция УТ может быть усилена на золотых пленках при их маркировании на бактериальных клетках [24]. Композиты на основе УТ и плазмонных НЧ металлов были использованы для детектирования ионов ртути [25], хлорофилла [26], противоракового препарата [27] и т.д.

Между тем, результаты, полученные в данной работе, могут быть востребованы для создания органических люминесцентных материалов, оптических нанотехнологий, а также в фотовольтаике, биофизике и биоимиджинге. Но, что более актуально, эффект усиления длительной люминесценции УТ может быть востребован для генерации активных форм молекулярного кислорода и синглетного кислорода, используемых в фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических и дерматологических заболеваний, а также в фотокаталитических системах.

Полученные в данной диссертационной работе результаты могут быть использованы для создания органических люминесцентных материалов, оптических нанотехнологий, а также в фотовольтаике, биофизике и биоимиджинге.

Целью диссертационной работы является исследование влияния состава и условий синтеза на структурные и оптические свойства углеродных точек, а также изучение воздействия плазмонного эффекта на радиационный распад их возбужденных электронных состояний и активации молекулярного кислорода триплетными состояниями углеродных точек.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы решались следующие **задачи**:

– получение и исследование структурных свойств S,N- и O,N-содержащих УТ, путем варьирования состава и соотношения прекурсоров при различных условиях синтеза;

– изучение влияния допирования УТ S, N- и O, N- содержащими группами на их абсорбционные и флуоресцентные свойства;

– исследование особенностей радиационного распада триплетных состояний УТ в твердых и жидких средах;

– изучение влияния плазмонного эффекта НЧ Ag и Au на эффективность дезактивации синглет- и триплет-возбужденных состояний УТ;

– активация молекулярного кислорода посредством УТ и влияние эффекта плазмонного резонанса НЧ металлов на этот процесс.

Объектами исследования являются S,N- и O,N- содержащие УТ, а также плазмонные НЧ серебра и золота.

Методы исследования: Экспериментальные исследования проводились методами абсорбционной спектроскопии, стационарной флуориметрии, лазерной кинетической спектроскопии счета одиночных фотонов. Для изучения структурно-морфологических свойств исследуемых материалов применялись методы динамического светорассеяния, атомно-силовой микроскопии, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии, а также методы FTIR и XPS анализа.

Научная новизна включает следующие основные результаты:

1. Разработана методика получения УТ с оптимальными оптическими свойствами, основанная на методе микроволнового синтеза. Установлена корреляция между параметрами синтеза и структурно–морфологическими свойствами полученных УТ, а также их спектрально–люминесцентными характеристиками;

2. Рассмотрено влияние плазмонных НЧ Ag и Au на процессы генерации и дезактивации электронно-возбужденных состояний УТ. Показано, что под воздействием плазмонного эффекта НЧ металлов можно достичь заметного усиления интенсивности как быстрой, так и длительной люминесценции УТ.

3. Исследованы процессы активации молекулярного кислорода посредством УТ в плазмоном поле металлических НЧ.

Положения, выносимые на защиту:

1. S, N- и O, N- допирование УТ на основе лимонной кислоты приводит к сдвигу спектров поглощения и излучения и увеличению квантового выхода флуоресценции.

2. Плазмонный эффект металлических НЧ усиливает как быструю, так и длительную люминесценцию УТ.

3. Образование синглетного кислорода $^1\Delta_g$ происходит в результате переноса энергии от триплетных УТ к молекулярному кислороду $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Плазмонные НЧ могут влиять как на процесс передачи энергии, так и на фосфоресценцию $^1\Delta_g$.

Личный вклад диссертанта. Автором выполнены работы по получению S, N- и O, N- содержащих УТ, а также плазмонных НЧ серебра и золота в растворах и островковых пленках. Выполнены все спектрально-

люминесцентные и кинетические измерения, а также расшифровка спектров, полученных методами FTIR и XPS спектроскопии. Проведена компьютерная обработка результатов экспериментальных данных. Анализ полученных результатов и выводы работы в целом выполнены совместно с научными консультантами.

Связь работы с научно-исследовательскими программами. Диссертация выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ по проекту «Функциональные наноматериалы на основе углеродных квантовых точек» (2021-2023 гг., РК №AP09259913), координируемого ГУ «Комитет науки Министерства науки и высшего образования».

Аппробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: 5th International Symposium on Molecular Photonics dedicated to the memory of Academician A.N. Terenin (St. Petersburg, 2021); Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2021: 15th International Conference (St. Petersburg, 2021); Международная научная конференция «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» (Оренбург, 2022); XV Международная научная конференция «Физика твердого тела» (Астана, 2022); The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8): Book of abstracts (Novosibirsk, 2023).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ: 3 статьи в журналах, входящих в базу Thomson Reuters и Scopus (1 статья в Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – Q3, IF 2.1 (2022); 1 статья в Chemical Physics Letters – Q1, IF 2.8 (2023); 1 статья Engineered Science – Q1, 93% (2023)); 2 статьи в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК и 5 публикаций в материалах международных конференций.

Практическая значимость работы:

1. Полученные результаты открывают перспективы для синтеза углеродных точек с разнообразным составом и контролируемыми оптическими свойствами. Это имеет ключевое значение для разработки высокоэффективных материалов для фотоники, медицины и сенсорных технологий, и создает перспективы для внедрения инновационных решений в диагностике, терапии и создании сенсорных устройств.

2. Экспериментальное исследование влияния плазмонных НЧ на синглетные и триплетные возбужденные состояния УТ может быть использовано для повышения их квантового выхода излучения. Высокий квантовый выход излучения УТ будет востребован при разработке светоизлучающих устройств, в биоимиджинге и сенсорных приложениях.

3. Результаты, связанные с изучением механизма сенсибилизации синглетного кислорода посредством УТ и влиянием плазмонного резонанса НЧ металлов на этот процесс могут быть применены в фотодинамической терапии и для генерации активных форм кислорода. Данное исследование играет важную роль в разработке селективных и результативных методов лечения онкологических и других заболеваний.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы соответствует поставленным задачам и включает введение, 5 основных разделов, заключение и библиографический список. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, иллюстрирована 60 рисунками 13 таблицами, а также содержит библиографию из 232 источников.

1 УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: СВОЙСТВА, СПОСОБЫ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Углерод – элемент, обладающий уникальной способностью образовывать разнообразные соединения и структуры, проявляющиеся как на макроскопическом, так и на наноскопическом уровнях. Более 95% известных химических соединений принадлежат к классу углеродсодержащих, что подчеркивает его центральную роль в химии.

В сфере нанотехнологий углеродные материалы играют ключевую роль благодаря возможностям образовывать различные гибридные состояния углерода (sp, sp^2, sp^3), что открывает доступ к широкому спектру аморфных и кристаллических структур с уникальными физическими свойствами. Например, углерод способен формировать 0D-структуры, такие как фуллерены [35], а также 1D-нанообъекты, такие как одно- и многостенные углеродные нанотрубки и нановолокна, 2D-графен [36] и даже 3D-структуры в виде пен, аэрогелей и гидрогелей. Такая структурная гибкость объясняет его универсальность в различных промышленных приложениях [37].

Наноматериалы на основе углерода привлекают внимание благодаря ряду уникальных характеристик, включая высокую проводимость, биосовместимость, термическую устойчивость и возможность настройки физических свойств на атомарном уровне. Одним из самых перспективных классов углеродных наноматериалов стали УТ. Эти наноструктуры обладают уникальными оптическими свойствами, такими как флуоресценция, изменяющаяся в зависимости от длины волны возбуждения, и стабильное свечение, которое можно настраивать. Высокая фотостабильность, низкая токсичность и биосовместимость делают УТ более предпочтительным вариантом для биоприложений по сравнению с традиционными квантовыми точками на основе полупроводников.

УТ могут быть синтезированы с использованием самых разнообразных подходов «сверху вниз», включающих фрагментацию более крупных углеродных структур, или «снизу вверх», когда атомы углерода организуются в сложные наноструктуры. Простота их получения и исключительные свойства привели к резкому росту интереса к исследованиям в этой области, что подтверждается значительным увеличением числа научных публикаций за последние годы.

1.1 Углеродные точки: структура, основные свойства и применение

УТ, также известные как углеродные наноточки, углеродные квантовые точки и графеновые квантовые точки, с момента их открытия в 2004 году стали объектом пристального внимания научного сообщества благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и широкому спектру возможных применений [38, 39]. Их привилегированное положение среди наноматериалов обусловлено тем, что углерод, являющийся основой их структуры, обеспечивает низкую цитотоксичность и высокую биосовместимость, что

делает УТ особенно привлекательными для использования в биомедицине и оптоэлектронике. Одной из ключевых характеристик УТ является способность излучать многоцветный свет в видимом диапазоне спектра. Этот эффект объясняется наличием как различных сопряженных систем, так и обилием групп на поверхности НЧ, которые способствуют эффективной функционализации для специализированных задач. Недавние достижения в синтезе УТ, излучающих в красной и ближнеинфракрасной областях, открывают новые возможности для применения этих наноструктур, включая фотодинамическую терапию (ФДТ), биосенсорику и создание высокоэффективных светодиодов.

Впервые образование флуоресцентных углеродсодержащих точек было продемонстрировано в 2008 году при пиролитическом взаимодействии ЛК и алкиламинов [40, 41]. С тех пор ЛК зарекомендовала себя как один из наиболее доступных и эффективных углеродных предшественников для синтеза УТ, что делает её чрезвычайно популярным выбором среди исследователей [42, 43]. УТ на основе ЛК показывают как фотолюминесценцию от синих до красных областей [44, 45], так и чрезвычайно высокие квантовые выходы (более 80%) [46, 47]. Фактически, для приготовления УТ с помощью методов «снизу вверх», можно использовать разнообразные прекурсоры, начиная от простых и природных молекул до сложных и дорогих соединений [48]. В структурном отношении типичная УТ может рассматриваться как наногетероструктура, состоящая из углеродного ядра с графитоподобными фрагментами и функционализированной оболочки, состоящей из различных поверхностных групп (рис. 1.1).

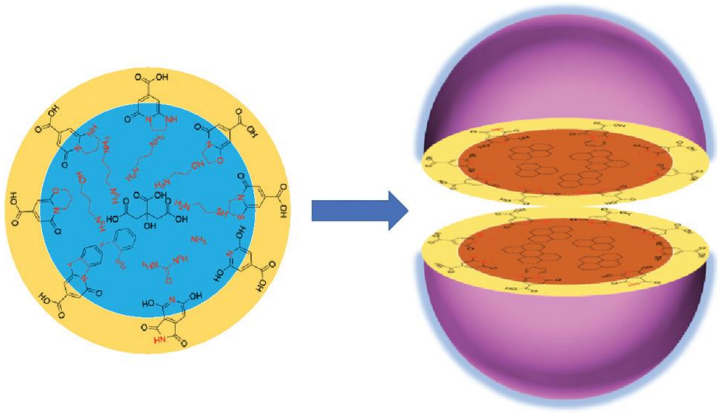


Рисунок 1.1 – Схематичное представление УТ в виде структуры «ядро/оболочка» [49]

Эта модель ядро/оболочка является ключом к пониманию их флуоресцентных и электронных свойств, что, в свою очередь, делает УТ гибкими платформами для множества приложений, включая фотокатализ, биоимиджинг и создание сенсоров.

Структурные свойства УТ определяются, в первую очередь, их составом и условиями синтеза. Экспериментально установлено, что ключевую роль в

процессе карбонизации органических веществ при синтезе УТ играет температура [46, 50-56]. Максимальная эффективность квантового выхода люминесценции УТ, как правило, наблюдается при температуре синтеза в диапазоне 150–200°C. Корреляция между температурой синтеза и квантовым выходом является основной причиной, по которой температуры 160, 180 и 200°C часто выбираются в качестве оптимальных условий для получения УТ в ряде научных работ.

В работе [57] был детально рассмотрен синтез УТ при нагреве от комнатной температуры до 170°C с последующим выдерживанием при этой температуре в течение различных промежутков времени. В ходе эксперимента было обнаружено, что при 130°C формируются полимерные наночастицы с диаметром около 150 нм. С увеличением температуры происходит дегидратация и сжатие полимерных частиц до размеров около ~60 нм. При достижении температуры 170°C в этих сжатых полимерных частицах начинается формирование УТ с диаметром около ~1,5 нм. Через 10 минут фрагменты полимера полностью исчезают, и формируются УТ с диаметром около ~3,5 нм. Наблюдаемая флуоресценция УТ, независимая от длины волны возбуждения, проявляется после завершения образования их ядер. Формирование УТ продолжалось по мере увеличения времени реакции. Также было установлено, что УТ, синтезированные из одного и того же исходного материала, демонстрируют схожие оптические свойства, несмотря на различия в методах синтеза [58-64].

Некоторые исследования [12, 65-67], проведенные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показали, что морфология УТ изменяется от сшитой полимероподобной структуры к изолированным НЧ с повышением температуры от 150°C до 300°C [68]. Анализ данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) подтвердил увеличение содержания графитоподобных структур C–C/C=C в УТ по мере повышения температуры.

Рисунок 1.2 – Структурные изменения УТ с повышением температуры на этапе карбонизации.

Дополнительно было показано [69-73], что структура УТ состоит из двух ключевых компонентов: графитоподобного углеродного ядра и аморфной углеродной оболочки.

Повышение температуры напрямую влияет на рост углеродного ядра УТ и одновременно вызывает уменьшение аморфной оболочки (рис 1.2), что оказывает значительное влияние на оптические свойства УТ. При низких температурах формирование графитового ядра затруднено, что приводит к получению полимероподобных УТ, фотолюминесценция которых обусловлена молекулярными центрами излучения [68, 74]. Напротив, высокие температуры реакций способствуют полной карбонизации аморфных поверхностных групп. Увеличение размеров углеродного ядра приводит к сдвигу фотолюминесценции в сторону более длинных волн вследствие квантово-размерного эффекта [16, 75], где оптические свойства УТ демонстрируют зависимость от размера НЧ. Однако процесс карбонизации поверхностных функциональных групп часто вызывает снижение квантового выхода. Оптимальный квантовый выход наблюдается в промежуточном температурном диапазоне, где углеродное ядро и аморфная оболочка сосуществуют.

Примечательно, что четкой температурной границы для разделения молекулярных доменов и ароматического углеродного ядра не существует. Сосуществование обоих структурных компонентов приводит к многообразию светоизлучающих механизмов УТ, таких как размеро-зависимая и возбужденно-независимая люминесценция.

Длительность реакции также оказывает влияние на оптические характеристики УТ [45, 50, 52, 76-79]. Продолжительное время синтеза способствует повышенной карбонизации и, соответственно, увеличению размеров углеродного ядра. Этот процесс аналогичен температурозависимым изменениям, представленным на рисунке 1.2.

Выбор растворителя играет критическую роль в регулировании свойств УТ. Например, авторы работы [80] получили УТ с синим излучением, используя ЛК и этилендиамин в водной среде при микроволновом синтезе. Однако при использовании тех же прекурсоров в диметилформамиде (ДМФ) были синтезированы УТ с красным смещением люминесценции [81]. ДМФ оказывает значительное влияние на состав УТ, позволяя точно настраивать их люминесцентные свойства. В типичных условиях гидротермального синтеза ЛК и мочевина образуют преимущественно УТ с синим излучением и незначительной зеленой флуоресценцией [82]. В то же время, авторы работы [44] получили УТ с синим, зелёным и красным свечением, используя сольвотермальный синтез с заменой воды на ДМФ. Гидротермальный синтез обычно проводится при температурах 150–300°C, при этом смещение свечения составляет около 20 нм [46]. Напротив, в сольвотермальных методах, где температура варьируется от 140°C до 200°C, наблюдается значительное смещение излучения УТ, превышающее 80 нм [83]. Таким образом, применение органических растворителей в синтезе УТ способствует карбонизации и вызывает значительные изменения в их фотофизических свойствах.

УТ нашли универсальное применение в различных областях, таких как биоизображение in vivo и in vitro, доставка лекарств, доставка генов, датчики, преобразование солнечной энергии, фотоэлектрохимические (ФЭХ) элементы, фотоэлектрические солнечные элементы, фотокатализ и светодиоды (LED). УТ

с широким спектральным поглощением и высокими коэффициентами поглощения могут усиливать фотокаталитическую активность. Из-за низкой стоимости и низкой токсичности УТ по сравнению с полупроводниковыми квантовыми точками их можно рассматривать как потенциальные альтернативы в приложениях преобразования солнечной энергии. [84]

УТ являются многообещающим типом фотосенсибилизаторов синглетного кислорода. Многими авторами продемонстрировано, что УТ являются эффективными агентами для ФДТ [85, 86], в антибактериальной терапии и лечения ран [87-89].

1.2 Влияние состава углеродных точек на их структуру и оптические свойства

Легирование УТ различными функциональными группами (Легирование азотом)

Легирование УТ различными функциональными группами является важным аспектом их синтеза, который значительно влияет на оптические и электронные свойства. Многочисленные параметры, задействованные в процессе приготовления УТ, определяют их характеристики, включая флуоресцентные свойства и стабильность. Наличие источника азота в ходе синтеза играет критическую роль в оптимизации флуоресценции, так как азотные группы могут изменять электронную структуру, способствуя повышению квантового выхода фотолюминесценции.

Легирование УТ азотом является эффективным методом, который улучшает их квантовый выход, что особенно заметно при использовании определённых источников азота. В таблице 1 приведены данные о сравнительных значениях квантовых выходов чистых УТ на основе ЛК и УТ, легированных азотом.

Таблица 1. Квантовые выходы некоторых УТ на основе ЛК с различными источниками азота (N) [90]

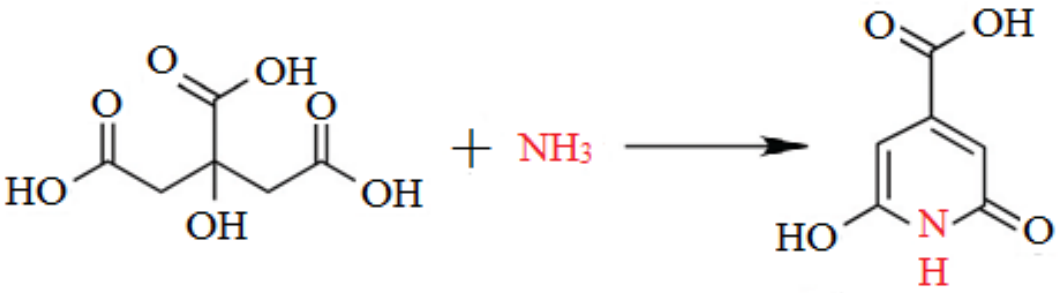
Методы синтезирования	**Источники азота**	**λ_{fl}, нм**	**Квантовый выход, %**	**Ссылка**
Микроволновая обработка (700 Вт, 5 мин, вода)	Этилендиамин	455	41,3	[60]
Микроволновая обработка (700 Вт, 5 мин, вода)	Аммоний	450	44,3	[37]
Гидротермальный синтез (180 °C, 4 ч.)	Мочевина	440	42,2	[62]
Гидротермальный синтез (200 °C, 5 ч.)	Этилендиамин	470	60	[68]
Гидротермальный синтез (200 °C, 4 ч.)	L цистеин	432	75	[70]

Эти результаты подчеркивают, что N-легирование способствует более высокому квантовому выходу благодаря улучшению спин-орбитального взаимодействия и минимизации энергетических барьеров, что, в свою очередь,

может увеличить эффективность интеркомбинационной конверсии и TADF. Таким образом, легирование УТ азотом не только усиливает их фотолюминесцентные свойства, но и служит важным инструментом для достижения оптимальных структурных и функциональных характеристик, необходимых для применения в различных областях, таких как сенсоры и светодиоды.

ЛК и аммиак

ЛК широко использовалась в качестве прекурсора для синтеза УТ. В ходе исследования реакции ЛК с аммиаком было установлено, что в результате происходит образование флуорофора цитразиновой кислоты. Авторы работы [91], сравнив оптические свойства УТ и цитразиновой кислоты, подтвердили, что УТ представляют собой аморфные агрегаты молекулярных флуорофоров, образованных производными цитразиновой кислоты. С физической точки зрения, это указывает на то, что УТ состоят из неупорядоченных (аморфных) структур, состоящих из молекулярных фрагментов, обладающих флуоресцентными свойствами, которые могут эффективно взаимодействовать с фотонами, демонстрируя люминесцентные эффекты.



Лимонная кислота Цитразиновая кислота

Рисунок 1.3 – Реакция образования цитразиновой кислоты

ЛК и этилендиамин

Авторы работы [92] исследовали реакции ЛК с этилендиамином, гексаметилентетрамином (HMTA) и триэтаноламином (TEOA). В результате синтеза этилендиамин-УТ была получена сильная синяя флуоресценция с квантовым выходом 53%, что объясняется образованием флуорофора имидазо[1,2-a]пиридин-7-карбоновой кислоты (IPCA) в ходе реакции [97]. HMTA может выделять аммиак при высоких температурах, и флуорофорные производные цитразиновой кислоты образуются в реакциях с ЛК и аммиаком (рис. 1.3). Однако более медленное разложение и низкая нуклеофильность NH_3 привели к меньшему выходу флуорофоров, что объясняет слабую флуоресценцию HMTA-УТ с квантовым выходом 17%. Взаимодействие ЛК с TEOA не привело к образованию аналогичных флуорофоров из-за наличия третичных аминов, которые не способствуют такой реакции. Таким образом, флуорофорные производные цитразиновой кислоты играют ключевую роль в обеспечении флуоресцентных свойств УТ.

ЛК и L-цистеин

В исследованиях [94, 95] было установлено, что УТ, синтезированные из ЛК и L-цистеина, демонстрируют яркую синюю флуоресценцию при ультрафиолетовом возбуждении, при этом их излучение зависит от длины волны возбуждения. Основным компонентом и источником флуоресценции в S, N- допированных УТ является 5-оксо-3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-a]пиридин-7-карбоновая кислота (TPCA). В ходе реакции ЛК с L-цистеином первоначально образуется 5-оксо-3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-a]пиридин-3,7-дикарбоновая кислота (TPDCA), которая затем подвергается дегидратации, приводя к образованию TPCA. С физико-химической точки зрения, образование TPCA приводит к увеличению флуоресцентных свойств УТ благодаря наличию электронно-дефицитных и ароматических структур, способствующих эффективному поглощению и последующему излучению фотонов.

ЛК и мочевина

Помимо этилендиамина, мочевина и её производные также широко используются в качестве источников азота для синтеза УТ. Многоцветные УТ были получены из ЛК и мочевины путём варьирования условий синтеза УТ [100-102].

Авторы работы [99] исследовали реакцию ЛК с мочевиной и предложили, что механизм их взаимодействия аналогичен реакции между ЛК и этилендиамином. В результате полимеризации ЛК и мочевины образуются полимерные наночастицы, которые затем подвергаются карбонизации с формированием sp^2-доменов в аморфной sp^3-матрице.

При изучении химической природы флуорофоров, исследователи выявили два типа УТ: в закрытой системе реакция давала синий раствор, тогда как в открытой системе получался светло-жёлтый раствор. Синий раствор демонстрировал узкое свечение, независимое от длины волны возбуждения, в то время как жёлтый раствор показывал сине-зелёную флуоресценцию, зависимую от длины волны возбуждения. Авторы работы [100] установили, что синие флуорофоры в УТ представлены цитразиновой кислотой, а зелёные – 4-гидрокси-1H-пирроло[3,4-c]пиридин-1,3,6(2H,5H)-трионом (HPPT). Таким образом, реакционная система ЛК и мочевины включает несколько стадий, таких как полимеризация и последующая карбонизация, аналогично системе с этилендиамином, что приводит к образованию УТ с различными флуоресцентными свойствами. NH_3

Таким образом, литературный обзор показал, что условия получения и состав УТ определяют их спектральные и люминесцентные свойства, а также эффективность генерации синглетных и триплетных возбуженных состояний.

Механизм флуоресценции

С момента открытия УТ учёные активно изучают механизмы их флуоресценции, происхождение, зависимость оптических свойств от условий возбуждения, а также взаимосвязь между структурными характеристиками и временными параметрами светоизлучения [101, 102]. Незначительные вариации в исходных прекурсорах и продолжительности синтеза могут существенно влиять на оптические свойства полученных УТ, что приводит к их разнообразным характеристикам [103]. В связи с этим попытки объединить

данные различных исследований для выработки универсальной теории флуоресценции УТ могут быть некорректны и нецелесообразны.

В большинстве работ внутримолекулярные переходы в УТ описаны с помощью диаграммы Яблонского, где стрелки указывают на возможные электронные переходы (рис. 1.4).

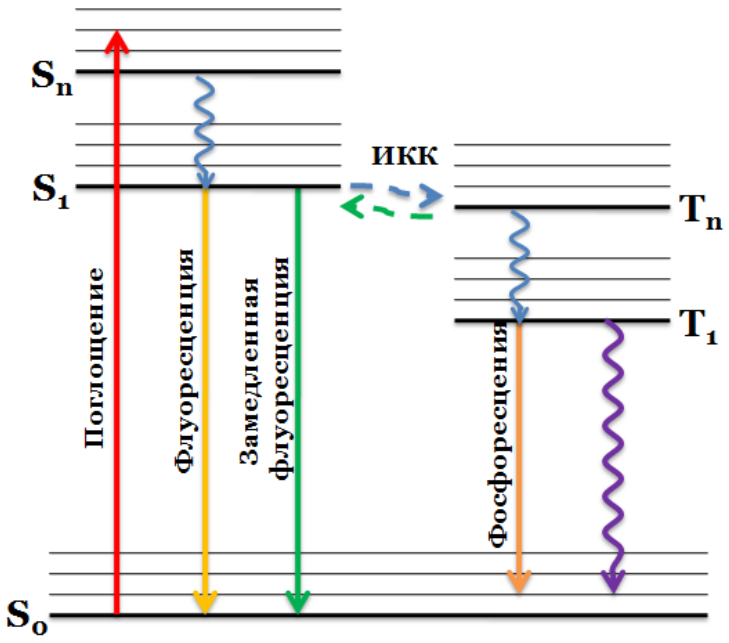


Рисунок 1.4 – Упрощенная диаграмма Яблонского описывающая ключевые фотофизические процессы в УТ

На данный момент существует несколько моделей, предлагающих объяснение механизма флуоресценции УТ, среди которых наиболее известны теории, связанные с молекулярными состояниями, поверхностными состояниями, размерными эффектами и эффектом флуоресценции, усиленной сшиванием (CEE, crosslinking-enhanced emission), который возникает в процессе формирования УТ [104, 105].

На ранних стадиях синтеза, когда происходит полимеризация малых молекул, механизм флуоресценции обусловлен молекулярными состояниями. С ростом полимерных структур в УТ начинает доминировать эффект CEE, что сопровождается появлением зародышей углеродных ядер, при этом флуоресценция начинает зависеть от размера углеродного ядра и состояния его поверхности. Поверхностное состояние определяется не только отдельными функциональными группами или боковыми цепями, но и их взаимодействием с углеродным скелетом, образующим гибридные структуры. Механизм люминесценции играет важную роль в синтезе УТ.

Несмотря на множество опубликованных исследований, универсальное объяснение флуоресцентного происхождения УТ все еще остается загадкой и вызывает дискуссии. УТ, полученные из различных компонентов и с использованием разных методов, обычно содержат разнообразные сложные структуры и компоненты. Это означает, что УТ, синтезированные различными

подходами, с различными прекурсорами и методами обработки, демонстрируют разные оптические характеристики, что указывает на их более сложную природу, чем предполагалось ранее. Поэтому некорректно сравнивать свойства УТ, описанные в разных литературных источниках, для формулирования единой теории. В настоящее время наиболее признанными механизмами люминесценции являются поверхностные состояния, эффект квантового ограничения и молекулярная флуоресценция. В настоящее время наиболее изученным является механизм флуоресценции УТ со структурой ядро-оболочка.

Таким образом, контроль над флуоресцентными свойствами УТ может быть осуществлен через точную настройку размеров ядра и модификацию поверхностных функциональных групп [106].

Длительная люминесценция УТ

В процессе фосфоресценции, после поглощения фотонов, триплетное возбужденное состояние (T_1) заполняется электронами из синглетного возбужденного состояния (S_1) посредством интеркомбинационной конверсии (ИКК), что является спин-запрещенным процессом. Переход электрона из состояния T_1 в основное синглетное состояние (S_0) приводит к задержке эмиссии, обусловленной относительно длительным временем, необходимым для излучения фотона. Однако фосфоресценция наблюдается редко, поскольку состояние T_1 подвергается деструкции со стороны кислорода, триплет-триплетной аннигиляции и безызлучательной релаксации.

Фосфоресценция УТ в основном основана на эффекте компаундирования между УТ и различными субстратами, который ограничивает вращение между молекулами для достижения безызлучательного ингибирования перехода [107]. В дополнение к широко используемым композитным матрицам, на основе теоретических расчетов и экспериментальных данных, исследователями работы [108] был описан эффект CEE. Создание сильно запутанных и сшитых структур полимерных цепей на поверхности УТ ограничивает внутреннее пространство, что эффективно снижает энергетический зазор и способствует образованию триплетных состояний. Также высокая температура реакции играет критическую роль в реализации фосфоресценции УТ без матрицы, способствуя формированию компактной структуры, создающей жесткую среду, что в свою очередь стабилизирует триплетные состояния (рис. 1.5).

резонанса, который распространяется по поверхности металла, ЛПР сосредотачивается вблизи отдельных металлических НЧ, размеры которых значительно меньше длины волны света. Свет, взаимодействуя с этими НЧ, вызывает резонансные колебания электронов внутри них (рис. 1.6).

Ключевой характеристикой ЛПР является его высокая чувствительность к изменениям в окружающей среде. Любое изменение диэлектрических свойств среды вокруг металлической наночастицы приводит к сдвигу частоты ЛПР, что делает это явление идеальным для разработки высокочувствительных сенсоров, применяемых в биологических и химических исследованиях, а также для детального анализа свойств материалов на наноуровне.

Рисунок 1.6 – Схема ЛПР в плазмонных НЧ

Плазмон-усиленные фотопроцессы в последнее десятилетие являются темой исследования многих исследовательских групп. Это обусловлено тем, что благодаря ближнему полю металлических НЧ можно добиться значительного ускорения многих фотофизических процессов. К примеру, данный эффект может быть использован при создании плазмон-усиленных светоизлучающих сред [111], лазеров [113], для высокочувствительных люминесцентных и SERS сенсоров [118], в оптических фотодетекторах [115-117] и т.д. Кроме того, плазмонные НЧ применяют в фотовольтаических и фотокаталитических системах [112], для расщепления воды, переработки углекислого газа [118] и повышения эффективности фотодеградации органических загрязнений [119-120].

В работах [28, 121, 122] продемонстрировано, что скорости внутримолекулярных переходов в молекулах органических красителей могут быть как усилены, так и потушены. Причем это характерно как для внутримолекулярных переходов между состояниями одной электронной спиновой мультиплетности, так и для переходов между состояниями различной спиновой мультиплетности.

Эффект плазмонного воздействия НЧ Ag или Au может быть использован и для УТ, Проведенный обзор опубликованных работ показал, что для УТ эффект плазмонных НЧ использовался только для усиления быстрой флуоресценции [20-23]. Например, в работе [20] изучено влияние плазмонного резонанса НЧ Ag на люминесцентные свойства УТ с синим, зелёным и жёлтым

свечением. Установлено, что с помощью наноструктур типа «ядро/оболочка» Ag/SiO_2 с толщиной оболочки 15 нм можно повысить интенсивность флуоресценции УТ с зелёным и жёлтым свечением. При этом, НЧ Ag подавляют синюю флуоресценцию УТ из-за значительного перекрытия спектра поглощения НЧ Ag и флуоресценции УТ. В работе [21] исследовали влияние узких золотых щелей, в которые иммобилизовали УТ. Наибольшее увеличение флуоресценции (в 5,5 раза) наблюдалось при ширине щели 100 нм. В другом исследовании [22] были синтезированы фотонные кристаллы с углеродными точками и наночастицами золота, что привело к трёхкратному увеличению интенсивности флуоресценции по сравнению с УТ, размещёнными в обычных фотонных кристаллах.

Кроме того, в работе [23] продемонстрировано, что химическое связывание УТ с золотыми наночастицами позволяет увеличить флуоресценцию в пять раз, что связано с ультрабыстрой резонансной передачей энергии от НЧ к УТ. Также сообщалось, что флуоресценцию УТ можно усилить на золотых плёнках при маркировке бактериальных клеток [24]. Композиты, содержащие УТ и плазмонные НЧ, применялись для обнаружения ионов ртути [25], хлорофилла [26], а также противораковых препаратов [27] и других веществ.

В опубликованной нами работе [128] изучено влияние плазмонных НЧ серебра на свойства быстрой и длительной люминесценции пленок УТ различного состава, который варьировался путем изменения соотношения лимонной кислоты и L-цистеина. До этого практически не было обнаружено работ, посвященных плазмонному усилению послесвечения УТ. Показано, что в твердых пленках S, N- допированных углеродных точек на основе лимонной кислоты и L-цистеина эффективно генерируются триплет-возбужденные состояния. Их дезактивация осуществляется двумя путями – посредством фосфоресценции (в области 560 нм) и замедленной флуоресценции (около 440 нм). Изучено влияние наночастиц серебра на поглощение и люминесценцию пленок УТ. Впервые продемонстрировано, что под действием плазмонного эффекта НЧ Ag интенсивность фосфоресценции УТ увеличивается. Интенсивность быстрой флуоресценции возрастает в 1,6 раза, а длительной люминесценции – в 2,7 раза. Плазмон-усиленная флуоресценция и фосфоресценция УТ может быть востребована для создания материалов на основе УТ и плазмонных НЧ, обладающих лучшей люминесцентной способностью.

Эффект усиления длительной люминесценции, для наблюдения которой не требуется дополнительная вакуумирование образца или низкая температура, дает возможность её практического использования. Длительное свечение УТ, связанное с дезактивацией их триплет-возбужденных состояний, позволит улучшить биоимиджинг из-за исключения шумов, связанных с автофлуоресценцией биологических тканей [124]. Но, что более актуально, эффект усиления длительной люминесценции УТ будет востребован для генерации активных форм молекулярного кислорода и синглетного кислорода [89]. Синглетный кислород используется для дезактивации раковых клеток

[125], антибактериальной терапии [131], в лечении кожных и репираторных заболеваний [127, 128] и др.

1.4 Фотосенсибилизация молекулярного кислорода углеродными точками

Молекулярный кислород (или дикислород, O_2) является окислителем, который участвует в многочисленных метаболических путях, имеющих основополагающее значение для жизни. Однако окислительная способность O_2 при комнатной температуре невысока из-за сильной связи кислород-кислород, а также из-за его триплетной природы основного состояния. Эти затруднения можно преодолеть путем перевода кислорода в синглетное состояние ($^1O_2$). Активация кислорода находится в центре внимания биологии, химии и промышленности.

Для преодоления правила спинового запрета для перехода O_2 в $^1O_2$ необходимы фотосенсибилизаторы с высоким выходом в триплетное состояние. Активные формы кислорода, генерируемые фотосенсибилизацией, можно использовать для различных фотодинамических применений, таких как фотодинамическая терапия (ФДТ) [129-131] и световая инактивация белков с помощью хромофора [137], окислительные процессы в биологических объектах [133, 134] и фотодеградация органических загрязнений [135].

Поэтому для фотосенсибилизированной активации кислорода большое значение имеют фотофизические свойства фотосенсибилизаторов (катализаторов), особенно заселение триплетных состояний путем интеркомбинационного перехода.

УТ являются многообещающим типом фотосенсибилизаторов. Несомненным преимуществом УТ является то, что наряду с флуоресценцией они обладают и послесвечением. Причем эффективностью и положением полос обоих видов свечения УТ по шкале длин волн можно управлять путем направленного синтеза [136, 137]. В связи с этим УТ являются привлекательным агентом для ФДТ в глубоких тканях с контролируемыми оптическими свойствами посредством химической функционализации [137-140]. УТ показали эффективность в качестве агентов ФДТ в области антибактериальной терапии и лечения ран, несмотря на низкое оптическое поглощение и излучение в ИК и ближнем ИК диапазоне [141, 142].

В свете обширных исследований УТ, проявляющих фотодинамические эффекты, вызывающие цитотоксичность в раковых клетках и опухолях, фундаментальное понимание того, какие структурные параметры позволяют УТ быть полезными агентами ФДТ, остаются неясными. В работе [143] проиллюстрировали роль кислородсодержащих химических групп в каталитической генерации радикалов ОН, одного из распространенных типов активных форм кислорода (АФК). Однако о подробном механизме фотодинамической активности УТ сообщалось редко [144, 145].

В [146] также было изучено влияние допирования УТ атомами азота на эффективность фотосенсибилизации синглетного кислорода. Показано, что структура точек имеет заметное влияние на его триплетную активацию и

адсорбцию, которые, в основном, связаны с графитовым и пиррольным азотом в УТ соответственно.

Авторами работы [15] была изучена эффективность генерации синглетного кислорода для N- и S,N-допированных углеродсодержащих точек. Увеличение концентрации поверхностных цианогрупп способствовало предпочтительному образованию синглетного кислорода, а не сопутствующих гидроксильных или супероксидных радикалов. то согласуется с результатами, полученными в работе [147], где был предложен лазерный пиролиз органических прекурсоров, чтобы получать точки с различной степенью допирования азотом. Было показано, что увеличение концентрации поверхностных групп C-N за счет уменьшения присутствия соединений C–O в УТ способствует преимущественному образованию синглетных форм кислорода по сравнению с другими АФК. В работе [148] были синтезированы N-допированные УТ из антрацита Taixi в присутствии диметилформамида (DMF). Полученные N-УТ демонстрируют синюю фотолюминесценцию с квантовым выходом (QY) 47,0% и выходом образования синглетного кислорода $\varphi\Delta$=0,19. Таким образом, степень допирования УТ N-содержащими группами играет важную роль при сенсибилизации АФК.

Большинство УТ обладают хорошей растворимостью и физико-химической стабильностью в водных растворах. Однако известно [149, 150], что молекулярный кислород в органических растворителях обладает большей растворимостью и длительностью свечения. Например, в работе [151] были синтезированы гидрофобные УТ на основе блок-сополимера полиоксиэтилен-полиоксипропилен-полиоксиэтилен плюроник F-68 методом восходящей конденсации. Полученные УТ позволяют генерировать синглетный кислород в хлороформе с квантовым выходом $\varphi\Delta$=0,31 при их облучении синим цветом. В работе [152] был синтезирован полимерный нанокомпозит на основе полиуретана и углеродных полимеризованных точек на основе рибофлавина. Синтезированные точки растворимы в ацетоне и хлороформе. Эффективность образования синглетного кислорода $\varphi\Delta$=0,28.

Несмотря на активное развитие проблемы генерации синглетного кислорода УТ различного состава, вопрос о взаимосвязи между химической структурой и фотодинамическим механизмом в УТ всё еще остается открытым. Проблема совместного допирования УТ серой и азотом для производства синглетного кислорода является нерешенной. Её решение будет иметь важное значение для целенаправленного синтеза УТ в качестве высокоэффективных, нетоксичных и биосовместимых агентов для ФДТ.

Для повышения эффективности фотосенсибилизации и увеличения чувствительности диагностики фосфоресценции синглетного кислорода можно использовать явление ЛПР НЧ металлов [153, 154]. Авторами работы [155] исследована дистанционная зависимость влияния плазмонов NP Ag на сенсибилизацию $O^2(^1\Delta_g)$ триплетами бенгальского розового и на фосфоресценцию синглетного кислорода. Показано, что плазмоны по-разному улучшают процесс сенсибилизации и излучение молекул $O_2(^1\Delta_g)$. В работе [156] установлено, что при производстве синглетного кислорода взаимодействия

металла и фотосенсибилизатора в ближней зоне доминируют над эффектами рассеяния в дальней зоне. Прямая генерация синглетного кислорода металлическими наночастицами в отсутствии органического сенсибилизатора продемонстрирована в [157] работе.

Также в наших работах показано, что плазмонные НЧ влияют на скорость внутримолекулярных электронных переходов [28, 32, 158] и на процесс передачи энергии [31, 160, 161]. В работе [156] установлено, что при производстве синглетного кислорода взаимодействие металла и фотосенсибилизатора в ближней зоне доминирует над эффектами рассеяния в дальней зоне. Прямая генерация синглетного кислорода металлическими НЧ в отсутствии органического сенсибилизатора продемонстрирована в [157].

Таким образом видно, что исследование процессов сенсибилизации синглетного кислорода с помощью УТ и влияние состава УТ на этот процесс все еще остается открытым. Также малоизученной является роль плазмонного эффекта НЧ металлов в процессах активации молекулярного кислорода.

2 ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования диссертационной работы являются УТ, допированные разными функциональными поверхностными группами в растворах и в твердых пленках. Для формирования УТ использован процесс «снизу вверх», который приведен на рисунке 2.1.

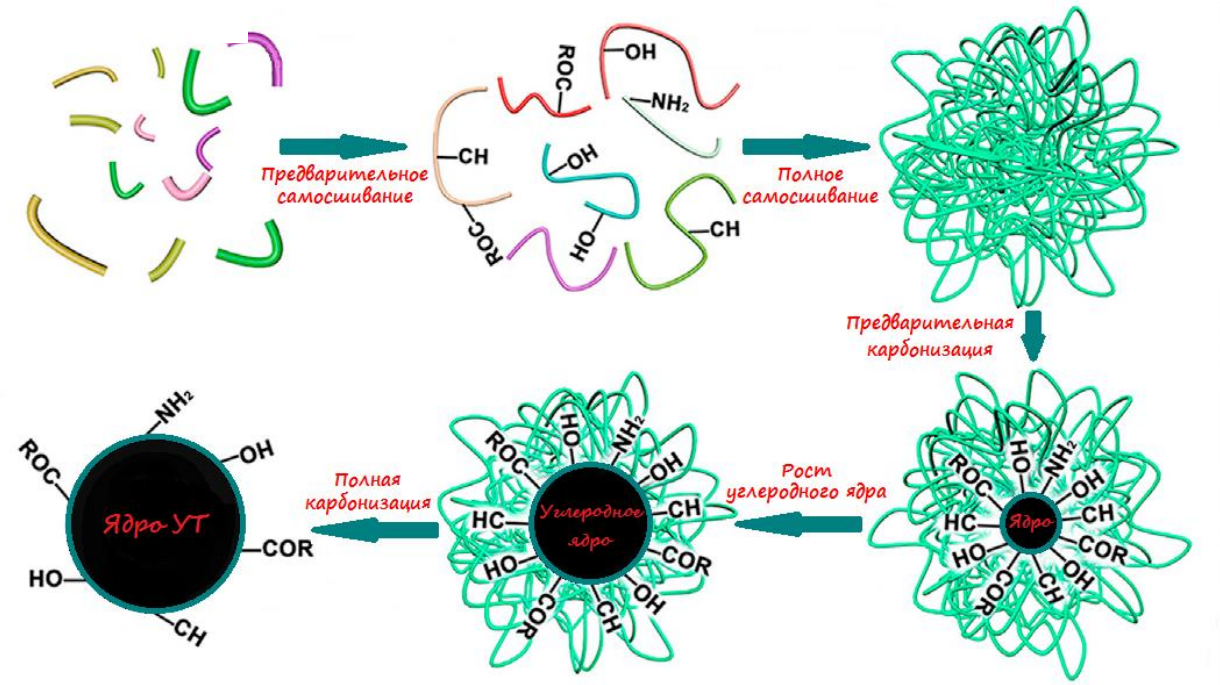
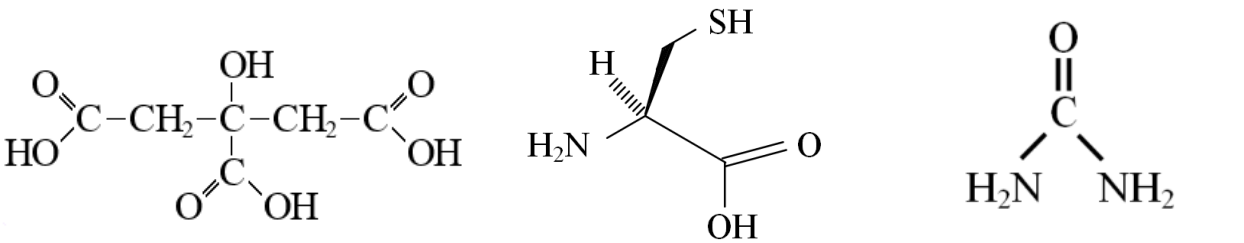


Рисунок 2.1 – Процесс формирования УТ

В работе были синтезированы S,N- и O,N-допированные УТ. Для синтеза первых УТ были использованы ЛК (содержание ≥99.5%, CAS 77-92-9, catalogue #251275, Sigma Aldrich) и L-цистеин (содержание ≥98%, CAS 52-90-4, catalogue #C7352 Sigma Aldrich) (рис. 2.2).

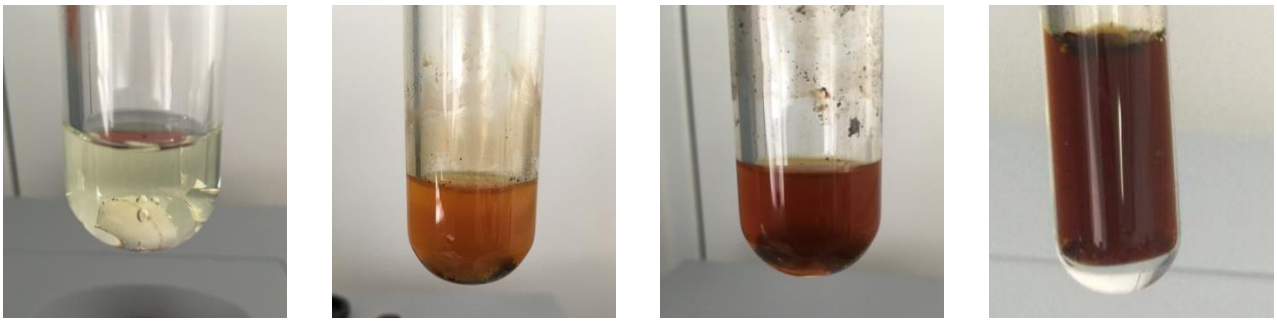


Лимонная кислота L-цистеин Мочевина (Карбамид)

Рисунок 2.2 – Структурные формулы прекурсоров

Для изучения влияния состава прекурсоров на структурные и оптические свойства УТ были варьированы соотношения прекурсоров ЛК и L-цистеина в следующих молярных пропорциях: 1:0, 1:0,5, 1:1 и 1:2. Количество прекурсоров

рассчитывалось таким образом, чтобы их масса на 1 мл растворителя оставалась неизменной. Цвет синтезированных растворов зависел от соотношения прекурсоров. Для соотношения 1:0 раствор был светло-желтым, для 1:0,5 – оранжевым, для соотношений 1:1 и 1:2 – темно-коричневым (рис. 2.3).

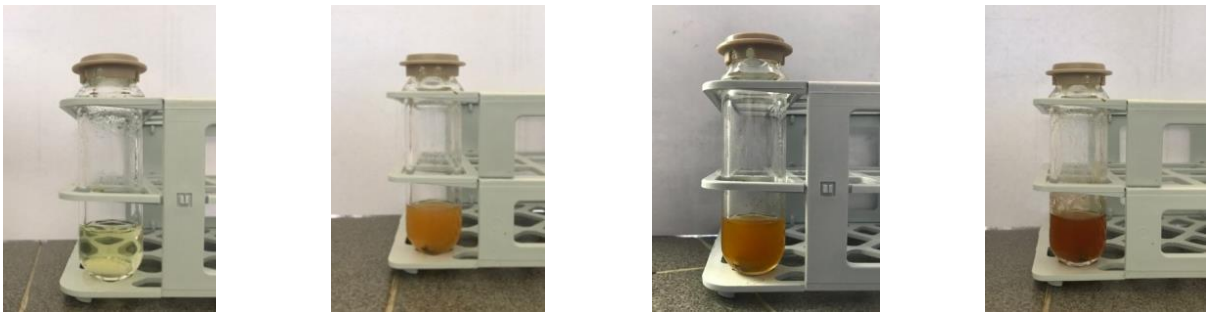


1:0 1:0,5 1:1 1:2

Рисунок 2.3 – Фото растворов УТ сразу после синтеза

Для оценки влияния температуры и времени синтеза на свойства УТ использовалось соотношение ЛК:L-цистеин 1:0,5. Синтез проводился при температурах 140, 160, 180 и 200 °С в течение 60 минут. Кроме того, при температуре 160 °С время синтеза варьировалось от 15 до 60 минут с интервалами в 15 минут (15, 30, 45 и 60 минут).

В зависимости от времени синтеза были получены растворы, различающиеся по цвету (рис. 2.4). При времени синтеза 15 мин раствор – светло-желтый, прозрачный. При увеличении времени синтеза итоговый раствор становится мутноватым, оранжево-коричневатых оттенков.



15 мин 30 мин 45 мин 60 мин

Рисунок 2.4 – Фото растворов УТ, полученных при разных временах синтеза

Для получения O,N- допированных УТ использовались ЛК в качестве источника углерода и мочевина (содержание ≥99%, CAS 53-13-6, catalogue #U5128 Sigma Aldrich) для допирования атомами азота (рис 2.2).

Также было изучено влияние состава прекурсоров и условий синтеза на структурные и оптические свойства O,N-допированных УТ. Для их получения были использованы микроволновый и гидротермальный методы синтеза.

Исходные вещества были взяты в молярных соотношениях 1:1, 1:4, 1:5 и 1:6.

2.2 Синтез углеродных точек различного состава

Гидротермальный синтез.

Гидротермальный синтез является перспективным методом для получения органических наноструктур, в основе которого лежит способность воды и водных растворов растворять труднорастворимые вещества под действием высоких температур и давления. Основные параметры, определяющие кинетику реакции и свойства получаемых продуктов, включают начальное значение pH, продолжительность, температуру синтеза и давление в системе. Процесс проводится в автоклавах — герметичных стальных сосудах, устойчивых к высоким температурам и давлению в течение длительного времени.

Для получения УТ методом гидротермального синтеза определенное количество ЛК и мочевины (или L-цистеина) растворяли в 10 мл деионизованной воды при обработке ультразвуком. Полученный прозрачный бесцветный раствор помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем и нагревали в печи (Модель, Snol) в течение 6 часов. По истечении данного времени автоклав охлаждался в естественных условиях в приоткрытой печи. В результате синтеза был получен раствор темно коричневого цвета, что по литературным данным свидетельствует об образовании углеродных точек. Для удаления крупных частиц, полученный раствор центрифугировали при 10000 об/мин в течение 30 минут. Декантат для дальнейшей очистки диализировали с применением диализного мешка (MWCO 3,5 кДА) в течение 48 часов, с периодической заменой диализата на чистую воду.

Микроволновый синтез.

Микроволновый синтез — это метод химического синтеза, в котором реакционная смесь нагревается за счёт воздействия микроволнового излучения. Энергия микроволн недостаточна для разрыва молекулярных связей и прямого инициирования химических реакций, однако их воздействие вызывает уникальные тепловые эффекты, которые играют важную роль в процессе синтеза. Проходя через стенки реакционного сосуда, микроволны нагревают смесь на молекулярном уровне благодаря прямому взаимодействию с молекулами растворителей, реагентов или катализаторов. Такой подход обеспечивает инвертированные температурные градиенты по сравнению с традиционными методами нагрева.

Для получения УТ методом микроволнового синтеза соответствующее количество лимонной кислоты и мочевины (или L - цистеина) помещали в пробирку из боросиликатного стекла, добавляли 5 мл деионизованной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут до полного растворения исходных компонентов. Синтез проводили при помощи микроволнового реактора Monowave 200 (Anton Paar) в течение часа с интенсивным перемешиванием. Затем раствор охлаждался до 70°C в микроволновом реакторе и далее – в естественных условиях. Цвет полученного в результате реакции раствора зависел от состава прекурсоров. Полученный продукт также

центрифугировали при 10000 об/мин в течение 30 минут, а затем диализировали с применением диализного мешка (MWCO 3,5 кДА) в течение 48 часов, с периодической заменой диализата на чистую воду.

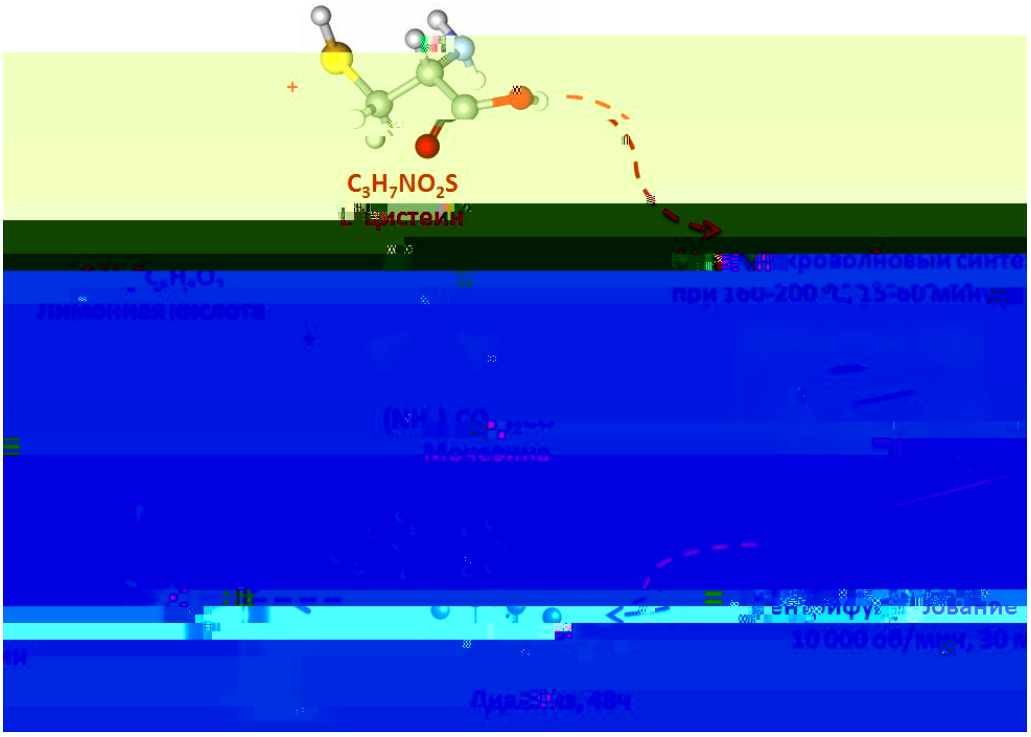


Рисунок 2.5 Процесс получения УТ методом микроволнового синтеза [123]

Также O,N-допированные УТ были синтезированы в бытовой микроволновой печи. Сначала в деионизованную воду (10 мл) добавляли ЛК и мочевину обрабатывая ультразвуком в течение 10 минут. Затем полученный раствор нагревали в микроволновой печи мощностью 800 кВт в течение 6 минут. За это время раствор изменялся от бесцветной жидкости до коричневого и, наконец, темно-коричневого кластеризованного твердого вещества, что указывало на образование УТ. Полученные УТ обрабатывали в водном растворе этанола с последующим центрифугированием для удаления крупных или агломерированных частиц.

Для приготовления твердых пленок растворы УТ одинакового объема (500 мкл) раскапывали на кварцевые подложки размером 15х25 мм и оставляли в сушильном шкафу при температуре 50 °С до полного высыхания (24 часа). При исследовании плазмонного эффекта НЧ серебра растворы УТ наносили на такие же кварцевые подложки поверх островковых пленок серебра (ОПС).

2.3 Получение наночастиц Au методом лазерной абляции в растворах и приготовление островковых пленок наночастиц металлов

Плазмонные НЧ Au в этаноле были синтезированы методом лазерной абляции золотой пленки в этаноле второй гармоникой Nd:YAG лазера (LQ215, Solar LS). Параметры лазерного излучения во время синтеза: λ_{gen}=532 нм, τ_p=10 нс и E_{pulse}=9,2 Дж. Время абляции составляло 10 мин. Высота жидкости над

пленкой была равна 1 см. Пленка Au толщиной 30±0,3 нм получена методом магнетронного напыления (Q150R ES, Quorum).

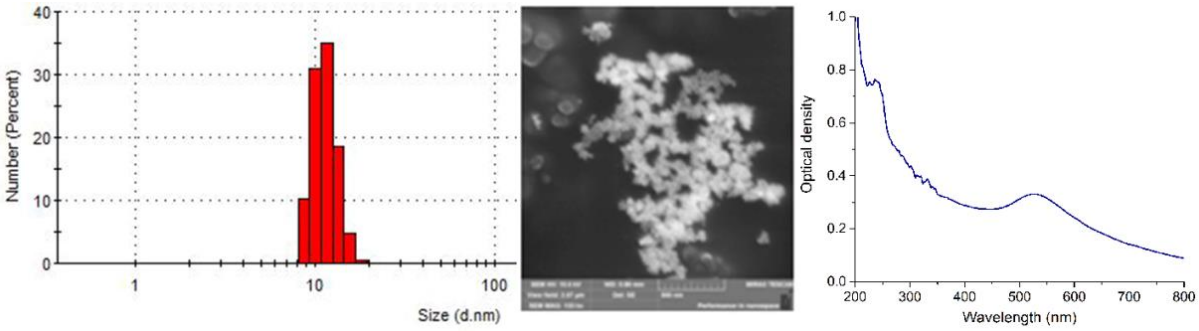


Рисунок 2.6 – Распределение по размерам, СЭМ изображение и спектр поглощения НЧ Au

Размер полученных металлических НЧ определяли с помощью метода динамического светорассеяния на анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Средний диаметр полученных НЧ равен 11,5±1,8 нм. СЭМ изображения (Mira 3LMU, Tescan) показали, что НЧ имеют сферическую форму (рисунок 2.6). Максимум спектра поглощения синтезированных НЧ Au приходится на 525 нм. Около 240 нм в спектре проявляется плечо, связанное с поглощением d-электронов в металле.

Концентрация (C) полученных НЧ в растворе была рассчитана по следующей формуле (2.1):

$$m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$$
$$N = \frac{\Delta m}{m}$$
$$C = \frac{N}{N_A V}, \qquad (2.1)$$

где Δm – разница массы мишени до и после абляции;

m – средняя масса одной частицы;

R – радиус частиц;

ρ – плотность вещества;

N – число частиц.

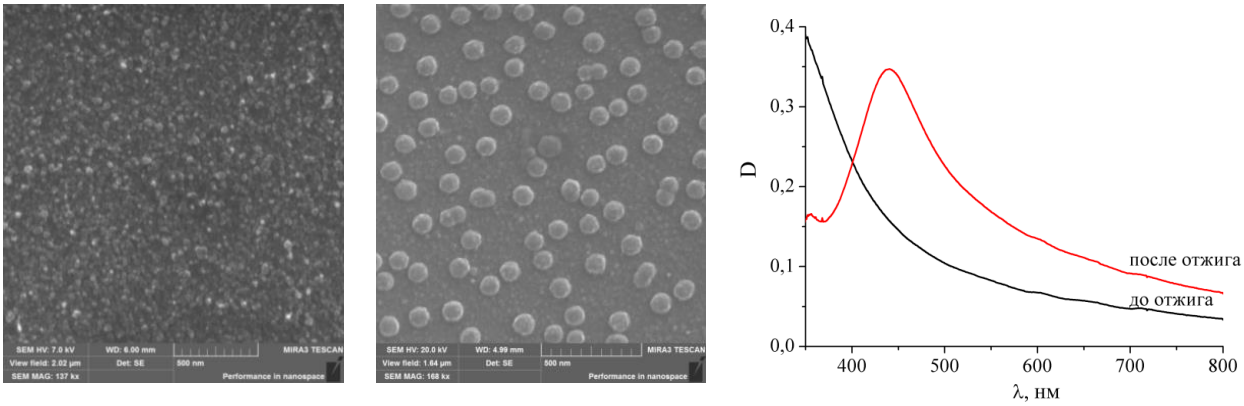
Концентрация НЧ золота в полученном растворе составляла $C_{Au}=10^{-10}$ моль/л.

Методика получения островковых пленок серебра методом магнетронного напыления

Островковые пленки серебра (ОПС) были осаждены с использованием метода магнетронного напыления. В качестве подложки использовались пластины из кварцевого стекла. Напыление пленок проводилось на установке Quorum Q150R ES, которая позволяет получать высококачественные тонкие пленки с контролируемой толщиной. В результате напыления была получена

пленка серебра толщиной 5±0,03 нм. После напыления пленка серебра была подвергнута термической обработке (отжигу) в муфельной печи (Snol) при температуре 240°С в течение 30 минут. Такая обработка позволяет рекристаллизовать пленку, улучшить ее структуру и свойства.

Морфологию и структуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3LMU (Tescan). Результаты СЭМ исследований показали, что после отжига в пленке серебра происходит образование кластеров из частиц Ag сферической формы с радиусом 40-50 нм. Полученные спектры поглощения (рис. 2.7 (в)) демонстрируют изменение оптических свойств пленки в результате термической обработки.



а б в

а – до; б – после отжига

Рисунок 2.7 – СЭМ изображения (а-б) и спектры поглощения ОПС (в)

Методика получения ОПС методом химического синтеза

ОПС также были синтезированы методом химического осаждения, который подробно описан в работе [162]. Процесс синтеза включает в себя несколько ключевых этапов, каждый из которых играет свою роль в формировании пленки с нужными свойствами. Первым этапом синтеза является получение НЧ методом химического восстановления. Для этого 0,5 г нитрата серебра растворяют в 60 мл деионизированной воды емкостью 100 мл, который оснащен мешалкой с тефлоновым покрытием для обеспечения равномерного перемешивания. После приготовления раствора емкость помещают на электрическую плиту для дальнейшей обработки.

Следующим шагом является добавление свежеприготовленного 5% (масс/об) раствора гидроксида натрия (200 мкл) к раствору нитрата серебра.

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O \quad (2.2)$$

Образование осадка обусловлено образованием оксида серебра (Ag_2O), который нерастворим в воде. Для повторного растворения осадка постепенно добавляют примерно 2 мл гидроксида аммония. В результате реакции образуются комплексные ионы серебра, которые растворимы в воде:

$$Ag_2O + 4NH_4OH \rightarrow 2\left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]OH + 3H_2O \quad (2.3)$$

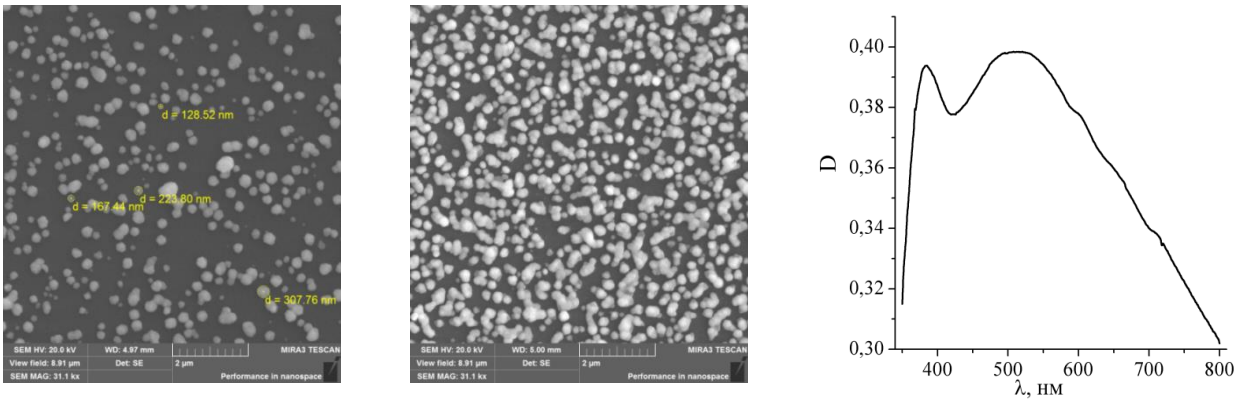
Полученный прозрачный раствор охлаждают до 5°С. Охлаждение раствора необходимо для повышения стабильности комплексных ионов серебра и предотвращения их разложения.

Перед нанесением ОПС на кварцевые подложки их необходимо предварительно обработать раствором пираньи. Обработка раствором пираньи делает поверхность стекла более чистой и способствует лучшему сцеплению ОПС с поверхностью. После обработки кварцевые подложки погружают в охлажденный до 5°С раствор комплексных ионов серебра.

$$2\left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]OH + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2Ag\downarrow + 4NH_3 + C_6H_{12}O_7 + H_2O \quad (2.4)$$

Далее, удерживая стекла при 5°С, добавляют свежий раствор D-глюкозы (0,72 г в 15 мл воды). После нанесения ОПС покровные стекла подвергают термическому отжигу при 240°С в течение 30 минут.

На рисунке 2.8 (а) и 2.8 (б) представлены СЭМ изображения ОПС до и после термического отжига. Сравнивая СЭМ изображения, видно, что после термического отжига пленка становится более однородной и плотной.



а б в

а – до; б – после отжига

Рисунок 2.8 – СЭМ изображения (а, б) и спектр поглощения ОПС, полученного методом химического синтеза (в)

Зарегистрированные спектры поглощения ОПС показали, что после отжига форма спектра не меняется, но происходит незначительное смещение пика поглощения в сторону более коротких длин волн, что свидетельствует о незначительных изменениях в электронной структуре пленки.

Выбор серебра для приготовления плазмонных частиц обусловлен тем фактом, что среди металлов, НЧ которых демонстрируют плазмонные свойства, серебро обладает хорошей стабильностью и имеет высокий оптический отклик в синей области спектра с максимумом в около 400 – 420 нм [16, 75]. Таким

образом, полоса плазмонного резонанса НЧ Ag будет иметь большое перекрытие со спектрами УТ. Поскольку взаимодействие НЧ–УТ носит элекродипольный характер [77-79], наличие общих частот в такой системе имеет большое значение для обеспечения эффективного взаимодействия компонентов в ней.

2.4 Методы и приборы для исследования структурных, абсорбционных и люминесцентных свойств материалов

Исследование структуры, морфологии и размера углеродных точек

Морфологию УТ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira-3 LMU (Tescan) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOLJEM–2100F/Cs/GIF (Jeol).

При исследовании образцов методом ПЭМ электронный пучок проходит через ультратонкий образец, нанесенный на металлическую сетку, при этом воздействуя с ним. Образ объекта формируется из электронов, прошедших через изучаемый объект, а также систему магнитных и электростатических линз, проецируясь на флуоресцентный экран или фиксируясь видеозахватом.

Для изучения УТ методом ПЭМ, необходимо синтезированный раствор УТ нанести на сетку, покрытую пленкой полимера поливинилформаля, стабилизированную слоем углерода.

Для исследования морфологии образца выбирают подходящую область, содержащую частицы материала, и производят микрофотографирование, при необходимости корректируя фокус объективной линзы, а также вводя в оптическую систему объективную диафрагму или диафрагму высоко контраста.

Для получения снимков было использовано ускоряющее напряжение 200 кВ, максимальное увеличение микрофотографий ×400000.

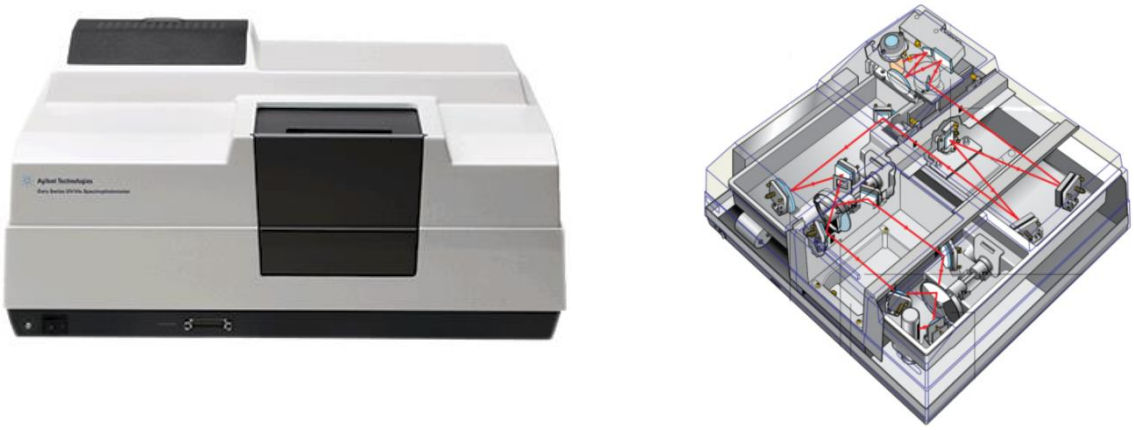
Также структура была изучена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS). Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) при энергии пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения). Съемка проводилась с помощью источника AlKa. Калибровка проводилась по компоненте C1s – 285.0 эВ.

Структура синтезированных УТ была также изучена при анализе ИК спектров, которые были получены на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (FTIR, Инфраспек). Для получения спектров использовался метод взвесей в KBr, (еще называется методом прессования таблеток), регистрация спектров проводилась в режиме «Пропускание». Измерение проводили в 2 стадии. В первой стадии измеряли воздушный фон путем измерения пропускания через образец сравнения (чистый KBr). Во второй стадии регистрировали пропускание через исследуемую пробу. Далее программа вычисляет ИК спектр с удалением влияния воздушного фона.

Измерение спектров поглощения и люминесценции образцов

В данной работе для исследования оптических свойств образцов использовались два типа спектрометрических устройств: спектрофотометр Cary 300 (Agilent Technologies) для измерения спектров поглощения (рис. 2.9) и

спектрофлуориметр Cary Eclipse (Agilent Technologies) для измерения спектров люминесценции, включая флуоресценцию, фосфоресценцию и затухание люминесценции.

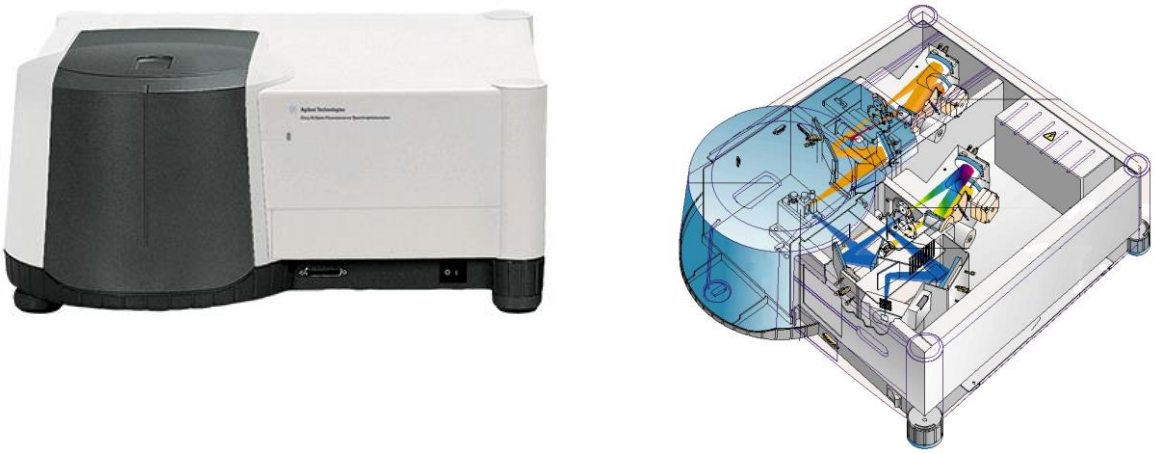


а б

Рисунок 2.9 – Внешний вид (а) и схема (б) спектрофотометра Agilent Cary-300.

Спектрофотометр Cary 300, предназначенный для измерения спектров поглощения в диапазоне от 190 до 900 нм, использует две лампы: галогенную лампу (вольфрам) с кварцевым окошком для видимого диапазона и дейтериевую лампу для УФ диапазона. Спектрофотометр Cary 300 оснащен высокоскоростным монохроматором Черни-Тернера. Монохроматор позволяет выделять из пучка света узкий диапазон длин волн, что необходимо для получения точных данных о поглощении.

Спектрофлуориметр Cary Eclipse (рис. 2.10) используется для измерения различных типов люминесценции, таких как флуоресценция, фосфоресценция и затухание люминесценции.



а б

Рисунок 2.10 – Внешний вид (а) и схема (б) спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse.

Прибор работает в диапазоне от 220 до 1100 нм, используя ксеноновую лампу (80 Гц, мощность 65–70 мВ, полуширина импульса 2 мкс). Встроенный программный пакет обеспечивает удобство управления и обработки данных.

Cary Eclipse позволяет проводить измерения в двух режимах:

Режим «Флуоресценции»: используется для измерения спектров флуоресценции при стационарном фотовозбуждении. В этом режиме возбуждающий свет непрерывно облучает образец, и регистрирует излучение образца.

Режим «Фосфоресценции»: используется для измерения спектров длительной люминесценции. В этом режиме возбуждающий свет подается импульсами, и регистрируется с задержкой после окончания импульса.

Cary Eclipse также позволяет измерять кинетику затухания длительной люминесценции.

Относительная погрешность спектральных измерений, выполненных на установках Cary Eclipce и Cary 300, не превышает 5%. Точность измерения спектров поглощения составляет ±0,2 нм, спектральная точность спектров флуоресценции ±1,5 нм.

Измерение квантового выхода флуоресценции.

Квантовый выход флуоресценции представляет собой отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных. Он является важным параметром, характеризующим эффективность флуоресценции образца. Для оценки квантового выхода флуоресценции (φ_f) относительным методом использовалась методика, описанная в работах [163, 164]. В качестве эталона применялся бисульфат хинина, для которого квантовый выход флуоресценции при длине волны возбуждения 345 нм известен и составляет 53,7% [165]. Относительный квантовый выход оценивался в соответствии с формулой (2.3):

$$QY_{CDs}(\%) = QY_{st}\left(\frac{Grad_{CDs}}{Grad_{st}}\right)\left(\frac{\eta^2_{CDs}}{\eta^2_{st}}\right) \quad (2.5)$$

где *Grad* – наклон графика интегральной интенсивности фотолюминесценции в диапазоне длин волн от 320 до 600 нм в зависимости от значений поглощения,

η^2_{CDs} — показатель преломления растворителя для раствора УТ,

η^2_{st} — показатель преломления стандартного раствора.

Квантовый выход флуоресценции также был измерен абсолютным методом с помощью интегрирующей сферы AvaSphere 30-REFL и спектрометра AvaSpec-ULS2048 (Avantes, Нидерланды) [1-2]. В качестве источника монохроматического света использован лазер с λ_{gen}=532 нм, τ=7 нс, E=20 мкДж. При измерении кювета с растворителем и кювета с раствором УТ поочередно помещались внутрь интегрирующей сферы в облучающий поток монохроматического излучения. Абсолютный квантовый выход η_f оценивался в

соответствии с формулой:

$$\eta_{fl} = \frac{PN(Em)}{PN(Abs)} = \frac{\int \frac{\lambda}{hc}\left[\boldsymbol{I}_{em}^{sample}(\lambda) - \boldsymbol{I}_{em}^{reference}(\lambda)\right]d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc}\left[\boldsymbol{I}_{ex}^{reference}(\lambda) - \boldsymbol{I}_{ex}^{sample}(\lambda)\right]d\lambda} \quad (2.6)$$

где PN(Abs) – количество фотонов, поглощенных образцом, PN(Em) – количество фотонов, излучаемых образцом, λ– длина волны, h– постоянная Планка, c– скорость света, I– интегральные интенсивности света возбуждения с образцом I_{ex}^{sample} и без него $I_{ex}^{reference}$, интенсивности фотолюминесценции с образцом I_{em}^{sample} и без него $I_{em}^{reference}$.

Регистрация кинетики люминесценции

В рамках исследования люминесцентных свойств образцов были проведены измерения временных характеристик затухания флуоресценции.

Для регистрации временных характеристик затухания флуоресценции применялся метод время-коррелированного счета одиночных фотонов TCSPC (time-correlated single photon-counting system, Becker&Hickl, Германия).

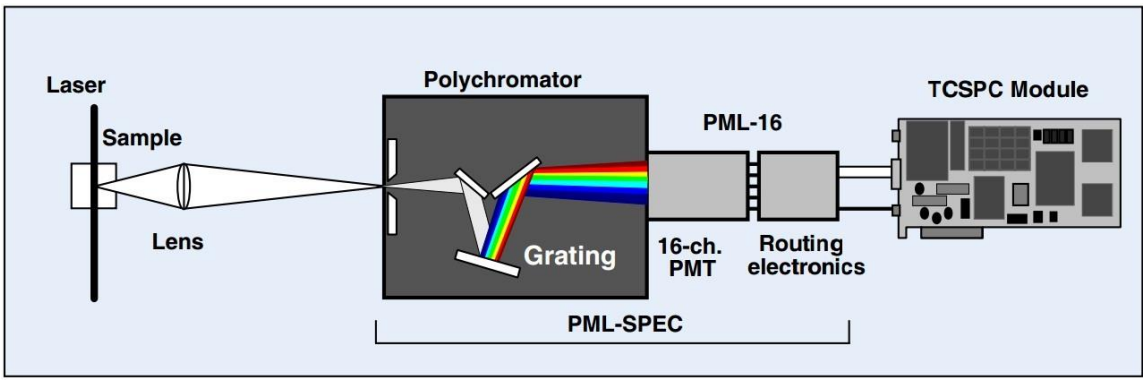


Рисунок 2.11 – Схема установки для измерения кинетики затухания люминесценции методом временной корреляции счета одиночных фотонов

В качестве источника возбуждения использовались пикосекундные полупроводниковые лазеры BDL с частотой повторения импульсов 50 МГц и длительностью импульса ~120 пс. Длина волны возбуждения подбиралась в зависимости от исследуемого образца и составляла 375 нм. Измерения проводились при комнатной температуре. Полученные данные о затухании флуоресценции обрабатывались с помощью программного обеспечения SPC Image, которое позволяет определить время жизни флуоресценции.

Временная зависимость интенсивности затухания флуоресценции описывается следующей формулой:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2.7)$$

где *I(t)* – интенсивность флуоресценции в момент времени t;

τ_i – время затухания;

α_i – амплитуда (доля вклада) i-ой компоненты ($\sum_i \alpha_i$= 1,0).

Качество подгонки кривой затухания оценивается по значению χ^2. Величина погрешности измеряемого времени жизни флуоресценции для используемой системы составляет 5% [166].

Регистрация кинетики затухания длительной люминесценции

Кинетику затухания длительной люминесценции регистрировали спектрометром FLS1000 (Edinburgh Instr.) Спектрометр FLS1000 – это высокоточный модульный флуоресцентный и фосфоресцентный спектрометр для измерения спектров от УФ до среднего ИК диапазона (до 1700 нм). Это позволяет анализировать широкий спектр образцов, включая материалы с различными оптическими свойствами. Детекторы спектрометра UV и Vis-PMT(фотоумножители для ультрафиолетовой и видимой области) и NIR-PMT (для ближнего инфракрасного диапазона) от Hamamatsu позволяют проводить измерения во всех спектральных диапазонах. FLS1000 поддерживает измерение времени жизни люминесценции от пикосекунд до секунд, что делает его универсальным для различных временных шкал люминесцентных процессов (таких как флуоресценция и фосфоресценция). Монохроматоры с фокусным расстоянием 325 мм обеспечивают высокую разрешающую способность и точность. Они также способствуют эффективному подавлению рассеянного света, что особенно важно для точных измерений слабых сигналов люминесценции. Конструкция спектрометра позволяет гибкую настройку и расширение прибора для нужд конкретных исследований, включая возможность установки различных источников возбуждения, детекторов и дополнительных модулей.

Фотовозбуждение образцов на λ_{exc}=355 нм осуществлялось лазерной системой на основе Nd:YAG лазера LQ529, параметрического генератора света LP604 и генератора второй гармоники LG305 (SolarLS). Управление прибором осуществляется через специализированное программное обеспечение Fluoracle (Edinburgh Intr.), которое позволяет автоматизировать процессы измерения, анализировать спектры и рассчитывать время жизни люминесценции.

Для измерения ЗФ и фосфоресценции твердых пленок УТ был использован вакуумируемый криостат Optistat DN (Oxford Instruments) с возможностью регулировки температуры от 70 до 500 К. В качестве охлаждающего агента использовали жидкий азот.

Для исследования влияния магнитного поля на ЗФ УТ нами был использован неодимовый магнит N35 с магнитной индукцией ~1 Тл. Величину магнитного эффекта оценивали по относительному изменению интенсивности свечения в магнитном поле и в отсутствие поля по формуле:

$$g(B) = \frac{I(B) - I(0)}{I(B)} \times 100\%, \qquad (2.8)$$

где I_B и I_0 – интенсивности люминесценции в поле и без поля соответственно.

При измерениях длительной люминесценции растворов УТ кювету дегазировали до давления $P=10^{-5}$ мм.рт.ст над замороженным раствором. Содержание кислорода в кювете с жидким образцом изменяли путем впуска определенного объема воздуха в раствор через капилляр. Концентрацию кислорода в растворе можно оценить с учетом его растворимости в органических растворителях ≈2 mM [167].

3 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Разнообразные потенциальные возможности применения УТ [1-4] диктуют потребность в разработке простых, недорогих и эффективных методов получения. УТ представляют практический интерес, в большей степени, благодаря своим спектрально-люминесцентным свойствам [5], [168]. Имеется достаточно большое количество публикаций, предлагающих получение УТ различными способами и из разнообразных прекурсоров [169170]. Однако не все методики получения и составы приводят к получению УТ с высоким квантовым выходом свечения. Кроме того очень мало работ, в которых комплексно исследуется влияние различных факторов синтеза на свойства получаемых УТ.

В данном разделе рассмотрено влияние на структуру, размеры и оптические свойства УТ таких факторов, как соотношение исходных компонентов, температура и время синтеза.

3.1 Варьирование состава прекурсоров и их влияние на структуру и спектрально-люминесцентные свойства углеродных точек

Как было указано выше, углеродные точки представляют собой наночастицы размерами менее 10 нм с углеродным ядром и функционализированной, либо пассивированной поверхностью [1, 2]. Такая структура открывает возможность дополнительной модификации УТ и управления их оптическими и физико-химическими свойствами. Литературный обзор показал [7, 168-170], что путем направленного синтеза можно управлять не только положением полосы флуоресценции на шкале длин волн, но и ее квантовым выходом. Несмотря на достаточное число опубликованных работ, нам не удалось найти работы по сравнительному исследованию оптических свойств УТ, полученных методом микроволнового синтеза на основе лимонной кислоты и L-цистеина. В настоящей работе исследовано влияние состава УТ на основе ЛК и L-цистеина на их абсорбционные и флуоресцентные свойства.

УТ были получены методом микроволнового синтеза из ЛК и L-цистеина по методике, описанной во второй главе настоящей работы и в работах [19, 171]. Молярное соотношение ЛК и L-цистеина было равно: 1:0, 1:0,5, 1:1 и 1:2. В дальнейшем на основе данной терминологии будут использованы обозначения CD 1:0, CD 1:0,5, CD 1:1 и CD 1:2. Количество прекурсоров рассчитывалось таким образом, чтобы их масса на 1 мл растворителя оставалась неизменной.

Данные о размерах изученные с помощью сканирующей и просвечивающей микроскопии представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

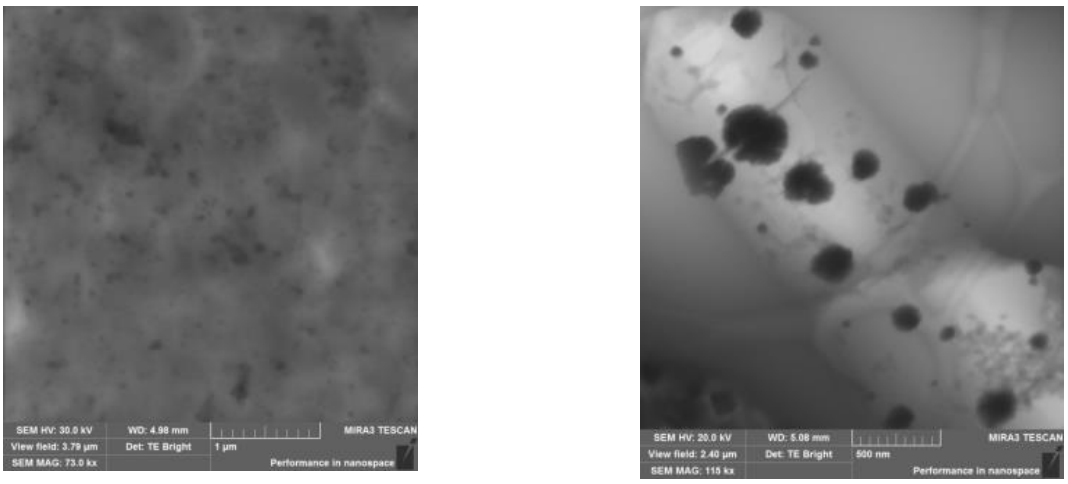


Рисунок 3.1 – СЭМ изображение УТ в исходном растворе (а) и в ретентате (б)

В ретентате после 24 часов происходит выпадение осадка с частицами субмикронного размера (рисунок 3.1 (б)). Наряду с крупными частицами в ретентате присутствуют частицы маленького размера, которые и являются объектом исследования. Синтезированные УТ обладают сферической формой с диаметром 5–15 нм (рисунок 3.2), что подтверждено данными ПЭМ микроскопии.

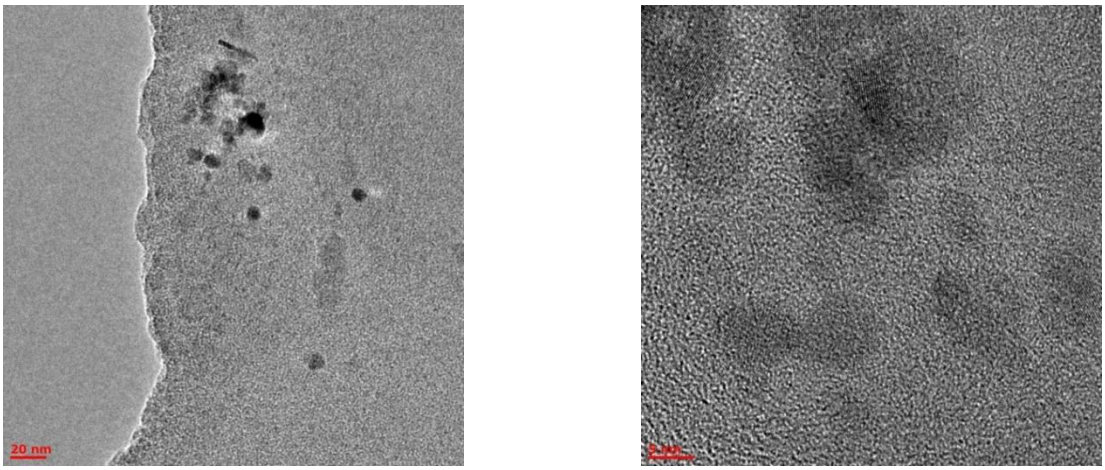


Рисунок 3.2 – ПЭМ изображение раствора S, N- допированных УТ

По данным о размерах УТ полученные методом динамического рассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano 90S установлено, что размеры диализированных УТ варьируются от 2 до 8 нм, со средним диаметром 3,5 нм.

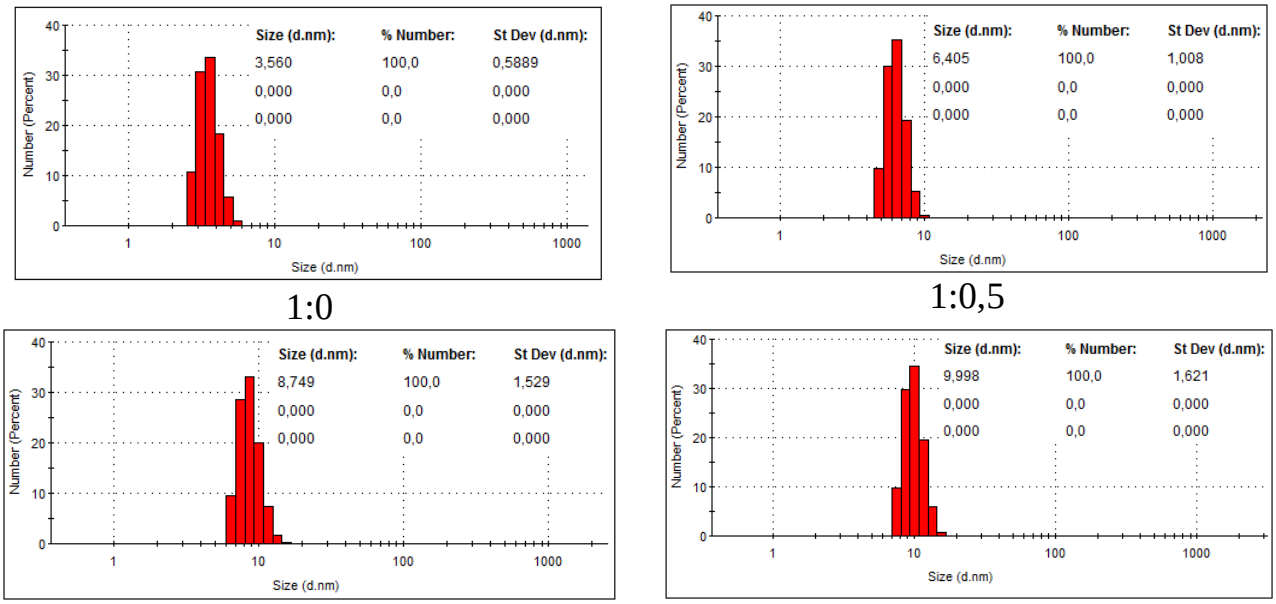


Рисунок 3.3 Распределение по размерам S,N-допированных УТ

Стоит отметить, что различное соотношение прекурсоров, в основном, не сказалось на размерах УТ.

Также структура синтезированных УТ была изучена по данным, полученным на FTIR спектрометре (рисунок 3.4).

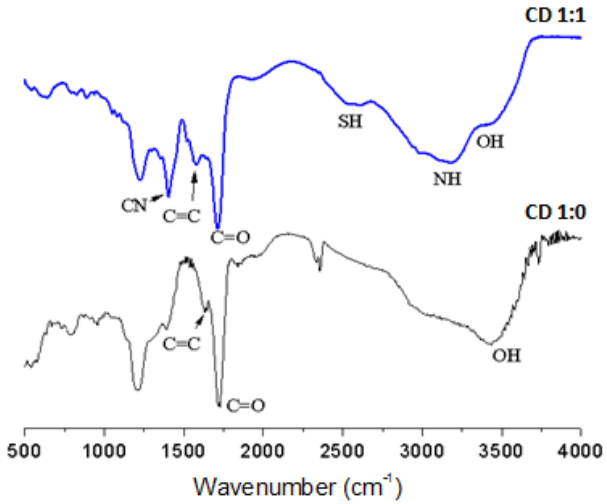
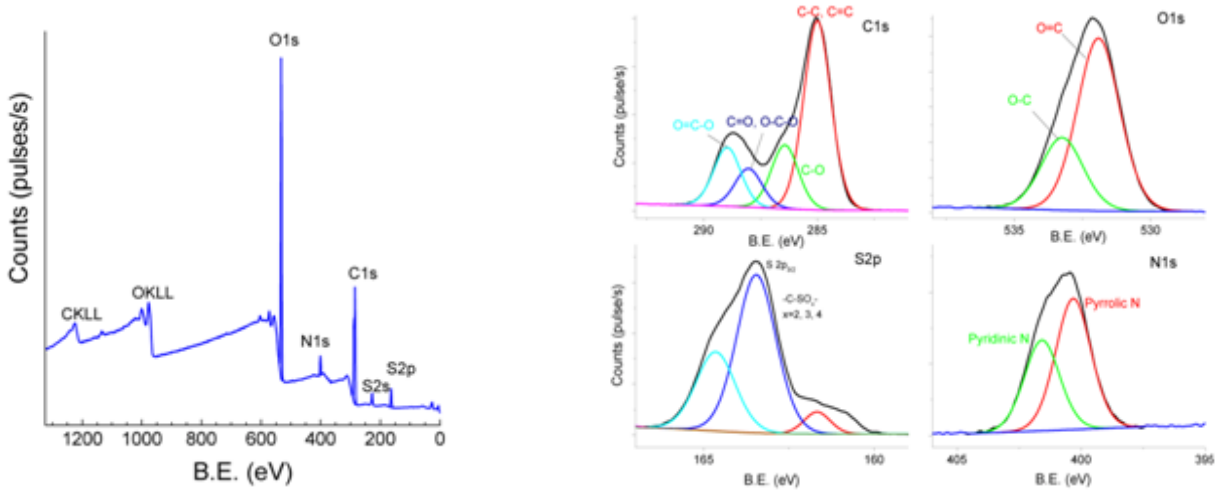


Рисунок 3.4 – ИК спектры CD 1:0 и CD 1:1

Как показано на рисунке 3.4, в ИК спектре УТ на основе только ЛК (CD 1:0) проявляется полоса около 3431 $см^{-1}$, которая является результатом поглощения валентных колебаний O–H групп; слабая полоса около 2930 $см^{-1}$ может быть вызвана валентными колебаниями C–H связи, а полоса на 1580 $см^{-1}$ связана с колебаниями углеродного скелета ароматического кольца. Интенсивная полоса около 1710 $см^{-1}$ проявляется в результате валентных колебаний C=O связи [172].

В ИК спектрах УТ, полученных с применением L-цистеина (CD 1:0,5, CD 1:1 и CD 1:2), наряду с уже указанными полосами появляются дополнительные пики. Так, в спектре проявляются полосы около 1400 и 3179 $см^{-1}$, которые относятся к пикам валентных колебаний C–N и N–H групп, соответственно. Также в спектре можно увидеть слабые характеристические пики в области 2600 $см^{-1}$, которые вызваны валентными колебаниями –SH группы. ИК спектры с Фурье–преобразованием синтезированных УТ с и S,N-содержащими группами, согласуются с ИК спектрами, полученными для УТ в работах [172, 173].

S, N-допирование УТ также было подтверждено данными FTIR спектроскопии и РФЭС (XPS) спектроскопии (рис. 3.5). В обзорном спектре наблюдаются линии углерода, кислорода, азота и серы.



а) б)

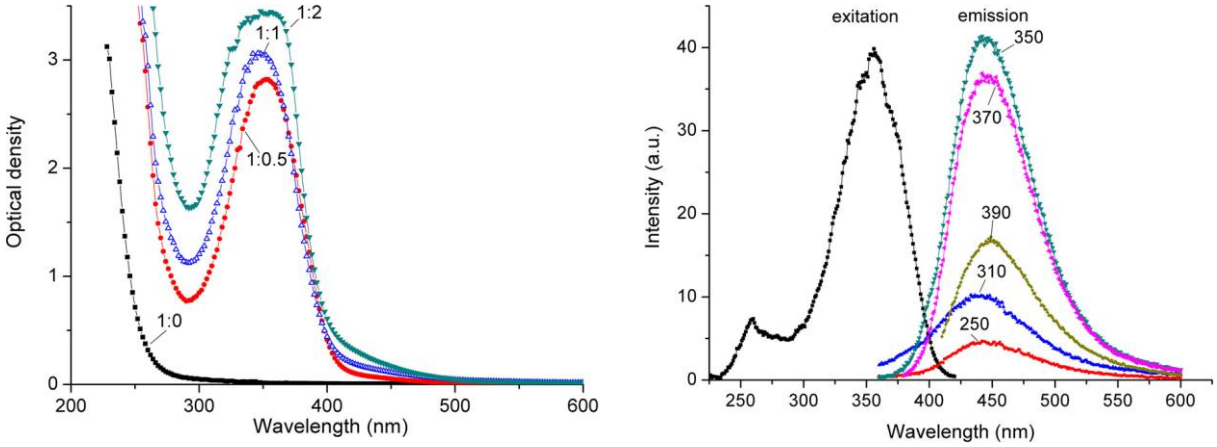
Рисунок 3.5 – XPS спектры CD 1:0,5: (а) обзорный спектр и спектр высокого разрешения (б)

В спектре C1s можно выделить интенсивную полосу при 285 эВ, относящуюся к C-C и C=C связям [174]. Полосы около 286.5 эВ относятся к C−O связям, а полосы около 288 и 289 эВ являются результатом присутствия C=O и O–C–O и связей. Это подтверждается и разложением полосы O1s, где различимы две компоненты с максимумами около 531 и 533 эВ, отвечающие за O=C и O–C связи, соответственно [111].

XPS спектр S2p состоит из основной полосы при 163,5 эВ, которая относится к $S2p_{3/2}$. Эта полоса может быть разложена на три компоненты, относящиеся к C–SOx (x=2, 3, 4) связям. Спектр N1s УТ показывает два пика при 400,3 и 401,6 эВ, которые демонстрируют, что азот присутствует как в пиридиновом, так и пиррольном виде [175].

На рисунке 3.6 (а) представлены спектры поглощения исследуемых УТ в растворах. Спектр поглощения УТ без гетероатомов в структуре, представляет собой спадающую кривую в УФ диапазоне без явно выраженных максимумов. В спектре поглощения допированных УТ 1:0,5 проявляется полоса с явно

выраженным максимумом на 348 нм, а также неявно выраженным плечом около 240 – 250 нм.



а б

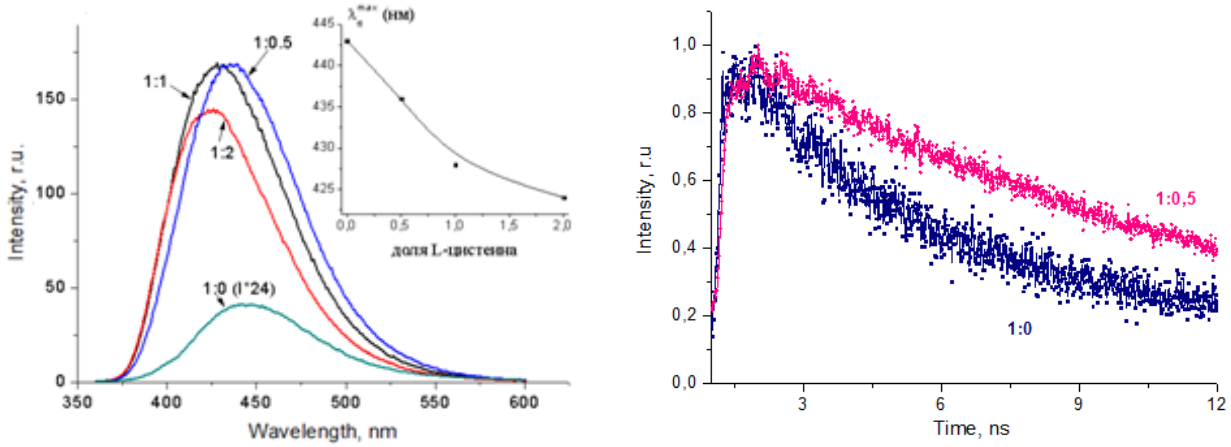
Рисунок 3.6 –Спектры поглощения (а) растворов УТ с различным соотношением ЛК и L-цистеина; Спектры флуоресценции (б) раствора CD 1:0 при возбуждении на разных длинах волн и возбуждения флуоресценции при регистрации на 430 нм

С ростом содержания в исходной смеси L-цистеина наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения: для CD 1:0,5 максимум приходится на 348 нм, для CD 1:1 –на 347 нм, а для 1:2 – на 346 нм. При этом в растворе для CD 1:2 наблюдается увеличение поглощения на длинноволновом крыле спектра в области длин волн от 400 до 550 нм. Поглощение в области 200 – 250 нм обусловлено π–π^* переходом в сопряженных углеродных связях УТ [173, 175]. Тогда как длинноволновый максимум является результатом n–π^* переходов в C=O связях УТ [172-175]. Поглощение на длинноволновом крыле (λ>400 нм) может быть связано с поверхностными группами, к которым относятся –SH и C–N, N–H связи [173].

При фотовозбуждении CD 1:0 на 250 нм наблюдается слабая флуоресценция в сине-зеленой области спектра с максимумом на 430 нм (рис.3.6 (б)). В спектре возбуждения флуоресценции проявляются 2 полосы с максимумами на 260 и 360 нм. Стоит отметить, что вид спектра возбуждения флуоресценции сильно отличается от спектра поглощения CD 1:0. Это может быть связано с тем, что в этих точках поглощает свет преимущественно углеродная часть УТ и вклад поглощения кислородсодержащих групп очень мал. В то же время эти группы испускают флуоресценцию, что проявляется в спектрах возбуждения.

При изменении длины волны возбуждения от 250 до 350 нм наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции УТ, в дальнейшем происходит падение выхода свечения. Максимум спектра флуоресценции при этом сдвигается в длинноволновую область.

Для того чтобы была возможность сравнивать люминесцентные свойства УТ с различным соотношением ЛК и L–цистеина, проводилось разбавление их растворов до одинаковой оптической плотности на 350 нм.



а б

Рисунок 3.7 – Спектры флуоресценции (а) растворов УТ с различным соотношением ЛК и L-цистеина при фотовозбуждении на 350 нм. На вкладке – зависимость длины волны максимума флуоресценции УТ от доли L-цистеина, используемого при синтезе УТ. Нормированные (б) кинетики затухания флуоресценции CD 1:0 и CD 1:0,5 при регистрации на 442 нм

Из рисунка 3.7 видно, что наибольшей интенсивностью флуоресценции обладают УТ с соотношением ЛК и L-цистеина 1:0,5 и 1:1. Квантовые выходы флуоресценции полученные абсолютным методом, равны 68% для CD 1:0,5 и 1:1, 58% для CD 1:2, 0,7% для CD 1:0. Данные значения хорошо согласуются с данными для S,N-допированных УТ, полученных на основе ЛК и L-цистеина, приведенными в работах [172, 173, 175].

Как и для УТ 1:0 для других УТ максимальная интенсивность флуоресценции наблюдается при фотовозбуждении растворов на λ=350 нм. При этом происходит гипсохромный сдвиг максимума полосы флуоресценции при уменьшении доли ЛК (на вкладке рис. 3.7 (а)).

Спектры возбуждения флуоресценции УТ, допированных S- и N, отличаются от спектров для УТ 1:0. Интенсивность обоих полос возбуждения растет. При этом полоса на 350 нм более интенсивная по отношению к полосе возбуждения на 250 нм.

Время жизни флуоресценции исследуемых УТ было оценено из кинетики затухания по моноэкспоненциальному закону. Измерения показали (рис. 3.7 (б)), что в допированных УТ время жизни флуоресценции увеличивается с 6,6 нс (CD 1:0) до 7,8 нс и практически не зависит от числа гетероатомов в структуре УТ.

Для всех УТ с увеличением длины волны возбуждения, полоса флуоресценции сдвигается в длинноволновую область. Сдвиг спектров флуоресценции свидетельствует о существовании различных центров свечения [176, 177]. Источниками излучения с максимумами в диапазоне 430-450 нм являются углеродные ядра УТ. Красно-сдвинутые спектры свечения появляются в результате захвата электронного возбуждения поверхностными ловушками различной энергии или функциональными группами [171]. Это

хорошо заметно в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции. Как видно из рисунка 3.6 (а), наиболее интенсивно поглощает падающий свет именно углеродное ядро в УФ области, полоса около 350 нм менее выражена. Тогда как в спектре возбуждения флуоресценции, наоборот, сильнее проявляется полоса, отвечающая за функциональные группы. Таким образом, в синтезированных УТ наибольший вклад в суммарную люминесценцию дают именно поверхностные группы.

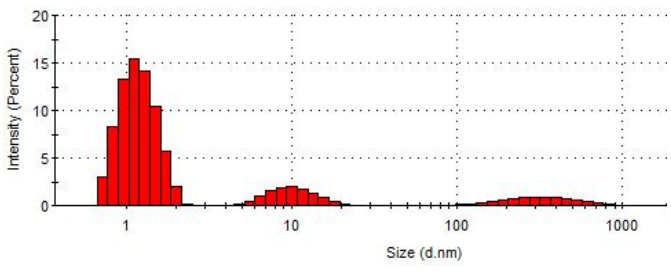
В результате сравнительного исследования абсорбционных и флуоресцентных свойств УТ, полученных методом микроволнового синтеза из ЛК и L-цистеина показано, что допирование УТ N- и S- содержащими группами приводит к росту их квантового выхода флуоресценции. Наибольшей интенсивностью флуоресценции обладают УТ с соотношением ЛК и L-цистеина 1:0,5 и 1:1. Таким образом показано, что путем вариации соотношения ЛК и L-цистеина при синтезе УТ можно эффективно управлять их квантовым выходом флуоресценции.

3.2 Воздействие температуры и времени синтеза на свойства S,N-допированных углеродных точек

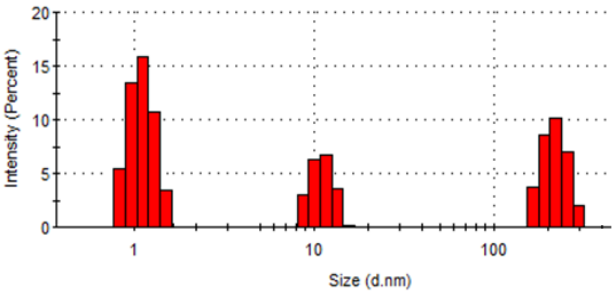
Влияние температуры синтеза на свойства УТ

Как уже упоминалось, изменение температуры непосредственно влияет на рост углеродного ядра УТ, одновременно приводя к уменьшению аморфной оболочки. Это, в свою очередь, оказывает значительное влияние на оптические свойства УТ. Для определения влияния температуры синтеза на свойства УТ использовали состав ЛК:L-цистеин 1:0,5. Синтез проводили в течение 60 минут. Для синтеза применяли температуры 140, 160, 180 и 200°C. Полученные продукты далее будут обозначены как CD 140, CD 160, CD 180 и CD 200. Подробная методика синтеза дается во втором разделе.

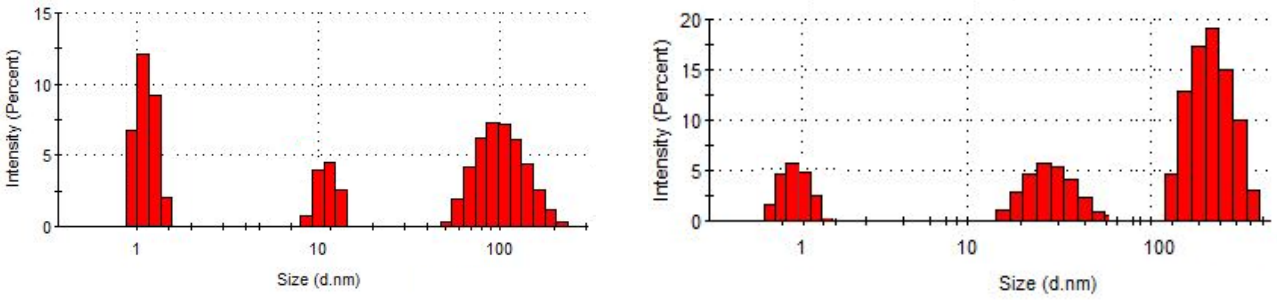
Размеры синтезированных УТ были полученные методом динамического рассеяния света (рис. 3.8).



140 °C



160 °C

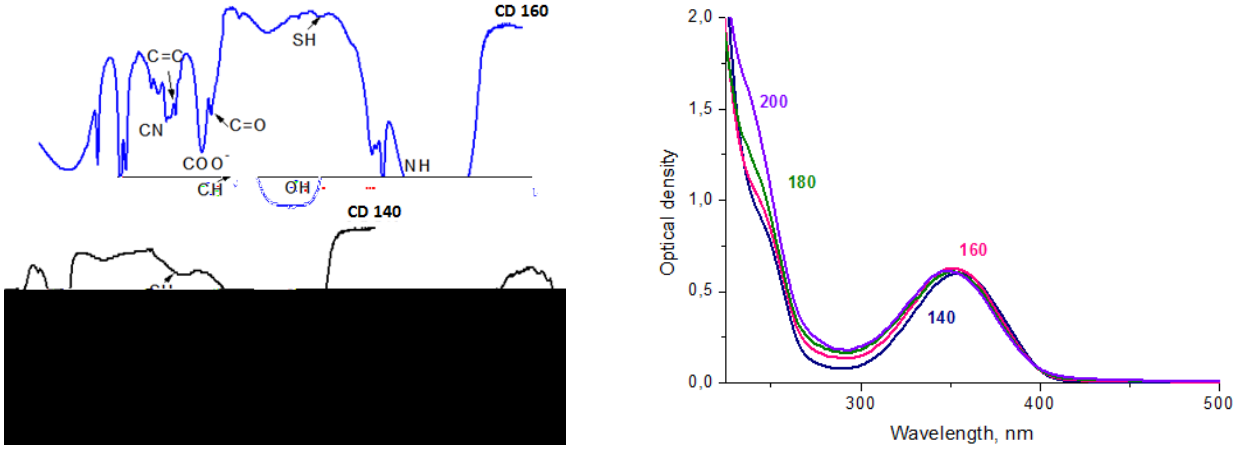


180 °C 200 °C

Рисунок 3.8 – Распределение по размерам УТ в исходных растворах, полученных при разных температурах синтеза

Исходя из гистограмм распределения частиц по размерам, можно сказать, что независимо от температуры синтеза в исходных растворах присутствуют как частицы 1–2 нм, так и частицы в сотни нанометров.

Структура полученных УТ изучалась на основе полученных ИК спектров. Для CD 160, CD 180, CD 200 ИК спектры практически идентичны и подтверждают наличие C=C связей, C=O, CH, –NH, –OH, –SH, CN, COO^- групп (рис. 3.9 (а)). В ИК спектре УТ 140 полоса поглощения C=C связей не обнаруживается, что может быть объяснено тем, что, как показано в работе [90], при температурах ниже 150 °C не происходит формирования углеродного ядра.



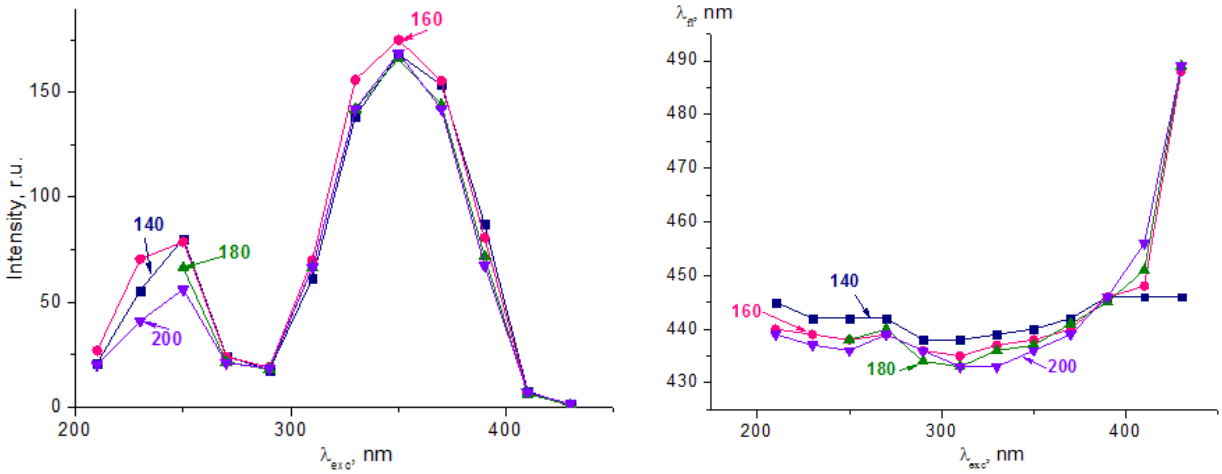
а б

Рисунок 3.9 –ИК спектры (а) CD 140 и CD 160. Спектры поглощения(б) растворов CD 140, 160, 180 и 200

Для спектральных измерений растворы были разбавлены до одинаковой оптической плотности на полосе около 350 нм. На рисунке 3.9 (б) показаны спектры поглощения растворов исследуемых УТ. Как видно из спектров, с увеличением температуры синтеза происходит увеличение интенсивности коротковолновой полосы в области 230-250 нм, которая определяется π–π*

переходом в сопряженных углеродных связях, что может указывать на увеличение степени карбонизации. При этом длинноволновая полоса незначительно сдвигается в коротковолновую область. Так для CD 140 максимум длины волны поглощения приходится на 355 нм, для УТ 160 и УТ 180 – на 350 нм, для CD 200 – на 348 нм.

Флуоресценция исследуемых УТ наблюдалась при возбуждении светом с длинами волн от 210 до 430 нм. Для всех образцов максимум излучения наблюдается при возбуждении на 350 нм (рис. 3.10 (а)). С увеличением длины волны возбуждения (начиная от 370 нм) наблюдается значительное смещение полосы флуоресценции в длинноволновую область для CD 160-200. Для CD 140 при возбуждении от 390 нм длина волны излучения не изменяется.



а б

Рисунок 3.10 – Зависимость интенсивности (а) и длины волны излучения (б) УТ от длины волны возбуждения

Рисунок 3.11 представляет спектры флуоресценции УТ с разной температурой синтеза при возбуждении на 350 нм. С увеличением температуры синтеза происходит небольшой сдвиг полосы излучения в коротковолновую область. Максимумы излучения приходятся на 440, 438, 437 и 435 нм для CD 140, CD 160, УТ CD и CD 200 соответственно. Наибольшее значение интенсивности излучения наблюдается для CD 160.

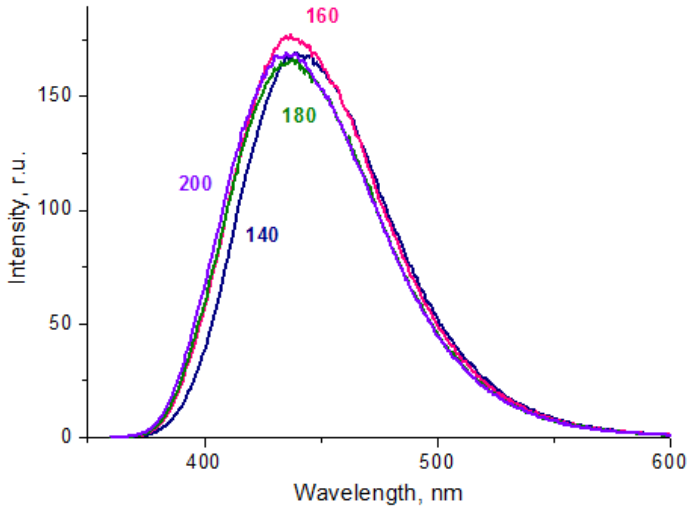


Рисунок 3.11 – Спектры флуоресценции CD (140–200) при возбуждении на 350 нм

Таким образом, с повышением температуры синтеза УТ от 140 до 200 °С происходит увеличение интенсивности коротковолновой полосы поглощения в области 230-250 нм, относящейся к поглощению С=С связи, что может свидетельствовать о большей степени карбонизации углеродных точек. Кроме того, происходит смещение длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции в область коротких длин волн. Изменение температуры синтеза сказывается на излучательной способности УТ незначительно. Наибольшее значение интенсивности наблюдается для CD 160.

Время жизни флуоресценции УТ было оценено из кинетик затухания по моноэкспоненциальному закону. Измерения показали, что температура синтеза практически не сказывается на времени жизни флуоресценции и колеблется в интервале от 7,7 нс для CD 140 до 7,5 нс для CD 200.

Влияние времени синтеза на свойства УТ

Для исследования влияния времени синтеза на свойства углеродных точек были взяты ЛК и L-цистеин в молярном соотношении 1:0,5. Температура синтеза поддерживалась 160 °С. Время проведения синтеза составляло: 15 мин, 30 мин, 45 мин и 60 мин. Полученные продукты далее будут обозначены как CD 15, CD 30, CD 45 и CD 60. Подробная методика синтеза аналогична приведенной в разделе 2.

Структура полученных УТ изучалась на основе полученных ИК спектров. На рисунке 3.12 показаны ИК спектры УТ, синтезированных в течение 45 мин. Аналогичные спектры были получены и для CD 30 и CD 60.

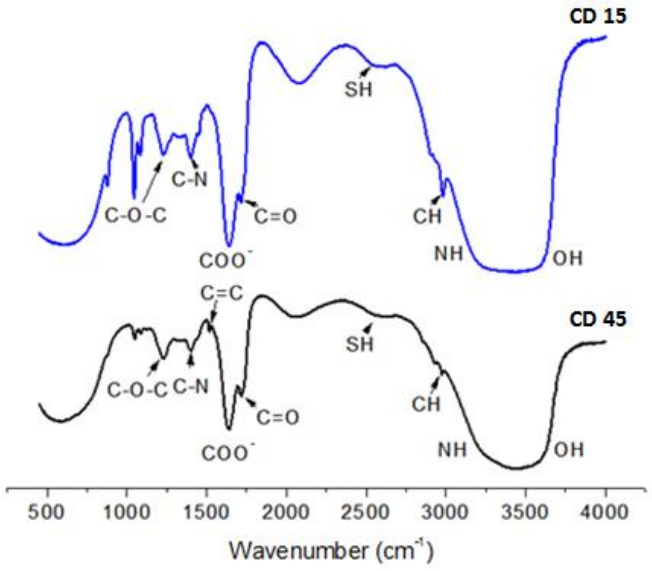
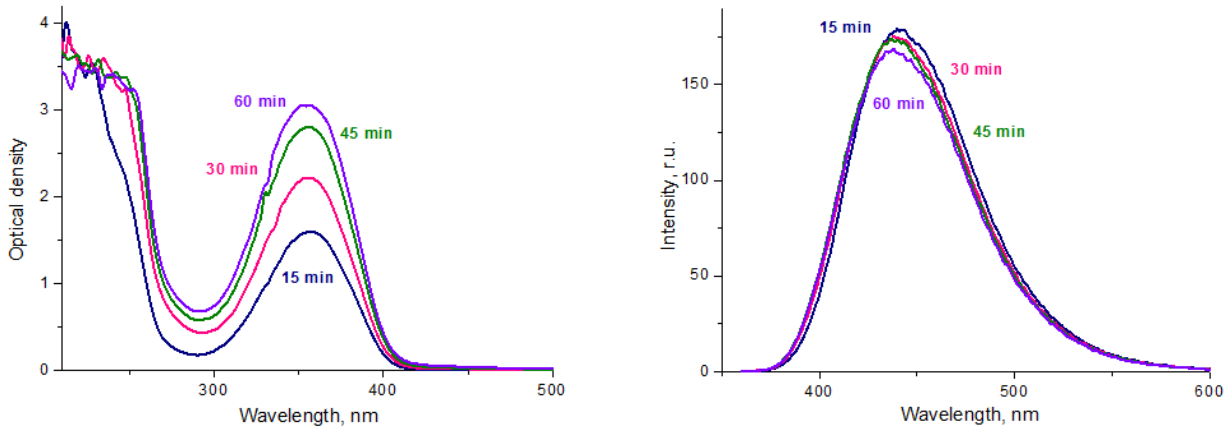


Рисунок 3.12 – ИК спектр CD 15 и CD 45

Различие между спектрами преимущественно заключается в степени пропускания. Полученные ИК спектры подтверждают карбонизацию, а также допирование S, N- содержащими группами. В ИК спектрах CD 15 полоса поглощения ароматических связей (C=C) отсутствует, что, может быть объяснено отсутствием карбонизации при небольшом (недостаточном) времени синтеза [90].

На рисунке 3.13 (а) показаны спектры поглощения растворов полученных УТ.



а б

Рисунок 3.13 – Спектры поглощения (а) УТ, полученных при разном времени синтеза. Спектры флуоресценции (б) УТ, полученных при разном времени синтеза, $\lambda_{возб}$=350 нм

Как видно из рисунка, оптическая плотность растворов возрастает с увеличением продолжительности синтеза. При этом максимум полосы поглощения немного сдвигается в коротковолновую область (от 354 нм для 15 мин до 350 нм для 60 мин).

Рисунок 3.13 (б) представляет спектры флуоресценции растворов УТ, полученных при разных временах синтеза. Максимумы полос излучения так же как и поглощение демонстрируют незначительный сдвиг в коротковолновую область с увеличением времени синтеза. Максимумы полос флуоресценции для 15, 30, 45 и 60 минут синтеза равны 444, 442, 440 и 438 нм соответственно. Относительным методом [165] были измерены квантовые выходы флуоресценции исследуемых УТ при длине волны возбуждения 366 нм. В качестве стандартного люминофора был использован раствор антрацена в этаноле (QY 27%). Оптические плотности растворов регулировались в пределах 0,02–0,04. Рассчитанные квантовые выходы для CD 15, CD 30, CD 45 и CD 60 равны 80%, 74%, 75% и 57% соответственно. Времена жизни быстрой флуоресценции, полученные из кинетик затухания для УТ при 15, 30, 45 и 60 мин синтеза, соответственно, равны 7,68, 7,75, 7,86 и 7,83 нс.

Проведенные исследования показали, что изменение температуры синтеза не влияет на размеры синтезированных УТ. ИК спектрами подтверждается карбонизация (наличие C=C связей), УТ при температурах синтеза выше 160 ºC, что также приводит к росту поглощательной способности УТ в области 230-250 нм. Спектр флуоресценции не изменяется своего положения по шкале длин волн для исследуемых образцов. При этом изменение температуры синтеза мало влияет на интенсивность и длительность флуоресценции УТ.

Исследования влияния времени синтеза УТ на их структурные свойства показали, что УТ с размерами ~1-2 нм могут быть получены только в образце, синтезированном в течение 60 минут. Оптическая плотность растворов УТ возрастает с увеличением продолжительности синтеза. При этом максимум полосы поглощения и флуоресценции гипсохромно сдвигаются. Интенсивность флуоресценции различных образцов практически не зависит от времени синтеза и изменяется в пределах 5%. Наибольшее значение квантового выхода свечения (80%) было зарегистрировано для УТ, синтезированных в течение 15 минут.

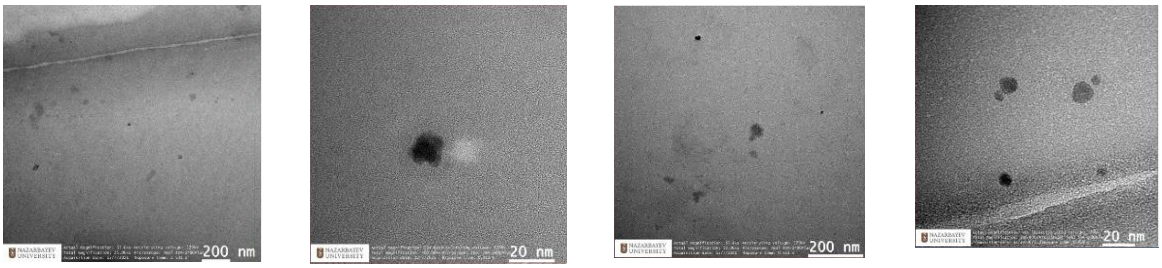
3.3 Синтез O, N- содержащих углеродных точек при разном молярном соотношений прекурсоров

Поскольку спектрально-люмигнесцентные свойства УТ сильно зависят от их состава и наличия поверхностных групп, в настоящей части работы были получены и изучены O,N-допированные УТ. Выбор этих групп обусловлен тем, что как было показано в работах [18, 178], присутствие кислород-содержащих групп в структуре УТ приводит к уменьшению энергетического зазора ΔE_{ST} между возбужденными синглетным и триплетными состояниями. Соответственно, такой эффект будет влиять и на скорость инеркомбинационной конверсии между этими состояниями, что может выразиться в интенсификации длительного свечения УТ.

Кислород- и азотсодержащие (O,N-) УТ были получены с применением гидротермального и микроволнового синтеза. В качестве источника углерода была использована ЛК, для допирования атомами азота и кислорода была

использована мочевина. Исходные вещества были взяты в молярных соотношениях ЛК/мочевина 1:1, 1:4, 1:5 и 1:6.

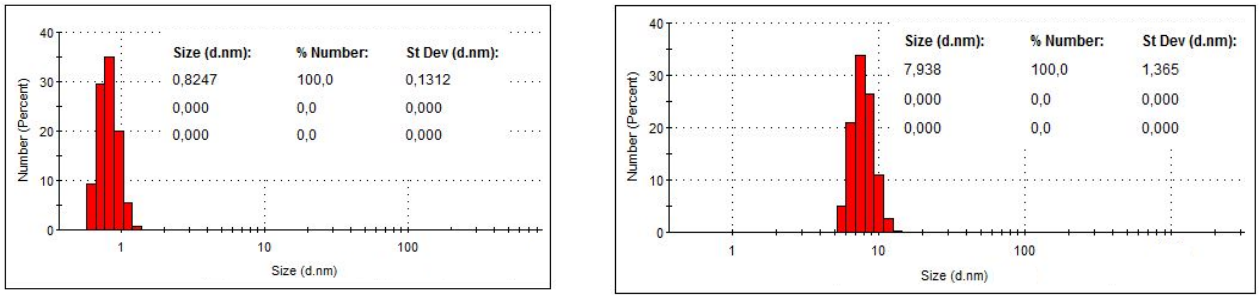
УТ, полученные микроволновым методом при разных соотношениях ЛК и мочевины далее обозначены как CD(m) 1:1, CD(m) 1:4, CD(m) 1:5 и CD(m) 1:6. Соответственно, УТ, полученные гидротермальным методом при разных соотношениях лимонной кислоты и мочевины обозначены как CD(h) 1:1, CD(h) 1:4, CD(h) 1:5 и CD(h) 1:6.



CD(m) 1:1 CD(h) 1:1 CD(m) 1:5 CD(h) 1:5

Рисунок 3.14 – ПЭМ изображения УТ синтезированных различными методами

Как видно из полученных ПЭМ снимков (рис. 3.14), полученные УТ представляют собой сферические частицы, их размеры варьируются от 5 до 16 нм. Аналогичные данные были получены и методом динамического рассеяния света. Разное соотношение прекурсоров не сказалось на размерах УТ, в то же время размеры углеродных точек, полученные гидротермальным методом, оказались несколько меньше частиц, полученных микроволновым методом. Так средний размер УТ, полученные микроволновым методом составил 9 нм, а средний размер УТ, полученные гидротермальным методом, составил 0,82 нм.



CD(h) 1:4 CD(m) 1:4

Рисунок 3.15 – Распределение по размерам УТ

Структура синтезированных УТ изучалась на основе ИК спектров. Зарегистрированные ИК спектры содержат пики на 3417 и 3216 $см^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям OH и NH связей [28, 175, 179]. Пики на 1717, 1409 и 1452 $см^{-1}$ вызваны валентными колебаниями C=O, C-N связей и колебаниями бензольного каркаса соответственно [28, 173-176]. Небольшой пик на 1166 $см^{-1}$ может быть отнесен к колебаниям C-O-C связей, характерных для графитового углерода [179].

Таким образом, зарегистрированные ИК спектры (рисунок 3.16) подтверждают допирование синтезированных УТ группами, содержащими кислород и азот. ИК спектры УТ, полученных при разных молярных соотношениях прекурсоров, практически одинаковы.

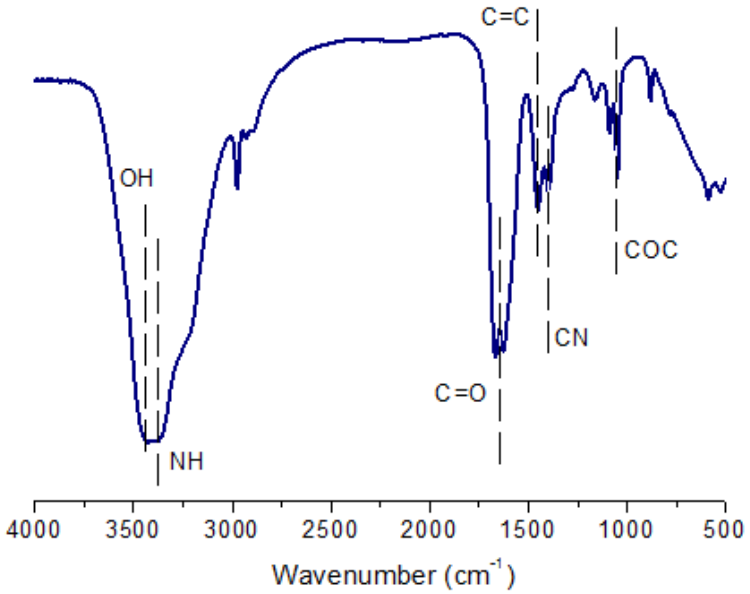
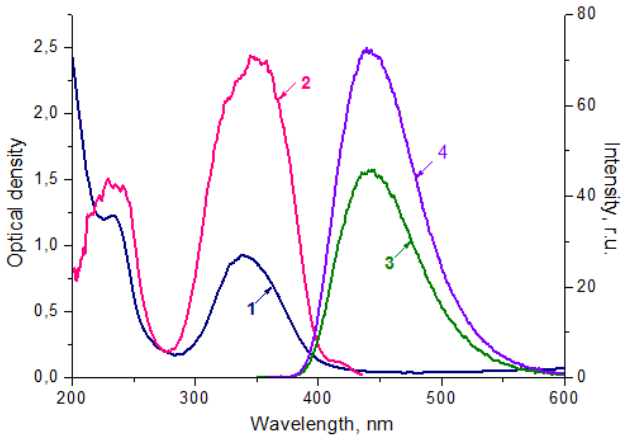
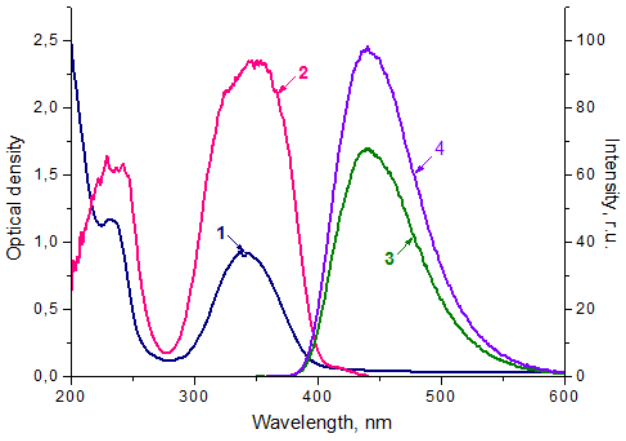


Рисунок 3.16 – ИК спектр CD(m) 1:4

Для оценивания оптических свойств исследуемые растворы были подготовлены так, чтобы их оптические плотности были практически одинаковы. Рисунок 3.17 представляет спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции УТ на основе ЛК и мочевины.



CD(h) 1:4



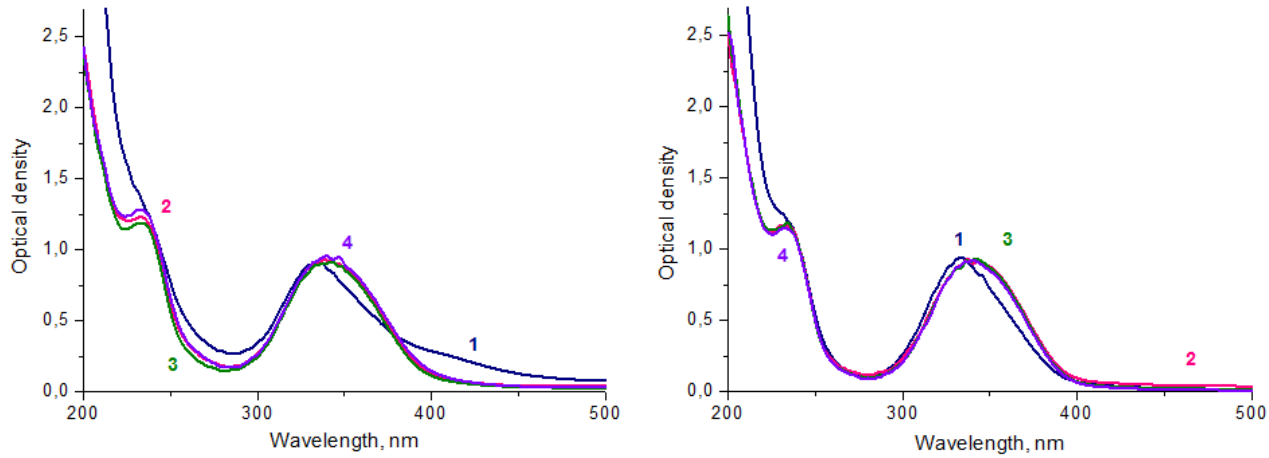
CD(m) 1:4

Рисунок 3.17 – Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции ($\lambda_{возб}$=230 нм (3) и 350 нм (4)) УТ 1:4, синтезированные различными методами

Достаточно близкие спектры были получены для УТ, с азот- и

кислородсодержащими группами в работах [28, 177, 179].

Спектры поглощения УТ (рис. 3.18) имеют максимумы в области 234 нм и 330-340 нм.



а б

Рисунок 3.18 – Спектры поглощения УТ, полученные гидротермальным (а) и микроволновым (б) методами синтеза с разным молярным соотношением прекурсоров: 1 – 1:1, 2 – 1:4, 3 – 1:5, 4 – 1:6

Как известно [90, 165, 176-179], полоса поглощения на 200–250 нм вызвана π–π* переходом в сопряженных углеродных связях УТ, длинноволновая полоса поглощения является результатом n–π* переходов в C=O связях УТ. Поглощение на длинноволновом крыле (λ>400 нм) может быть вызвано поверхностными группами, к которым относятся C–N, N–H связи [90, 177]. Можно отметить, что коротковолновая полоса поглощения независимо от способа синтеза и соотношения прекурсоров, практически, совпадает для всех образцов, а длинноволновая полоса УТ, полученных микроволновым методом, незначительно сдвинута в красную область. При этом в обеих сериях максимумы длинноволнового поглощения УТ с соотношением 1:1 находятся в более коротковолновой области, по сравнению со спектрами остальных УТ (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Данные спектров поглощения исследуемых растворов

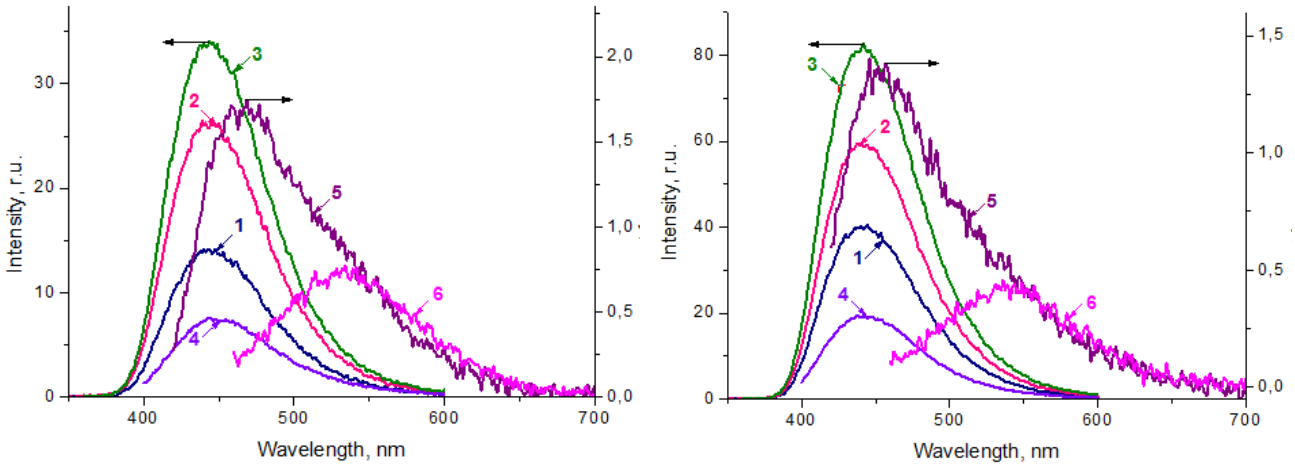
Раствор	**λ_{max1}, нм**	**λ_{max2}, нм**	**$FWHM_2$, нм**
CD(h) 1:1	234	334	66
CD(h) 1:4	234	340	64
CD(h) 1:5	233	340	64
CD(h) 1:6	233	340	64
CD(m) 1:1	232	332	54
CD(m) 1:4	234	342	60
CD(m) 1:5	234	342	60
CD(m) 1:6	234	342	60

Спектры возбуждения флуоресценции синтезированных УТ хорошо

коррелируют с их спектрами поглощения.

Поскольку УТ часто демонстрируют свечение, зависящее от длины волны возбуждения [77, 90, 165], спектры флуоресценции полученных УТ были измерены в широком диапазоне возбуждения от 230 до 450 нм (рис. 3.19).

При увеличении длины волны возбуждения от 230 до 350 нм наблюдается рост интенсивности излучения, выше 350 нм – наблюдается уменьшение интенсивности. При этом в диапазоне возбуждения 230-370 нм положение максимума свечения практически не меняется. При возбуждении длиной волны 390 нм и выше наблюдается смещение полосы излучения в длинноволновую область.



а

а) 1 – 230 нм; 2 – 330 нм; 3 – 350 нм; 4 – 390 нм; 5 – 410 нм; 6 – 450 нм

б

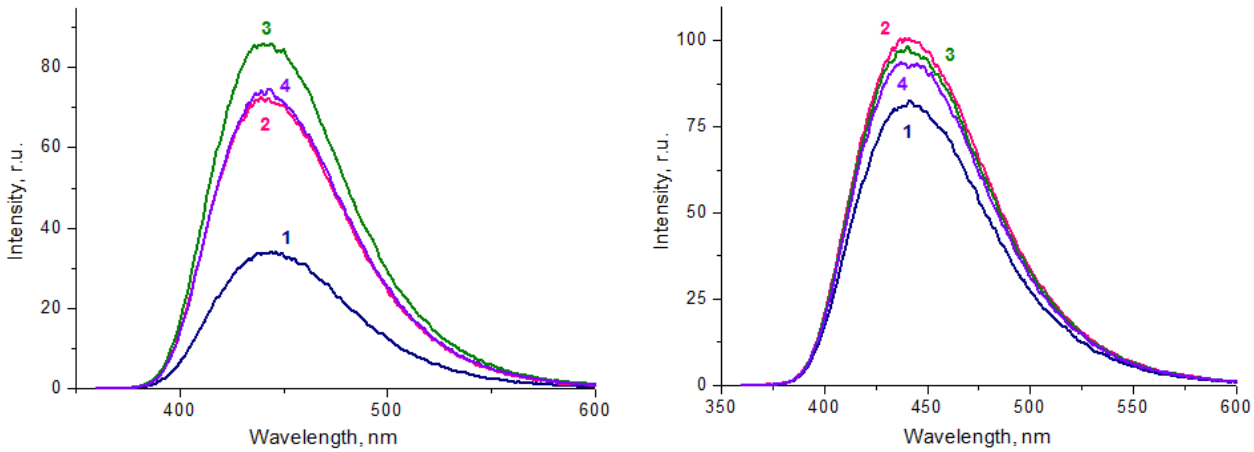
б) 1 – 230 нм; 2 – 330 нм; 3 – 350 нм; 4 – 390 нм; 5 – 410 нм; 6 – 450 нм

Рисунок 3.19 – Спектры флуоресценции CD (1:1), полученных гидротермальным (а) и микроволновым (б) методами при возбуждении на разных длинах волн

Как показывают полученные спектры излучения, максимальная интенсивность наблюдается при возбуждении на 350 нм и не зависит от метода синтеза УТ и соотношения прекурсоров. Для обеих серий УТ максимум излучения приходится на 443 нм.

На рисунке 3.20 показаны спектры флуоресценции полученных УТ в зависимости от состава прекурсоров.

Наибольшая интенсивность излучения наблюдается для CD(h) 1:5 и CD(m) 1:4. Для УТ были измерены квантовые выходы флуоресценции относительным методом [180]. В качестве стандарта был использован 0,5 М раствор сульфата хинина в серной кислоте, квантовый выход которого составляет 0,54 при длине волны возбуждения 345 нм.



а б

а) соотношение ЛК:мочевина: 1 – 1:1; 2 – 1:4; 3 – 1:5; 4 – 1:6

б) соотношение ЛК:мочевина: 1 – 1:1; 2 – 1:4; 3 – 1:5; 4 – 1:6

Рисунок 3.20 – Спектры флуоресценции УТ, полученных гидротермальным (а) и микроволновым (б) методами, с различным соотношением ЛК и мочевины, λ_{exc}= 350 нм

В таблице 3.2 приведены рассчитанные квантовые выходы флуоресценции.

Таблица 3.2 – Квантовые выходы флуоресценции синтезированных УТ

Образец	**Квантовый выход**	**Образец**	**Квантовый выход**
CD(h) 1:1	0,1	CD(m) 1:1	0,22
CD(h) 1:4	0,4	CD(m) 1:4	0,55
CD(h) 1:5	0,43	CD(m) 1:5	0,49
CD(h) 1:6	0,34	CD(m) 1:6	0,47

Полученные данные показывают, что наилучший квантовый выход флуоресценции демонстрируют УТ, полученные микроволновым синтезом при соотношении ЛК и мочевины 1:4.

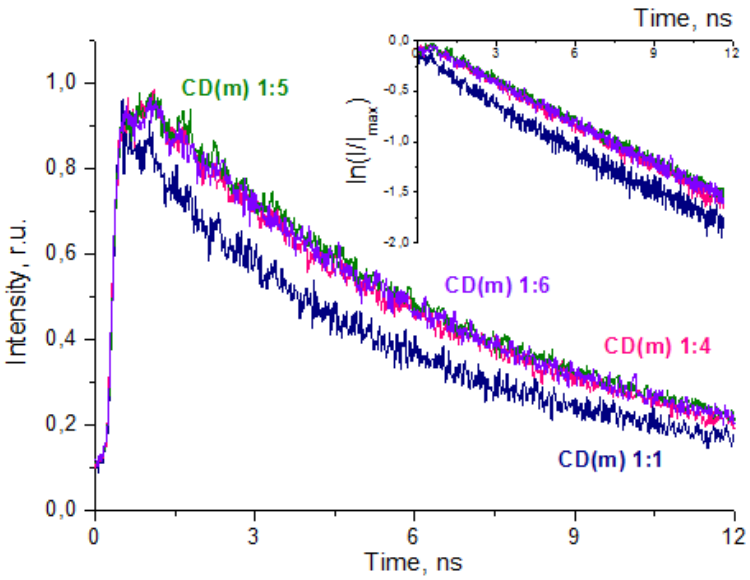


Рисунок 3.21 – Кинетики затухания быстрой флуоресценции УТ полученные микроволновым методом, при регистрации на 440 нм

Таблица 3.3 Время жизни быстрой флуоресценции растворов УТ с разным соотношением прекурсоров

№	Растворы	τ, нс
1	CD(m) 1:1	5,8
2	CD(m) 1:4	6,8
3	CD(m) 1:5	7,2
4	CD(m) 1:6	7,14

Время жизни флуоресценции исследуемых УТ было оценено на основе кинетики затухания, следуя моноэкспоненциальному закону. Измерения, представленные на рисунке 3.21, показали, что в допированных УТ время жизни флуоресценции увеличивается с 5,8 нс (CD(m) 1:1) до 7,2 нс, причем практически не зависит от количества гетероатомов в структуре УТ.

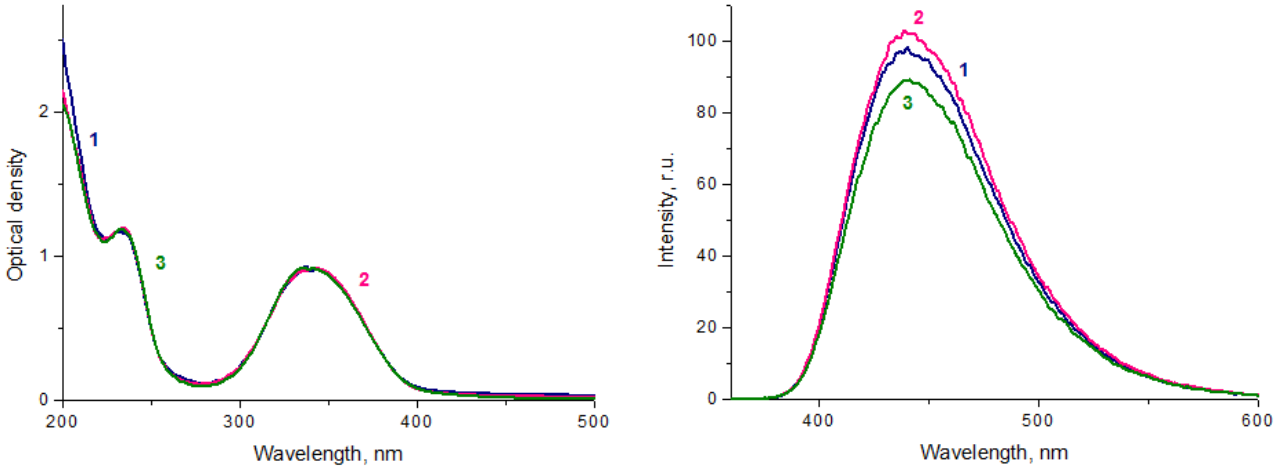
Полученные данные показывают, что наилучший квантовый выход флуоресценции демонстрируют углеродные точки, полученные микроволновым синтезом при соотношении лимонной кислоты и мочевины 1:4.

3.4 Исследование зависимости спектрально-люминесцентных свойств O,N-допированных углеродных точек от температуры синтеза

В предыдущем пункте было показано, что лучшими люминесцентными свойствами обладают УТ, полученные микроволновым способом, с молярным соотношением лимонной кислоты и мочевины 1:4. Для изучения влияния температуры синтеза на люминесцентные свойства УТ были получены методом микроволнового синтеза с соотношением исходных компонентов 1:4. Дополнительно к УТ, полученным при 160 ℃, были проведен синтез в микроволновом реакторе при 180 ℃ и 200 ℃. Полученные УТ далее в тексте

обозначены: CD(m) 160, CD(m) 180 и CD(m) 200.

На рисунке 3.22 (а) показаны спектры поглощения УТ, полученных при разных температурах. Как видно из рисунка, спектры поглощения исследуемых УТ практически совпадают. Спектры содержат две полосы на 234 и 342 нм.



а б

Рисунок 3.22 – Спектры (а) поглощения и флуоресценции (б) УТ, полученные при разных температурах синтеза: 1 – 160 ℃, 2 – 180 ℃, 3 – 200 ℃

Также на рисунке 3.22 (б) показаны в сравнении спектры фотолюминесценции УТ, полученных при разных температурах, при возбуждении на 350 нм. Как видно из рисунка, большую интенсивность свечения демонстрируют CD(m) 180. Полученные относительным методом квантовые выходы флуоресценции для CD(m) 160, CD(m) 180 и CD(m) 200, соответственно, равны 0,55, 0,57 и 0,51.

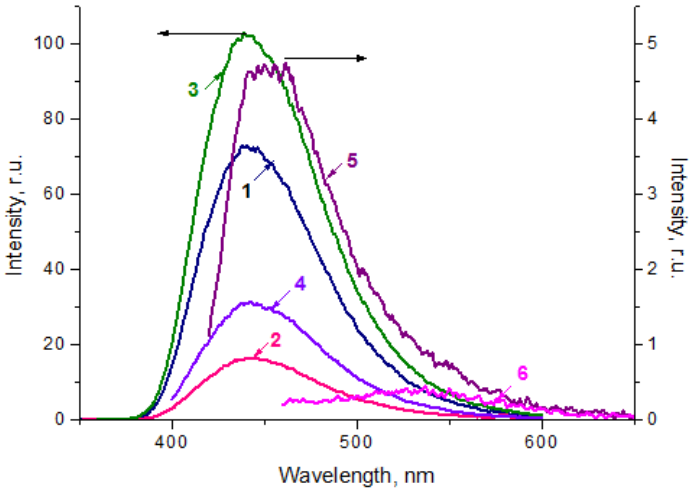


Рисунок 3.23 – Спектры флуоресценции CD(m) 180 в зависимости от длины волны возбуждения: 1 – 230 нм; 2 – 290 нм; 3 – 350 нм; 4 – 390 нм; 5 – 410 нм; 6 – 450 нм

Спектры флуоресценции УТ, независимо от температуры синтеза, имеют полосу с максимумом на 443 нм. Изменение возбуждающего света в диапазоне от 230 нм до 350 нм приводит к увеличению интенсивности свечения без сдвига максимума люминесценции, при дальнейшем увеличении длины волны возбуждения наблюдается снижение интенсивности свечения (рис. 3.23). При этом при возбуждении от 390 нм и выше – происходит сдвиг максимума свечения в красную область.

Выводы к разделу 3

- изучено влияние состава прекурсоров и условий синтеза на структурные и оптические свойства S,N- и O,N- допированных УТ. Размеры синтезированных УТ с содержанием S- и N- групп варьируются от 2 до 8 нм, со средним размером 3,5 нм, а размеры O,N-допированных УТ – от 5 до 16 нм, со средним диаметром 9 нм. FTIR спектры подтверждают наличие кислородсодержащих (–COO и C=O), а также –CN, N–H и –SH групп.

- измерения спектрально-люминесценцтных характеристик синтезирвоанных УТ показали, что у допированных УТ в спектре поглощения дополнительно проявляется полоса поглощения с максимумом на 350 нм, тогда как у недопированных УТ она практически отсутствует. Для всех исследуемых УТ с ростом длины волны возбуждения наблюдается «красный» сдвиг спектра флуоресценции. Максимум интенсивности флуоресценции наблюдается при возбуждении на 350 нм. Наибольшим квантовым выходом флуоресценции (0,68) обладают УТ с соотношением ЛК и L-цистеина 1:0,5 и 1:1. Для O, N-допированных УТ максимальное значение квантового выхода флуоресценции составляет 0,57 (УТ 1:4).

- изучено влияние температуры синтеза (140, 160, 180 и 200ºC) на свойства S,N-содержащих УТ. Изменение температуры синтеза не влияет на размеры синтезированных УТ. ИК спектрами подтверждается карбонизация (наличие C=C связей), УТ при температурах синтеза выше 160 ºC, что также приводит к росту поглощательной способности УТ в области 230-250 нм. Изменение температуры синтеза мало влияет на интенсивность и длительность флуоресценции УТ.

- изучено влияние времени синтеза S,N- и O,N- допированных УТ на их структурные и оптические свойства. УТ с размерами ~1-2 нм могут быть получены только в образце, синтезированном в течение 60 минут. Оптическая плотность растворов УТ возрастает с увеличением продолжительности синтеза. При этом максимум полосы поглощения и флуоресценции гипсохромно сдвигаются. Для обоих типов УТ интенсивность флуоресценции различных образцов практически не зависит от времени синтеза и изменяется в пределах 5%. Наибольшее значение квантового выхода свечения (80%) было зарегистрировано для УТ, синтезированных в течение 15 минут.

4 ГЕНЕРАЦИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ S,N- и O,N- СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

В настоящее время интенсивно исследуются вопросы эффективного управления и улучшения оптических свойств УТ, устойчивость к самотушению и высокий квантовый выход [45, 46, 181]. Многими авторами показано, что путем направленного синтеза можно управлять не только местоположением флуоресценции по шкале длин волн, но и ее эффективностью. Это утверждение справедливо и для долгоживущей люминесценции УТ. Например, в работах [182, 183] изучена фосфоресценция УТ. Спектр фосфоресценции при этом красно-сдвинут по сравнению со спектром флуоресценции, а ее длительность зависит от среды, в которой они находятся. Авторами отмечается, что фосфоресценция является результатом дезактивации энергии на ароматических карбонильных группах, для которой синглетное и триплетное состояния близки по энергии и эффективно спин-орбитальное взаимодействие, а значит, также эффективна интеркомбинационная конверсия [184, 185].

Наблюдение фосфоресценции в УТ при комнатной температуре (RTP) значительно расширило перспективы их применения [186-190]. Некоторые примеры включают сине-зеленую RTP углеродных точек, полученных реакцией полиакриловой кислоты и этилендиамина в гидротермальных условиях [191]; сине-зеленую RTP для УТ, синтезированных из глюкозы и $Et_3N{\cdot}3HF$ [192]; и зеленую RTP для УТ, полученных в результате реакции этаноламина и фосфорной кислоты с помощью микроволнового метода [193]. Синтезированные УТ содержат много азотсодержащих групп на своей поверхности, эти группы создают дополнительные уровни энергии для переходов, ведущих к RTP. Согласно спектральному анализу образцов УТ, энергетический зазор между S_1 и T_1-уровнями уменьшен с ≈450 до 60 мэВ в серии образцов УТ-1.6 – УТ-5.6, где последнее значение становится сопоставимым с kT, это делает более эффективными интеркомбинационные переходы. После заселения состояния T_1 могут происходить радиационные и безызлучательные переходы.

Фосфоресценция УТ открывает возможности их использования в качестве сенсибилизатора при генерации синглетного кислорода $^1O_2$ для ФДТ [182, 194]. Также долгоживущие триплетные состояния УТ, подобно органическим молекулам, могут быть использованы в фотовольтаических ячейках [183, 184]. Кроме того, долгоживущие триплетные состояния могут быть востребованы в процессе ап-конверсии, который активно применяется в светоизлучающих диодах [185, 195], фотовольтаических ячейках [196], оптоэлектронных устройствах, фотокатализе [197] и др.

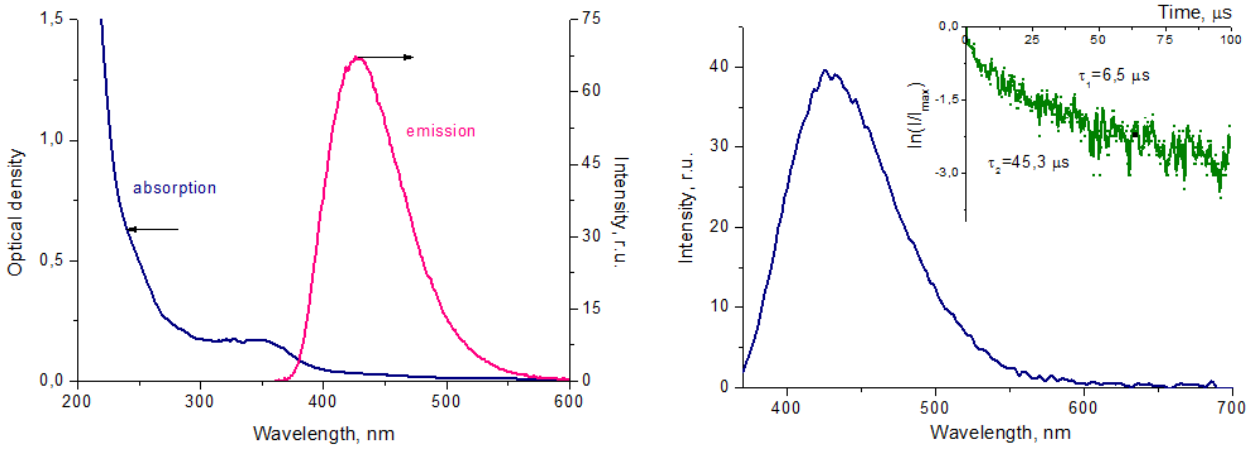
4.1 Процессы генерации и дезактивации триплетных состояний S, N-допированных углеродных точек в растворах

Как показал обзор работ других авторов, состав УТ значительно влияет не только на их быструю, но и длительную люминесценцию. В данном разделе

изучены особенности генерации и дезактивации триплетных состояний S,N-содержащих точек.

Водорастворимые УТ были получены методом микроволнового синтеза по методике работы [19, 198]. Молярное соотношение лимонной кислоты:L-цистеина составляло 1:2. Были приготовлены как водные растворы УТ, так и растворы с различным содержанием этанола (25, 50 или 75 об%). Для всех растворов концентрация УТ сохранялась постоянной, что контролировалась по значению оптической плотности. При измерениях длительной люминесценции УТ кювета с раствором дегазировалась до давления $P=10^{-5}$ мм.рт.ст над замороженным раствором.

В электронном спектре поглощения (рис. 4.1 (а)) синтезированных УТ в воде зарегистрирован максимум около 350 нм и плечо на 250 нм. Длинноволновая полоса поглощения связана с n→π* переходами в УТ, а поглощение в области 200 – 250 нм – с π→π* переходами.



а б

Рисунок 4.1 – Спектры (а) поглощения и флуоресценции; (б) длительной люминесценции УТ в водных растворах. На вкладке – кинетики затухания длительной люминесценции водного раствора УТ при регистрации на 430 нм

Ранее нами было продемонстрировано в [19], что положение и интенсивность полосы флуоресценции УТ зависит от длины волны её возбуждения (λ_{exc}). Наиболее интенсивное свечение было зарегистрировано для λ_{exc}=350 нм. При этих условиях полоса максимум спектра флуоресценции приходится на 430 нм. Время жизни, зарегистрированное в максимуме спектра быстрой флуоресценции УТ в водных растворах составляет 9,2±0,2 нс.

При использовании лимонной кислоты и прекурсоров, содержащих аминогруппы, формируются углеродсодержащие наночастицы, чьи люминесцентные свойства приписываются углеродным ядрам в композиции с органическими флуорофорами. Показано, что при использовании лимонной кислоты и L-цистеина формируются 5-оксо-3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-a]пиридин-3,7-дикарбоновая кислота (TPDCA) и 5-оксо-3 ,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-a]пиридин-7-карбоновая кислота (TPCA), которые являются

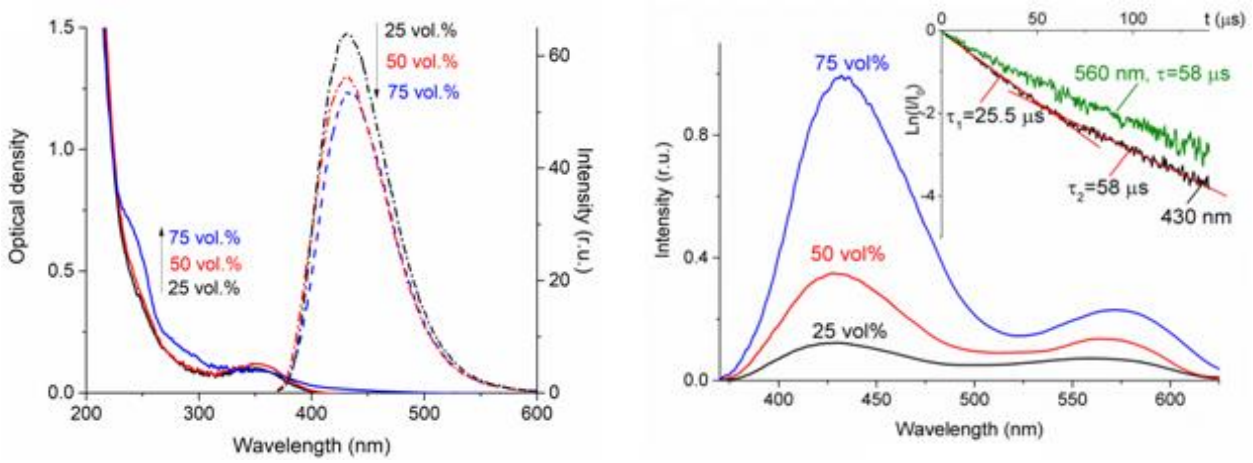
основными структурными единицами и фактическими источниками флуоресценции S,N-допированных УТ [181].

В спектре длительной люминесценции был зарегистрирована широкая полоса с максимумом на 430 нм (рис. 4.1 (б)). Поскольку спектр по положению и форме совпадает со спектром быстрой флуоресценцией, то можно сделать вывод, что она относится к ЗФ УТ.

Измерения показали (рисунок 4.2 (а)), что добавление этанола не оказывает заметного влияния на форму и интенсивность спектров поглощения и флуоресценции УТ. Наиболее интенсивным свечением обладают УТ с 25 об.% этанола в растворе.

Длительная люминесценция УТ в водно-этанольных смесях измерялась при дегазировании кюветы до давления 10^{-5} мм.рт.ст. над замороженным раствором. Спектр свечения состоит из 2 полос. Максимум коротковолновой, более интенсивной полосы приходится на 430 нм, а длинноволновой – на 560 нм. При оксигенации растворов длительная люминесценция тушится.

Из рисунка 4.2 (б) видно, что коротковолновая полоса по положению и форме совпадает со спектром быстрой флуоресценции. Для всех соотношений воды и этанола ее кинетика затухания является биэкспоненциальной со временами жизни τ_1 и τ_2 (таблица 4.1). Длинноволновая полоса лучше описывается моноэкспонентой с τ_{Ph} и является фосфоресценцией УТ.



а б

Рисунок 4.2 – Спектры (а) поглощения и флуоресценции; (б) длительной люминесценции УТ в дегазированных растворах с различным содержанием этанола. На вкладке – кинетики затухания длительной люминесценции дегазированного раствора УТ с 75% этанола при регистрации на 430 и 560 нм

Таблица 4.1 – Время жизни растворов УТ в дегазированных растворах с различным содержанием этанола, зарегистрированное на 430 и 550 нм, $\lambda_в$=355 нм

Концентрация этанола, об%	**λ_{reg}=430 нм**		**λ_{reg}=560 нм**
	τ_1, μс	**τ_2, μс**	**τ_{Ph}, μс**
25	25,0±3,0	58,0±4,0	56,0±4,0

50	25,5±3,0	56,0±4,0	56,0±4,0
75	26,5±3,0	58,0±4,0	58,0±4,0

Двухкомпонентная кинетика затухания свечения на 430 нм свидетельствует о том, что она сформирована двумя процессами. Начальная часть кинетики с временем жизни $\tau_1 \approx 1/2\tau_{Ph}$ обусловлена триплет-триплетной аннигиляцией (TTA). Долговременная часть с временем жизни $\tau_2=\tau_{Ph}$ связана с термоактивированной ЗФ (TADF). В соответствии с работами [199, 200] кислородные группы в УТ индуцируют уменьшение ΔE_{ST} и усиливают спин-орбитальное взаимодействие в УТ, что способствует появлению TADF.

Схему процессов длительной люминесценции УТ можно представить следующим образом:

$$T \rightarrow S_0 + h\upsilon_{Phos}, \qquad \text{(фосфоресценция)} \qquad (4.1)$$

$$T + T \rightarrow [T\ldots T] \rightarrow S_1 + S_0 \rightarrow 2S_0 + h\upsilon_{ADF}, \qquad \text{(TTA)} \qquad (4.2)$$

$$T \dashrightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon_{TADF}, \qquad \text{(TADF)} \qquad (4.3)$$

где S_0, S_1, T – синглетные и триплетные электронные состояния УТ.

Для подтверждения природы наблюдаемых полос длительной люминесценции измерены зависимости их интенсивностей от интенсивности возбуждающего света (рис. 4.3).

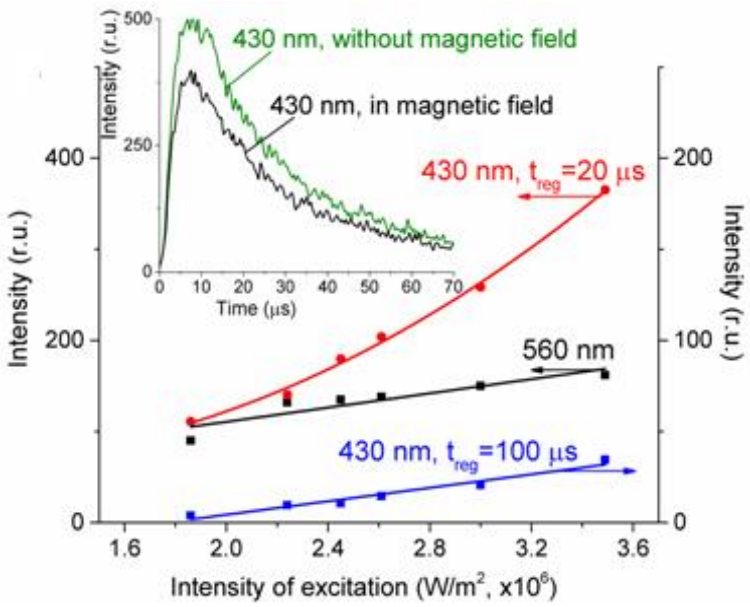


Рисунок 4.3 – Зависимость интенсивности ЗФ (λ_{reg}=430 нм) при регистрации на τ_1 (t_{reg}=20 мкс) и τ_2 (t_{reg}=100 мкс), а также фосфоресценции УТ (λ_{reg}=560 нм) в дегазированном растворе 75 vol% от интенсивности возбуждающего света. На вкладке: кинетика затухания ЗФ, в магнитном поле и без него

Интенсивность свечения на λ_{reg}=560 нм линейно растет с увеличением интенсивности возбуждающего света, что характерно для фосфоресценции. При λ_{reg}=430 нм в начальной части кинетики затухания t_{reg}=20 мкс зависимость интенсивности АЗФ является квадратичной, т.е. $I_{DF} \sim I^2_{exc}$. Это свидетельствует о том, что сигнал АЗФ обусловлен парной аннигиляцией триплетных УТ [201, 202]. На долговременной части кинетики затухания ЗФ при t_{reg}=100 мкс наблюдается линейная зависимость интенсивности свечения от интенсивности возбуждения, как и в случае фосфоресценции.

Кроме того, ТТА является магниточувствительным процессом [60], что может быть оценено из изменения интенсивности свечения в магнитном поле (I_B) и в отсутствие поля (I_0) по формуле (2.7) приведенной во втором разделе.

Как показали результаты измерений (вкладка рис. 4.2) интенсивность свечения на 430 нм в присутствии магнитного поля уменьшается. Величина магнитного эффекта g(B), оцененная по интенсивности сечения в максимуме, составляет ~ –33 %. Уменьшение интенсивности АЗФ в магнитном поле характерно для жидких растворов и согласуются с теоретической моделью Аткинса и Эванса [187]. Внешнее магнитное поле уменьшает скорость спиновой релаксации в отдельных триплетных частицах в период между их повторными столкновениями. На долговременном участке кинетики затухания ЗФ (t_{reg}>70 мкс) заметного магнитного эффекта не наблюдается. Это связано с тем, что в этом временном диапазоне основной вклад в кинетическую кривую дает TADF, на которую магнитное поле не воздействует. На интенсивность фосфоресценции при λ_{reg}=560 нм магнитное поле не оказывает влияния. Полученные данные подтверждают сделанные выше предположение о том, что начальная часть кинетики ЗФ обусловлена процессом ТТА.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при фотовозбуждения водно-спиртовых растворов УТ в результате синглет-триплетной интерконверсии происходит образование триплетов (Т), которые распадаются в результате прямого излучательного перехода – фосфоресценции ($h\upsilon_{Phos}$) и обратной интерконверсии из триплетного (Т) в возбужденное синглетное состояние (S_1) с последующим испусканием свечения ($h\upsilon_{TADF}$). Кроме того, за время жизни триплетного состояния УТ при диффузионном движении частиц происходит образование комплексов столкновения из двух триплетов УТ [Т…Т], которые распадаются с излучением фотона АЗФ ($h\upsilon_{ADF}$).

Поскольку интенсивности фосфоресценции и TADF пропорциональны концентрации триплетов, то они описываются экспоненциальным законом затухания с одинаковыми временами жизни ($\tau_2=\tau_{Ph}\approx 58$ мкс). Интенсивность АЗФ пропорциональна концентрации триплетов в квадрате. Поэтому она затухает с временем τ_1 равным половине времени жизни фосфоресценции (табл. 4.1).

Из рис. 4.2 (б) видно, что интенсивность как ЗФ, так и фосфоресценции в дегазированных растворах УТ увеличивается с ростом содержания этанола. При этом отношение интенсивности ЗФ к интенсивности фосфоресценции растет с содержанием этанола в растворе и составляет 1.9, 3.0 и 5.1 для 25%, 50% и 75% соответственно. Такое увеличение интенсивности ЗФ, видимо,

связано с тем, что в растворах с большим количеством воды эффективность аннигиляции триплетов УТ ниже из-за сольватации частиц молекулами воды. Сольватные оболочки из молекул воды не способствуют сближению углеродных частиц до расстояний обменного взаимодействия (1–2 Å). Поэтому интенсивность АЗФ уменьшается в преимущественно водных растворах. Падение интенсивности фосфоресценции по мере увеличения воды в растворах является общеизвестным фактом для УТ [187], т.к. вода уменьшает их ригидизацию, тем самым увеличивая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний УТ.

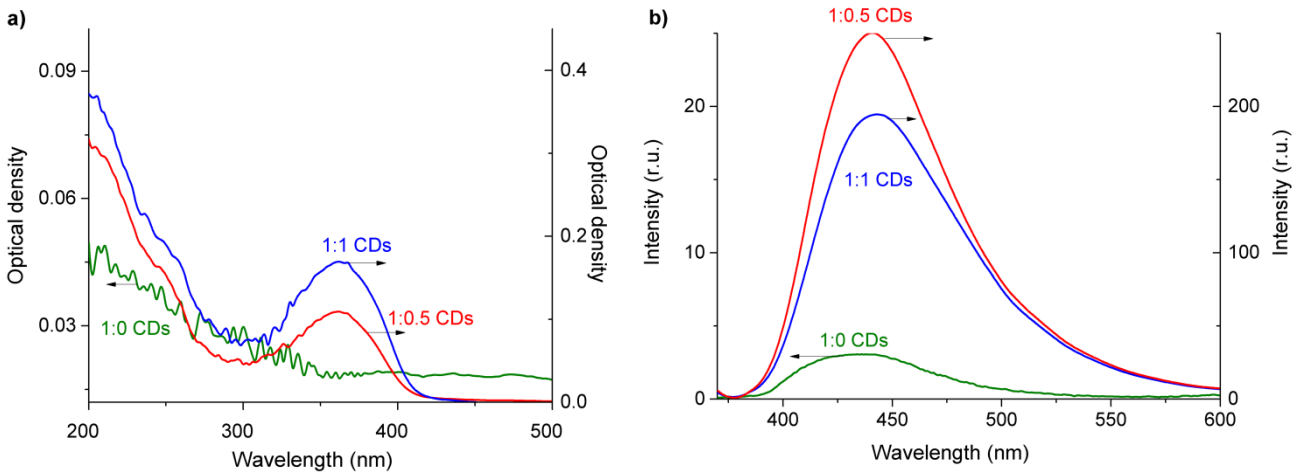
4.2 Плазмон-усиленная люминесценция углеродных точек

Согласно работам [186, 187], эффективность фосфоресценции УТ зависит от свойств окружающей среды, поскольку их триплетные состояния весьма чувствительны к тушению. Для решения этой проблемы распространенным методом является встраивание УТ в жесткую матрицу для ограничения колебательных и вращательных движений люминесцентных групп, которые также защищают УТ от взаимодействия с центрами тушения, например с кислородом.

В настоящей части работы изучены особенности генерации и дезактивации триплетных состояний УТ различного состава в твердых пленках. Для S, N-допированных УТ использованы диализированные растворы с различным соотношением ЛК и L-цистеина: 1:0, 1:0,5, 1:1 и 1:2.

Для приготовления твердых пленок растворы УТ одинакового объема (500 мкл) наносили методом spin-coating при 1500 об/мин на кварцевые подложки и оставляли в сушильном шкафу при температуре 50 ˚C до полного высыхания (24 часа).

На рисунке 4.4 (а) представлены спектры поглощения пленок УТ. Для соотношения 1:0 спектр поглощения представляет собой спадающую кривую в УФ диапазоне без явно выраженных максимумов. В спектре поглощения допированных УТ проявляется полоса с максимумом на 360 нм, а также плечо около 240–250 нм. Длинноволновая полоса поглощения связана с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в УТ, а поглощение на 200 нм и плечо на 250 нм – с $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходами соответственно [19]. Следует отметить, что, несмотря на одинаковый объем раствора для формирования твердых пленок, оптическая плотность полосы около 360 нм увеличивается с ростом доли L-цистеина.



а б

Рисунок 4.4 – Спектры (а) поглощения и (б) флуоресценции (λ_{exc}=350 нм) УТ с различным соотношением ЛК:L-цистеин

В пленках для возбуждения флуоресценции нами также было использовано излучение с λ_{exc}=350 нм. Как показали измерения, пленки CD 1:0 обладают слабоинтенсивной флуоресценцией с максимумом полосы на 430 – 440 нм (рис. 4.4 (б)). При допировании ЛК азотом и серой образуется TPDCA, которая имеет полосу свечения с максимумом на ≈440 нм. Наилучшей излучательной способностью обладают пленки на основе УТ с соотношением ЛК:L-цистеин 1:0,5. Дальнейшее увеличение доли L-цистеина приводит к тушению флуоресценции. Время жизни свечения образцов зависит от состава УТ (таблица 4.2). Полученные значения квантового выхода хорошо согласуются с данными для S, N- допированных УТ, полученных на основе ЛК и L-цистеина, приведенными в работах [77, 172, 175, 203]. В этих работах УТ были получены гидротермальным методом или с помощью обычной микроволновой печи и значение φ_{fl} для S,N-допированных УТ составляет 85 – 55%.

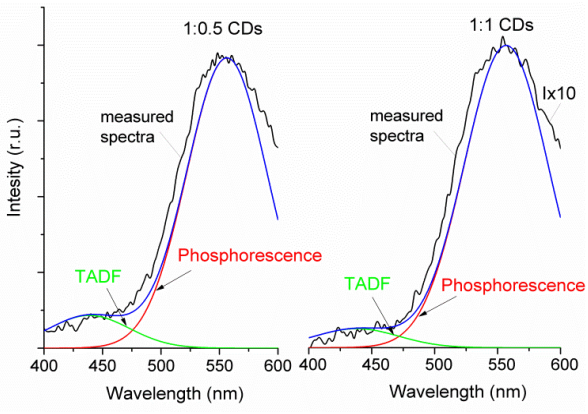
Таблица 4.2 – Спектральные параметры пленок УТ с различным соотношением ЛК:L-цистеин

Соотношение ЛК:L-цистеин	**λ^{abs}_{max}, нм**	**λ^{fl}_{max}, нм**	**τ_{fl}, нс**	**λ^{LL}_{max}, нм**	**φ_{fl}, %**
1:0	–	430	1,2	560	0,40
1:0,5	360	435	5,0	560	70,8
1:1	360	440	3,8	560	53,7

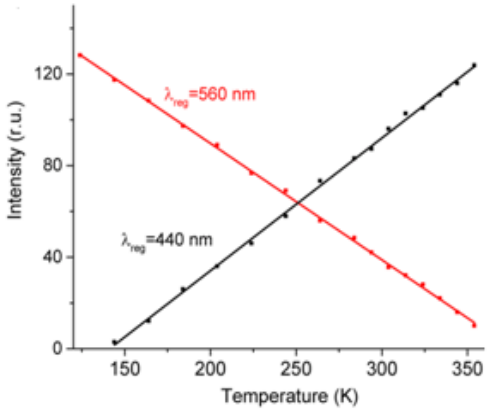
Из полученных данных видно, что наблюдается корреляция между временем жизни и квантовым выходом флуоресценции УТ. Максимальные значения τ_{fl} и φ_{fl} получены для соотношения ЛК и L-цистеина 1:0,5. Рост доли L-цистеина, видимо, приводит к усилению безызлучательного канала распада возбужденных УТ вследствие каких-то структурных превращений.

При измерении длительной люминесценции для УТ на основе ЛК в области 400–600 нм наблюдается низкоинтенсивная полоса свечения с

максимумом около 550 нм и плечом в области 400–470 нм. В S,N-допированных УТ длительная люминесценция наблюдается в той же области с λ_{max}^{LL}=555 нм (рисунок 4.5 (а)).



а



б

Рисунок 4.5 – Измеренные спектры длительной люминесценции (а) УТ с различным соотношением ЛК:L-цистеин и их гауссова деконволюнция. Зависимость интенсивности длительной люминесценции (б) на 440 и 560 нм для пленки УТ 1:1

В присутствии серы и азота в УТ наблюдается значительное увеличение интенсивности свечения. Гауссово разложение показало, что спектр свечения является комбинацией двух полос. При этом интенсивность полосы с максимумом около 440 нм, уменьшается с ростом доли L-цистеина в УТ (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Положение максимумов и площади под кривыми, полученными из Гауссового разложения спектров долгоживущей люминесценции УТ с различным соотношением ЛК:L-цистеин

Соотношение ЛК:L-цистеин	**λ_{max}, нм**	**Площадь под кривой с λ_{max}^{LL}=440 нм, о.е.**	**λ_{max}, нм**	**Площадь под кривой с λ_{max}^{LL}=555 нм, о.е.**
1:0,5	440	16,4	560	147,7
1:1	440	11,3	560	185,9

Для того, чтобы подтвердить природу длительного свечения в допированных УТ, были измерены спектры послесвечения УТ 1:0,5 при изменении температуры пленки (рисунок 4.5 (б)). Видно, что интенсивность длинноволновой полосы свечения увеличивается при понижении температуры до 77 К и падает с ростом Т до 354 К. Такое поведение является характерным признаком фосфоресценции [18, 27]. Напротив, интенсивность свечения УТ на 440 нм увеличивается с ростом температуры образца и тушится при понижении температуры. При этом длительность свечения обеих полос уменьшается с ростом от температуры.

Из этих данных следует, что длинноволновая полоса свечения с максимумом на 550–560 нм в пленке УТ относится к их фосфоресценции ($T_1 \rightarrow S_0$), а полоса с максимумом на 440 нм является термоактивированой замедленной флуоресценцией (TADF) ($T_1 \rightsquigarrow S_1 \rightarrow S_0$). Времена жизни длительного свечения как на 580 нм, так и на 420 нм практически одинаковы и составляют 5,7–5,4 мс, соответственно, что является характерным признаком ЗФ Е-типа [204]. Из разности максимумов полос TADF и фосфоресценции величина энергии расщепления между S_1 и T_1-уровнями ΔE_{ST} составляет ~4700 $см^{-1}$.

Появление фосфоресценции в твердых пленках УТ весьма ожидаемо, т.к. в твердом состоянии частично дезактивируются процессы внутренней конверсии и кислородное тушение, что повышает вероятность ИКК из возбужденного синглетного состояния в триплетное [18, 107, 205]. Появление TADF в УТ связано с наличием в них кислородных групп, которые индуцируют уменьшение ΔE_{ST} и усиливают спин-орбитальное взаимодействие [202, 204].

Таким образом, длительное свечение твердых пленок УТ на основе ЛК и L-цистеина имеет триплетную природу и связана с фосфоресценцией и TADF. Фосфоресценция является результатом присутствия локализованных доменов sp^2-углерода в УТ. При фотовозбуждении происходит заселение синглет–возбужденных (S_1) состояний УТ. Наличие в структуре CD 1:0 кислород-содержащих групп способствует образованию триплетных состояний вследствие интерконверсии $S_1 \rightsquigarrow T_n$. Эти группы создают деформационные моды вне плоскости углеродных доменов, которые, как известно, приводят к уменьшению синглет-триплетного расщепления [17, 206, 207] в УТ. Интенсивное проявление фосфоресценции вследствие $T_1 \rightarrow S_0$ перехода становится возможным благодаря замещению кислородсодержащих групп S- и N- группами [208]. По-видимому, все эти процессы находят свое отражение в кинетике свечения, которая описывается биэкспоненциальным законом (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Время жизни длительной люминесценции пленок УТ с различным соотношением ЛК:L-цистеин (λ_{reg}=560 нм, λ_{exc}=350 нм)

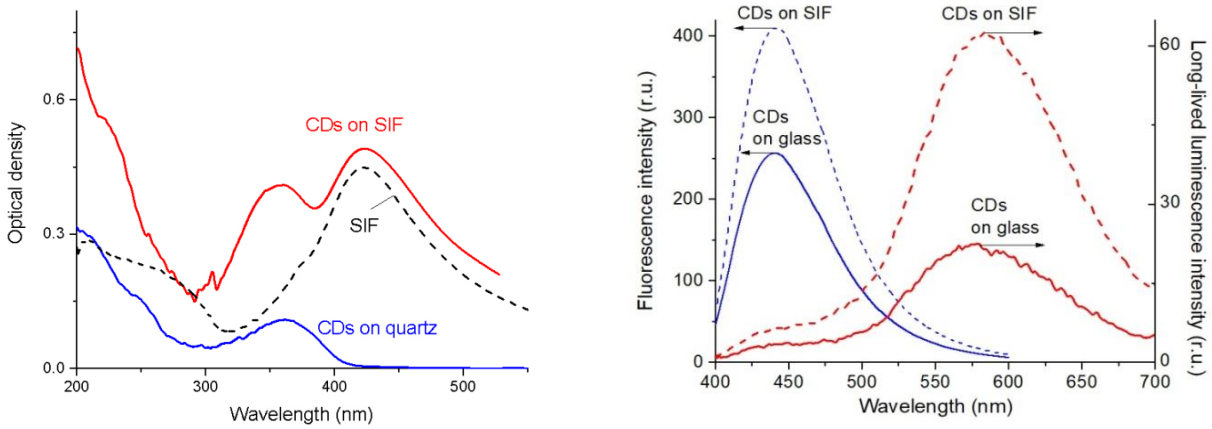
Соотношение ЛК:L-цистеин	**τ_1, мс**	**σ_1, %**	**τ_2, мс**	**σ_2, %**	**τ_{av}, мс**
1:0,5	2,10	21,0	6,7	79,0	5,7
1:1	1,85	12,5	6,1	87,5	5,6

Одним из способов влияния на люминесцентную способность молекулярных систем является использование плазмонного резонанса металлических НЧ [28, 119, 124, 209]. Благодаря сильному локальному электрическому полю свойства электронно-возбужденных состояний органических флуорофоров изменяются в результате электродипольного взаимодействия возбужденных молекул с плазмонами [32].

Поскольку для использования в практическом плане более перспективными являются S, N- допированные УТ с высокой люминесцентной

способностью, то исследование влияния плазмонного резонанса НЧ Ag были проведены для CD 1:0,5 и 1:1.

Измерения показали, что максимум полосы поглощения ОПС приходится на 440 нм (рисунок 4.6 (а)). На поверхности ОПС наблюдается увеличение оптической плотности УТ как в коротковолновой, так и в длинноволновой полосе. Так, для пленок CD 1:0,5 – в 3,45 раза, для CD 1:1 – в 1,9 раз. При этом заметного сдвига или деформации полос свечения УТ на поверхности серебряных пленок не зарегистрировано.



а б

Рисунок 4.6 – Спектры (а) поглощения ОПС и пленки CD 1:0,5 на поверхности стекла и ОПС. Спектры флуоресценции (б) (слева) и длительной люминесценции (справа) пленок CD 1:1 на поверхности стекла и ОПС, λ_{exc}=350 нм

В присутствии ОПС наблюдается рост интенсивности как быстрой флуоресценции пленок УТ, так и их фосфоресценции (рисунок 4.6 (б), таблица 4.5). Наибольшее усиление интенсивности быстрой флуоресценции было зарегистрировано для CD 1:1, где сигнал флуоресценции вырос на 60%. Время жизни быстрой флуоресценции при этом уменьшается на 28%. Для CD 1:0,5 прирост интенсивности быстрой флуоресценции составляет 30%, а сокращение длительности быстрой флуоресценции – 14%. Уменьшение длительности быстрой флуоресценции связано с ростом скорости радиационного распада УТ в ближнем поле серебряных НЧ [112, 120, 210].

Фосфоресценция S,N-допированных УТ в присутствии плазмонных НЧ возрастает больше, чем флуоресценция (рисунок 4.7). Как и в случае быстрой флуоресценции, наибольшие коэффициенты роста интенсивности фосфоресценции были зарегистрированы для CD 1:1. Время жизни длительной люминесценции при этом незначительно уменьшается. Это свидетельствует об увеличении скорости радиационного распада $T_1 \rightarrow S_0$ УТ в присутствии НЧ Ag.

Таблица 4.5 – Коэффициенты усиления интенсивностей флуоресценции и длительной люминесценции, а также времени жизни УТ с различным соотношением ЛК:L-цистеин

Соотношение ЛК:L-цистеин	I^{fl}/I_o^{fl}	I^{PH}/I_o^{PH}	$\tau_{SIF}^{fl}/\tau_g^{fl}$	$\tau_{SIF}^{PH}/\tau_g^{PH}$
1:0,5	1,3	2,2	0,86	1,00
1:1	1,6	2,4	0,72	0,88

Вероятно, что наблюдаемая разница в величине плазмонного эффекта на быструю флуоресценцию УТ связано с характерной особенностью воздействия этого явления на процессы с меньшей квантовой эффективностью [112, 120]. Как показали измерения квантового выхода флуоресценции (φ_{fl}) УТ в растворах, для CD 1:0,5 $\varphi_{fl} \approx 69\%$ и для CD 1:1 $\varphi_{fl} \approx 68\%$. Полученные значения φ_{fl} для S,N-допированных УТ хорошо согласуются с данными других работ [28, 33, 209]. Таким образом, видно, что плазмонное усиление интенсивности флуоресценции будет иметь большее значение для CD 1:1.

4.3 Особенности триплетных состояний O,N-допированных углеродных точек

В данной части работы были изучены УТ допированные атомами кислорода и азота. Для создания УТ с содержанием O,N-групп использовалась бытовая микроволновая печь. Полученные УТ обрабатывали в водном растворе этанола (25%, 50%, 75% и 100%) с последующим центрифугированием для удаления крупных или агломерированных частиц. Подробная методика получения данных УТ описана в разделе 2. Для исследования спектрально-люминесцентных свойств растворы были подготовлены таким образом, чтобы их оптические плотности были одинаковыми.

Зарегистрированные ИК спектры (рис. 4.7) синтезированных УТ демонстрируют характерные пики, которые позволяют определить присутствие различных функциональных групп. Наиболее заметные пики наблюдаются в области 3417 и 3216 $см^{-1}$. Они связаны с валентными колебаниями связей OH и NH, соответственно. Пик в области 1717 $см^{-1}$ можно атрибутировать валентным колебаниям карбонильной группы C=O. Это указывает на присутствие карбоксильных групп. Присутствие карбоксильных групп на поверхности УТ позволяет им легко взаимодействовать с полярными растворителями. Пики в области 1409 и 1452 $см^{-1}$ связаны с валентными колебаниями связей C-N и колебаниями бензольного каркаса, соответственно. Наличие этих пиков свидетельствует о том, что в структуре УТ присутствуют азотсодержащие функциональные группы.

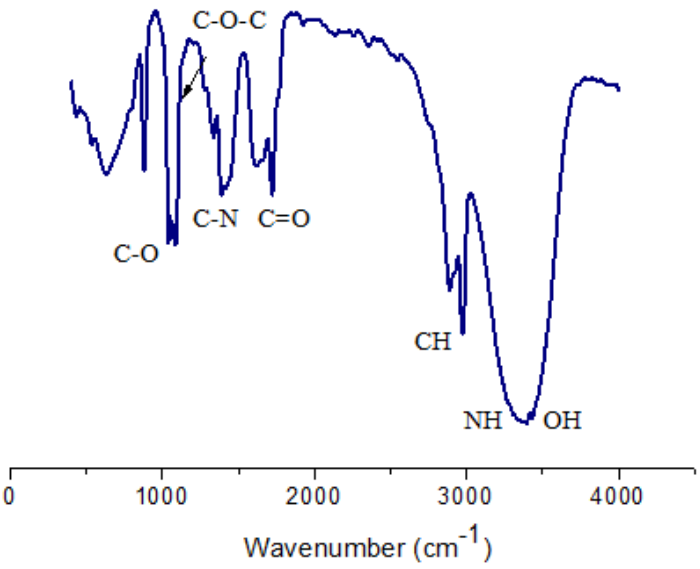
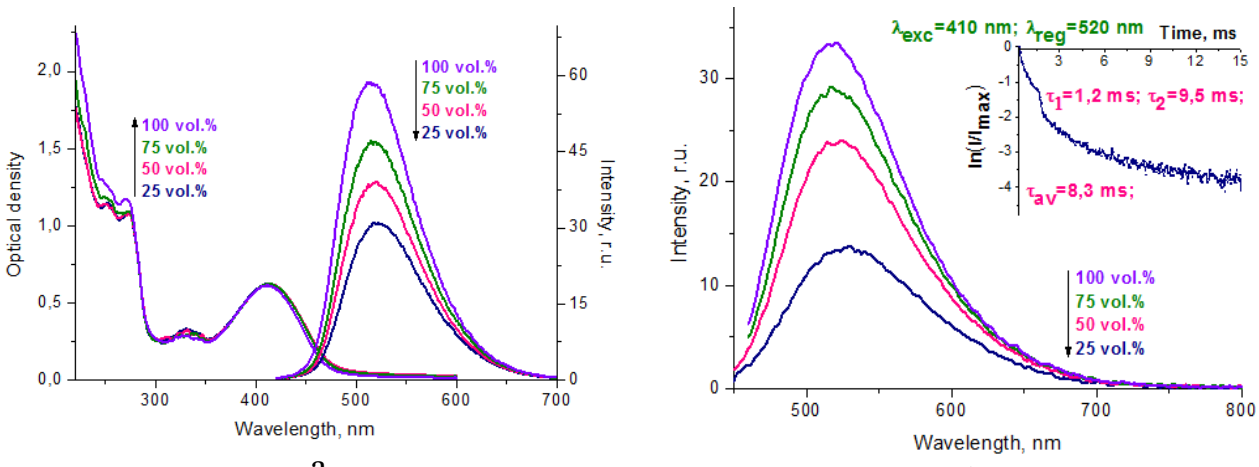


Рисунок 4.7 ИК спектр O,N-содержащих УТ

Слабый пик в области 1166 см$^{-1}$ относится к колебаниям связей C-O-C, характерных для графитового углерода. Это указывает на наличие графитоподобной структуры в УТ, что обеспечивает им некоторые проводимость и стабильность. В целом, анализ ИК спектров подтверждает, что синтезированные УТ являются гибридными наноматериалами, содержащими как графитоподобные фрагменты, так и функциональные группы, содержащие кислород и азот.

В электронном спектре поглощения (рис. 4.8 (а)) синтезированных УТ в водно-этанольных растворах зарегистрирован максимум около 410 нм и плечо в области 250–270 нм. Измерения показали, что добавление этанола не оказывает заметного влияния на форму спектров поглощения. Длинноволновая полоса поглощения связана с n→π* переходами в УТ, а поглощение в области 250 – 270 нм – с π→π* переходами.



а б

Рисунок 4.8 – Спектры поглощения и флуоресценции (а); длительной люминесценции (б) O,N-содержащих УТ в растворах с различным содержанием этанола при атмосферном давлении

На рисунке 4.8 приведены спектры флуоресценции растворов с разным соотношением этанол/вода при длине волны возбуждения 410 нм. По спектрам можно увидеть, что УТ в 100% этаноле, имеет наиболее интенсивное свечение. В работе [211] были измерены квантовые выходы флуоресценции в водном растворе этанола (65%). Нами были измерены растворы УТв воде и в 100% спирте. Квантовый выход составлял 13% и 45% соответственно. Время жизни быстрой флуоресценции составил τ=10,9 нс. Все данные по спектрам поглощения и люминесценции приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Данные по оптическим параметрам O, N- содержащих УТ в растворах с различным содержанием этанола

Концентрация этанола, об%	**D**	**λ_{abs}, нм**	**I^{Fl}, о.е.**	**λ_{fl}, нм**	**I^{DFl}, о.е.**	**λ_{DFl}, нм**
25	0,62	410	31,1	521	13,7	526
50	0,62	410	39,2	521	23,8	522
75	0,62	410	47,2	520	28,8	520
100	0,61	410	58,9	520	33,5	520

Также были измерены спектры длительной люминесценции данных растворов УТ. Как показали измерения (рис. 4.8 (б)), максимум спектра длительной люминесценции O,N-содержащих УТ совпадает по положению со спектром их быстрой флуоресценции и ее можно отнести к ЗФ УТ. Для образцов УТ в чисто этанольных растворах кинетика затухания является биэкспоненциальной со временами жизни τ_1 и τ_2 (рис. 4.8 б, вкладка). Среднее время жизни длительной люминесценции составляет 8,3 мс.

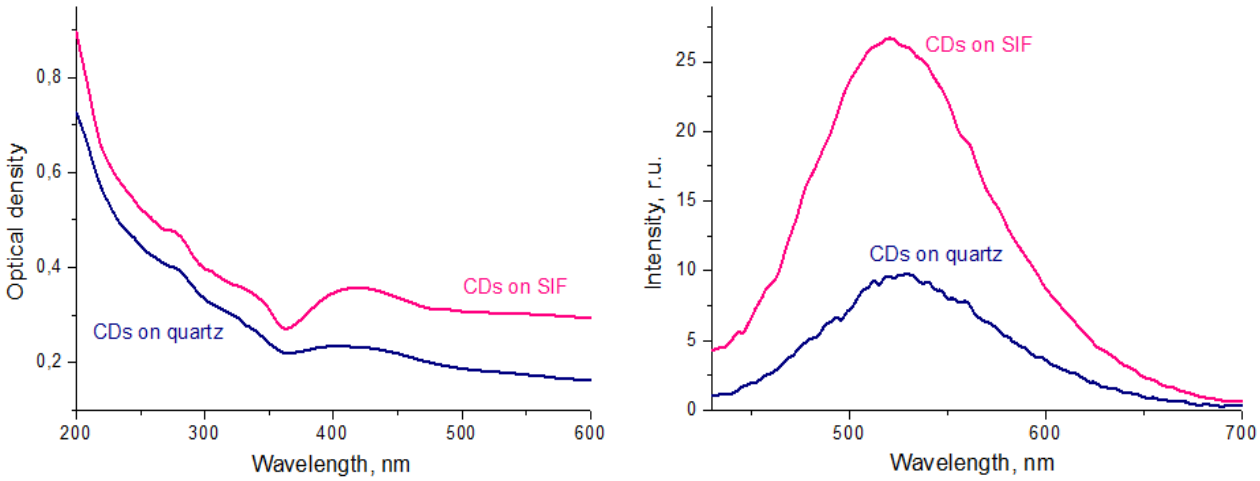
Также нами были проведены исследования по влиянию плазмонного резонанса НЧ Ag на флуоресценцию и фосфоресценцию УТ в пленках.

Измерения показали, что в пленках O, N- допирвоанных УТ их спектры поглощения и свечения батохромно сдвинуты относительно соответствующих полос в растворе (рис. 4.9 и 4.10).В отличие от спектров долгоживущего свечения исследуемых УТ в растворе, спектр их длительного свечения в пленках состоит из двух полос. Коротковолновая полоса (максимум при ~550-556 нм) является более интенсивной и совпадает по положению и форме со спектром быстрой флуоресценции. Ее кинетика затухания (рис 4.12 (а)) является биэкспоненциальной, что говорит о наличии двух процессов, определяющих ее свечение. Длинноволновая полоса (максимум при 690 нм), менее интенсивная, соответствует фосфоресценции УТ. Следует отметить, что фосфоресценция O,N-допированных УТ менее выражена по сравнению с фосфоресценцией S,N-содержащих УТ. Это может быть связано с тем, что присутствие кислород-содержащих групп в структуре УТ приводит к уменьшению энергетического зазора ΔE_{ST} между возбужденными синглетным и триплетными состояниями [17, 18],. Соответственно, такой эффект будет влиять и на скорость инеркомбинационной конверсии между этими

состояниями, ускоряя процесс термической активации ЗФ и депопуляцию триплет-возбужденного состояния УТ.

Для исследовании плазмонного эффекта НЧ серебра растворы УТ наносили на кварцевые подложки поверх ОПС осажденных химическим методом. Максимум полосы поглощения ОПС приходится на 416 нм. Измерения показали (рис. 4.10 (а)), что на поверхности ОПС наблюдается незначительное увеличение оптической плотности УТ, значение D для УТ увеличилось в 1,52 раза.

Важно отметить, что несмотря на повышение оптической плотности УТ на поверхности ОПС, заметного сдвига или деформации полос как поглощения, так и свечения УТ не зарегистрировано. Это указывает на то, что взаимодействие УТ с ОПС не влияет на характер излучения УТ, а лишь увеличивает его интенсивность.



а б

Рисунок 4.10 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) O,N-содержащих УТ на кварце и на ОПС

Исследование влияния плазмонных НЧ (ОПС) на флуоресценцию пленок УТ показало, что их присутствие приводит к существенному усилению как быстрой флуоресценции, так и длительной люминесценции. Коэффициент усиления интенсивности быстрой флуоресценции равен 2,8.

Помимо быстрой флуоресценции, также наблюдается усиление длительной люминесценции (рис 4.11). Причем эффект усиления фосфоресценции выше, чем у ЗФ. Плазмонное влияние ОПС на длительную люминесценцию УТ объясняется тем, что НЧ Ag способны не только усиливать излучение, но и создавать условия для более эффективного перехода в долгоживущее триплетное состояние, что приводит к усилению ЗФ и фосфоресценции.

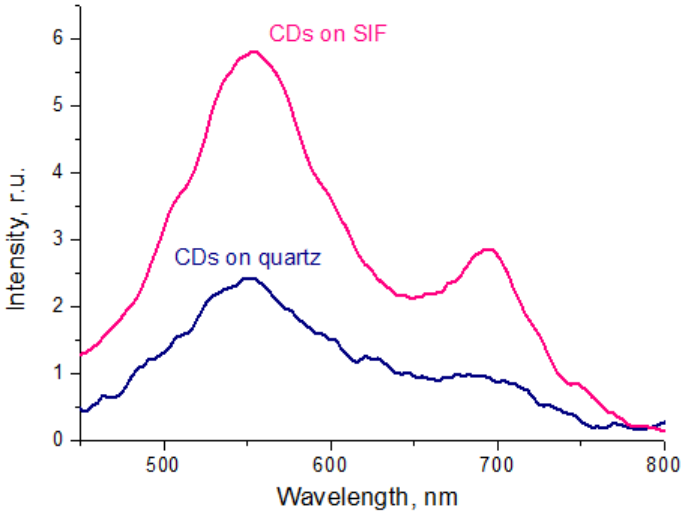
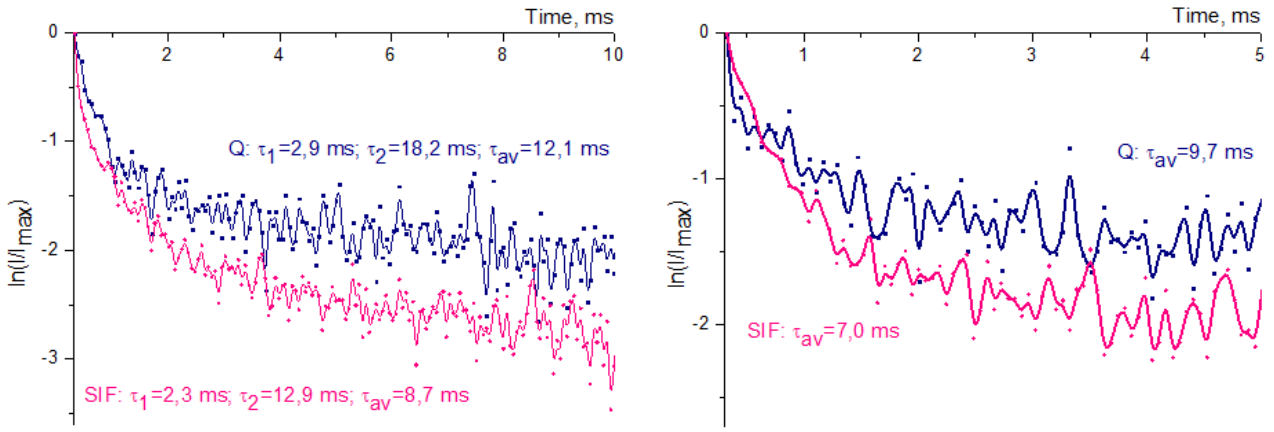


Рисунок 4.11 – Спектры длительной люминесценции O, N- содержащих УТ на кварце и на ОПС.

Коэффициенты увеличения люминесценции в присутствии ОПС можно увидеть в данных приведенных в таблице 4.7.

Таблица 4.7 Коэффициенты увеличения флуоресценции и длительной люминесценции O,N-содержащих УТ, а также времени жизни УТ на поверхности стекла и ОПС

I^{fl}/I_o^{fl}	I^{DF}/I_o^{DF}	I^{PH}/I_o^{PH}	$\tau_{SIF}^{DF}/\tau_q^{DF}$	$\tau_{SIF}^{PH}/\tau_q^{PH}$
2,8	2,4	2,8	0,72	0,72



а б

Рисунок 4.12 – Кинетики затухания длительной люминесценции O,N-содержащих УТ на кварце и на ОПС при регистрации на 550 (а) и 690 нм (б)

Таким образом, результаты исследований показывают, что использование плазмонных НЧ является эффективным методом для усиления люминесценции твердых пленок УТ. Это открывает новые возможности для создания более чувствительных и эффективных флуоресцентных сенсоров, биомаркеров и материалов с улучшенными оптическими свойствами.

Выводы к разделу 4

Изучены особенности генерации и дезактивации триплетных состояний УТ различного состава в твердых пленках. Показано, что и в S,N- и в O,N-допированных УТ эффективно генерируются триплет-возбужденные состояния. Их дезактивация осуществляется в результате излучательного фосфоресцентного перехода, обратной интерконверсии из триплетного в синглет-возбужденное состояние и триплет-триплетной аннигиляции. При этом фосфоресценция O,N-допированных УТ по отношению к их ЗФ менее выражена по сравнению с фосфоресценцией S,N-содержащих УТ. Это может быть связано с тем, что присутствие кислород-содержащих групп в структуре УТ приводит к уменьшению энергетического зазора ΔE_{ST} между возбужденными синглетным и триплетными состояниями, что влияет и на скорость инеркомбинационной конверсии между ними, ускоряя процесс термической активации ЗФ и депопуляцию триплет-возбужденного состояния УТ.

Рассмотрено влияние плазмонного эффекта НЧ Ag на флуоресценцию и фосфоресценцию УТ различного состава в пленках. Впервые продемонстрировано, что под действием плазмонного эффекта НЧ Ag интенсивность длительной люминесценции и S,N- и O,N- допированных УТ увеличивается. Интенсивность быстрой флуоресценции возрастает в 1,6–2,8 раза соответственно, а длительной люминесценции – в 2,7 – 2,8 раза. Время жизни длительной люминесценции при этом незначительно уменьшается. Это свидетельствует об увеличении скорости радиационного распада $T_1 \rightarrow S_0$ УТ в присутствии НЧ Ag. Наблюдаемая разница в величине плазмонного эффекта на быструю и длительную люминесценцию УТ вероятно связана с характерной особенностью воздействия этого явления на процессы с меньшей квантовой эффективностью [77, 179].

Эффект усиления длительной люминесценции УТ может быть востребован в таких приложениях, как фотодинамическая терапия, биоимиджинге, антиподделочные покрытия и нанесение скрытых изображений, органические светодиоды, сенсорика и др.

5 СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ ТОЧКАМИ

Двухатомная молекула кислорода обладает уникальными специфическими физико-химическими свойствами. Вследствие того, что на двух вырожденных по энергии молекулярных орбиталях присутствуют неспаренные электроны, основное состояние молекулярного кислорода является триплетным $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Наиболее низкоэнергетические электронно–возбужденные состояния молекулярного кислорода являются синглетными: $O_2(^1\Delta_g)$ и $O_2(^1\Sigma_g^+)$. Переходы между возбужденными состояниями и основным запрещены по спину, четности и орбитальному угловому моменту [167, 212].

Синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$ является наиболее стабильным возбужденным состоянием молекулярного кислорода $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Он активно используется в ФДТ [127, 214, 215]. Кроме того, он может выступать в качестве окислителя в органическом синтезе [216, 217] и разнообразных биологических объектах [218, 219], использоваться для световой инактивации белков с помощью хромофора [220, 221] и фотодеградации органических загрязнений [222, 223]. Собственная фосфоресценция молекул $O_2(^1\Delta_g)$ при переходе $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ и развитые экспериментальные методы ее регистрации позволяют контролировать генерацию и распад синглетного кислорода в различных физических, химических и биологических процессах при оптическом возбуждении.

Чтобы обойти правила спинового отбора и перевести молекулярный кислород из основного состояния $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в синглетное $O_2(^1\Delta_g)$ наиболее часто используется явление фотосенсибилизации. Как правило, молекулами-сенсибилизаторами являются флуорофоры, которые эффективно переходят в триплетное состояние [215, 222, 223]. Свечение синглетного кислорода наблюдалось и при прямом фотовозбуждении [224, 225].

УТ являются многообещающим типом фотосенсибилизаторов молекулярного кислорода.

Многими авторами показано, что УТ являются эффективными агентами для ФДТ [85,86], в антибактериальной терапии и лечения ран [87, 88]. В работе [226] проведено сравнение УТ синтезированных методом сверху-вниз и снизу-вверх, чтобы выявить взаимосвязь между химической структурой и фотодинамическим эффектом. Показано, что ароматическое ядро при нисходящем синтезе вместе с кислородсодержащими функциональными группами дает наиболее эффективные агенты для ФДТ. В работе [146] также было изучено влияние допирования УТ атомами азота на эффективность фотосенсибилизации кислорода. Показано, что структура точек имеет заметное влияние на фотосенсибилизацию кислорода.

Для повышения эффективности фотосенсибилизации и увеличения чувствительности диагностики фосфоресценции синглетного кислорода можно использовать явление ЛПР НЧ металлов [153, 154]. Авторами работы [155] исследована дистанционная зависимость влияния плазмонов НЧ Ag на сенсибилизации $O_2(^1\Delta_g)$ триплетами бенгальского розового и на

фосфоресценцию синглетного кислорода. Показано, что плазмоны по-разному улучшают процесс сенсибилизации и излучение молекул $O_2(^1\Delta_g)$. В работе [156] установлено, что при производстве синглетного кислорода взаимодействия металла и фотосенсибилизатора в ближней зоне доминируют над эффектами рассеяния в дальней зоне. Прямая генерация синглетного кислорода металлическими наночастицами в отсутствии органического сенсибилизатора продемонстрирована в [157].

В настоящем разделе представлены результаты исследования сенсибилизации синглетного кислорода УТ, а также влияние плазмонного эффекта НЧ Au на данный процесс. Рассмотрены электронные механизмы взаимодействия триплетных УТ с молекулярным кислородом.

5.1 Особенности люминесценции S,N-допированных углеродных точек и активация молекулярного кислорода

Для исследвоания процесса сенсибилизации молекулярного кислорода УТ были выбраны S,N-допированные водорастворимые УТ, приготовленные методом микроволнового синтеза по методике, описанной в [10], [54]. Молярное соотношение лимонной кислоты:L-цистеина составляло 1:2. Синтез проводился в микроволновом реакторе Monowave 200 при температуре 160°C в течение 1 часа.

Были приготовлены растворы с различным содержанием этанола: 25, 50, 75 об%. Для всех растворов концентрация УТ сохранялась постоянной, Концентрация плазмонных НЧ в растворах УТ была равна 10^{-14}, 10^{-13} и 10^{-12} моль/л. Плазмонные НЧ Au в этаноле были синтезированы по методике, описанной в разделе 2.3. Средний диаметр полученных НЧ равен 11,5±1,8 нм.

УТ являются хорошими сенсибилизаторами синглетного кислорода [85, 86]. Эффективность сенсибилизации будет определяться не только концентрацией триплетных УКТ, но и растворителем [149, 150]. Известно [224, 227], что молекулярный кислород обладает малыми растворимостью и временем жизни в воде (~4 мкс), что затрудняет прямое наблюдение фосфоресценции синглетного кислорода в водных средах. В связи с этим сенсибилизация молекул $O_2(^1\Delta_g)$ была исследована в водно-этанольных растворах УТ. Сенсибилизация $O_2(^1\Delta_g)$ регистрировалась по появлению его фосфоресценции с максимумом свечения на 1270 нм.

На рис. 5.1 приведены кинетики затухания фосфоресценции синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ в водно-спиртовых растворах с различным содержанием этанола, измеренные при атмосферном давлении. С ростом доли спирта интенсивность и время жизни фофоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ растет, так как в этаноле концентрация кислорода и время жизни $O_2(^1\Delta_g)$ выше, чем в воде [149].

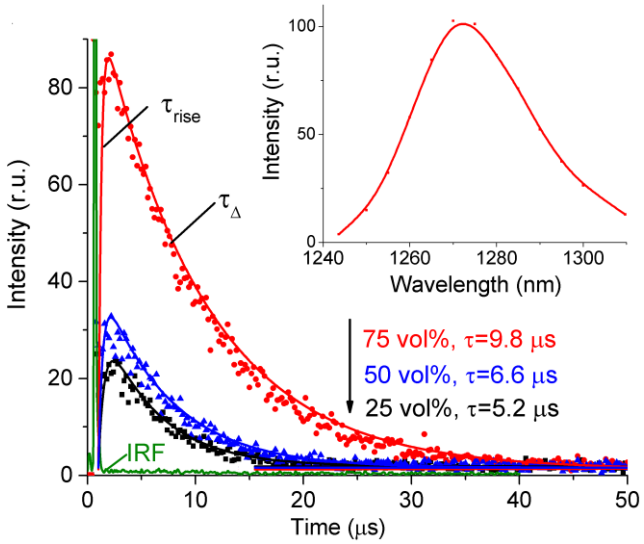


Рисунок 5.1 – Кинетики затухания сенсибилизованной фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ (λ_{reg}=1270 нм) в водно-спиртовых растворах при атмосферном давлении. Точками обозначены экспериментальные кривые, сплошные линии – моделирование по уравнению (5.1). На вкладке – спектр фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ в растворе УТ с 75 об.% этанола

Как видно из полученных данных, время жизни фосфоресценции синглетного кислорода (τ_Δ) также растет с ростом доли спирта в растворе, так как в этаноле концентрация кислорода и τ_Δ выше, чем в воде [224, 227]. Значения τ_{rise}, как правило, коррелируют со временем жизни триплетного состояния сенсибилизатора в насыщенных воздухом растворах [16, 167]. Однако в наших экспериментах нам не удалось с достаточной достоверностью зарегистрировать сигнал фосфоресценции УТ при атмосферном давлении из-за сильного его тушения кислородом и рассеянного света от воды. Кинетику нарастания фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ τ_{rise} также не удается определить с высокой точностью, т.к. сигнал IRF (~1 мкс) накладывается на измеряемый сигнал.

Для оценки τ_{rise} было проведено моделирование кинетики фосфоресценции кислорода в соответствии с методикой, приведенной в работах [16, 167]. Кинетика фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ в насыщенных воздухом растворах фотосенсибилизаторов в органических средах и воде при импульсном лазерном возбуждении двухэкспоненциальным уравнением:

$$I(t) = I_0\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_\Delta}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rise}}\right)\right], \qquad (5.1)$$

где I_0 – предэкспоненциальный множитель, t – время регистрации, τ_Δ –время затухания, а τ_{rise} – время нарастания фосфоресценции. Результаты моделирования приведены на рисунке 5.1 в виде сплошных кривых. Для расчета значения τ_Δ брались из экспериментальных данных. Смоделированные кривые кинетики затухания $O_2(^1\Delta_g)$ хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 5.1). Рассчитанные величины τ_{rise} равны 0.55, 0.38 и 0.25 мкс для

образцов УТ с 25, 50 и 75% этанола, соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с τ_{rise}, полученными в работах [16, 167] для кислород-насыщенных растворов органических сенсибилизаторов синглетного кислорода.

Поскольку наиболее интенсивные сигналы фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ зарегистрированы в растворах УТ с 75 об.% этанола, то для дальнейших исследований был выбран именно этот раствор.

Исследования влияния концентрации кислорода на фотопроцессы в водно-спиртовом растворе УТ показаны на рисунке 5.2 (а). Перед началом измерений кювета с раствором вакуумировалась до давления $P=10^{-5}$ мм.рт.ст. над замороженным раствором. При этом сигнал фосфоресценции кислорода на длине волны 1270 нм отсутствовал (рис. 5.2 (а), черная кривая). Увеличение концентрации кислорода в кювете осуществлялось путем впуска известного объема воздуха через капилляр. С ростом концентрации кислорода в кювете интенсивность фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ растет. Среднее время жизни $O_2(^1\Delta_g)$ составляет τ_Δ=9,4±0,2 мкс и остается постоянным при всех концентрациях кислорода.

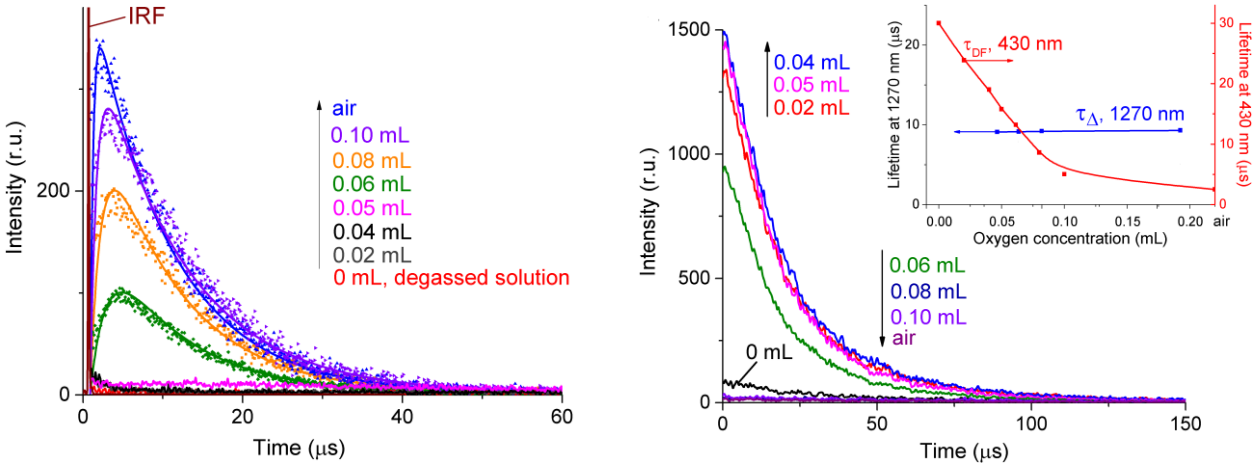


Рисунок 5.2 –Кинетики затухания (а) сенсибилизованной фосфоресценции $^1O_2$ (λ_{reg}=1270 нм) при различных концентрациях $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в растворе УТ. Точками обозначены экспериментальные кривые, сплошные линии – моделирование по уравнению (1). Кинетики затухания (б) ЗФ УТ (λ_{reg}=430 нм) при различных концентрациях $O_2(^3\Sigma_g^-)$. На вкладке – зависимость времени жизни ЗФ УТ (красная кривая) и фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ (черная кривая) в этих же условиях. Для обоих рисунков содержание этанола в водном растворе УТ равно 75 об%, λ_{exc}=355 нм

Для оценки времени нарастания кинетики фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ τ_{rise} было проведено моделирование его кинетики по уравнению (5.1). Расчет был проведен для кривых, полученных при разных объемах впущенного воздуха (V). Хорошо детектируемый сигнал люминесценции был получен начиная с

V=0,06 мл. Расчет показал, что с ростом концентрации синглетного кислорода в растворе УТ его τ_{rise} уменьшается с 2 до 0,27 мкс при полном насыщении воздухом.

При добавлении кислорода в раствор сигнал ЗФ УТ разгорается (рис. 5.2 (б)). При его концентрации, равной 0,04 мл, интенсивность ЗФ достигает максимума и затем полностью тушится, как и её время жизни. Фосфоресценция УТ тушится при добавлении в раствор начальных концентраций кислорода и проследить за ее динамикой не удается, так как вода сильно рассеивает возбуждающее излучение.

Зависимость интенсивности ЗФ от концентрации O_2 ($^3\Sigma_g^-$) является результатом синглет-триплетной аннигиляции (реакция 5.2) между триплет-возбужденными УТ и молекулами синглетного кислорода, образующихся после его сенсибилизации УТ (реакция 5.3):

$$T+{}^3\Sigma_g^- \rightarrow [T\ {}^3\Sigma_g^-]^{1,3,5} \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g \qquad (5.2)$$

$$T+ {}^1\Delta_g \rightarrow [T\ {}^1\Delta_g]^3 \rightarrow S_1 + {}^3\Sigma_g^- \rightarrow S_0 + {}^3\Sigma_g^- + h\upsilon_{DF} \qquad (5.3)$$

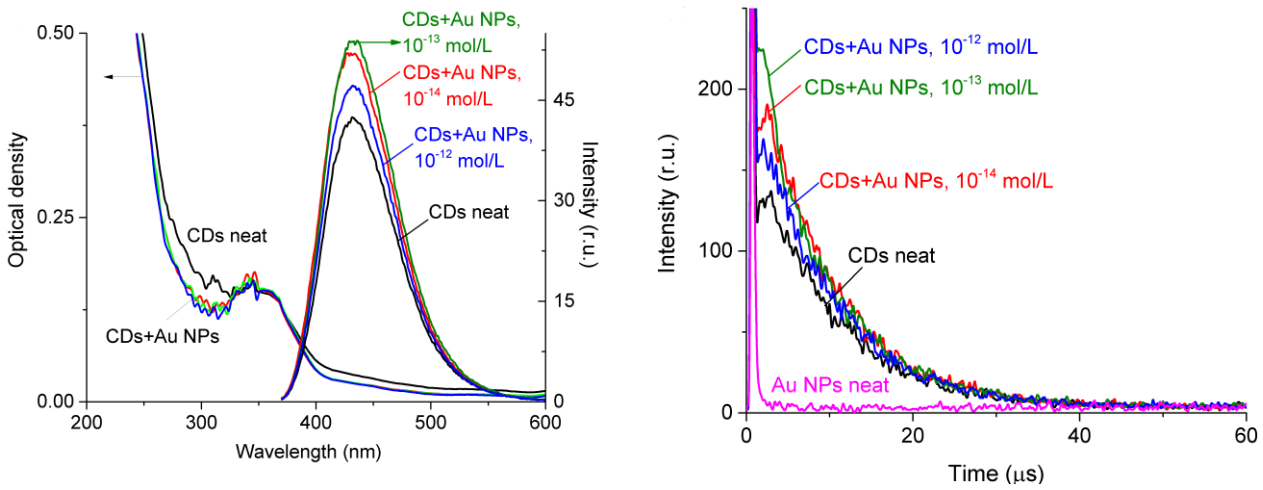
$$ {}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^- + h\upsilon_{Phos} \qquad (5.4)$$

где уравнение (5.2) – реакция сенсибилизации синглетного кислорода; уравнение (5.3) – реакция синглет–триплетной аннигиляции; уравнение (5.4) – реакция фосфоресценции синглетного кислорода.

При низких концентрациях кислорода число триплетных УТ еще достаточно, чтобы образовывались пары $[T\ {}^3\Sigma_g^-]^{1,3,5}$, которые, распадаясь с образованием S_1 состояний УТ, дополнительно генерируют его ЗФ [228-230]. Вследствие этого происходит разгорание ЗФ. С повышением концентрации кислорода происходит более сильное тушение триплетов УТ. Это приводит к тому, эффективность процессов как синглет–триплетной (4), так и собственной (1) аннигиляции падает, что выражается в падении интенсивности свечения УТ. Гетероаннигиляция между триплетами сенсибилизатора и молекулами O_2($^1\Delta_g$) наблюдалась и в других системах [228, 231].

Известно, что эффективность образования синглетного кислорода различными сенсибилизаторами может быть повышена в присутствии плазмонных НЧ. Нами проведено изучение влияния наночастиц золота на оптические свойства раствора УТ 75 об% (рис.5.3).

В присутствии плазмонных НЧ изменения формы спектра поглощения либо флуоресценции УТ зарегистрировано не было. Поглощательная способность УТ практически не зависит от добавления НЧ золота в раствор. Тогда как в этих же условиях интенсивность флуоресценции увеличивается на 11 – 27%. Максимальный прирост I_{fl} на 47% был получен при концентрации $C_{Au}=10^{-13}$ моль/л. Время жизни быстрой флуоресценции при этом изменилось незначительно.



а) б)

Рисунок 5.3 – (а) спектры поглощения и флуоресценции УТ (75 об.% этанола) в присутствии НЧ Au различной концентрации. Кинетики затухания (б) сенсибилизованной фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ (λ_{reg}=1270 нм) при различных концентрациях НЧ Au в растворе УТ при атмосферном давлении.

Интенсивности фосфоресценции и ЗФ УТ также зависит от концентрации плазмонных НЧ синфазно (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Влияние концентрации НЧ Au на интенсивность и время жизни ЗФ и фосфоресценции в дегазированных и кислородонасыщенных растворах УТ (75 об.% этанола) и фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ в растворах при атмосферном давлении

C_{Au}, моль/л	I_{DF}/I_{DF}^0	τ_{DF}/τ_{DF}^0	I_{Ph}/I_{Ph}^0	τ_{Ph}/τ_{Ph}^0	I_{DF}/I_{DF}^0	τ_{DF}/τ_{DF}^0	I_Δ/I_Δ^0	**τ_Δ, мкс**
Раствор без кислорода					Оксигенированный раствор			
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	9,23±0,2
10^{-14}	1,80	0,74	1,80	0,70	0,80	0,84	1,42	9,20±0,2
10^{-13}	1,90	0,69	1,80	0,58	0,64	0,78	1,47	9,10±0,2
10^{-12}	2,20	0,62	2,00	0,60	0,60	0,49	1,51	9,10±0,2

Длительность фосфоресценции сокращается на 40%, а для ЗФ – на 28%. Наблюдаемый рост интенсивности длительной люминесценции УТ с одновременным сокращением ее продолжительности в присутствии НЧ Au является следствием увеличения скорости радиационного распада электронно-возбужденных углеродных частиц. Плазмонные эффекты проявляют себя в разрешенных по спину радиационных переходах. В случае ЗФ такое влияние может происходить на стадии излучательного $S_1 \rightarrow S_0$ перехода. Для фосфоресценции, запрещенной спиновыми правилами отбора, плазмонное влияние возможно в силу того, что излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ происходит благодаря заимствованию интенсивности из разрешенного $S_1 \rightarrow S_0$ перехода [232].

При атмосферном давлении интенсивность ЗФ УТ уменьшается с ростом концентрации НЧ Au (таблица 5.1). При этом длительность свечения сокращается на 51%. Такое поведение ЗФ свидетельствует о том, что плазмонный эффект усиливает передачу энергии с триплетных частиц УТ на молекулярный кислород [28, 87].

Интенсивность фосфоресценции кислорода в присутвии НЧ золота увеличивается. (рис. 5.3 (б), таблица 5.1). При этом длительность фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ почти не изменяется и равно 9,2 ±0,2 мкс. Стоит отметить, что при фотовозбуждении раствора НЧ Au без добавления УТ сигнала синглетного кислорода не наблюдается.

Возможными причинами плазмон-усиленной фосфоресценции кислорода могут быть следующие факторы. Плазмонный эффект может увеличивать сенсибилизацию молекул $O_2(^1\Delta_g)$ углеродными точками [87], [230]. Кроме того, наночастицы золота могут непосредственно усиливать скорость радиационного распада синглетного кислорода в результате перехода $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$. Это становится возможным в том случае, если принять во внимание тот факт, что в молекуле кислорода спин-запрещенный переход $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ может заимствовать интенсивность из разрешенного перехода $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g$ [212, 230].

5.2 Сенсибилизация молекулярного кислорода O,N-допированными углеродными точками

Для данного исследования O,N-допированные УТ были получены методом микроволнового синтеза в бытовой микроволновой печи. Соотношение прекурсоров ЛК:мочевина составляло: 1:4.

Как говорилось ранее, возбужденное состояние синглетного кислорода, $O_2(^1\Delta_g)$, является важным реагентом в ФДТ. Однако, в водных средах прямое наблюдение его фосфоресценции затруднено. Для изучения процесса сенсибилизации синглетного кислорода O,N-допированными УТ также были выбраны водно-этанольные смеси.

Измерения показали (рис. 5.4), что увеличение доли этанола в растворе приводит к повышению эффективности сенсибилизации $O_2(^1\Delta_g)$. При этом длительность фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ в воде составляет 4,8 мкс, а в этанольном растворе это значение увеличивается до 11,9 мкс. Это объясняется более высокой концентрацией кислорода и, следовательно, более длительным временем жизни τ_Δ в этаноле по сравнению с водой. Этанол, благодаря меньшему числу –ОН групп в своей структуре [149] и большей растворимости кислорода , создает благоприятные условия для более высокой концентрации молекул кислорода, способных вступать в реакцию с сенсибилизаторами-УТ.

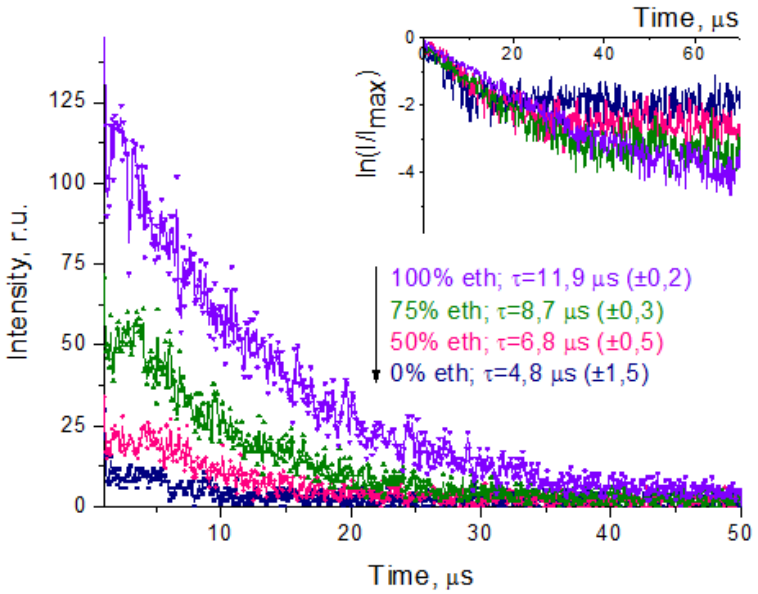


Рисунок 5.4 – Кинетики затухания сенсибилизованной O,N-допированными УТ фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ (λ_{reg}=1270 нм) в водно-спиртовых растворах при атмосферном давлении.

Поэтому для дальнейших исследований был выбран раствор УТ со 100 % этанола. Для определения влияния концентрации сенсибилизатора на эффективность фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ были использованы следующие растворы УТ разной оптической плотности: 0,17; 0,31; 1,18 и 2,41. Далее они будут обозначены как CD 1, CD 2, CD 3, CD 4, соответственно.

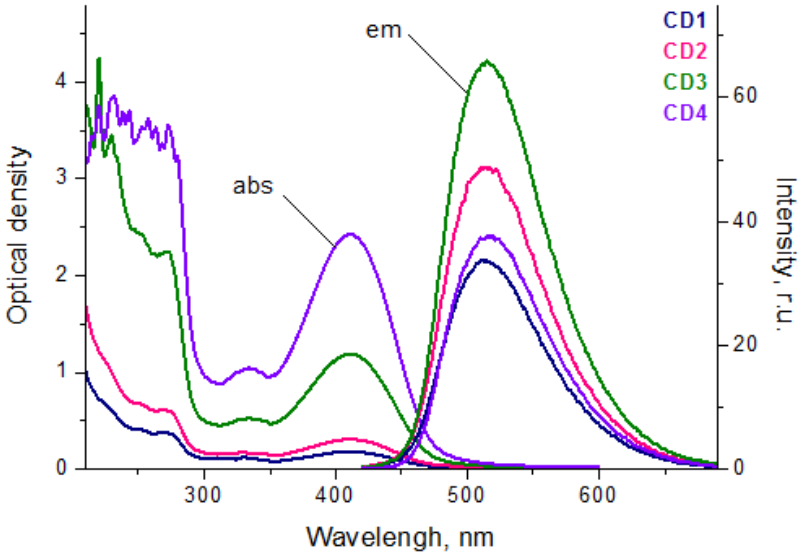


Рисунок 5.5 – Спектры поглощения и флуоресценции O,N-допированных УТ в этанольных растворах с их различной концентрацией при атмосферном давлении

На рисунке 5.5 представлены спектры поглощения и флуоресценции этанольных растворов с различной концентрацией УТ. В спектрах поглощения

УТ, допированных азотом и кислородом, проявляется полоса с явно выраженным максимумом на 410 нм, а также плечо в области 250 – 270 нм. Видно, что оптическая плотность растворов растет с увеличением содержания УТ в них. Максимум поглощения на длинах волн более 400 нм обычно приписывают поверхностным состояниям, связанными с функциональными поверхностными группами в УТ, которые образуют низкоэнергетические подзоны в запрещенной зоне n-π*.

При изменении концентрации УТ форма и положение спектров поглощения не меняется. Это свидетельствует о том, что механизм поглощения света молекулами УТ не зависит от их концентрации. Другими словами, молекулы УТ поглощают свет одинаково эффективно вне зависимости от того, как много их находится в растворе. Максимальное значение флуоресценции было получено для CD 3. Из рисунка 5.5 видно, что при увеличении концентрации УТ интенсивность флуоресценции увеличивается до 66,1 о.е., затем снова уменьшается, что может быть связано с концентрационным тушением [121], при этом ни форма, ни положение спектров не меняется.

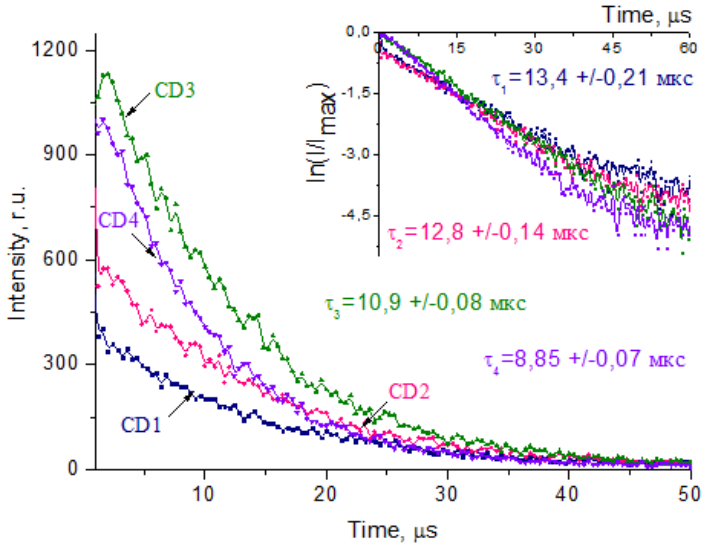


Рисунок 5.6 – Кинетики затухания сенсибилизованной фосфоресценции $^1O_2$ в этанольных растворах O,N-допированных УТ различной концентрации

Интенсивность фосфоресценции кислорода при увеличении концентрации синсибилизатора сначала линейно увеличивается (рисунок 5.6, таблица 5.1), затем приходит к насыщению. При этом длительность фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ сокращается с 13,4±0,21 мкс до 8,85±0,07 мкс.

Таблица 5.2 – Влияние концентрации O,N-допированных УТ на интенсивность флуоресценции и фосфоресценции $O_2(^1\Delta_g)$ в растворах при атмосферном давлении.

Растворы	*D*	$I_{fl}, o.e.$	$I_{Ph}, o.e.$	τ_{Ph}, мкс
CD1	0,17	33,3	405	13,4 +/-0,21

CD2	0,31	37,4	576	12,8 +/- 0,14
CD3	1,18	66,1	1129	10,9 +/- 0,08
CD4	2,41	48,8	1002	8,85 +/- 0,07

Для исследования генерации кислорода в твердых пленках были приготовлены пленки O,N-допированных УТ в ПВБ. Для этого был приготовлен 15% раствор ПВБ путем добавления 0,5 г порошка ПВБ (молекулярная масса: 130 000) в 5 мл этанола при непрерывном перемешивании. Прозрачная пленка ПВБ/УТ была приготовлена путем добавления 1 мл концентрированного раствора УТ в раствор ПВБ в соотношении 1:1. Затем смешанный раствор методом полива наносили на кварцевую подложку. После нанесения на подложку, пленка ПВБ/УТ была оставлена сушиться при комнатной температуре до полного высыхания.

На рисунке 5.7 приведены спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции УТ в ПВБ. Спектр поглощения пленки УТ имеет полосу поглощения с максимумом на 410 нм и плечо в области 250-275 нм. Спектр флуоресценции, полученный при возбуждении на длине волны максимума поглощения λ=410 нм, расположены в интервале длин волн 410–680 нм с максимумом на λ_{max}=510 нм. Спектр возбуждения флуоресценции коррелирует со спектром поглощения.

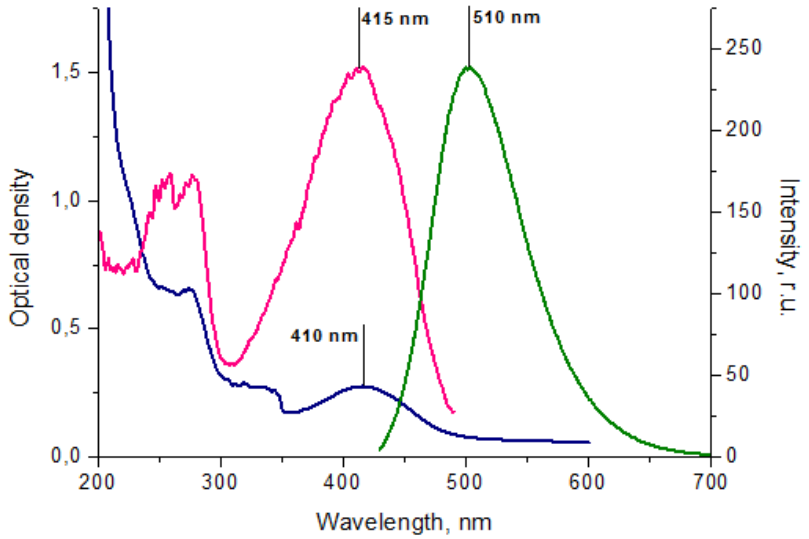
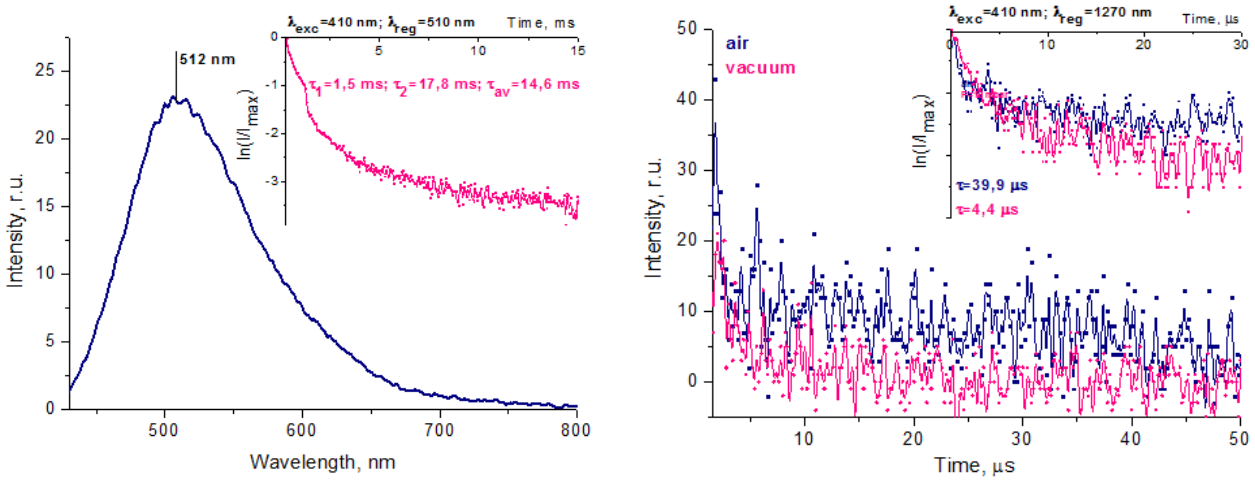


Рисунок 5.7 – Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции пленки O,N-допированных УТ в ПВБ (7,5%)

При измерении длительной люминесценции (рис. 5.8 (а)) в области 420–700 нм наблюдается полоса свечения с максимумом около 512 нм. На вкладке показана кинетика затухания ЗФ. Двухкомпонентная кинетика затухания свечения при регистрации на 512 нм сформирована двумя процессами. Время жизни в среднем составляет 14,6 мс.



а) б)

Рисунок 5.8 – Спектр и кинетика затухания ЗФ (а) (λ_{reg}=510 нм) пленки O,N-допированных УТ в ПВБ (7,5%). Кинетики затухания сенсибилизованной фосфоресценции (б) (λ_{reg}=1270 нм) $^1O_2$ в пленке УТ.

Для исследования времени жизни синглетного кислорода (рис. 5.8 (б)) изначально пленка была помещена в криостат и вакуумирована, что позволило минимизировать молекулярные взаимодействия и внешние влияния. В этих условиях время жизни синглетного кислорода составило 4,4 мкс (рис. 5.8 (б) вкладка). После этого в криостат был впущен воздух, что привело к увеличению времени жизни синглетного кислорода до 39,9 мкс.

Таким образом видно, что O,N-допированные УТ в твердых пленках также способны активировать синглетный кислород. Сенсибилизация синглетного кислорода УТ является важным механизмом, поскольку УТ способны поглощать свет и эффективно передавать энергию кислороду, переводя его в реакционно-способное синглетное состояние.

Результаты этого исследования подчеркивают потенциал УТ как сенсибилизаторов синглетного кислорода. Понимание механизма сенсибилизации синглетного кислорода УТ может иметь важное значение для разработки новых материалов и технологий, применимых в ФДТ, биоимиджинге, оптоэлектронике и других высокотехнологичных областях.

Выводы к разделу 5

Изучена активация молекулярного кислорода посредством УТ и рассмотрено влияние эффекта плазмонного резонанса НЧ металлов на этот процесс. Показано, что S,N- и O,N- допированные УТ являются сенсибилизаторами молекулярного кислорода в растворах, о чем свидетельствует наблюдаемая фосфоресценция синглетного кислорода при возбуждении растворов в полосе поглощения УТ. При добавлении в раствор молекул кислорода развивается процесс синглет-триплетной аннигиляции, эффективность которого зависит от соотношения концентраций триплетных УТ и синглетных молекул $O_2(^1\Delta_g)$. Показано, что O,N- допированные УТ в твердых пленках также способны активировать синглетный кислород.

В дегазированных растворах S,N- допированных УТ в присутствии плазмонных НЧ Au увеличивается интенсивность быстрой и замедленной флуоресценции и фосфоресценции УТ. При этом интенсивность ЗФ в присутствии молекул кислорода меньше, чем в дегазированном растворе. Это свидетельствует о том, что плазмонный эффект усиливает сенсибилизацию синглетного кислорода. Фосфоресценция синглетного кислорода также усиливается под действием плазмонного резонанса НЧ Au. Возможными причинами плазмон-усиленной фосфоресценции кислорода может быть как рост сенсибилизации молекул $O_2(^1\Delta_g)$ углеродными точками, так и непосрдественное усиление скорости радиационного распада синглетного кислорода в результате перехода $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$. Это становится возможным в том случае, если принять во внимание тот факт, что в молекуле кислорода спин-запрещенный переход $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ может заимствовать интенсивность из разрешенного перехода $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g$ [192].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Изучено влияние состава прекурсоров и условий синтеза на структурные и оптические свойства УТ. S, N-содержащие и O, N-содержащие углеродные точки были получены различными методами синтеза с варьированием соотношений лимонной кислоты, L-цистеина и мочевины. При исследовании их структурных свойств показано, что изменение соотношения прекурсоров не оказывает заметного влияния на размеры и морфологию углеродных точек. ИК спектры с Фурье преобразованием подтверждают наличие кислородсодержащих (–COO и C=O), а также –CN, N–H и –SH групп.

2 Изучены спектрально-люминесцентные свойства УТ различного состава. Показано, что у допированных УТ в спектре поглощения дополнительно проявляется полоса поглощения с максимумом на 350 нм, тогда как у недопированных УТ она практически отсутствует. Для всех исследуемых УТ с ростом длины волны возбуждения наблюдается «красный» сдвиг спектра флуоресценции. Максимум интенсивности флуоресценции наблюдается при возбуждении на 350 нм. Наибольшим квантовым выходом флуоресценции (68%) обладают УТ с соотношением ЛК и L-цистеина 1:0,5 и 1:1. Время жизни флуоресценции допированных УТ также увеличивается с 6,6 нс до 7,8 нс. Квантовый выход флуоресценции для O,N-содержащих УТ составляет 0,57 (CD(m)1:4)

3 Изучено влияние температуры синтеза на свойства допированных УТ. Изменение температуры синтеза не влияет на размеры синтезированных УТ. ИК спектрами подтверждается карбонизация (наличие C=C связей), УТ при температурах синтеза выше 160 ºС, что также приводит к росту поглощательной способности УТ в области 230-250 нм. Спектр флуоресценции не изменяется своего положения по шкале длин волн для исследуемых образцов. При этом изменение температуры синтеза мало влияет на интенсивность и длительность флуоресценции УТ. Для O, N- содержащих УТ большую интенсивность свечения демонстрируют УТ синтезированные микроволновым методом при 180 °C.

4 Исследования влияния времени синтеза УТ на их структурные свойства показали, что УТ с размерами ~1-2 нм могут быть получены только в образце, синтезированном в течение 60 минут. Оптическая плотность растворов УТ возрастает с увеличением продолжительности синтеза. При этом максимум полосы поглощения и флуоресценции гипсохромно сдвигаются. Интенсивность флуоресценции различных образцов практически не зависит от времени синтеза и изменяется в пределах 5%.

5 Исследованы свойства долгоживущей люминесценции растворов УТ. При фотовозбуждения водно-спиртовых растворов S,N- содержащих УТ в результате синглет-триплетной интерконверсии происходит образование триплетов, которые распадаются в результате прямого излучательного перехода – фосфоресценции (λ_{max}=560 нм) и обратной интерконверсии из триплетного) в возбужденное синглетное состояние с последующим испусканием свечения (λ_{max}=430 нм). Кроме того, за время жизни триплетного состояния УТ при

диффузионном движении частиц происходит образование комплексов столкновения из двух триплетов УТ [T…T], которые распадаются с излучением фотона аннигиляционной замедленной флуоресценции (λ_{max}=430 нм).

6 Изучены особенности генерации и дезактивации триплетных состояний УТ различного состава в твердых пленках. Показано, что и в S,N- и в O,N-допированных УТ эффективно генерируются триплет-возбужденные состояния. Их дезактивация осуществляется в результате излучательного фосфоресцентного перехода, обратной интерконверсии из триплетного в синглет-возбужденное состояние и триплет-триплетной аннигиляции. При этом фосфоресценция O,N- допированных УТ по отношению к их ЗФ менее выражена по сравнению с фосфоресценцией S, N- содержащих УТ. Это может быть связано с тем, что присутствие кислород-содержащих групп в структуре УТ приводит к уменьшению энергетического зазора ΔE_{ST} между возбужденными синглетным и триплетными состояниями, что влияет и на скорость инеркомбинационной конверсии между ними, ускоряя процесс термической активации ЗФ и депопуляцию триплет-возбужденного состояния УТ.

7 Рассмотрено влияние плазмонного эффекта НЧ Ag на флуоресценцию и фосфоресценцию УТ различного состава в пленках. Впервые продемонстрировано, что под действием плазмонного эффекта НЧ Ag интенсивность длительной люминесценции и S,N- и O,N- допированных УТ увеличивается. Интенсивность быстрой флуоресценции возрастает в 1,6–2,8 раза соответственно, а длительной люминесценции – в 2,7 – 2,8 раза. Время жизни длительной люминесценции при этом незначительно уменьшается. Это свидетельствует об увеличении скорости радиационного распада $T_1 \rightarrow S_0$ УТ в присутствии НЧ Ag.

8 Изучена активация молекулярного кислорода посредством УТ и рассмотрено влияние эффекта плазмонного резонанса НЧ металлов на этот процесс. Показано, что S,N- и O,N- допированные УТ являются сенсибилизаторами молекулярного кислорода в растворах, о чем свидетельствует наблюдаемая фосфоресценция синглетного кислорода при возбуждении растворов в полосе поглощения УТ. При добавлении в раствор молекул кислорода развивается процесс синглет-триплетной аннигиляции, эффективность которого зависит от соотношения концентраций триплетных УТ и синглетных молекул $O_2(^1\Delta_g)$. Показано, что O,N-допированные УТ в твердых пленках также способны активировать синглетный кислород.

9 В дегазированных растворах S, N- допированных УТ в присутствии плазмонных НЧ Au увеличивается интенсивность быстрой и замедленной флуоресценции и фосфоресценции УТ. При этом интенсивность ЗФ в присутствии молекул кислорода меньше, чем в дегазированном растворе. Это свидетельствует о том, что плазмонный эффект усиливает сенсибилизацию синглетного кислорода.

10 Фосфоресценция синглетного кислорода усиливается под действием плазмонного резонанса НЧ Au. Возможными причинами плазмон-усиленной фосфоресценции кислорода может быть как рост сенсибилизации молекул $O_2(^1\Delta_g)$ углеродными точками, так и непосрдественное усиление скорости радиационного распада синглетного кислорода в результате перехода $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$. Это становится возможным в том случае, если принять во внимание тот факт, что в молекуле кислорода спин-запрещенный переход $^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ может заимствовать интенсивность из разрешенного перехода $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tsai M.L., Wei W.R., Tang L. et al. Hybrid solar cells with 13% efficiency via concurrent improvement in optical and electrical properties by employing graphene quantum dots // ACS Nano. – 2015. – Vol. 10, №1. – P. 815–821.
2. Song S.H., Jang M.H., Chung J. Highly efficient light-emitting diode of graphene quantum dots fabricated from graphite intercalation compounds // Advanced Optical Materials. – 2014. – Vol. 2, №11. – P. 1016–1023.
3. Arvand M., Hemmati S. Analytical methodology for the electro-catalytic determination of estradiol and progesterone based on graphene quantum dots and poly(sulfosalicylic acid) co-modified electrode // Talanta – 2017. – Vol. 174. – P. 243–255.
4. Niu Y., Wang J., Zhang J., Shi Zh. Graphene quantum dots as a novel conductive additive to improve the capacitive performance for supercapacitors // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – Vol. 828. – P. 1–10.
5. Li K., Liu W., Ni Y., et al. Technical synthesis and biomedical applications of graphene quantum dots // Journal of Materials Chemistry B. – 2017. – Vol. 5, №25. – P. 4811–4826.
6. Xu Q., Zhou Q., Hua Z., et al. Single-particle spectroscopic measurements of fluorescent graphene quantum dots // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7, №2. – P. 10654–10661.
7. Nuengmatcha P., Sricharoen P., Limchoowong N., et al. The use of S2O82- and H2O2 as novel specific masking agents for highly selective “turn-on”fluorescent switching recognition of CN- and I- based on Hg2+ graphene quantum dots // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8, №3 – P. 1407–1417.
8. Wang D., Chen J.F., Dai L. Recent advances in graphene quantum dots for fluorescence bioimaging from cells through tissues to animals // Particle and Particle Systems Characterization. – 2014. – Vol. 32, №5. – P. 515–523.
9. Molaei M. J. Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: a review // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9, №12. – P. 6460–6481.
10. Ermolaev V.L. Effect of ligands and solvent on nonradiative transitions in semiconductor quantum dots (Review) // Optics Spectroscopy. – 2018. – Vol. 125. – P. 256–274.
11. Ogi T., Iwasaki H., Aishima K., et al. Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, №99. – P. 55709–55715.
12. Ogi T., Aishima K., Permatasari F.A., et al. Kinetics of nitrogen-doped carbon dot formation via hydrothermal synthesis // New Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 40, №6. – P. 5555–5561.
13. Xu Y., Wang Ch., Ran G., et al. Phosphate-assisted transformation of methylene blue to red-emissive carbon dots with enhanced singlet oxygen generation for photodynamic therapy // ACS Applied Nano Materials. – 2021. – Vol. 4, №5. – P. 4820–4828.
14. Yue J., Li L., Jiang Ch., et al. Riboflavin-based carbon dots with high

singlet oxygen generation for photodynamic therapy // Journal of Materials Chemistry B. – 2021. – Vol. 9, №38. – P. 7972-7978.

15. Jovanović S.P., Syrgiannis Z., Budimir M.D., et al. Graphene quantum dots as singlet oxygen producer or radical quencher – The matter of functionalization with urea/thiourea // Materials Science and Engineering C. – 2020. – Vol. 109. – P. 110539.

16. Zhu J., Bai X., Chen X., et al. Spectrally tunable solid state fluorescence and room-temperature phosphorescence of carbon dots synthesized via seeded growth method // Advanced Optical Materials. – 2019. – Vol. 7, №9. – P. 1801599.

17. Park M., Kim H.S., Yoon H., et al. Controllable singlet–triplet energy splitting of graphene quantum dots through oxidation: from phosphorescence to TADF // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32, №31. – P. e2000936.

18. Wan B., Lu S. The light of carbon dots: From mechanism to applications // Matter. – 2022. – Vol. 5, №1. – P. 110-149.

19. Ibrayev N., Dzhanabekova R., Seliverstova E., Amanzholova G. Optical properties of N- and S-doped carbon dots based on citric acid and L-cysteine // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Vol. 30, №1. – P. 1-5.

20. Yuan K., Qin R., Yu J., et al. Effects of localized surface plasmon resonance of Ag nanoparticles on luminescence of carbon dots with blue, green and yellow emission // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 502. – P. 144277.

21. Bagra B., Zhang W., Zeng Z., et al. Plasmon-enhanced fluorescence of carbon nanodots in gold nanoslit cavities // Langmuir. – 2019. – Vol. 35, №27. – P. 8903–8909.

22. Kamura Y., Imura K. Photoluminescence from carbon dot-gold nanoparticle composites enhanced by photonic and plasmonic double-resonant effects // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5, №45. – P. 29068-29072.

23. Sciortino A., Panniello A., Minervini G., et al. Enhancing carbon dots fluorescence via plasmonic resonance energy transfer // Materials Research Bulletin. – 2022. – Vol. 149, №3. – P. 111746.

24. Bukasov R., Filchakova O., Gudun K., Bouhrara M. Strong surface enhanced florescence of carbon dot labeled bacteria cells observed with high contrast on gold film // Journal of Fluorescence. – 2017. – Vol. 28, №1. – P. 1-4.

25. Abdolmohammad-Zadeh H., Azari Z., Pourbasheer E. Fluorescence resonance energy transfer between carbon quantum dots and silver nanoparticles: Application to mercuric ion sensing // Spectrochimica Acta Part A. – 2020. – Vol. 15, №245. – P. 118924.

26. Nazri N., Azeman N., Bakar M., et al. Localized surface plasmon resonance decorated with carbon quantum dots and triangular Ag nanoparticles for chlorophyll detection // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, №1. – P. 35.

27. Amjadi M., Shokri R., Hallaj T. Interaction of glucose-derived carbon quantum dots with silver and gold nanoparticles and its application for the fluorescence detection of 6-thioguanine // Luminescence. – 2016. – Vol. 32, №3. – P. 292-297.

28. Seliverstova E., Ibrayev N., Omarova G., et al. Competitive influence of the plasmon effect and energy transfer between chromophores and Ag nanoparticles

on the fluorescent properties of indopolycarbocyanine dyes // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 235, №2. – P. 118000.

29. Ibrayev N., Afanasyev D., Ishchenko A., Kanapina A. Influence of silver nanoparticles on the spectral-luminescent and lasing properties of merocyanine dyes solutions // Laser Physics Letters. – 2021. – Vol. 18, №8. – P. 08500.

30. Yu H., Peng Y., Yang Y., Li Z. Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications // Npj Computational Materials. – 2019. – Vol. 5, №1. – P. 45.

31. Ibrayev N., Seliverstova E., Zhumabay N., Temirbayeva D. Plasmon effect in the donor-acceptor pairs of dyes with various efficiency of FRET // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 214. – P. 116594.

32. Temirbayeva D., Ibrayev N., Kucherenko M. Distance dependence of plasmon-enhanced fluorescence and delayed luminescence of molecular planar nanostructures // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 243. – P. 118642.

33. Geddes C.D., Lakowicz J.R. Metal-enhanced fluorescence // Journal of Fluorescence. – 2002. – Vol. 12, №2. – P. 121-129.

34. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96. – P. 113002-113006.

35. Grausova L., Vacik J., Vorlicek V. et al. Fullerene C(60) films of continuous and micropatterned mophology as substrates for adhesion and growth of bone cells // Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18, №2-3. – P. 578–586.

36. Verdanova M., Rezek B., Broz A. et al. Nanocarbon allotropes-graphene and nanocrystalline diamond-promote cell proliferation // Small. – 2016, – Vol. 12, №18. – P. 2499–2509.

37. Torres L.E.F., Roche S., Charlier J.-C. Introduction to carbon-based nanostructures, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2020; pp. 1–10.

38. Xu X., Ray R., Gu Y., et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126, №40. – P. 12736–12737.

39. Yao B., Huang H., Liu Y., Kang Z. Carbon dots: A small conundrum // Trends in Chemistry. – 2019. – Vol. 1, №2. – P. 235–246.

40. Bourlinos A.B., Stassinopoulos A., Anglos D., et al. Surface functionalized carbogenic quantum dots // Small. – 2008. Vol. 4, №4. – P. 455–458.

41. Bourlinos A.B., Stassinopoulos A., Anglos D., et al. Photoluminescent carbogenic dots // Chemistry of Materials. – 2008. Vol. 20, №14. –P. 4539–4541.

42. Shan D., Hsieh J.-T., Bai X., Yang J. Citrate-based fluorescent biomaterials // Advanced Healthcare Materials. – 2018. – Vol. 7, №18. – P. 1800532.

43. Zhu S., Zhao X., Song Y., et al. Beyond bottom-up carbon nanodots: Citric-acid derived organic molecules // Nano Today. – 2016. – Vol. 11, №2, – P. 128–132.

44. Hola K., Sudolska M., Kalytchuk S., et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11, №12. – P. 12402.

45. Yuan F., Wang Z., Li X., et al. Bright multicolor bandgap fluorescent

carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29, №3. – P. 1604436.

46. Zhu S., Meng Q., Wang L., et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Vol. 52, №14. – P. 3953-3957.

47. Xie Z., Wang F., Liu C. Organic-inorganic hybrid functional carbon dot gel glasses // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, №13. – P. 1716-1721.

48. Semeniuk M., Yi Z., Poursorkhabi V., et al. Future perspectives and review on organic carbon dots in electronic applications // ACS Nano. – 2019. – Vol. 13, №6. – P. 6224-6255.

49. Qu D., Sun Z. The formation mechanism and fluorophores of carbon dots from the bottom-up route // Materials Chemistry Frontiers. – 2020. – Vol. 4, №2. – P. 400-420.

50. Yin C., Fan Y., Yang X., Zhou X. Highly efficient synthesis of N-doped carbon dots with excellent stability through pyrolysis method // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 9372-9384.

51. Liao S., Zhao X., Zhu F., et al. Novel S, N-doped carbon quantum dot-based “off-on” fluorescent sensor for silver ion and cysteine // Talanta. – 2018. – Vol. 180. – P. 300-308.

52. Qu D., Zheng M., Zhang L., et al. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 18, №4. – P. 5294-5303.

53. Li X., Zhang S., Kulinich S.A., et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be2+ detection // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4, №1. – P. 4976-4984.

54. Kundu A., Lee J., Park B., et al. Facile approach to synthesize highly fluorescent multicolor emissive carbon dots via surface functionalization for cellular imaging // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. 513. – P. 505-514.

55. Wang S., Chen Z., Cole I., Li Q. Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence // Carbon. – 2015. – Vol. 82. – P. 304-313.

56. Xiao Q., Liang Y., Zhu F., et al. Microwave-assisted one-pot synthesis of highly luminescent N-doped carbon dots for cellular imaging and multi-ion probing // Microchimica Acta. – 2017. – Vol. 184. – P. 2429–2438.

57. Hu Y., Yang J., Tian J., Yu J.-S. How do nitrogen-doped carbon dots generate from molecular precursors? An investigation of the formation mechanism and a solution-based large-scale synthesis // Journal of Materials Chemistry B. – 2015. – Vol. 3, №27. – P. 5608–5614.

58. Wang C., Hu T., Wen Z., et al. Concentration-dependent color tunability of nitrogen-doped carbon dots and their application for iron (III) detection and multicolor bioimaging // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. 521. – P. 33-41.

59. Zhang Y., Cui P., Zhang F., et al. Fluorescent probes for «off-on» highly

sensitive detection of Hg2+ and L-cysteine based on nitrogen-doped carbon dots // Talanta. – 2016. – Vol. 152. – P. 288-300.

60. Du F., Zeng F., Ming Y., Wu S. Carbon dots-based fluorescent probes for sensitive and selective detection of iodide // Microchimica Acta. – 2013. – Vol. 180. – P. 453-460.

61. Barati A., Shamsipur M., Abdollahi H. Hemoglobin detection using carbon dots as a fluorescence probe // Biosensors and Bioelectronics. – 2015. – Vol. 71. – P. 470-475.

62. Feng T., Ai X., An G., et al. Charge-convertible carbon dots for imaging-guided drug delivery with enhanced in vivo cancer therapeutic efficiency // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10, №4. – P. 4410-4420.

63. Qu D., Zheng M., Li J., et al. Tailoring color emissions from N-doped graphene quantum dots for bioimaging applications // Light: Science & Applications. – 2015. – Vol. 4. – P. e364.

64. Wang J., Zhang P., Huang C., et al. High performance photoluminescent carbon dots for in vitro and in vivo bioimaging: Effect of nitrogen doping ratios // Langmuir. – 2015. – Vol. 31, №29. – P. 8063-8073.

65. Xiong Y., Schneider J., Reckmeier C.J., et al. Carbonization conditions influence the emission characteristics and the stability against photobleaching of nitrogen doped carbon dots // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9, №32. – P. 11730-11738.

66. Dong Y., Shao J., Chen C., et al. Blue luminescent graphene quantum dots and grapheme oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid // Carbon. – 2012. – Vol. 50, №12. – P. 4738-4743.

67. Zhou Y., Desserre A., Sharma S.K., et al. Gel-like carbon dots: Characterization and their potential applications // ChemPhysChem. – 2017. – Vol. 18, №8. – P. 890-897.

68. Shamsipur M., Barati A., Taherpour A.A., Jamshidi M. Resolving the multiple emission centers in carbon dots: From fluorophore molecular states to aromatic domain states and carbon-core states // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9, №15. P. 4189-4198.

69. Dong Y., Wang R., Li G., et al. Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions // Analytical Chemistry. – 2012. – Vol. 84, №14. – P. 6220-6224.

70. Deng L., Wang X., Kuang Y., et al. Development of hydrophilicity gradient ultracentrifugation method for photoluminescence investigation of separated non-sentimental carbon dots // Nano Research. – 2015. – Vol. 8. – P. 2810-2821.

71. Bhattacharyya S., Ehrat F., Urban P., et al. Effect of nitrogen atom positioning on the trade-off between emissive and photocatalytic properties of carbon dots // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – P. 1401-1410.

72. Kwon W., Lee G., Do S., et al. Size-controlled soft-template synthesis of carbon nanodots toward versatile photoactive materials // Small. – 2014. – Vol. 10, №3. – P. 506-513.

73. Hou X., Hu Y., Wang P., et al. Modified facile synthesis for quantitatively fluorescent carbon dots // Carbon. – 2017. – Vol. 122. – P. 389-394.

74. Dhenadhayalan N., Lin K.C., Suresh R., Ramamurthy P. Unravelling the

multiple emissive states in citric-acid-derived carbon dots // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120, №2. – P. 1252-1261.

75. Wang B., Yu J., Sui L., et al. Rational design of multi-color-emissive carbon dots in a single reaction system by hydrothermal // Advanced Science. – 2021. – Vol. 8, №1. – P. 2001453.

76. Pan L., Sun S., Zhang A., et al. Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing // Advanced. Materials. – 2015. – Vol. 27, №47. – P. 7782-7787.

77. Gao F., Ma S., Li J., et al. Rational design of high quality citric acid-derived carbon dots by selecting efficient chemical structure motifs // Carbon. – 2017. – Vol. 112. – P. 131-141.

78. Wang F., Pang S.,Wang L., et al. One-step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22, №16. – P. 4528-4530.

79. Ludmerczki R., Mura S., Carbonaro C.M., et al. Carbon dots from citric acid and its intermediates formed by thermal decomposition // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Vol. 25, №51. – P. 11963-11974.

80. Zhai Y., Zhu Z., Zhu C., et al. Multifunctional water-soluble luminescent carbon dots for imaging and Hg2+ sensing // Journal of Materials Chemistry B. – 2014. – Vol. 2, №40 – P. 6995-6999.

81. Sun S., Zhang L., Jiang K., et al. Toward high-efficient red emissive carbon dots: Facile preparation, unique properties, and applications as multifunctional theranostic agents // Chemistry of Materials. – 2016. – Vol. 28, №23. – P. 8659-8668.

82. Zhang Y., He Y., Cui P., et al. Water-soluble, nitrogen-doped fluorescent carbon dots for highly sensitive and selective detection of Hg2+ in aqueous solution // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, №50 – P. 40393-40401.

83. Miao X., Qu D., Yang D., et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30, №1. – P. 1704740.

84. Molaei M.J. The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review // Solar Energy. – 2020. – Vol. 196. – P. 549–566.

85. Soumya K., More N., Choppadandi M., et al. A comprehensive review on carbon quantum dots as an effective photosensitizer and drug delivery system for cancer treatment // Biomed Technology. – 2023. – Vol. 4. – P. 11–20.

86. Song J., Gao X., Yang M., et al. Recent advances of photoactive near-infrared carbon dots in cancer photodynamic therapy // Pharmaceutics. – 2023. – Vol. 15, №3. – P. 760.

87. Sun H., Gao N., Dong K., et al. Graphene quantum dots-band-aids used for wound disinfection // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8, №6. – P. 6202–6210.

88. Fowley C., Nomikou N., McHale A.P., et al. Extending the tissue penetration capability of conventional photosensitisers: a carbon quantum dotprotoporphyrin IX conjugate for use in two-photon excited photodynamic therapy // Chemical Communications. – 2013. – Vol. 49, №79. – P. 8934–8936.

89. Ibrayev N.Kh, Seliverstova E.V. Amanzholova G.S. Activation of molecular oxygen by triplet states of S,N- doped carbon dots // Chemical Physics Letters. – 2023. – Vol. 833, №16. – P. 140947.

90. Ren J., Malfatti L., Innocenzi P. Citric acid derived carbon dots, the challenge of understanding the synthesis-structure Relationship // Journal of Carbon Research. – 2020. Vol. 7, №1. – P. 2-18.

91. Reckmeier C.J., Schneider J., Xiong Y., et al. Aggregated Molecular Fluorophores in the Ammonothermal Synthesis of Carbon Dots // Chemistry of Materials. – 2017. Vol. 29, №24. – P. 10352–10361.

92. Schneider J., Reckmeier C.J., Xiong Y., et al. Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, №3. – P. 2014–2022.

93. Song Y., Zhu S., Zhang S., et al. Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine // Journal of Materials Chemistry C. – 2015, – Vol. 3, №23. – P. 5976–5984.

94. Shi L., Yang J.H., Zeng H.B., et al. Carbon dots with high fluorescence quantum yield: the fluorescence originates from organic fluorophores // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8, № 30. – P. 14374–14378.

95. Kim J.P., Xie Z., Creer M., et al. Citrate-based fluorescent materials for low-cost chloride sensing in the diagnosis of cystic fibrosis // Chemical Science. – 2017. – Vol. 8, №1. – P. 550–558.

96. Miao X., Qu D., Yang D., et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30, №1. – P. 1704740.

97. Hola K., Sudolska M., Kalytchuk S., et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11, №12. – P. 12402–12410.

98. Hu T., Wen Z., Wang C., et al. Temperature-controlled spectral tuning of full-color carbon dots and their strongly fluorescent solid-state polymer composites for light-emitting diodes // Nanoscale Advances. – 2019. – Vol. 1, №4. – P. 1413–1420.

99. Li X., Zhang S., Kulinich S.A., et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be2+ detection // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. – P. 4976-4984.

100. Kasprzyk W., Swiergosz T., Bednarz S., et al. Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – a molecular insight // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10, №29. – P. 13889–13894.

101. Zhu S., Zhao X., Song Y., et al. Beyond bottom-up carbon nanodots: citric-acid derived organic molecules // Nano Today – 2016. – Vol. 11. – P. 128–132.

102. Zhu S., Song Y., Zhao X., et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (grapheme quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective // Nano Research. – 2015. – Vol. 8. – P. 355–381.

103. Yu J., Song H., Li X., et al. Computational studies on carbon dots electrocatalysis: a review // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31, №49. – P. 2107196.

104. Ai L., Yang Y., Wang B., et al. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives // Science Bulletin. – 2021. – Vol. 66, №8. – P. 839–856.

105. Cadranel A., Margraf J.T., Strauss V., et al. Carbon nanodots for charge-transfer processes // Accounts of Chemical Research. – 2019. Vol. 52, №4. – P. 955–963.

106. Ai L., Shi R., Yang J., et al. Efficient combination of G-C3N4 and cds for enhanced photocatalytic performance: a review of synthesis, strategies, and applications // Small. – 2021. – Vol. 17, №48. – P. 2007523.

107. Jiang K., Wang Y., Li Z., Lin H. Afterglow of carbon dots: mechanism, strategy and applications // Materials Chemistry Frontiers. – 2020. – Vol. 4, №2. – P. 386–399.

108. Jiang K., Wang Y., Cai C., Lin, H. Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence by heating for security applications // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30, №26. – P. 1800783.

109. Liu J., Zhang H., Wang N., et al. Template-modulated afterglow of carbon dots in zeolites: roomtemperature phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence // ACS Materials Letters. – 2019. – Vol. 1, №1. – P. 58–63.

110. Zhang H., Wang B., Yu X., et al. Carbon dots in porous materials: host-guest synergy for enhanced performance // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. Vol. 59, №44. – P. 19390–19402.

111. Kang H., Zheng J., Liu X., Yang Y. Phosphorescent carbon dots: microstructure design, synthesis and applications // New Carbon Materials. – 2021. – Vol. 36, №4. – P. 649-664.

112. Kim A., Dash J.K., Kumar P., Patel R. Carbon-based quantum dots for photovoltaic devices: A review // ACS Applied Electronic Materials. – 2022. – Vol. 4, №1. – P. 27–58.

113. Sciortino A., Mauro N., Buscarino G., et al. β-C3N4 nanocrystals: carbon dots with extraordinary morphological, structural, and optical homogeneity // Chemistry of Materials. – 2018. – Vol. 30, №5. – P. 1695–1700.

114. Liang X., Li N., Zhang R., et al. Carbon-based SERS biosensor: from substrate design to sensing and bioapplication // NPG Asia Materials. – 2021. – Vol. 13, №1. – P. 2-36.

115. Swathilakshmi, Anandhan S. Recent development in carbon dot-based gas sensors // Sensors & Diagnostics. – 2022. – Vol. 1, №1. – P. 902-931.

116. Atulbhai S.V., Swapna B., Kailasa S.K. Microwave synthesis of blue emissive carbon dots from 5-sulpho anthranilic acid and 1,5-diphenyl carbazide for sensing of levocetirizine and niflumic acid // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 287, №1. – P. 122098.

117. Yusuf V.F., Atulbhai S.V., Swapna B., et al. Recent developments in carbon dot-based green analytical methods: new opportunities in fluorescence assays of pesticides, drugs and biomolecules // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46, №30. – P. 14287-14308.

118. Li H., Deng Y., Liu Y., et al. Carbon quantum dots and carbon layer double protected cuprous oxide for efficient visible light CO2 reduction // Chemical

Communications. – 2019. – Vol. 55, №30. – P. 4419-4422.

119. Ahmadivand A. Tunneling plasmonics: vacuum rabi oscillations in carbon nanotube mediated electromigrated nanojunctions // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125, №1. – P. 782–791.

120. Liu H., Liu F., Sun Zh., et al. Single layer aligned semiconducting single-walled carbon nanotube array with high linear density // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33, №37. – P. 375301.

121. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.

122. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V., Valiev R.R., et al. Influence of plasmons on the luminescence properties of solvatochromicmerocyanine dyes with different solvatochromism // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, №34. – P. 22851–22861

123. Ibrayev N., Nuraje A., Amanzholova G., et al. The effect of plasmons of silver nanoparticles on the luminescence of S,N- doped carbon dots // Engineered Science. – 2023. – Vol. 26. – P. 1037-1048.

124. Knoblauch R., Bui B., Raza A., Geddes C.D. Heavy carbon nanodots: a new phosphorescent carbon nanostructure // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, №22. – P. 15518-15527.

125. Fowley C., Nomikou N., McHale A.P., et al. Extending the tissue penetration capability of conventional photosensitisers: a carbon quantum dot–protoporphyrin IX conjugate for use in two-photon excited photodynamic therapy // Chemical Communications. – 2013. – Vol. 49, №79. – P. 8934-8936.

126. Bauer G. The antitumor effect of singlet oxygen // Anticancer Res. – 2016. – Vol. 36, №11. – P. 5649-5663.

127. Minaev B. The spin of dioxygen as the main factor in pulmonology and respiratory care // Archives of Pulmonology and Respiratory Care. – 2022. – Vol. 8, №1. – P. 028-033.

128. Bartusik-Aebisher D., Ożóg L., Aebisher D. Alternative methods of photodynamic therapy and oxygen consumption measurements – A review // Biomed Pharmacother. – 2021. – Vol. 134. – P. 111095.

129. Elias V.R., Crivello M.E., Herrero E.R., et al. Synthesis of Titanium-Containing Mesoporous Silicas as Catalysts for Cyclohexene Epoxidation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48, №20. – P. 9076–9082.

130. Eimer G.A., Casuscelli S.G., Ghione G.E., et al. Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 298. – P. 232-242.

131. Save M., Granvorka G., Bernard J., et al. Atom transfer radical polymerization of styrene and methyl methacrylate from mesoporous ordered silica particles // Macromolecular Rapid Communication. – 2006. – Vol. 27, №6. – P. 393-398.

132. Kozlova S.A., Parfenov V.A., Tarasova L.S., Kirik S.D. State of silanol coating of mesostructured silicate material MCM-41 as a result of postsynthetic activation // Journal of Siberian Federal University. – 2008. – Vol. 4, №1. – P. 376-

388.

133. Fomenko O.E., Ryossner F. Modification of silicate surfaces by silylation with their organosilicon compounds // Sorption and chromatographic processes. – 2009. – Vol. 9, №5. – P. 633-642.

134. Fryxell G.E., Cao G. Environmental applications of nanomaterials synthesis, sorbents and sensors. Imperial College Press. – 2007. 499-507 pp.

135. Oi H., Peng Y., Gao Q., Zhang Cn. Application of nanomaterials in electrogenerated chemiluminescense biosensors // Sensors. – 2009. – Vol. 9, №1. – P. 674-695.

136. Zhong L., Kaiyong C., Beilu Z., et al. Application of mesoporous silica nanoreservoir in smart drug controlled release systems // Progress in Chemistry. – 2011. – Vol. 23, №11. – P. 2326-2338.

137. Balakain V.M., Dranitsina N.V., Holmanskaya Yu.B., et al. New nitrogen phosphorus-containing ampholytes on a polyacrylate matrix and a study of the sorption of copper, zinc, and iron from sulfuric solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1981. – Vol. 54. – P. 781-785.

138. Nikolaev A.V., Fokin A.V., Kolomiec S.F., et al. Sorption of copper and non-ferrous metals with sulfur, nitrogen, sulfur-containing sorbents // Proceedings of Siberian Branch of Academy of Sciences of USSR. Chemistry Series. – 1977. – Vol. 4. – P. 34-40.

139. Oskotskaya E.P., Basargin N.N., Ignatov D.E., Rosovskii Yu.G. Preliminary group concentration of copper, cobalt and nickel with a polymeric chelating sorbent in the analysis of natural waters // Factory Laboratory. Material Diagnostics. – 1999. – Vol. 65, №3. – P. 10-14.

140. Zmijewski T., Mioduska M., Pasewska B. Thermogravimetric study of silica with a chemically modified surface // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1987. – Vol. 32. – P. 1755-1761.

141. Athens G.L., Shayib R.M., Chmelka B.F. Functionalization of mesostructured inorganic–organic and porous inorganic materials // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2009. – Vol. 14. – P. 281-292.

142. Truel A. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in framework // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – Vol. 27, №2-3. – P. 151-169.

143. Macquarrie D. J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM // Chemical Communications. – 1996. – Vol. 16. – P. 1961-1962.

144. Zeng W., Qian X-F., Zhang Y-B., et al. Organic modified mesoporous MCM-41 through solvothermal process fs drug delivery system // Materials Research Bulletin. – 2005. – Vol. 40, №2 – P. 766-772.

145. Badiei A.R., Bonneviot L. Modification of mesoporous silica by direct template ion exchange using cobalt complexes // Inorganic Chemistry. – 1998. Vol. 37, №16. – P. 4142-4145.

146. Wu S., Zhou R., Chen H., et al. Highly efficient oxygen photosensitization of carbon dots: the role of nitrogen dopin // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12, №9. – P. 5543–5553.

147. Madrid A., Martinez G., Hornos F., et al. Laser-induced tuning of carbon nanosensitizers to maximize nitrogen doping and reactive oxygen species production in the visible range // Catalysis Today. – 2023. – Vol. 422. – P. 1142148.

148. Li M., Yu Ch., Hu Ch., et al. Solvothermal conversion of coal into nitrogen-doped carbon dots with singlet oxygen generation and high quantum yield // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 320. – P. 570-575.

149. Ogilby P.R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39, №8. – P. 3181-3209.

150. Krasnovsky A.A. Singlet molecular oxygen and primary mechanisms of photo-oxidative damage of chloroplasts. Studies based on detection of oxygen and pigment phosphorescence // Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Section B. Biological Sciences. – 1994. – Vol. 102. – P. 219–235.

151. Stanković N.K., Bodik M., Šiffalovič P., et al. Antibacterial and antibiofouling properties of light triggered fluorescent hydrophobic carbon quantum dots Langmuir–Blodgett thin films // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6, №3. – P. 4154–4163.

152. Markovi´, Z.M., Kováˇcová M., Jeremi´ S.R., et al. Highly efficient antibacterial polymer composites based on hydrophobic riboflavin carbon polymerized dots // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, №22. – P. 4070-4087.

153. Zhang Y., Aslan K., Previte M.J.R., Geddes Ch.D. Metal-enhanced singlet oxygen generation: A consequence of plasmon enhanced triplet yields // Journal of Fluorescence. – 2007. – Vol. 17, №4. 345–349.

154. Toftegaard R., Arnbjerg J., Daasbjerg K., et al. Metal-enhanced 1270 nm singlet oxygen phosphorescence // Angewandte Chemie. – 2008. – Vol. 120, №32. – P. 5945–6177.

155. Planas O., Macia N., Agut M., et al. Distance-dependent plasmon-enhanced singlet oxygen production and emission for bacterial inactivation // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Vol. 138, №8. – P. 2762−2768.

156. Macia N., Kabanov V., Heyne B. Rationalizing the plasmonic contributions to the enhancement of singlet oxygen production // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, №6. – P. 3768–3777.

157. Vankayala R., Sagadevan A., Vijayaraghavan P., et al. Metal nanoparticles sensitize the formation of singlet oxygen // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50, №45. – P. 10640–10644.

158. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V., Valiev R.R., et al. Influence of plasmons on the luminescence properties of solvatochromic merocyanine dyes with different solvatochromism // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, №34. – P. 22851-22861.

159. Ibrayev N., Omarova G., Seliverstova E., et al. Plasmonic effect of Ag nanoparticles on polymethine dyes sensitized titanium dioxide // Engineering Science. – 2021. – Vol. 14. – P. 69-77.

160. Ibrayev N., Seliverstova E., Temirbayeva D., Ishchenko A. Plasmon effect on simultaneous singlet-singlet and triplet-singlet energy transfer // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119203.

161. Seliverstova E.V., Temirbayeva D.A., Ibrayev N.Kh., Ishchenko A.A.

Plasmon effect of Ag nanoparticles on Förster resonance energy transfer in a series of cationic polymethine dyes // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2019. – Vol. 55. – P. 115-124.

162. Aslan K., Leonenko Z., Lakowicz J.R. et al. Annealed silver-island films for applications in metal-enhanced fluorescence: interpretation in terms of radiating plasmons // Journal of Fluorescence. – 2005. – Vol. 15. – P. 643-654.

163. Ibrayev N.Kh., Aimukhanov A.K. Influence of plasmon resonance in silver nanoparticles on the properties of stimulated emission of 1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6-diethylpyrromethene-difluoroborate molecules in film of porous aluminum oxide // Optic and Laser Technology. – 2019. – Vol. 115. – P. 246-250.

164. Dong J., Gao W., Han Q. et al. Plasmon-enhanced upconversion photoluminescence: mechanism and application // Physical Review Journals. – 2019. – Vol. 4. – P. 100026.

165. Sahiner N., Suner S.S., Sahiner M., Silan C. Nitrogen and sulfur doped carbon dots from amino acids for potential biomedical applications // Journal of Fluorescence. – 2019. – Vol. 29, №5. – P. 1191–1200.

166. Walsh A.J., Sharick J.T., Skala M.C. et al. Temporal binning of time-correlated single photon counting data improves exponential decay fits and imaging speed // Biomedical Optics Express. – 2016. – Vol. 7, №4. – P. 1385-1399.

167. Krasnovsky A.A.Jr. Luminescence and photochemical studies of singlet oxygen photonics // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 2008. – Vol. 196, №2-3. – P. 210–218.

168. Nuengmatcha P., Sricharoen P., Limchoowong N., et al. Masking agent-free and channel-switch-mode simultaneous sensing of Fe3+ and Hg2+ using dual-excitation graphene quantum dots // Analyst. – 2015. – Vol. 140, №12. – P. 3925-3928.

169. Lim S.Y., Shen W., Gao Z. Carbon quantum dots and their applications // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44, №1. – P. 362–381.

170. Zuo P., Lu X., Sun Z., et al. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots // Microchimica Acta. – 2016. – Vol. 183, №2. – P. 519–542.

171. Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh., Amanzholova G.S. Spectral and luminescent properties of carbon quantum dots functionalized with N- and S-contaning groups // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – Vol. 18, №2 (36). – P. 12-17.

172. Lin H., Huang J., Ding L. Preparation of carbon dots with high-fluorescence quantum yield and their application in dopamine fluorescence probe and cellular imaging // Journal of Nanomaterials. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1-9.

173. Xia C., Hai X., Chen X.W., Wang J.H. Simultaneously fabrication of free and solidified N, S-doped graphene quantum dots via a facile solvent-free synthesis route for fluorescent detection // Talanta. – 2017. – Vol. 168. – P. 269–278.

174. Xu Q., Pu P., Zhao J., et al. Preparation of highly photoluminescent sulfur-doped carbon dots for Fe(iii) detection // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, №2. – P. 542-546.

175. Dong Y.Q., Pang H.C., Yang H.B., et al. Carbon-based dots co-doped

with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Vol. 52, №30. – P. 7800–7804.

176. Wang Y., Kalytchuk S., Zhang Y., et al. Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – Vol. 5, №8. – P. 1412−1420.

177. Roy P., Chen P.C., Periasamy A.P., et al. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications // Materials Today. – 2015. – Vol. 18, №8. – P. 447-458.

178. Park M., Kim H.S., Yoon H., et al. Controllable singlet-triplet energy splitting of graphene quantum dots through oxidation: From phosphorescence to TADF // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32, №31. –P. 2000936.

179. Ibrayev N.Kh., Ishchenko A.A., Afanasyev D.A., Zhumabay N.D. Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles // Applied Physics B. – 2019. – Vol. 125. – P. 1-7.

180. Lu S., Xiao G., Sui L., et al. Piezochromiccarbon dots with two-photon fluorescence // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Vol. 56, №22. – P. 6187-6191.

181. Wang Z., Yuan F., Li X., et al. 53% Efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes // Advanced Materials. – 2017. Vol. 29, №37. – P. 1702910.

182. Verma K. Cosmetic photodynamic therapy // Journal All India Institute Of Medical Science. – 2018. – Vol. 147, №1. – P. 118–119.

183. Anderson N.A., Lian T.Q. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface // Annual Review of Physical Chemistry. – 2005. – Vol. 56. – P. 491–519.

184. Koops S.E., O'Regan B.C., Barnes P.R.F., Durrant J.R. Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells // Journal of the American Chemical Society. – 2009. –Vol. 131, №13. – P. 4808-4818.

185. Ieuji R., Goushi K., Adachi C. Triplet–triplet upconversion enhanced by spin–orbit coupling in organic light-emitting diodes // Nature Communications. – 2019. – Vol.10, №5283. – P. 1-10.

186. Li Q., Zhou M., Yang Q., et al. Efficient room-temperature phosphorescence from nitrogen-doped carbon dots in composite matrices // Chemistry of Materials. – 2016. – Vol. 28, №22. – P. 8221-8227.

187. Li Q.J., Zhou M., Yang M.Y., et al. Induction of long-lived room temperature phosphorescence of carbon dots by water in hydrogen-bonded matrices // Nature Communications. – 2018. Vol. 9, №734. – P. 1-8.

188. Jiang K., Zhang L., Lu J., Xu C., Cai C., Lin H. Triple-mode emission of carbon dots: applications for advanced anti-counterfeiting // Angewandte Chemie International Edition. – 2016.– Vol. 55, №25. – P. 7231-7235.

189. Liu J., Wang N., Yu Y., et al. Carbon dots in zeolites: a new class of thermally activated delayed fluorescence materials with ultralong lifetimes // Science Advances. – 2017. Vol. 3, №5. – P. e1603171.

190. Tian Z., Li D., Ushakova E.V., et al. Multilevel data encryption using thermal-treatment controlled room temperature phosphorescence of carbon dot/polyvinylalcohol composites // Advances Science. – 2018. – Vol. 5, №9. – P. 1800795.

191. Tao S., Lu S., Geng Y., et al. Design of metal-free polymer carbon dots: a new class of room-temperature phosphorescent materials // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Vol. 57, №9. – P. 2393-2398.

192. Long P., Feng Y., Cao C., et al. Self-protective room-temperature phosphorescence of fluorine and nitrogen codoped carbon dots // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol. 28, №37. – P. 1800791.

193. Jiang K., Wang Y., Gao X., et al. Facile, quick, and gram-scale synthesis of ultralong-lifetime room-temperature-phosphorescent carbon dots by microwave irradiation // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. - Vol. 57, №21. – P. 6216-6220.

194. Zhang Y., Aslan K., Previte M. J. R., Geddes C.D. Plasmonic engineering of singlet oxygen generation // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2008. – Vol. 105, №6. – P. 1798-1802.

195. Reventlow L., Bremer M., Ebenhoch B., et al. An add-on organic green-to-blue photon-upconversion layer for organic light emitting diodes // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6, №15. – P. 3845-3848.

196. Sun Q.C., Ding Y.C., Sagar D.M., Nagpal P. Photon upconversion towards applications in energy conversion and bioimaging // Progress in Surface Science. – 2017. – Vol. 92, №4. – P. 281-316.

197. Ke J., Li X., Zhao Q., et al. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance // Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – Vol. 496. – P. 425–433.

198. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V. Interaction of the excited electronic states of carbon quantum dots and molecular oxygen // Eurasian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 111, №3. P. 60-68.

199. Liu J.C., Zhang H.Y., Wang N., et al. Template-modulated afterglow of carbon dots in zeolites: room-temperature phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence // ACS Materials Letters. – 2020. – Vol. 1, №1. P. 58-63.

200. Zhang H., Wang B., Yu X., et al. Carbon dots in porous materials: host–guest synergy for enhanced performance // Angewandte Chemie International Edition.– 2020. – Vol. 59, №44. – P. 19390-19402.

201. Turro N.G., Ramamurthy V., Scaiano J.C. Modern molecular photochemistry of organic molecules. California: Juan University Science Books. – 2011. – P. 1-2497.

202. Parker C.A., Hatchard C.G. Delayed fluorescence from solutions of anthracene and phenanthrene // Proceedings Mathematical, Physical, and Engineering Sciences. – 1962. Vol. 269, №1339. – P. 574–584.

203. Kasprzyka W., Bednarza S., Żmudzkib P., et al. Novel efficient fluorophores synthesized from citric acid // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, №44. – P. 34795-34799.

204. Parker C.A. Photoluminescence of solutions. – Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1968. – 544 p.

205. Zhu J., Bai X., Chen X., et al. Spectrally tunable solid state fluorescence and room temperature phosphorescence of carbon dots synthesized via seeded growth method // Advanced Optical Materials. – 2019. – Vol. 7, №9. – P. 1801599.

206. Mueller M.L., Yan X., McGuire J.A., Li L.S. Triplet states and electronic relaxation in photoexcited graphene quantum dots // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10, №7. – P. 2679-2682.

207. Jang M.H., Ha H.D., Lee E.S., et al. Is the chain of oxidation and reduction process reversible in luminescent graphene quantum dots? // Small. – 2015. – Vol. 11, №31. – P. 3773-3781.

208. Dou D., Duan J., Zhao Y., et al. Cubic carbon quantum dots for light-harvesters in mesoscopic solar cells // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 275. – P. 275-280.

209. Deng W., Xie F., Henrique T.M.C.M. Baltarac,. Goldys E.M. Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: here, now and beyond // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15, №38. – P. 15695-15708.

210. Nguyen K.G., Baragau I.A., Gromicova R., et al. Investigating the effect of N- doping on carbon quantum dots structure, optical properties and metal ion screening // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12. – P. 13806.

211. Qu S., Liu X., Guo X., et al. Amplified spontaneous green emission and lasing emission from carbon nanoparticles // Advanced Functional Materials. – 2013. – Vol. 24, №18. – P. 2689–2695.

212. Minaev B.F. Electronic mechanisms of molecular oxygen activation // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 76, №11. – P. 988–1010.

213. Schmeitzer C., Schmidt R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen // Chemical Reviews. – 2003. – Vol. 103, №5. – P. 1685−1757.

214. Maharjan P.S., Bhattarai H.K. Singlet oxygen, photodynamic therapy, and mechanisms of cancer cell death // Journal of Oncology – 2022. – Vol. 2022. – P. 7211485.

215. Ishchenko A.A., Syniugina A.T. Structure and photosensitaizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: A review // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2023. – Vol. 58. – P. 373–401.

216. Singleton D.A., Hang Ch., Szymanski M.J., et al. Mechanism of ene reactions of singlet oxygen. A two-step no-intermediate mechanism // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125, №5. – P. 1319–1328.

217. Sagadevan A., Hwang K.Ch., Su M-D. Singlet oxygen-mediated selective C–H bond hydroperoxidation of ethereal hydrocarbons // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8, №1. – P. 1812-1820.

218. Schmidt R. Photosensitized generation of singlet oxygen // Photochemistry and Photobiology. – 2006. – Vol. 82, №5. – P. 1161–1177.

219. Aerssens D., Cadoni E., Tack L., Madder A. A Photosensitized singlet oxygen (1O2) toolbox for bio-organic applications: tailoring 1O2 generation for DNA and protein labelling, targeting and biosensing // Molecules. – 2022. – Vol. 27,

№3. – P. 778-820.

220. Bregnhøj M., Prete M., Turkovic V., et al. Oxygen-dependent photophysics and photochemistry of prototypical compounds for organic photovoltaics: inhibiting degradation initiated by singlet oxygen at a molecular level // Methods and Applications in Fluorescence. – 2019. – Vol. 8, №1. – P. 014001.

221. Al-Nu'airat J., Oluwoye I., Zeinali N., et al. Review of chemical reactivity of singlet oxygen with organic fuels and contaminants // Chemical Record. – 2020. – Vol. 21, №2. – P. 315–342.

222. Orfanopoulos M. Singlet oxygen: Discovery, chemistry, C60-sensitization // Photochemistry and Photobiology. – 2021. – Vol. 97, №6. – P. 1182–1218.

223. Epling G.A., Jackson M.L. Rose bengal-induced photofragmentation: Singlet oxygen revisited // Tetrahedron Letters. – 1991. – Vol. 32, №51. – P. 7507-7510.

224. Bregnhøj M., Krægpøth M.V., Sørensen R.J., et al. Solvent and heavy-atom effects on the O2(X3Σg–) → O2(b1Σg+)absorption transition // Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 120, №42. – P. 8285-8296.

225. Krasnovsky A., Kozlov A. Laser photochemistry of oxygen. Application to studies of the absorption spectra of dissolved oxygen molecules // Journal of Biomedical Photonics & Engineering. – 2017. – Vol. 3, №1. – P. 2411-2844.

226. Pillar-Little T.J., Wanninayake N., Nease L., et al. Superior photodynamic effect of carbon quantum dots through both type I and type II pathways: Detailed comparison study of top-down-synthesized and bottom-up-synthesized carbon quantum dots // Carbon. – 2018. –Vol. 140. – P. 616–623.

227. Poulsen T.D., Ogilby P.R., Mikkelsen K.V. Solvent effects on the O2(a1Δg)−O2(X3Σg) Radiative transition: Comments regarding charge-transfer interactions // Journal of Physical Chemistry A. – 1998. –Vol. 102, №48. – P. 9829–9832.

228. Kenner R.D., Khan A.U. Molecular oxygen enhansed fluorescence of organic molecules in polymer matrices: A singlet oxygen feedback mechanism // Journal of Chemical Physics. – 1976. – Vol. 64, №5. – P. 1877–1882.

229. Bryukhanov V.V., Ibraev N.Kh., Ketsle G.A., et al. Enhancement of delayed fluorescence of aromatic hydrocarbons in polymer matrices by singlet oxygen // Journal of Applied Spectroscopy. – 1986. – Vol. 45, №6. – P. 1263–1266.

230. Kucherenko M.G., Penkov S.A. Triplet exciton reactions in MEH-PPV films registered by accompanying magneto-sensitive photoluminescence // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 2023. – Vol. 437. – P. 114440.

231. Johnson R.C., Merrifield R.E., Avakian P., Flippen R.B. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals // Physical Review Letters. – 1967. – Vol. 19, №6. – P. 285-287.

232. Baryshnikov G., Minaev B., Ågren H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117, №9. – P. 6500-6537.