

Зависимость фотолюминесценции углеродных точек с различной функционализацией поверхности от водородного показателя воды

© М.Ю. Хмелева^{1,2}, К.А. Лаптинский¹, П.С. Касьянова², А.Е. Томская³, Т.А. Доленко²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: khmeliova.maria@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

В окончательной редакции 01.02.2022 г.

Принята к публикации 22.03.2022 г.

Исследованы зависимости от pH воды фотолюминесценции углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом, с полифункциональной и монофункциональными (карбоксилированной и гидроксильной) поверхностями. В результате анализа полученных спектров фотолюминесценции и поглощения водных суспензий всех исследованных типов углеродных точек при разных значениях pH было обнаружено существенное влияние кислотности окружения наночастиц на их оптические свойства. Установлено, что наибольшие изменения в спектральных характеристиках поглощения и фотолюминесценции углеродных точек с поверхностными группами COOH, OH и NH₂ проявляются в диапазонах изменения pH 2–5 и 8–12. Полученные результаты объясняются процессами протонирования/депротонирования поверхностных групп углеродных точек.

Ключевые слова: углеродные точки, функционализация поверхности, спектроскопия поглощения, фотолюминесценция, водородный показатель, депротонирование.

DOI: 10.21883/OS.2022.06.52630.36-22

Введение

Активное развитие и углубление научных знаний в области биомедицины обусловлено интенсивным развитием известных подходов и созданием новых методов исследования на молекулярном уровне. Для изучения различных внутриклеточных биологических процессов возникает необходимость разработки новых сенсоров/маркеров наноскопического масштаба. На сегодняшний день перспективным представителем таких наночастиц являются углеродные точки (УТ), обладающие уникальным сочетанием свойств, обеспечивающих активное применение этих наночастиц в различных биомедицинских задачах [1–4]. Так, УТ обладают интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимом спектральном диапазоне: значение квантового выхода люминесценции составляет десятки процентов [5,6]. Характеристики спектра ФЛ УТ чувствительны к изменению параметров среды и различных компонентов в ней: силе водородных связей в суспензии [7], присутствию ионов и биомолекул [8,9], водородного показателя [9–15], температуры [16] и т.д. Такая чувствительность позволяет говорить о перспективах использования УТ в качестве различных наносенсоров.

Известны работы [9–15], в которых было предложено использовать УТ в качестве наносенсора для определения pH локального окружения. В большинстве указан-

ных работ было показано влияние pH окружения на интенсивность ФЛ УТ и не ставилось задачи выяснить механизмы этой чувствительности. В ряде работ изучить механизмы изменения ФЛ при изменении pH окружения не позволила многофункциональность поверхности наночастиц. Так, в работе [9] было показано нелинейное монотонное увеличение интенсивности ФЛ УТ при переходе от малых значений pH 3.5 до щелочных pH 8.5. Время жизни ФЛ при этом линейно увеличивалось с 1.6 до 3.7 ns. С помощью методики визуализации времени жизни ФЛ (FLIM) авторы дифференцировали УТ, находящиеся внутри и снаружи лизосомы (окруженной мембраной клеточной органеллы, в полости которой поддерживается кислая среда) опухолевой клетки *HeLa*. Ввиду того, что авторами использовались полифункциональные УТ, на поверхности которых находились карбоксильные, гидроксильные, амидные и прочие функциональные группы, в работе не удалось определить конкретные механизмы влияния pH на ФЛ УТ. В публикации [10] была показана немонотонная убывающая зависимость интенсивности ФЛ полифункциональных УТ при увеличении pH от 2 до 13. Авторы выдвинули гипотезу, согласно которой полученную зависимость можно объяснить депротонированием функциональных групп с увеличением pH, однако наличие целого набора различных функциональных групп на поверхности УТ помешало подтвердить эту гипотезу. Очевидно, что для

подтверждения выдвинутой гипотезы необходимо исследовать зависимость от pH среды ФЛ УТ с поверхностью, функционализированной одним типом групп.

К сожалению, работы, в которых исследовалось влияние pH на оптические свойства монофункциональных УТ, носят единичный характер. Так, в работе [15] исследовались УТ-СООН, УТ-ОН и УТ-NH₂, покрытые карбоксильными, гидроксильными и амидными функциональными группами соответственно. Авторами было показано различие в интенсивности спектров ФЛ УТ с указанными функциональными группами на поверхности при трех значениях водородного показателя суспензии. Для этого были приготовлены суспензии УТ со значениями pH 1, 7 и 14 и получены их спектры ФЛ при возбуждении излучением с длиной волны 338 nm. Полученные результаты свидетельствовали о том, что при депротонировании карбоксильной группы наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ УТ-СООН, а при депротонировании гидроксильной группы — увеличение интенсивности ФЛ УТ-ОН. Интенсивность ФЛ УТ-NH₂ уменьшалась при изменении pH с исходного нейтрального и в кислую область, и в щелочную, что было объяснено авторами проявлением амфотерности NH₂-группы. Авторы пришли к выводу, что депротонирование поверхностных групп приводит к тушению ФЛ наночастиц по сравнению с протонированным состоянием поверхностных групп. Однако конкретных механизмов такого поведения ФЛ УТ при протонировании/депротонировании поверхностных групп выявлено не было.

Для эффективного использования УТ в качестве ФЛ-сенсора pH локального окружения необходимо установить зависимость ФЛ наночастиц от pH в широком диапазоне его изменения, а также выяснить механизмы влияния pH на характеристики спектров ФЛ УТ. Имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные зависимости ФЛ УТ от pH носят противоречивый характер [11]. Это объясняется различиями в методах синтеза УТ, вариацией исходных материалов-прекурсоров, из которых получены наночастицы. В подавляющем большинстве экспериментальных работ используются УТ, имеющие на своей поверхности целый набор разных функциональных групп, что не позволяет делать однозначные выводы из наблюдаемых зависимостей влияния pH на ФЛ. Имеются единичные публикации, посвященные исследованию УТ с монофункциональной поверхностью (УТ-СООН, УТ-ОН и УТ-NH₂) и позволившие выдвинуть гипотезу, согласно которой зависимость ФЛ от pH обусловлена протонированием и депротонированием функциональных поверхностных групп.

В настоящей работе была исследована зависимость от pH воды ФЛ УТ, синтезированных гидротермальным методом, с полифункциональной и монофункциональными (карбоксилированной и гидроксильной) поверхностями. Сравнительный анализ полученных спектров ФЛ и поглощения водных суспензий всех исследованных типов УТ при разных значениях pH позво-

лил подтвердить гипотезу, согласно которой полученные зависимости объясняются процессами протонирования/депротонирования поверхностных групп УТ.

Материалы и методы

Синтез УТ и приготовление суспензий

УТ были синтезированы гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина. Подробно синтез УТ с полифункциональной поверхностью (УТ-поли) описан в работе [16]. Для получения УТ-поли 550 mg порошка лимонной кислоты были растворены в 15 ml деионизированной воды, после чего было добавлено 3.5 ml этилендиамина. Далее раствор выдерживался в ультразвуковой ванне в течение 5–10 min для однородного перемешивания исходных реагентов. После этого смесь была перенесена в тefлоновую емкость автоклава объемом 25 ml. Герметичный автоклав был помещен в универсальный сушильный шкаф и выдерживался в течение 2 h при температуре 190°C.

Для функционализации УТ гидроксильными группами (УТ-ОН) высушенный остаток суспензии после синтеза смешивался с 1.8 g нитрида натрия и 5.5 ml соляной кислоты для удаления амидных групп. Для получения карбоксилированной поверхности УТ (УТ-СООН) к высушенному остатку добавлялось 12 ml воды и 5 ml раствора NaOH с концентрацией 0.5 M.

Для приготовления водных суспензий УТ использовалась деионизированная вода (система очистки воды *Millipore Simplicity UV*). Были приготовлены водные суспензии УТ-ОН и УТ-СООН с концентрацией 0.1 mg/ml и водная суспензия УТ-поли с концентрацией 0.01 mg/ml. Для изменения pH в диапазоне от 2 до 12 в суспензии добавлялись или кислота HCl, или щелочь NaOH. Выбор столь широкого диапазона изменения pH обусловлен в первую очередь тем, что вариация значений водородного показателя в человеческом организме составляет от 2 [17] до ~ 8.6 [18]. Кроме того, большой диапазон изменения pH позволит лучше исследовать депротонирование amino- и гидроксильной групп, pK_a которых для многих органических соединений лежат в диапазонах 9–10 и 9–12 соответственно [19]. Все измерения проводились при фиксированной температуре, равной 22°C.

Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры ФЛ водных суспензий УТ регистрировались на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 в диапазоне длин волн возбуждения от 250 до 500 nm с шагом 5 nm и в диапазоне длин волн испускания ФЛ от 250 до 700 nm с шагом 1 nm, спектральная ширина щели — 3 nm, чувствительность прибора низкая. Обработка спектров, заключающаяся в вычитании линий возбуждения ФЛ и сглаживании по 10 точкам фильтром Савицкого–Голея, проводилась с помощью программного обеспечения Spectragraph [20].

рН-метрия

Измерения водородного показателя водных суспензий УТ проводились с помощью ионометрического преобразователя Аквилон И-500, оснащенного рН-электродом рН InLab Nano (Mettler Toledo). Измеренные значения рН суспензий варьировались от 2 до 12 с помощью добавления водных растворов HCl (Sigma Aldrich, концентрация 1 М, рН 0) и NaOH (Диа-М, концентрация 1.8 М, рН 14).

Абсорбционная спектроскопия

Спектры оптической плотности водных суспензий УТ с различной функционализацией поверхности были измерены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Регистрация спектров проводилась в диапазонах 200–400 нм с шагом 1 нм, скорость сканирования — средняя, спектральная ширина щели — 1 нм.

Спектроскопия ИК поглощения

Для контроля состава поверхностных групп УТ после синтеза и функционализации поверхности был использован ИК спектрометр Varian 640-IR FT-IR, оснащенный НПВО-приставкой на основе кристалла алмаза. Спектральное разрешение составляло 4 cm^{-1} .

Измерение размеров наночастиц

Размеры наночастиц в суспензии определяли с помощью прибора Malvern ZetaSizer Nano ZS.

Результаты и обсуждение

Характеризация УТ

Согласно результатам динамического рассеяния света, синтезированные УТ в водных суспензиях имеют размеры 13.0 ± 2.5 , 8.1 ± 1.3 и $10.0 \pm 1.6 \text{ nm}$ для УТ-поли, УТ-ОН и УТ-СООН соответственно.

Состав поверхностных функциональных групп синтезированных УТ до и после функционализации был исследован с помощью спектроскопии ИК поглощения. Анализ ИК спектров показал, что на поверхности УТ-поли присутствует большое количество различных функциональных групп, таких как C–O–C, C=N, C=C, N–H, OH [21]. Однако после функционализации на поверхностях УТ-СООН и УТ-ОН преимущественно присутствуют группы COOH и OH соответственно (рис. 1). Стоит отметить, что в спектре ИК поглощения УТ-СООН обнаружен пик в районе 1375 cm^{-1} , соответствующий поглощению ангидридов карбоновых кислот [22]. Полученные спектры ИК поглощения свидетельствуют об успешности проведенной функционализации поверхностных групп УТ.

Спектроскопия поглощения

Для исследования влияния водородного показателя на оптические свойства УТ с различными функционализациями поверхности были приготовлены водные суспензии УТ с различными значениями рН и получены спектры их оптического поглощения. На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения УТ с различной функционализацией поверхности в нейтральной среде.

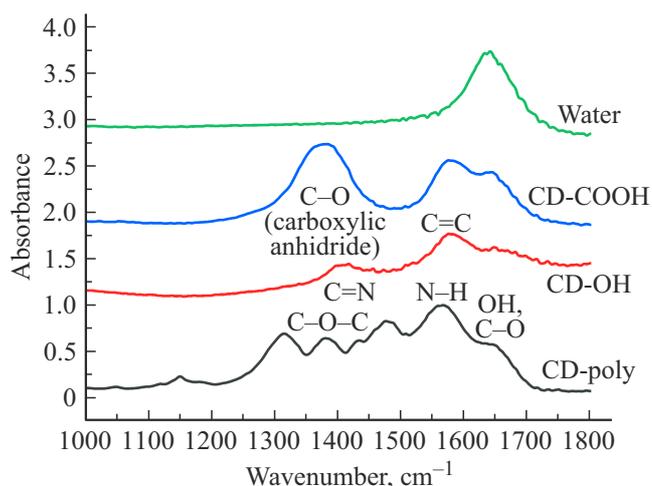


Рис. 1. Спектры ИК поглощения воды и порошков синтезированных УТ.

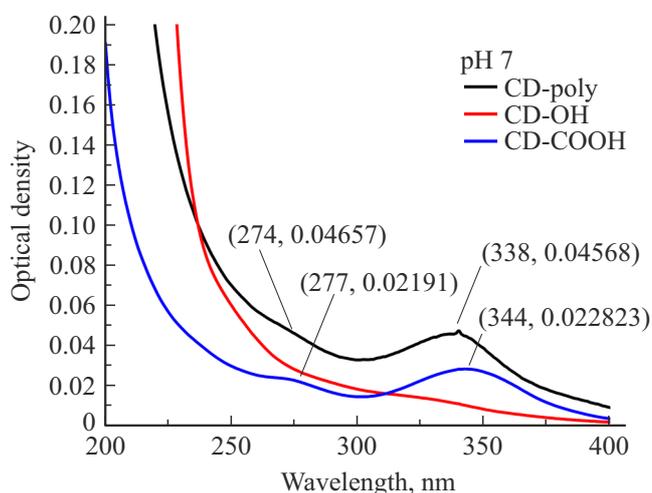


Рис. 2. Спектры оптического поглощения водных суспензий исследуемых УТ в нейтральной среде.

Как видно из представленных данных, спектры поглощения водных суспензий УТ имеют ряд особенностей. Во всех спектрах оптического поглощения исследуемых водных суспензий наблюдается интенсивное поглощение в коротковолновой области, правое плечо полосы которого простирается до $\sim 250\text{--}300 \text{ nm}$. Согласно литературным данным, поглощение УТ в этой области обусловлено $\pi\text{--}\pi^*$ -переходами в ароматических sp^2 -углеродах [23]. В спектрах поглощения УТ с полифункциональной и с карбоксилированной поверхностями наблюдается полоса поглощения в области 275 нм, соответствующая переходам $n\text{--}\pi^*$ связей C=O и переходам $\pi\text{--}\pi^*$ C=C-связей [24], а также полоса в области 340 нм, соответствующая $n\text{--}\pi^*$ -переходам связей –C=O, C–N или –C–OH в sp^3 -гибридизированных доменах, ассоциированных с карбоксильными (–COOH) или аминными (–NH₂) группа-

ми на поверхности УТ [25]. Эти полосы поглощения отсутствуют в спектрах оптического поглощения УТ-ОН.

Для анализа поведения спектров поглощения УТ с изменением водородного показателя воды были рассчитаны их производные второго порядка, представленные на рис. 3. Производные спектров оптической плотности водных суспензий УТ использовались для выявления их особенностей и различий между спектрами при варьируемых значениях рН, для разделения потенциально перекрывающихся полос при анализе спектров и для уменьшения вклада от рассеяния.

Как видно из представленных данных, изменение водородного показателя суспензии приводит к различным качественным изменениям спектров оптического поглощения образцов УТ. Так, значительные изменения графиков вторых производных оптической плотности в коротковолновой области спектра в районе 200–250 nm УТ-поли наблюдаются при значениях рН > 9. Графики вторых производных спектров поглощения УТ-ОН практически не меняются при малых значениях рН, однако начинают изменяться при значениях рН выше, чем ~ 4.5. Для образца УТ-СООН наблюдаются изменения графиков второй производной спектра поглощения в диапазонах рН < 3 и > 8.3. Важно отметить, что при увеличении водородного показателя суспензии для всех исследуемых УТ наблюдается сдвиг экстремума в графиках вторых производных спектров поглощения в область больших длин волн, что соответствует уменьшению расстояния между электронными уровнями $\pi-\pi^*$ -переходов в ароматических sp^2 -углеродах.

Изменения графиков вторых производных спектров поглощения водных суспензий УТ с различными функционализациями поверхности при варьируемых значениях рН наблюдались и в области 250–400 nm. В диапазоне 250–320 nm было обнаружено резкое изменение графиков вторых производных спектров поглощения водных суспензий УТ-СООН при рН < 3 и > 9 с явным смещением экстремума в область больших длин волн при увеличении водородного показателя суспензии. В области 320–400 nm наблюдалось изменение графиков вторых производных спектров поглощения водных суспензий для всех исследуемых УТ, но в разных диапазонах рН: для УТ-поли при рН < 3 и > 11, для УТ-ОН при рН > 8.6, для УТ-СООН при рН < 4.8 и > 9. Все эти изменения характеризовались смещением экстремума в область меньших длин волн, что свидетельствует об увеличении энергетического расстояния между уровнями, соответствующими $n-\pi^*$ -переходам связей $-C=O$, $C-N$ или $-C-OH$. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что влияние рН на спектры поглощения имеет комплексный характер: изменяется не одна отдельная полоса поглощения, а происходит целый ряд изменений. Обнаружено, что изменения характеристик графиков вторых производных спектров поглощения водных суспензий УТ соответствуют кислым (< ~ 5) и щелочным (> ~ 8) рН, что подтверждает гипотезу о

том, что наблюдаемые изменения могут быть обусловлены протонированием/депротонированием различных функциональных групп на поверхности УТ, в частности гидроксильных, аминогрупп и карбоксильных. Наблюдаемые смещения полос являются свидетельством изменения структуры электронных уровней УТ, что, в свою очередь, является основанием предполагать, что в спектрах ФЛ УТ изменения будут в похожих диапазонах изменения водородного показателя.

Для проведения сравнительного анализа зависимостей спектров поглощения и ФЛ УТ в воде от значений рН все наблюдаемые изменения в графиках вторых производных спектров поглощения водных суспензий УТ при изменении рН представлены в таблице.

ФЛ-спектроскопия

На рис. 4 представлены матрицы возбуждения и испускания ФЛ водных суспензий трех видов УТ при нейтральном значении рН 7 суспензий УТ (*a-c*) и спектры возбуждения и испускания ФЛ УТ в воде, соответствующие наиболее интенсивной ФЛ каждого из образцов (*d-f*). Предварительные эксперименты показали, что при используемых нами концентрациях УТ не проявляется эффект внутреннего фильтра, поэтому никакой дополнительной корректировки регистрируемых спектров не проводилось.

Из представленных данных следует, что спектры испускания ФЛ УТ в воде представляют собой широкие бесструктурные полосы, максимумы которых расположены на длинах волн 445 nm для УТ-поли, 405 nm для УТ-ОН и 432 nm для УТ-СООН. С учетом поправок на концентрации УТ в водных суспензиях наиболее интенсивно фотолюминесцируют полифункциональные УТ, почти в два раза менее интенсивно фотолюминесцируют УТ-СООН. Слабее всего ФЛ УТ-ОН: ее интенсивность почти в 25 раз меньше, чем интенсивность исходных УТ-поли. При этом ширины на полувысоте спектров испускания ФЛ УТ-поли и УТ-СООН совпадают, а значение этой же величины для УТ-ОН примерно на треть больше, что говорит о неоднородности флуорофоров УТ-ОН. Таким образом, из анализа полученных спектров ФЛ водных суспензий УТ при нейтральном рН 7 можно сделать вывод о том, что спектральные характеристики ФЛ УТ в воде существенно зависят от функционализации поверхности.

Как указывалось выше, для исследования влияния значения водородного показателя воды на ФЛ свойства УТ с различной функционализацией поверхности в приготовленных водных суспензиях варьировалось значение рН суспензии в диапазоне от 2 до 12. Из полученных матриц возбуждения и испускания ФЛ суспензий УТ (рис. 4) следует, что наибольшая интенсивность ФЛ УТ-ОН наблюдается при возбуждении излучением с длиной волны 320 nm. Ввиду того, что образец УТ-ОН обладает наименьшими ФЛ свойствами по сравнению с другими исследуемыми УТ, для большей контрастности изменений интенсивности ФЛ УТ от рН при последующем анализе этих зависимостей для всех УТ была

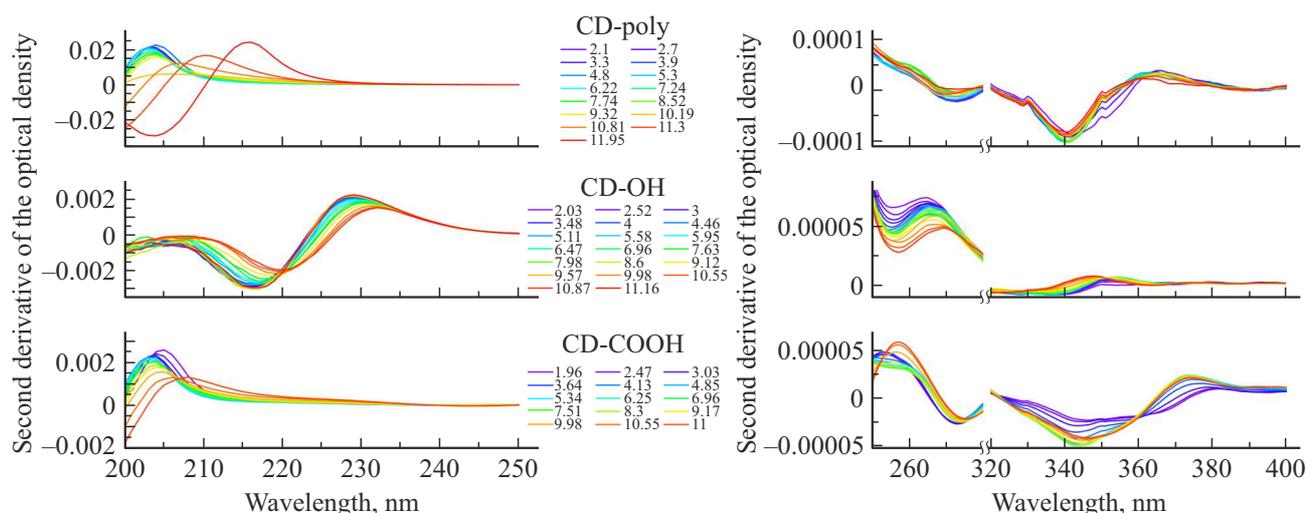


Рис. 3. Графики вторых производных спектров поглощения водных суспензий УТ с исследованными функционализациями поверхности при различных значениях рН.

Изменения спектров поглощения и ФЛ водных суспензий УТ с различной функционализацией поверхности при разных значениях рН суспензии

	Вид спектра	Диапазон длин волн/ положение максимума, nm	Изменение спектра*	Диапазон рН
УТ-поли	Поглощение	200–225	→ (12 nm)	> 9
	Поглощение	344–358	↑	< 3
УТ-ОН	Поглощение	210–225	→ (5 nm)	> 4.5
	Поглощение	220–240	→ (3 nm)	> 4.5
УТ-СООН	Поглощение	330–370	← (9 nm)	> 8.6
	Поглощение	200–210	← (2 nm)	< 3
	Поглощение	200–210	→ (5 nm)	> 8.3
	Поглощение	250–320	→ (7 nm)	< 3
	Поглощение	250–320	← (4 nm)	> 9
УТ-поли	Поглощение	320–370	↓	< 4.8
	Поглощение	320–370	↑	9
	Поглощение	360–390	← (7 nm)	< 4
УТ-поли	ФЛ	382	↑	> 9
УТ-ОН	ФЛ	434	↑	< 5
УТ-ОН	ФЛ	390	↑	> 8
УТ-СООН	ФЛ	380	↑	> 9
	ФЛ	425	↑	< 4.8
	ФЛ	425	↓	> 8

Примечание. * → — смещение максимума пика в красную область, ↑ — увеличение интенсивности пика, ← — смещение максимума пика в синюю область, ↓ — уменьшение интенсивности пика. В скобках указана величина спектрального сдвига.

выбрана длина волны возбуждения 320 nm. На рис. 5 представлены спектры ФЛ водных суспензий всех видов УТ при изменении значений рН в диапазоне от 2 до 12.

В результате анализа полученных спектров ФЛ водных суспензий всех типов УТ при изменении рН от 2 до 12 было обнаружено существенное влияние рН суспензии на ФЛ УТ, причем для разных УТ это влияние отличается (рис. 5). Изменения спектров ФЛ и соответствующие диапазоны изменения рН приведены в таблице.

Были рассчитаны и построены зависимости интегральной интенсивности ФЛ водных суспензий УТ с

различными поверхностными функциональными группами от величины водородного показателя воды. Эти зависимости представлены на рис. 6.

Из приведенных данных (рис. 6) видно, что зависимости интегральной интенсивности ФЛ водных суспензий УТ-поли и УТ-СООН от рН имеют схожий характер: наблюдается монотонное увеличение интенсивности ФЛ при изменении рН от 2 до 5 (для образца УТ-СООН это увеличение примерно в 2.5 раза больше по сравнению с таковым для УТ-поли). Далее следует участок рН от 5 до ~8.5, на котором интенсивность ФЛ несущественно уменьшается. При дальнейшем увеличении рН

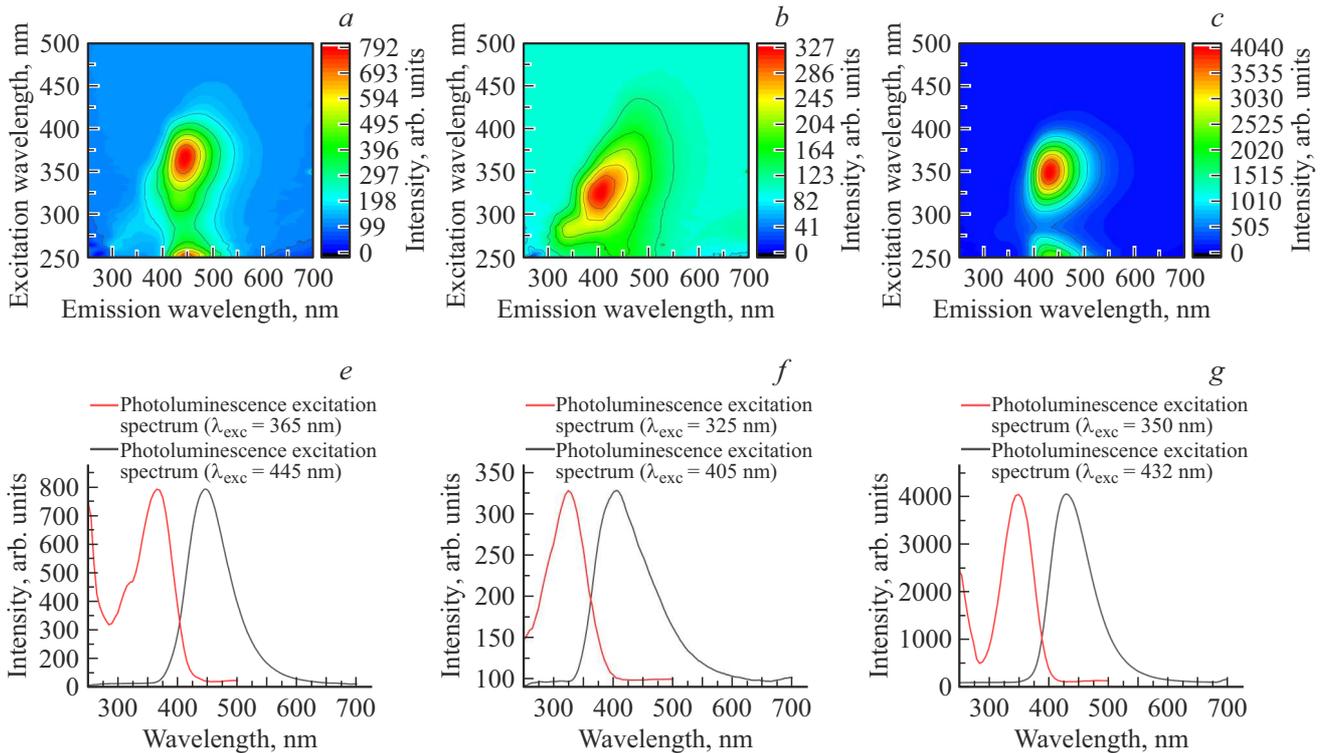


Рис. 4. Матрицы возбуждения/испускания ФЛ водных суспензий трех видов УТ при pH 7: (a) УТ-поли, (b) УТ-ОН, (c) УТ-СООН. Спектры возбуждения и испускания ФЛ (d) УТ-поли, (e) УТ-ОН, (f) УТ-СООН.

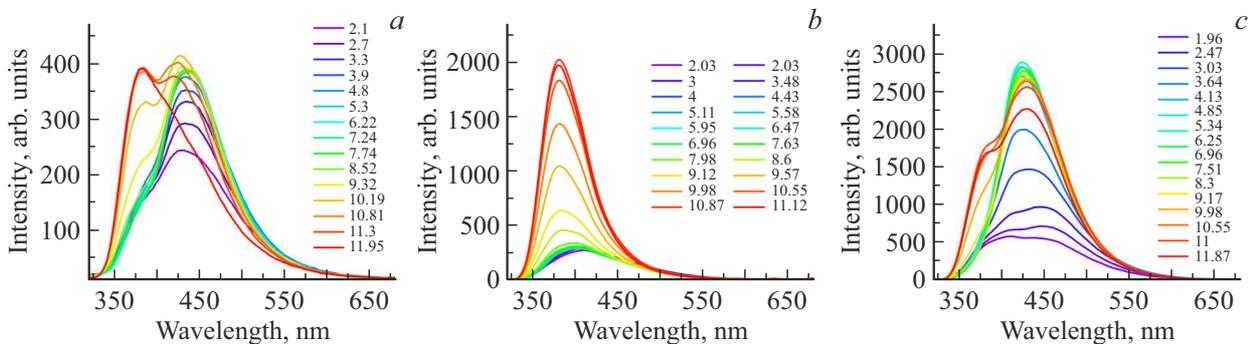


Рис. 5. Спектры ФЛ водных суспензий УТ с различными функционализациями поверхности при изменении pH: ФЛ (a) УТ-поли, (b) УТ-ОН, (c) УТ-СООН при возбуждении на 320 nm.

от 8.5 до 11 наблюдается рост интенсивности ФЛ, а в диапазоне pH от 11 до 12 интенсивность ФЛ обоих типов УТ уменьшается. Кардинально иначе выглядит зависимость интегральной интенсивности ФЛ водных суспензий УТ-ОН от pH: в диапазоне pH от 2 до 8 интенсивность ФЛ остается практически постоянной, однако при дальнейшем увеличении pH до 11 происходит резкое увеличение интенсивности ФЛ (примерно в 4 раза по сравнению с ФЛ при pH 2).

Как видно из таблицы и рис. 6, оптические характеристики (поглощение и ФЛ) водных суспензий УТ при изменении водородного показателя воды существенно зависят от функционализации поверхности УТ. Наибо-

лее интенсивные изменения в спектральных характеристиках УТ-ОН наблюдаются в области pH > 8, а в спектральных характеристиках УТ-поли, УТ-СООН — в областях pH < 5 и > 8. Эти значения pH попадают в диапазоны величин pK_a карбоксильных, амидных и гидроксильных функциональных групп (рис. 6), что свидетельствует о происходящих в суспензиях процессах депротонирования карбоксильных групп СООН при pH > 5, гидроксильных групп ОН и аминогрупп при pH > 8, присутствующих в небольших количествах на поверхностях УТ-поли и УТ-СООН [19]. На поверхности УТ-поли, как было обнаружено в результате ИК спектроскопии образца, присутствует большое количество раз-

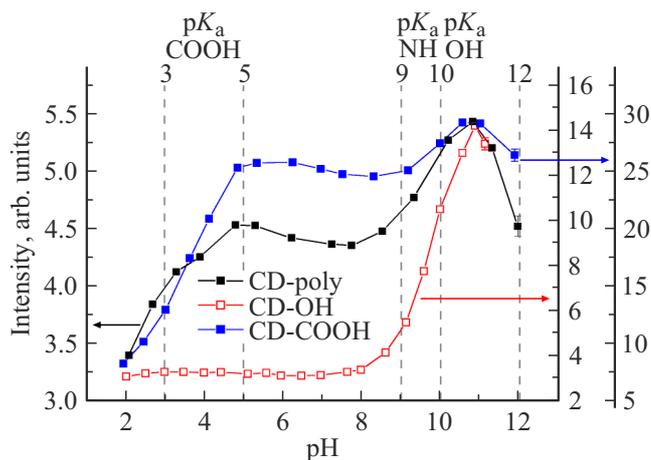


Рис. 6. Зависимости интегральной интенсивности ФЛ водных суспензий УТ с различными функционализациями поверхности от рН. Вертикальными линиями обозначены диапазоны pK_a карбоксильных, amino- и гидроксильных групп [19]. Длина волны возбуждения 320 nm.

личных функциональных групп, поэтому в оптических спектрах водных суспензий УТ-поли наблюдаются существенные изменения как в кислотных областях ($pH < 5$), так и в щелочных областях ($pH > 8$) значений рН.

Из полученных данных следует, что при депротонировании поверхностных групп $COOH$, OH и NH_2 наблюдается резкое увеличение интенсивности ФЛ водных суспензий УТ по сравнению со случаем, когда эти поверхностные группы УТ протонированы. Аналогичное поведение — увеличение интенсивности ФЛ при депротонировании молекулярных групп — было обнаружено у молекулы-красителя флуоресцеина [26,27]. По мнению авторов [28], такое явление может быть следствием того, что энергия триплетного возбуждения (T_3) депротонированной формы находится чуть ниже энергии ее синглетного состояния (S_1), за счет чего скорость межуровневого перехода от S_2 к T_3 больше в протонированной форме, чем в депротонированной. Следует также отметить, что полученные в настоящей работе результаты изучения влияния рН на ФЛ нескольких типов УТ в воде полностью согласуются с результатами аналогичных исследований для водных суспензий детонационных наноалмазов, имеющих на своей поверхности большое количество углерода sp^2 -гибридизации [29]. В указанной работе гипотеза о том, что полученная зависимость ФЛ углерода в sp^2 -гибридизации от рН окружения обусловлена процессами протонирования/депротонирования, подтверждена расчетами квантово-химическими методами.

Заключение

В настоящей работе исследовались УТ, синтезированные гидротермальным методом, с полифункциональной

и монофункциональными (карбоксилированной и гидроксильной) поверхностями.

Сравнительный анализ спектров поглощения и ФЛ водных суспензий трех типов наночастиц — УТ с полифункциональной поверхностью, с карбоксильными и гидроксильными группами — показал, что оптические свойства УТ в нейтральной среде ($pH \approx 7$) существенно зависят от функционализации поверхности наночастиц.

В результате исследования зависимости от рН окружения ФЛ водных суспензий УТ с различными функциональными группами на поверхности было обнаружено существенное влияние кислотности окружения наночастиц на их оптические свойства. Установлено, что наибольшие изменения в спектральных характеристиках всех типов УТ проявляются в одних и тех же диапазонах изменения рН 2–5 и 8–12. Полученные результаты объясняются процессами протонирования/депротонирования поверхностных групп УТ ($COOH$, OH и NH_2), что является подтверждением соответствующей гипотезы, выдвинутой различными авторами.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“ (проект № 21-2-1-53-1), при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета „Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Su et al. *Materials Chemistry Frontiers*, **4** (3), 821 (2020). DOI: 10.1039/c9qm00658c
- [2] N. Azam, M. Najabat Ali, T. Javaid Khan. *Frontiers in Materials*, **8**, 700403 (2021). DOI: 10.3389/fmats.2021.700403
- [3] O.E. Sarmanova et al. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **14** (4), 1371 (2018). DOI: 10.1016/j.na.2018.03.009
- [4] С.Ш. Рехвиашвили, Д.С. Гаев, Ч. Маргушев. *Опт. и спектр.*, **129** (12), 1589 (2021). DOI: 10.21883/os.2021.12.51747.2560-21
- [5] M.J. Molaei. *RSC Advances*, **9** (12), 6460 (2019). DOI: 10.1039/c8ra08088g
- [6] K.A. Laptinskiy, S.A. Burikov, S.V. Patsaeva, I.I. Vlasov, O.A. Shenderova, T.A. Dolenko. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **229**, 117879 (2020). DOI: 10.1016/j.saa.2019.117879
- [7] T. Dolenko, S. Burikov, K. Laptinskiy, J. M. Rosenholm, O. Shenderova, I. Vlasov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **212** (11), 2512 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201532203

- [8] K.A. Laptinskiy, S.A. Burikov, G.N. Chugreeva, O.E. Sarmanova, A.E. Tomskaya, T.A. Dolenko. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **29** (1), 67 (2020). DOI: 10.1080/1536383x.2020.1811236
- [9] M. Huang et al. *Nanomaterials*, **10** (4), 604 (2020). DOI: 10.3390/nano10040604
- [10] Y. Chen, X. Sun, W. Pan, G. Yu, J. Wang. *Frontiers in Chemistry*, **7**, 911 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2019.00911
- [11] C. Liu, F. Zhang, J. Hu, W. Gao, M. Zhang. *Frontiers in Chem.*, **8**, 605028 (2021). DOI: 10.3389/fchem.2020.605028
- [12] A. Pyne, S. Layek, A. Patra, N. Sarkar. *J. Materials Chem. C*, **7** (21), 6414 (2019). DOI: 10.1039/c9tc01629e
- [13] W. Lv, X. Wang, J. Wu, H. Li, F. Li. *Chinese Chem. Lett.*, **30** (9), 1635 (2019). DOI: 10.1016/j.ccl.2019.06.029
- [14] S. Dutta Choudhury, J.M. Chethodil, P.M. Gharat, Praseetha P. K., H. Pal. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8** (7), 1389 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00153
- [15] J. Ren et al. *Nanoscale*, **11** (4), 2056 (2019). DOI: 10.1039/c8nr08595a
- [16] O.E. Sarmanova et al. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **258**, 119861 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.119861
- [17] P.-J. Lu, *World J. Gastroenterology*, **16** (43), 5496 (2010). DOI: 10.3748/wjg.v16.i43.5496
- [18] T. Takeshima, M. Adler, M. Nacchiero, J. Rudick, D.A. Dreiling. *Am. J. Gastroenterol.*, **67** (1), 54 (1977).
- [19] Bordwell pKa Table https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/#pka_general [Accessed 10.10.2021].
- [20] F. Menges. „Spectragryph — optical spectroscopy software“, Version 1.2.15, 2020, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>
- [21] И.Ю. Денисюк, К.Ю. Логушкова, М.И. Фокина, М.В. Успенская. *Опт. и спектр.*, **126** (2), 177 (2019). DOI: 10.21883/os.2019.02.47200.300-18
- [22] T. Petit, L. Puskar. *Diamond and Related Materials*, **89**, 52 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.08.005
- [23] K.J. Mintz et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **176**, 488 (2019). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.01.031
- [24] B. De, N. Karak. *RSC Advances*, **3** (22), 8286 (2013). DOI: 10.1039/c3ra00088e
- [25] A.N. Emam, S.A. Loutfy, A.A. Mostafa, H. Awad, M.B. Mohamed. *RSC Advances*, **7** (38), 23502 (2017). DOI: 10.1039/c7ra01423f
- [26] E.A. Slyusareva, M.A. Gerasimov, A.G. Sizykh, L.M. Gornostaev. *Russian Phys. J.*, **54** (4), 485 (2011). DOI: 10.1007/s11182-011-9643-y
- [27] P. Zhou, Z. Tang, P. Li, J. Liu. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12** (28), 6478 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c01774
- [28] S.A.K. Elroby, R.M. El-Shishtawy, M.S.I. Makki. *Molecular Simulation*, **37** (11), 940 (2011). DOI: 10.1080/08927022.2011.578137
- [29] A.M. Vervalde et al. *J. Phys. Chem. C*, **125** (33), 18247 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03331