

## Термостимулированная деполяризация фотолюминесценции углеродных наноточек в коллоидной матрице

А. Н. Старухин<sup>+1)</sup>, Д. К. Нельсон<sup>+</sup>, Д. А. Курдюков<sup>+\*</sup>, Д. А. Еуров<sup>+</sup>, Е. Ю. Стовпяга<sup>+</sup>, В. Г. Голубев<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2017 г.

Впервые исследовано влияние температуры на поляризацию флюоресценции коллоидной системы углеродных наноточек (в глицерине) в условиях линейно поляризованной накачки. Установлено, что экспериментальная зависимость степени линейной поляризации флюоресценции от температуры описывается уравнением Левшина–Перрена, учитывающим вращательную диффузию люминесцирующих частиц (флюорофоров) в жидкой матрице. Размер флюорофоров в рамках модели Левшина–Перрена оказывается заметно меньше размеров углеродных наноточек, такое различие указывает, что малые атомные группы, ответственные за люминесценцию наноточки, характеризуются высокой сегментарной подвижностью с большой амплитудой движения относительно ядра наноточки.

DOI: 10.7868/S0370274X18040045

**Введение.** Углеродные наноточки являются новым видом люминофоров, их основу составляют наночастицы графита размером менее 10 нм [1–3]. С поверхностью графитового ядра связаны различные атомные группы (карбонильные, карбоксильные и другие), которые, по-видимому, в существенной степени определяют оптические свойства, химическую активность, степень гидрофильности и другие характеристики углеродных наноточек [2, 4]. Возможность функционализации поверхности наноточек различными атомными группами открывает возможность целенаправленного изменения их свойств [5, 6]. Углеродные наноточки отличаются простотой синтеза, дешевизной, малой токсичностью и химической инертностью, что выгодно отличает их от полупроводниковых квантовых точек. Наряду с применением в оптоэлектронике, устройствах хранения и преобразования энергии, катализе, углеродные наноточки вызывают особый интерес с точки зрения различных биомедицинских приложений [7–9]. Спектральный состав излучения наноточек позволяет рассматривать их как возможные источники белого света [10, 11].

Фундаментальной задачей исследования фотофизических свойств углеродных наноточек является установление природы оптических переходов в этих объектах, которая остается неясной [7]. Эффективным методом изучения свойств излучательных со-

стояний в различных атомных системах является поляризованная люминесценция [12–14], несущая информацию о структуре элементарных излучателей, их взаимодействиях между собой и с окружающей средой. Цель настоящей работы – исследование поляризованной люминесценции углеродных наноточек, внедренных в глицериновую матрицу. Впервые изучено влияние температуры на фотоиндуцированную поляризацию люминесценции углеродных наноточек. Показано, что деполяризация излучения при повышении температуры матрицы описывается уравнением Левшина–Перрена, связывающего деполяризацию излучения люминофора с его вращением. В рамках модели Левшина–Перрена оценен размер излучающих частиц, который указывает на сегментарную подвижность фрагментов наноточек, ответственных за их флюоресценцию.

**Эксперимент.** Существует значительное разнообразие методов синтеза углеродных наноточек. Углеродные наноточки, исследованные в настоящей работе, были получены путем термического разложения аминопропилтриэтоксисилана (APTES) в порах мезопористого кремнезема [15, 16]. Диаметр пор составлял ~3 нм [16]. Синтезированные наноточки экстрагировались из твердотельной матрицы глицерином. Исследовались коллоидные растворы наноточек в глицерине. В отличие от бесцветного глицерина растворы углеродных наноточек окрашены в светло-коричневый цвет. Согласно структурным исследованиям наноточки имели форму, близкую к сфериче-

<sup>1)</sup>e-mail: a.starukhin@mail.ioffe.ru

ской, и обладали графитоподобной структурой. По данным динамического светорассеяния размер наноточек составлял  $(3.3 \pm 0.9)$  нм [16].

Люминесценция углеродных наноточек возбуждалась линейно поляризованным лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм. Мощность возбуждения составляла  $\sim 30$  мВт. Регистрация оптических спектров проводилась с использованием дифракционного спектрометра. Степень поляризации люминесценции измерялась с помощью кварцевого модулятора [17] и линейного поляризатора в сочетании с двухканальной системой счета фотонов. Поляризационные измерения проводились в классических геометриях: “на отражение” (направления распространения возбуждающего и излучаемого света противоположны) и в “90°-геометрии” (направления распространения взаимно перпендикулярны).

**Результаты и обсуждение.** Фотолюминесценция углеродных наноточек содержит две компоненты: быструю (флюоресценция) с временем затухания  $\sim 10^{-9}$  с и медленную с временем затухания при комнатной температуре  $\sim 10^{-3}$  с (фосфоресценция). Флюоресценция обусловлена оптическими переходами из возбужденного синглетного состояния системы в ее основное состояние, фосфоресценция – аналогичными переходами из нижележащего триплетного состояния [18]. В условиях непрерывного возбуждения вклад фосфоресценции в фотолюминесценцию наноточек пренебрежимо мал, так что последняя представляет, в сущности, их флюоресценцию. Спектр флюоресценции наноточек в условиях непрерывного возбуждения светом с  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм представлен на рис. 1.

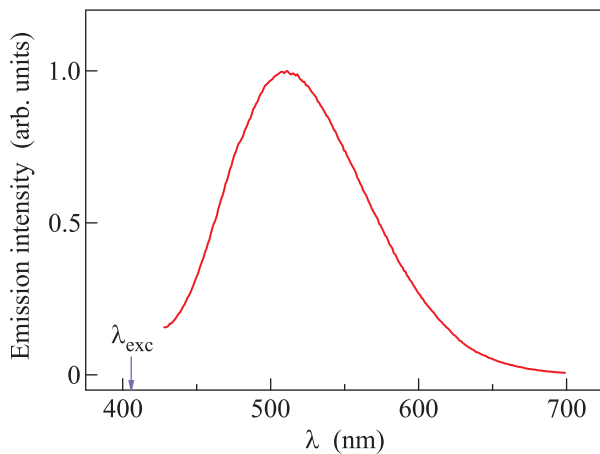


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр фотолюминесценции углеродных наноточек в глицерине:  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм,  $T = 298$  К

**Поляризованная флюоресценция.** Исследования флюоресценции показали, что при возбуждении линейно поляризованным светом излучение углеродных наноточек преимущественно линейно поляризовано в той же плоскости, что и возбуждающий свет. Степень линейной поляризации максимальна на коротковолновом краю полосы излучения и уменьшается по мере увеличения его длины волны. При возбуждении наноточек циркулярно поляризованным светом их излучение остается неполяризованным.

Известно, что в отсутствие внешних полей коллоидная система с жидкой средой оптически изотропна [19]. Наблюдаемая фотоиндуцированная линейная поляризация излучения указывает на скрытую оптическую анизотропию системы. Особенности поляризованной люминесценции наноточек могут быть объяснены в рамках осцилляторной модели [12]. В рамках этой модели ансамбль фотовозбужденных наноточек следует рассматривать как систему линейных, полностью анизотропных дипольных осцилляторов, ориентация которых в пространстве носит случайный характер. Линейно поляризованный свет возбуждает преимущественно осцилляторы, дипольные моменты которых ориентированы параллельно вектору  $\mathbf{E}$  световой волны. Если за время жизни излучательного состояния (время затухания осциллятора) ориентации дипольных моментов существенно не изменятся, излучение системы осцилляторов будет преимущественно поляризовано в той же плоскости, что и возбуждающий свет.

**Температурная зависимость поляризации излучения.** Влияние температуры на поляризованную люминесценцию наноточек исследовалось в 90°-геометрии, позволяющей минимизировать вклад рассеянного лазерного излучения в спектр фотолюминесценции. Возбуждающий свет, поляризованный с  $\mathbf{E} \parallel z$ , распространялся вдоль оси  $y$ , ( $\mathbf{k}_{\text{exc}} \parallel y$ ), излучение образца регистрировалось в направлении оси  $x$  ( $\mathbf{k}_{\text{emis}} \parallel x$ ). Измерялись интенсивность  $I$  и степень линейной поляризации излучения  $P$ :

$$P = \frac{I_z - I_y}{I_z + I_y}, \quad (1)$$

где  $I_z$  и  $I_y$  – интенсивности компонент излучения, поляризованных с  $\mathbf{E} \parallel z$  и  $\mathbf{E} \parallel y$  соответственно.

При фиксированной температуре степень поляризации излучения зависит от длины волны  $P = P(\lambda_{\text{emis}})$ . При изменении температуры вид зависимости  $P(\lambda_{\text{emis}})$  меняется (рис. 2). Повышение температуры приводит к деполаризации излучения. Эффект деполаризации максимален на коротковолновом краю полосы излучения и минимален – на длин-

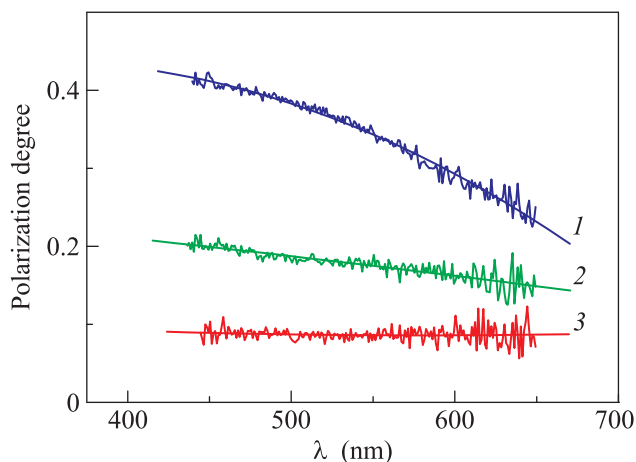


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости степени линейной поляризации излучения углеродных наноточек от длины волны излучения при температурах 298 К (1), 355 К (2) и 393 К (3)

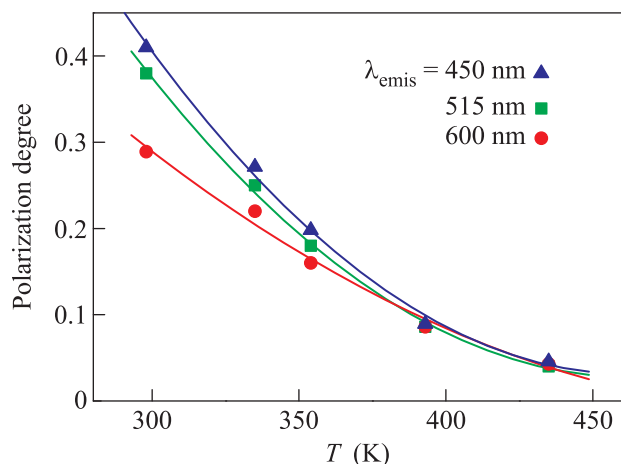


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость степени линейной поляризации излучения углеродных наноточек от температуры для различных спектральных участков полосы излучения. Точки – эксперимент, сплошные линии – аппроксимации экспериментальных зависимостей параболическими функциями

новолновом. На рис. 3 представлены зависимости степени поляризации излучения от температуры в максимуме полосы излучения, на ее коротковолновом ( $\lambda_{\text{emis}} = 450 \text{ nm}$ ) и длинноволновом ( $\lambda_{\text{emis}} = 600 \text{ nm}$ ) краях. Зависимости хорошо аппроксимируются параболической функцией (сплошные линии на рис. 3).

В разбавленных растворах можно пренебречь миграцией энергии между различными наноточками. В этом случае, как показывает опыт молекулярной спектроскопии [12, 14], определяющим механизмом деполяризации излучения коллоидных растворов мо-

жет быть броуновское вращение частиц (и соответственно связанных с ними дипольных осцилляторов). Тепловое движение молекул раствора нарушает первоначальное (созданное светом) анизотропное распределение осцилляторов по направлениям их дипольных моментов, стремясь к изотропизации функции распределения. Деполяризация излучения есть следствие этой изотропизации. Степень деполяризации определяется углом поворота молекулы за время жизни возбужденного состояния, который зависит от ее размера, температуры и вязкости среды. Зависимость степени линейной поляризации излучения сферических молекул от температуры раствора описывается уравнением Левшина–Перрена [12–14]:

$$\frac{1}{P(T)} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT\tau(T)}{\eta(T)V} = \frac{1}{P_0} + \frac{1}{V} \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) x, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура раствора,  $\tau(T)$  – время жизни излучательного состояния,  $\eta(T)$  – динамическая вязкость растворителя,  $V$  – объем молекулы,  $x \equiv kT\tau/\eta$ ,  $P_0$  – предельное значение степени поляризации (при  $\eta \rightarrow \infty$ ). При случайной ориентации дипольных моментов элементарных излучателей максимальное значение  $P_0 = 0.5$  достигается при одинаковой ориентации фотовозбужденного (поглощающего) и излучающего свет диполей.

В соответствии с (2) увеличение температуры уменьшает степень поляризации излучения вследствие усиления броуновского движения и уменьшения вязкости среды. С другой стороны, это увеличение повышает скорость безызлучательного распада излучательного состояния и приводит к уменьшению  $\tau$ , что способствует увеличению  $P$ .

Экспериментальные зависимости  $P^{-1}(x)$  для различных спектральных участков полосы излучения представлены на рис. 4. Значения переменной  $x$  вычислялись с учетом температурных зависимостей  $\eta(T)$  [20] и  $\tau(T)$ . Последняя определялась на основе температурной зависимости интенсивности флуоресценции  $I = I_x + I_y$ . С увеличением температуры интенсивность полосы излучения уменьшается, при этом форма полосы остается практически неизменной. В рамках трехуровневой схемы (основное состояние люминофора, возбужденные синглетное и триплетное состояния) интенсивность флуоресценции при низких уровнях возбуждения (область линейной зависимости  $I$  от  $I_{\text{exc}}$ )  $I \sim \tau I_{\text{exc}}$ . Если  $I_{\text{exc}} = \text{const}$ , то  $I(T) \sim \tau(T)$ . При анализе экспериментальных данных учитывалось, что при фиксированной темпера-

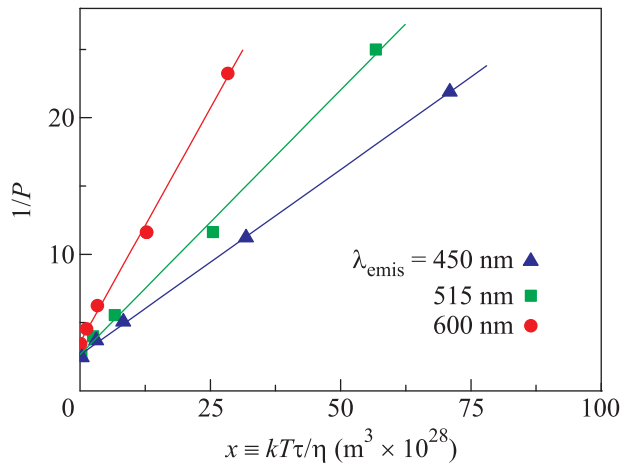


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость  $P^{-1}(x)$  для различных спектральных участков полосы излучения углеродных наноточек. Точки – эксперимент, сплошные линии – аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (2)

туре время жизни флюоресцентного состояния  $\tau$  меняется с длиной волны излучения [21, 22]. При вычислении переменной  $x$  принималось, что при комнатной температуре в максимуме полосы флюоресценции  $\tau \approx 5$  нс [18]. Как следует из рис. 4, экспериментальные зависимости  $P^{-1}(x)$  хорошо описываются уравнением (2), что доказывает “вращательный механизм” деполаризации излучения наноточек.

Предельные значения  $P_0$ , соответствующие степени поляризации излучения неподвижных частиц, отличаются для различных спектральных участков полосы излучения:  $P_0 \cong 0.38$  для  $\lambda_{emis} = 450$  нм,  $P_0 \cong 0.38$  для  $\lambda_{emis} = 515$  нм и  $P_0 \cong 0.28$  для  $\lambda_{emis} = 600$  нм. В рамках осцилляторной модели падение  $P_0$  в этом ряду можно объяснить увеличением угла между поглощающим и излучающим диполями по мере увеличения разности энергий соответствующих оптических переходов.

Сравнение эксперимента с теорией дает возможность оценить объем люминесцирующих частиц. С точностью 10% линейные размеры люминофоров, отвечающих за излучение различных длин волн, оказались практически одинаковыми  $\sim 0.9$  нм, что заметно меньше размеров углеродных наноточек, определенных методом динамического светорассеяния ( $3.3 \pm 0.9$  нм). Данный вывод совпадает с выводом, сделанном на основе измерений времени затухания анизотропии флюоресценции углеродных точек при комнатной температуре [22]. Как отмечалось выше, с поверхностью графитового ядра наноточек связаны различные атомные группы, кото-

рые в существенной степени определяют оптические свойства наноточек. Описанное несоответствие размеров излучателя (собственно люминофора) и наноточки можно объяснить тем, что атомные группы, ответственные за люминесценцию наноточки, слабо связаны с ее ядром и обладают высокой сегментарной подвижностью с большой амплитудой движения. Другими словами, термостимулированная деполаризация излучения углеродных наноточек связана, в основном, с локальной подвижностью упомянутых выше атомных групп и, в меньшей степени, – с вращением наноточки как целого. Подобное явление наблюдается, например, в комплексах, состоящих из малой молекулы красителя (флюоресцеин) и молекулы ДНК [23]. Заметим также, что в модели Левшина–Перрена удается воспроизвести основные особенности поведения зависимости  $P(\lambda_{emis})$  при изменении температуры, приведенные на рис. 2.

**Заключение.** Исследована температурная зависимость фотоиндуцированной линейной поляризации излучения коллоидного раствора углеродных наноточек в глицерине. Установлено, что деполаризация излучения при повышении температуры описывается уравнением Левшина–Перрена, указывая на вращательный механизм деполаризации. Из сравнения экспериментальной и теоретической зависимостей оценены размеры вращающихся излучателей. Результаты свидетельствуют, что атомные группы в наноточках, ответственные за фотолюминесценцию, обладают значительной локальной подвижностью.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект # 16-03-00472).

1. Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. A. S. Fernando, P. Pathak, M. J. Meziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P. G. Luo, H. Yang, M. E. Kose, B. Chen, L. M. Vaca, and S.-Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7756 (2006).
2. A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, V. Georgakilas, and E. P. Gia, *Chem. Mater.* **20**, 4539 (2008).
3. Y. Wang and A. Hu, *J. Mater. Chem. C* **2**, 6921 (2014).
4. M. A. Jhonsi and S. Thulasi, *Chem. Phys. Lett.* **616**, 179 (2016).
5. X. Wang, L. Cao, S.-T. Yang, F. Lu, M. J. Meziani, L. Tian, K. W. Sun, M. A. Bloodgood, and Y.-P. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5310 (2010).
6. H. Peng and J. Travas-Sejdic, *Chem. Mater.* **21**, 5563 (2009).
7. R. Jelinek, *Carbon Quantum Dots*, Springer Intern. Publ., Switzerland (2017).

8. S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, M. J. Meziani, J.-H. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, and Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. C* **113**, 18110 (2009).
9. F. Yuan, S. Li, Z. Fan, X. Meng, L. Fan, and S. Yang, *Nano Today* **11**, 565 (2016).
10. J. Joseph and A. A. Anappara, *Chem. Phys. Chem.* **18**, 292 (2017).
11. F. Wang, M. Kreiter, B. He, S. Pang, and C.-Y. Liu, *Chem. Commun.* **46**, 3309 (2010).
12. П. П. Феофилов, *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов*, Физматгиз, М. (1959) [P. P. Feofilov, *The Physical Basis of Polarized Emission*, Consultants Bureau, N.Y. (1961)].
13. D. S. Kliger, J. W. Lewis, and C. E. Randall, *Polarized Light in Optics and Spectroscopy*, Academic Press Inc., San Diego (1990).
14. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media (2006).
15. J. Zong, Y. Zhu, X. Yang, J. Shen, and C. Li, *Chem. Commun.* **47**, 764 (2011).
16. D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, E. Y. Stovpiaga, D. A. Kirilenko, S. V. Konyakhin, A. V. Shvidchenko, and V. G. Golubev, *Phys. Solid State* **58**, 2545 (2016).
17. S. N. Jaspersen and S. E. Schnatterly, *Rev. Sc. Instr.* **40**, 761 (1969).
18. D. K. Nelson, B. S. Razbirin, A. N. Starukhin, D. A. Eurov, D. A. Kurdyukov, E. Yu. Stovpiaga, and V. G. Golubev, *Optical Materials* **59**, 28 (2016).
19. Д. А. Фридрихсберг, *Курс коллоидной химии*, Химия, Л. (1974).
20. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*, N.Y. Glycerine Producers' Association (1963).
21. A. Sharma, T. Gadly, A. Gupta, A. Ballal, S. K. Ghosh, and M. Kumbhakar, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3695 (2016).
22. M. O. Dekaliuk, O. Viagin, Y. V. Malyukin, and A. P. Demchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16075 (2014).
23. J. R. Unruh, G. Gokulrangan, G. H. Lushington, C. K. Johnson, and G. S. Wilson, *Biophys. J.* **88**, 3455 (2005).