

П.П. Максимяк, К.Ю. Зенкова, В.М. Ткачук

Вуглецеві наночастинки. Виготовлення, властивості, перспективи використання

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, k.zenkova@chnu.edu.ua

Робота присвячена вивченню оптичних властивостей вуглецевих наночастинок, синтезованих за методикою, розвинутою в ході проведених нами експериментальних досліджень. Визначено оптимальні умови створення вуглецевих наноструктур з наперед визначеними властивостями. Отримано наночастинки до розмірів порядку 100 нм, максимум поглинання яких локалізований на довжинах хвиль у фіолетово-синій області спектра, а максимум люмінесценції у зеленій області спектра. Зроблено припущення про можливість використання отриманих частинок для кореляційної діагностики оптичних спекл-полів.

Ключові слова: вуглецеві наночастинки, люмінесценція, поглинання, оптичне поле.

Стаття постуила до редакції 01.10.2019; прийнята до друку 15.03.2020.

Вступ

Актуальність дослідження властивостей вуглецевих наноматеріалів пов'язана з унікальними властивостями цих структур, а саме з особливими оптичними проявами, їх люмінесценцію у видимій області спектра, аномальному поглинанні, хімічній пасивності, неагресивності до біологічних систем.

Згідно з існуючою класифікацією [1], люмінесцентні наночастинки поділяють на чотири класи, серед яких виділяють вуглецеві наночастинки, розміром порядку сотні нанометрів. Такі структури є досить привабливими, оскільки для них притаманна люмінесценція на довжинах хвилі в жовто-зеленій та червоній областях спектра. Тут ми виокремлюємо вуглецеві наночастинки з емісією, що регулюється, оскільки класичні традиційні підходи, як правило, дозволяють формувати частинки, емісія яких обмежується синьою областю спектра.

Аналіз методів [2] створення вуглецевих частинок виділяє метод top-down «зверху до низу» (TD) та метод bottom-up «з низу до верху» (BU). У TD методі вуглецеві частинки, як правило формуються з спеціально підібраних вуглецевмістких матеріалів, що задається способом та методом виготовлення. BU метод працює з підмножиною молекулярних початкових речовин, що дозволяє отримати частинку

в ході одного циклу.

До TD методів відносять лазерну абляцію та синтез на основі дії лазера, окислення, електрохімічне вивільнення, відповідно до BU методів - піроліз, ультразвуковий синтез, мікрохвильовий синтез, електрохімічний синтез, синтез без фізичної обробки, гідротермальний синтез. Не розглядаючи недоліки та переваги кожного з методів, нами був вибраний BU метод на основі гідротермічного синтезу вуглецевих наночастинок, з отриманням наночастинок порядку сотні нанометрів. Властивості створених частинок [3-6] істотно залежать від поверхневої структури оболонки та структури ядра, розміщення полярних груп, їх активних центрів. Механізм синтезу вуглецевої наночастинки, природа реагентів, особливості електронних переходів основи речовини визначають набір фотоіндукованих окисно-відновних реакцій обміну електронами між активними центрами донорів та акцепторів, а отже й самі властивості отриманих наночастинок. Вибраний нами метод дозволяє виділити наночастинки зі стабілізованими карбоксильними та аміно групами, з наперед заданими оптичними властивостями.

Вивченню вуглецевих структур присвячено чимало наукового доробку [7-9]. Але виокремлення та створення вуглецевих структур, які *заздалегідь визначені* та властивості яких передбачені, є окремою

задачею, що успішно була вирішена в ході виконання роботи, і що є проміжним етапом задачі діагностичного характеру аналізу випадкових оптичних полів.

Отже, метою даної роботи є поглиблення та розширення методики створення вуглецевих наночастинок з прогнозованими властивостями, а саме контрольованих розмірів, сильним оптичним поглинанням на довжині хвилі 405 нм та емісією у видимій області спектра на довжинах хвиль порядку 530 нм. Створення таких частинок дозволить провести діагностику спекл-полів, шляхом переміщення цих частинок по градієнту інтенсивності оптичними потоками з локалізацією їх в областях сингулярності. Такі діагностичні підходи розширюють існуючі кореляційно сингулярні методи обробки складних неоднорідних оптичних полів [10-15].

I. Основи підходів отримання вуглецевих наночастинок. Оцінка розмірів

Серед існуючих методик створення вуглецевих наночастинок [8], у нашому експериментальному підході, як було зазначено, використовується ВУ метод. Як реагенти [3] було вибрано цитринова кислота (0,2 г) та сечовина (0,2 г) у рівних співвідношеннях. У пластиковій пробірці суміш розчиняється у 5 мл дистильованої води до утворення прозорого розчину. Далі розчин переливається у фарфоровий тигель (об'ємом 10 мл) і у термошафі нагрівається при $t = 190^\circ \text{C}$ на протязі 2 годин. Результатом термічної обробки є утворення осаду, що складається з вуглецевих наночастинок, який після остигання розчиняється у 10 мл дистильованої води на протязі 3 годин. Розчинені у воді частинки вилучаються в окрему колбу. З метою отримання водного розчину однакових за розміром вуглецевих наночастинок використовується магнітна мішалка MicroMed 35 - 40 хвилин. Через 2 години в стані спокою після змішування, отримується розчин, який використовується для подальшого центрифугування для відокремлення частинок різних розмірів.

В процесі центрифугування використовується 8 центрифужних пробірок. Частота центрифугування

може мінятися від 500 об/хв до 13000 об/хв. Також регулюється час центрифугування. На першому етапі було встановлено частота центрифугування 500 об/хв, час центрифугування змінювався від 1 хвилини до 8 хвилин. За даний час візуально склад розчинів не змінювався, тобто осадження частинок не відбулося. Наступним етапом було змішування розчинів в одній ємності для розмішування мішалкою MicroMed і з продовженням центрифугування отриманого розчину, вже починаючи з 9 хвилин. Саме даний час центрифугування дозволив отримати осад крупних частинок й залишковий робочий розчин зі зваженими частинками. Отримання осаду дозволяє робити висновок про виокремлення вуглецевих частинок у залишковій рідині. Час центрифугування в процесі виготовлення частинок збільшувався. Для визначення кінцевого часу, коли зі збільшенням часу центрифугування концентрація наночастинок в робочому розчині не змінювалась, застосовувалися оптичні підходи оцінки оптичної густини розчинів.

Вимірювання оптичної густини виконувалась на установці, зображеній на рис. 1. Основними компонентами установки є лампа розжарювання йодного циклу зі стабілізатором (1), монохроматор МУМ 01 (6), кювета з підготовленим зразком (7) та фотодіод ФД-288В (8). Використання стабілізатора дозволяє тримати напругу на одному рівні та забезпечувати стабільність значення інтенсивності випромінювання падаючого пучка. Випромінювання джерела знаходиться в діапазоні довжин хвиль 90 - 2200 нм з якого, монохроматором виділяється робоча довжина хвилі, що відповідає максимуму поглинання отриманих вуглецевих наночастинок (405 нм) [1]. Приймачем випромінювання виступає германієвий фотодіод ФД-288 В, робочий діапазон довжин хвиль якого 190 - 1100 нм, темновий струм 40 нА.

Підготовка зразка для вимірювання оптичної густини здійснювалась наступним чином. Отриманий робочий розчин для різного часу центрифугування висушувався; для порівняння набору отриманих зразків, останні розчинялися в однаковому об'ємі дистильованої води (2 мл).

Оцінка значення оптичної густини здійснювалась

як $D = -\ln\left(\frac{I_\tau}{I_0}\right) = kl$, де I_τ - інтенсивність

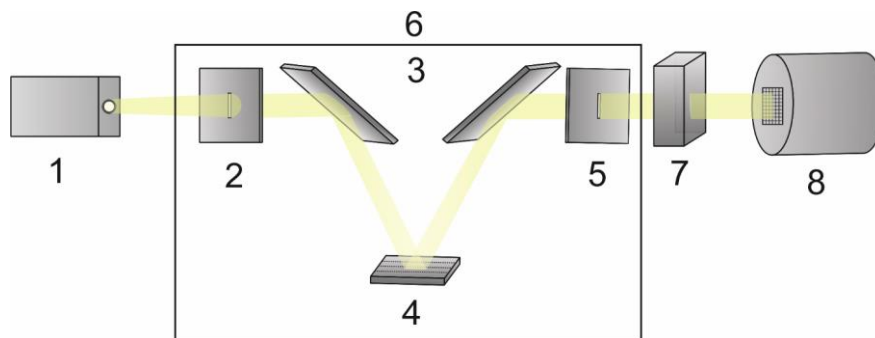


Рис. 1. Схема вимірювання оптичної густини зразків: 1 – лампа розжарювання йодного циклу зі стабілізатором, 2 – вхідна щілина, 3 – система поворотних дзеркал, 4 – дифракційне дзеркало, 5 – вихідна щілина 6 – монохроматор МУМ-01, 7 – кювета із зразком, 8 – фотодіод.

пропущеного випромінювання, I_0 - інтенсивність випромінювання, що падає на кювету, k - показник екстинкції, l - товщина кювети (10 мм).

Для прикладу, результати розрахунків оптичної густини для частоти центрифугування 500 об/хв. (405 нм) для різного часу центрифугування наведено на рис. 2.

Зокрема, для частоти центрифугування 500 об/хв (рис. 2), починаючи з 9 хв. до 23 хв. концентрація частинок збільшувалась, відповідно зі зменшенням сигналу на фотодіоді (8) (рис. 1). Збільшення концентрації частинок супроводжується збільшенням екстинкції зразків і відповідно зменшенням інтенсивності пропущеного випромінювання.

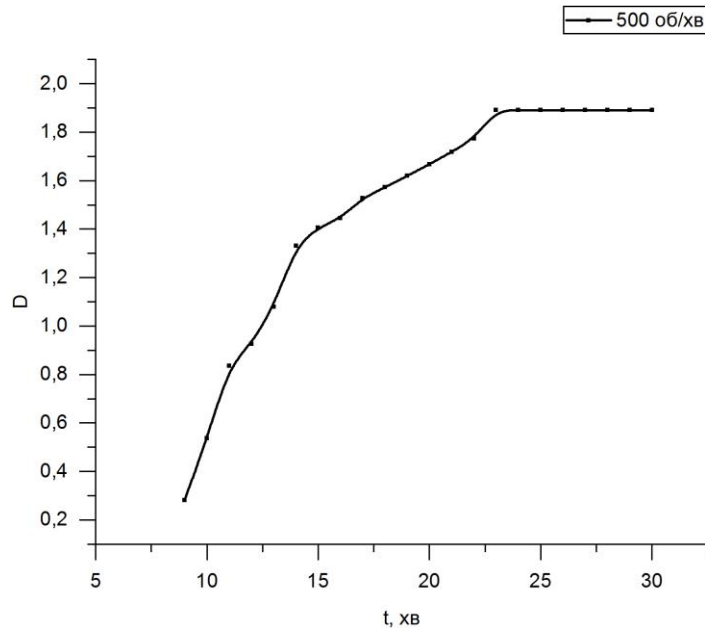


Рис.2. Залежність оптичної густини зразків від часу центрифугування для частоти центрифугування 500 об/хв. Точками відзначено експериментально отримані значення.

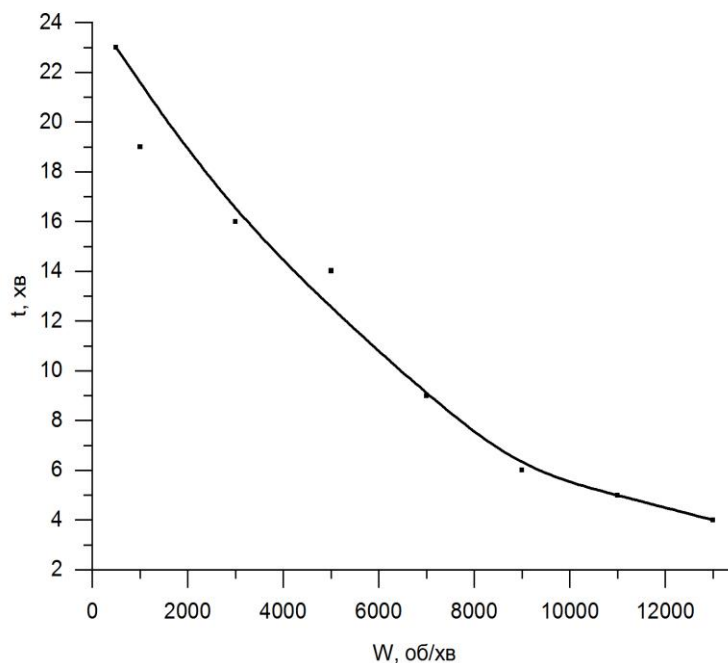


Рис. 3. Залежність часу осадження частинок від частоти обертання центрифуги. Точками відзначено експериментально отримані значення.

Результатом такої зміни є збільшення оптичної густини.

Від 23 хвилин сигнал на виході зразка лишився постійним. Не змінювалась й оптична густина зразків, що дозволяє зробити висновок про час, який за вибраних умов задає формування остаточного розчину з робочими наночастинками.

Для перевірки та контролю знайдених умов, робочі розчини, отримані для різного часу центрифугуванням зливаються в одну ємність, далі відбувається змішування цього розчину мішалкою MicroMed і центрифугування 23 хвилини з наступним контролем оптичної густини. Підтвердження результату значення оптичної густини, дозволяє зробити висновок, що для 500 об/хв саме 23 хвилина є той час, який відтворює умову отримання вуглецевих наночастинок. Отримані таким чином робочі розчини використовувалися нами для вивчення спектрів люмінесценції.

Аналогічним чином отримуються й контролюються робочі розчини для різної частоти центрифугування. Слід зауважити, що поступове збільшення частоти центрифугування зумовлює зменшення того часу, починаючи з якого спостерігається стала (незмінна) концентрація вуглецевих частинок в робочому розчині (рис. 3).

Отримані вуглецеві частинки, які є зваженими у водних розчинах підлягають ретельному виміру розмірів та спектральному аналізу.

Зокрема, в ході досліджень для виміру розмірів частинок використовувалась оптична установка, що складалась з біологічного імерсійного мікроскопа «Биолам 70» та CCD камери (Відеоокуляр DCM-500 SCOPE). Відеоокуляр підтримується операційними системами Windows 2000 / XP / 2003 / 7 (32 і 64 біт). Використовувалось програмне забезпечення ScopePhoto. Для виміру розмірів наночастинок програмна шкала калібрувалась. На даному етапі була можливість визначити середні розміри частинок від 920 нм для частоти центрифугування 500 обертів на хвилину до 515 нм для частоти центрифугування 4000 обертів на хвилину.

Для більш тонких вимірів використовувались підходи атомно-силової мікроскопії. Спеціально підготовлені зразки [16] досліджувались та оцінювались розміри структурних елементів, що дозволило визначити розміри вуглецевих наночастинок до 100 нм для частоти центрифугування 13000 обертів на хвилину. Саме водні розчини таких вуглецевих наночастинок дозволяють здійснити діагностику оптичних полів, спостерігати переміщення цих частинок внутрішніми оптичними потоками [17-19] й по просторовій зареєстрованій картині, візуалізованій люмінесценцією здійснити просторово-частотну обробку та відтворення фазових розподілів. Рухомість досліджуваних об'єктів, просторове переміщення оптичних полів можуть бути вивчено через аналіз структури (скелетона) оптичного поля, відтворення фазової інформації, зокрема використовуючи математичну обробку Гільберт-перетворенням [10-15].

II. Люмінесценція синтезованих вуглецевих наночастинок

Візуалізація структури (скелетона) оптичного спекл-поля вуглецевими наночастинками стає можливим, якщо люмінесценція наночастинок може бути зафіксована. З цією метою в роботі представлено результати виміру люмінесценції отриманих вуглецевих наночастинок на модифікованій установці, основа якої представлена на рис.1. Як джерело 1 тут використовується лазерне випромінювання. Додатковим оптичним елементом такої модифікованої схеми є світлофільтр СФ 12 з областю пропускання 410 - 650 нм, який розміщується за монохроматором для усунення розсіяного на об'єкті випромінювання (на рисунку не зображений). Максимум випромінювання світлофільтра 405 нм відповідає максимуму поглинання вуглецевих наночастинок. Досліджуваний зразок розміщується перед монохроматором. З метою запобігання теплових змін зі зразками, температурний режим та час експозиції строго контролювався. Зразок підготовлюється спеціальним чином: для вимірювання, в однакових умовах, люмінесценції водних розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих для різної частоти обертів центрифуги, оцінюється оптична густина розчинів. Однаковість значень оптичної густини, тобто однакове поглинання розчинів, вибирається як критерій готовності зразків для виміру люмінесценції. На рисунку 3 наведені спектри люмінесценції для зразків, при частоті центрифугування 500 об/хв, 5000 об/хв та 9000 об/хв, що відповідає отриманим вуглецевим частинкам, з переважними розмірами 920 нм, 530 нм, 400 нм. Як видно з отриманих результатів, максимум флуоресценції відповідає довжині хвилі 530 нм (рис. 4). Емісія вуглецевих наночастинок на цій довжині хвилі і використовується для вивчення оптичних полів.

Зі збільшенням частоти обертів центрифуги, максимум сигналу в спектрах люмінесценції поступово зменшується, що обумовлено меншим поглинанням частинками, а отже меншою емісією. Це корелює з результатами проведених вимірів розмірів частинок: зі збільшенням частоти обертів центрифуги отримуються вуглецеві частинки менших розмірів, керування якими стає можливим оптичними потоками.

Оптичні потоки, розподіл яких в аналізованому спекл-полі набуває складного характеру, задають просторове переміщення поглинаючих вуглецевих наночастинок з локалізацією їх в областях оптичних вихорів (сингулярностей) та у мінімумах інтенсивності [20-23]. Градієнтні оптичні сили обумовлюють переміщення частинок у дані області, з наступною їх візуалізацією через люмінесценцію наночастинок, які там локалізуються. Емісія наночастинок фіксується CCD-камерою.

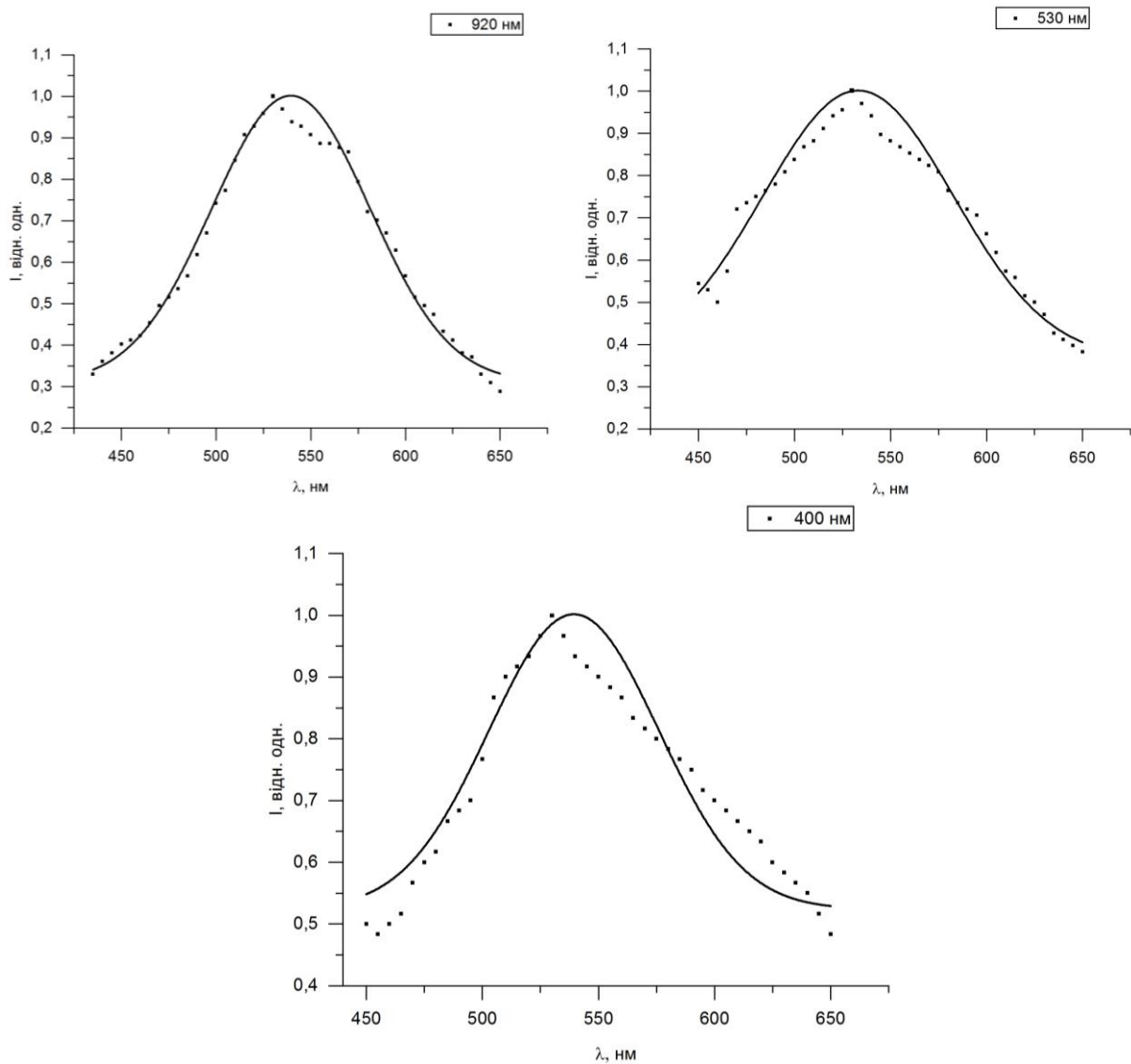


Рис. 4. Спектри люмінесценції вуглецевих частинок. На виносках зазначено переважний розмір отриманих частинок в ході експерименту. Точками на рисунках позначені зафіксовані експериментально отримані значення.

Отже, очікуваний прогноз: відновлюється структура (скелетон) база оптичного поля вуглецевими наночастинками з наперед відомими властивостями, а наступна математична обробка цієї картини, зокрема Гільберт-перетворенням, дозволить у реальному часі отримати інформацію про стан об'єкту.

Відмінною рисою даного підходу з використанням вуглецевих структур є те, що зменшується ймовірність похибки діагностики нулів амплітуди, оскільки градієнтні оптичні сили є напряму зв'язаними з величиною внутрішніх потоків енергії та їх просторовим розподілом в аналізованому спекл-полі. Перспективи вивчення оптичних полів вуглецевими наночастинками є багатообіцяючим механізмом проведення структурного аналізу оптичних спекл полів з відновленням фазової інформації про об'єкт, відтворенням інформації про просторові зміни в структурі нано- та макрооб'єктів.

Висновки

В ході проведених досліджень було отримано вуглецеві наночастинки з наперед визначеними властивостями, зокрема максимумом люмінесценції в зеленій області спектра на довжині хвилі 530 нм, та прогнозованих розмірів порядку 100 нм. Саме такі властивості формують можливість використовувати отримані частинки для кореляційної діагностики оптичних спекл-полів, відтворення фазової карти об'єкта, а згодом амплітудних розподілів мікро- та макрооб'єктів, стан яких змінюється в часі.

Максимyak П.П. – професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедри кореляційної оптики;
Зенкова К.Ю. – д.ф.-м.н., професор кафедри оптики і видавничо-поліграфічної справи;
Ткачук В.М. - аспірант кафедри оптики і видавничо-поліграфічної справи.

- [1] Y. Wang, A. Hu, Journal of Materials Chemistry C 34, (2014) (<https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>).
- [2] I.Y. Goryacheva, A.V. Sapelkin, G.B. Sukhorukov, Trends in Analytical Chemistry (2017), (<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.012>).
- [3] C.J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Susha, and A. L. Rogach, Optics Express 24(2), A312 (2016).
- [4] S.K. Pal, Carbon 88, 86 (2015) (<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.035>).
- [5] L. Ge, N. Pan, J. Jin, P. Wang, G. E. LeCroy, W. Liang, L. Yang, L. R. Teisl, Y. Tang, and Ya-P. Sun, J. Phys. Chem. C, 122(37), 21667 (2018) (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06998>).
- [6] R. Wang, K.-Q. Lu, Zi-R. Tang and Yi-J. Xu, Journal of Materials Chemistry A. 8(1-3), 19 (2013) (<https://doi.org/10.1039/C8RA04599B>).
- [7] A.P. Demchenko, Introduction to Fluorescence Sensing (Second Edition. Springer International Publishing, 2015).
- [8] G. Hong, Sh. Diao, A. L. Antaris, and H. Dai, Chem. Rev., 115(19), 10816 (2015) (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008>).
- [9] Y. Choi, Y. Choi, Oh-H. Kwon, and B.-Su Kim, Chemistry - An Asian Journal (2018) (<https://doi.org/10.1002/asia.201701736>).
- [10] C.Yu. Zenkova, M.P. Gorsky, P.A. Ryabiy, Optica Applicata 45(2), 139 (2015) (<https://doi.org/10.5277/oa150201>).
- [11] C.Yu. Zenkova, M.P. Gorsky, P.A. Ryabiy, Optical Memory and Neural Networks (Information Optics) 24(4), 303 (2015) (<https://doi.org/10.3103/S1060992X15040074>).
- [12] C.Yu. Zenkova, M.P. Gorsky, P.A. Ryabiy, Romanian Reports in Physics 67(4), 1401 (2015).
- [13] C. Yu. Zenkova, M. P. Gorsky, P. A. Ryabiy, and A. O. Angelskaya, Appl. Opt. 55(12), B78 (2016) (<https://doi.org/10.1364/AO.55.000B78>).
- [14] C.Yu. Zenkova, M.P. Gorsky, P.A. Ryabiy, Optica Applicata 46(1), 153 (2016) (<https://doi.org/10.5277/oa160114>).
- [15] C.Yu. Zenkova, M.P. Gorsky, P.A. Ryabiy, Proc. SPIE, 9258, 92582B (2015).
- [16] M.V. Nohovitsyna, Ye.P. Neustroev, Ye.K. Burtseva, A.P., Prokop'ev, Actual problems of radiophysics: International Conference (Tomsk, 2017), p.262 (in Russian).
- [17] O.V. Angelsky, M.P. Gorsky, P.P. Maksimyak, A.P. Maksimyak, S.G. Hanson, C.Yu. Zenkova, Optics Express 19(2), 660 (2011) (<https://doi.org/10.1364/OE.19.000660>).
- [18] C.Yu. Zenkova, M.P. Gorsky, P.P. Maksimyak, A.P. Maksimyak, Applied Optics 50(8), 1105 (2011) (<https://doi.org/10.1364/AO.50.001105>).
- [19] A.Ya. Bekshaev, O.V. Angelsky, S.V. Sviridova, C.Yu. Zenkova, Advances in Optical Technologies 723901 (2011) (<https://doi.org/10.1155/2011/723901>).
- [20] O.V. Angelsky, P.P. Maksimyak, T.O. Perun, Optics Letters 18(2), 90 (1993) (<https://doi.org/10.1364/OL.18.000090>).
- [21] O.V. Angelsky, A.Ya. Bekshaev, P.P. Maksimyak, A.P. Maksimyak, S.G. Hanson, Optics Express 26(11), 13995 (2018) (<https://doi.org/10.1364/OE.26.013995>).
- [22] O.V. Angelsky, P.P. Maksimyak, C.Yu. Zenkova, S.G. Hanson, D.D. Ivanskyi, Journal of Biomedical Optics 24(5), 055002 (2019) (<https://doi.org/10.1117/1.JBO.24.5.055002>).
- [23] O.V. Angelsky, Y.A. Ushenko, A.V. Dubolazov, O.Yu. Telenha, Advances in Optical Technologies 130659 (2010).

P.P. Maksimyak, C.Yu. Zenkova, V.M. Tkachuk

Carbon nanoparticles. Production, Properties, Perspectives of Use

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, pmaksimyak@gmail.com, k.zenkova@chnu.edu.ua,

Carbon nanoparticles with predefined properties and size were obtained by a bottom-up method with hydrothermal synthesis during our experimental approach. The methodology for the isolation of carbon nanoparticles, time of work solution obtaining, measuring of luminescent spectra was worked out. Centrifugation of solutions with synthesized carbon nanoparticles by different speed rotation allowed to isolate particles in a wide size range from micron to hundred nanometers. Widening of hydrothermal synthesis method gives the possibility to obtain particles with strong optical absorption at 405 nm, emission at 530 nm, and size about 100 nm. The prospects for controlling these particles by optical flows and gradient optical forces form new approaches in solving the inverse phase problem in optics, expanding the existing correlation approximations, given new mechanisms of real-time recreation of macro and micro objects and random optical speckle-fields.

Keywords. Carbon nanoparticles, luminescent spectra, optical flow.