

Сольватохромные эффекты в спектрах поглощения и люминесценции и стабильность квантового выхода эмиссии углеродных наночастиц (часть II)

С. А. Казарян, В. Н. Неволин, С. Х. Пилосян

Исследованы и анализированы спектроскопические особенности сольватохромных эффектов полос поглощения и люминесценции, а также параметров квантового выхода эмиссии (QYE) протонных и апротонных растворов углеродных наночастиц (CNPs), синтезированных методом микроволнового излучения из смеси лимонной кислоты и мочевины. Установлено, что квантовый выход эмиссии частиц имеет экспоненциальную зависимость от полярности и суммы кислотности и основности растворителей. Изучено влияние водородной связи и взаимодействия частиц с электромагнитным излучением на параметры сольватохромных эффектов полос поглощения, люминесценции и квантовый выход эмиссии наночастиц. В рамках моделей Липперта – Матага, Билота – Кавского, Липтая, Макрея, Камлета – Тафта, Каталана и методом линейного регрессивного анализа установлено, что сольватохромные эффекты углеродных наночастиц, кроме универсальных взаимодействий, также в значительной мере зависят от специфических взаимодействий. Рост полярности и суммы кислотности и основности растворителей создает гипсохромный сдвиг полосы поглощения 410 нм и батохромный сдвиг полосы зеленой люминесценции углеродных наночастиц. Показано, что оптические центры зеленой эмиссии локализованы на поверхностях частиц. Предложена модель энергетических уровней центров зеленой эмиссии частиц. Установлено, что дипольный момент возбужденного состояния центров больше дипольного момента основного состояния.

Ключевые слова: люминесценция наночастиц, флуоресценция наночастиц, углеродные наночастицы, квантовый выход эмиссии наночастиц, синтез углеродных наночастиц, сольватохромный эффект наночастиц, дипольные моменты наночастиц, Стоксов сдвиг.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-5-21

Введение

Многочисленные и разносторонние исследования фундаментальных, технологических и эксплуатационных свойств углеродных наночастиц (CNPs) раскрыли их огромный потенциал для широкого применения во многих областях науки, технологии, техники, медицинской диагностики и приборостроения [1 – 9]. Существенная часть CNPs-материалов с диаметром частиц менее 10 нм обладают рядом уникальных спектроскопических, в том числе, люминесцентных и технологических свойств. Люминесцирующие углеродные частицы представляют собой отдельный класс новых перспективных материалов. Такие важные особенности и свойства

люминесцирующих углеродных частиц, как простота синтеза, высокая управляемость в широком диапазоне параметров спектра фотолюминесценции (PL), высокий квантовый выход эмиссии (QYE), хорошая растворимость и стабильность в различных растворителях, низкая токсичность, биосовместимость и высокая чувствительность к различным типам ионов и молекул создали возможности их широкого применения. В настоящее время люминесцирующие CNPs-материалы успешно используют для изготовления светоизлучательных приборов [10], квантовых генераторов [11], различных сенсорных датчиков [12 – 15], солнечных фотоэлектрических конверторов [4, 16], и оптических зондов для биомедицины [1, 17, 18].

Люминесцентные свойства CNPs-материалов тесно связаны со способами синтеза, индивидуальными свойствами прекурсоров, методами и условиями сепарации и модификации параметров частиц после их синтеза. В настоящее время разработаны многочисленные технологии синтеза, сепарации и модификации CNPs-материалов [1, 7 – 9, 19 – 22], которые позволяют получать люминесцирующие углеродные частицы для разнообразного применения. Наиболее перспективными, удобными и дешевыми методами, из всех известных способов получения люминесцирующих CNPs-материалов, являются сольвотермальный (ST) [7 – 9] и микроволновый (MW) синтез частиц из лимонной кислоты (CA) [5, 9, 19, 22]. Синтез сольвотермальным и микроволновым методами, в зависимости от режимов и условий синтеза, позволяет получить частицы с полосой фотолюминесценции в различных областях длин волн и высоким значением квантового выхода эмиссии.

Фундаментальные свойства углеродных наночастиц на практике легко и в широком интервале гибко управляются при помощи квантово-размерного эффекта [1, 9], а также путем изменения типов и концентраций поверхностных функциональных групп [6, 9, 23], примесных гетероатомов и собственных дефектов в решетке углеродных ядер частиц [3, 5, 24]. В качестве гетероатомов чаще всего используют N, S и P, присутствие которых как в углеродном ядре наночастиц, так и в составе функциональных групп оказывает сильное влияние на люминесцентные и другие свойства CNPs-материалов. Легирование углеродных частиц на практике осуществляют в процессе их синтеза путем использования смеси углеродсодержащих и содержащих атомы N, или S, или P предшественников.

Одним из важных и удобных способов улучшения люминесцентных и других свойств углеродных наночастиц, с точки зрения науки и технологии синтеза, является легирование частиц атомами N. Атомы азота в кристаллической решетке углеродного ядра наночастицы образуют различные центры, которые сильно влияют на электронные, оптические и люминесцентные свойства частиц [5]. Например, величина запрещенной зоны, соответственно и длина волны полосы фотолюминесценции, зависит от концентрации графитного sp^2 азота в углеродном ядре частицы. При этом с ростом концентрации графитного азота запрещенная зона частиц монотонно сужается, а полоса фотолюминесценции смещается в красную область спектра [3, 5]. Ковалентные радиусы атомов азота

(70,0 пм) и углерода в sp^2 состоянии (70,5 пм) практически не отличаются. Благодаря этому и своему электронному строению, атомы азота достаточно легко и в больших количествах встраиваются в кристаллическую решетку углеродных ядер наночастиц, без существенных искажений параметров решетки. Именно эти обстоятельства позволяют из смеси лимонной кислоты и мочевины синтезировать легированные азотом углеродные частицы различных типов, люминесценция которых меняется от голубого до красного цвета [5, 25, 26].

Кроме легирования углеродных ядер частиц, атомы азота также часто участвуют в образовании различных типов поверхностных азотсодержащих групп, в том числе и $-NH_2$ аминогрупп, которые либо сами являются центрами эмиссии, либо участвуют в процессах поглощения и люминесценции углеродных наночастиц [3, 5, 7, 9, 16]. Присутствие азотсодержащих групп придает особые спектроскопические свойства частицам, сильно влияет на параметры их полос фотолюминесценции и величину квантового выхода эмиссии QY , а также резко повышает сенсорные способности частиц к различным внешним воздействиям. Как размеры, так и тип, плотность функциональных групп углеродных наночастиц тесно связаны с условиями и методом синтеза. Об этом наглядно свидетельствует пример сольвотермального синтеза углеродных наночастиц при различных условиях из смеси лимонной кислоты и мочевины. В работе [25] установлено, что при сольвотермальном синтезе повышение концентрации водородной связи растворителя сопровождается ростом размеров частиц и, соответственно, bathochromным смещением полосы фотолюминесценции. Аналогичный эффект наблюдается в случае сольвотермального синтеза углеродных наночастиц в диметилформамиде, при постоянной температуре и различных давлениях паров растворителя, где образуется дисперсия частиц различных размеров с голубой, оранжевой и красной люминесценцией [27]. При этом с повышением давления в реакторе доля частиц больших размеров в дисперсии растет, а частиц меньших размеров — уменьшается. Рост размеров углеродных наночастиц и bathochromный сдвиг полосы фотолюминесценции также происходит при увеличении длительности сольвотермального синтеза в этаноле частиц из смеси лимонной кислоты и мочевины [9].

Результаты многочисленных исследований позволяют надежно констатировать, что при синтезе CNPs-материалов, независимо от способов их синтеза, типов и свойств используемых предшественников, практически всегда образуется

смесь из частиц с широкой дисперсией размеров и различными типами функциональных групп. Ярким примером этого является получение частиц разными способами из смеси лимонной кислоты и мочевины (частицы CNPs-CA/UR) [22, 28, 29]. Мембранное разделение частиц CNPs-CA/UR по размерам показало, что смесь состоит из двух основных типов наночастиц — с голубой и зеленой люминесценцией [29]. По данным работы [22], зеленая люминесценция обусловлена электронными переходами карбоксильных групп частиц, а голубая — электронными переходами гидроксильных групп. Однако, в работах [19, 29] сделано предположение, что центрами зеленой эмиссии частиц CNPs-CA/UR являются не функциональные группы, а поверхностные фрагменты, при этом химическая формула и структура таких фрагментов существенно отличаются. Наличие на поверхностях частиц различных типов функциональных групп, легирующих элементов в углеродном ядре, а также широкая дисперсия частиц по размерам на практике приводят к сложным взаимодействиям углеродных наночастиц с молекулами внешней среды. Это сильно усложняет интерпретацию экспериментальных результатов и резко сужает области практического применения углеродных наночастиц. Указанные проблемы обычно устраняют различными методами, к числу которых относятся разделение частиц по размерам и специальная модификация функциональных групп наночастиц.

Практическое применение люминесцирующих CNPs-материалов предусматривает их использование в виде различных растворов и твердых композитов. Поскольку основные спектроскопические параметры и квантовый выход эмиссии CNPs-материалов сильно связаны с физико-химическими свойствами среды, то, очевидно, что глубокое изучение оптических и люминесцентных свойств частиц в различных растворителях является важной, для развития технологии синтеза и применения CNPs-материалов, задачей. Несмотря на огромную важность взаимодействия углеродных частиц с внешней средой, особенности люминесцентных и оптических параметров и сольватохромных эффектов углеродных наночастиц в большинстве типов протонных и апротонных растворителей в настоящее время остаются малоизученными. В частности установлено, что, во-первых, зависимые [30] и независимые [31, 32] от длины волны возбуждающего излучения полосы фотолюминесценции частиц обладают существенным положительным сольватохромным эффектом. Во-вторых, сольватохромные эффекты полос фотолюминесценции первых

типов частиц связаны, в основном, с параметрами универсальных взаимодействий, а вторых типов частиц — с параметрами специфических взаимодействий.

Кроме сольватохромных эффектов в спектрах поглощения и люминесценции, универсальные и специфические взаимодействия также сильно влияют на величину и стабильность квантового выхода эмиссии углеродных наночастиц [31, 33]. В этих работах установлено, что общей тенденцией для различных типов углеродных наночастиц является экспоненциальная связь между величиной квантового выхода эмиссии и относительной диэлектрической проницаемостью растворителя. Основным механизмом воздействия растворителей на спектроскопические и эмиссионные параметры частиц обусловлен взаимодействием дипольных моментов молекул растворителей и углеродных частиц в основном и возбужденном состояниях. Поэтому развитие современных технологий синтеза, сепарации, модификации, а также улучшения эмиссионных свойств и расширения области применения CNPs-материалов, требует глубокого изучения и установления молекулярных структур, механизмов возбуждения и эмиссии люминесцирующих центров углеродных наночастиц, а также численный расчет дипольных моментов частиц в возбужденном и основном состояниях.

Цель настоящей работы — исследование и анализ особенностей универсальных и специфических взаимодействий в протонных и апротонных растворителях углеродных наночастиц, синтезированных методом микроволнового излучения из смеси лимонной кислоты и мочевины, а также изучение и анализ сольватохромных эффектов полос поглощения и зеленой эмиссии частиц CNPs-M6 в растворителях и зависимости квантового выхода эмиссии частиц от физико-химических свойств растворителей.

Материалы, технология синтеза углеродных наночастиц и способы приготовления образцов их растворов

Способ и условия синтеза исследуемых частиц типа CNPs-M6 на основе лимонной кислоты (CA) и мочевины (URA) в качестве источников углерода и азота, соответственно, приведены в работе [33]. Навески сухих порошков лимонной кислоты и мочевины в количестве 2,0 г и 3,75 г растворили в 25 мл дистиллированной воды (DW), до получения прозрачного раствора. Раствор в кварцевом стакане цилиндрической формы с вместимостью 250 мл

и диаметром 50 мм обрабатывали в бытовой микроволновой печи MS-2006M в течение 6 мин при мощности микроволнового излучения 380 Вт.

С целью получения частиц с достаточно близкими параметрами, синтезированную сухую массу CNPs-M6 предварительно растворили в чистом изопропиловом спирте при нормальных условиях в течение 48 ч. Далее нерастворимую в спирте твердую массу извлекали из раствора кантованием. Изопропиловый раствор CNPs-M6 хранили при нормальных условиях в темноте, для приготовления образцов протонных и апротонных растворов частиц и исследования их оптических, люминесцентных, а также других спектроскопических свойств. С учетом растворимости частиц CNPs-M6 и диапазонов окон оптической прозрачности различных растворителей были выбраны 14 химически чистых протонных и апротонных растворителей. Протонные растворители: дистиллированная вода (Wt); этиловый спирт (EtOH); изопропиловый спирт (IPOH); уксусная кислота (AcAc); муравьиная кислота (FAc); формамид (FAM). Апротонные растворители: диметилсульфоксид (DMSO); диметилформамид (DMF); ацетон (Ac); этилацетат (EtAc); бутилацетат (BuAc); дибутилсебадинат (DBS); толуол (TL) и н-гексан (n-Hx).

Концентрация частиц CNPs-M6 во всех исследованных растворах имела одинаковое значение. Растворы приготавливали высушиванием в стеклянных бюксах заданного количества исходного спиртового раствора CNPs-M6, при температуре 80 °С до получения постоянных сухих масс, и переносом в бюксы по 20 мл выбранных растворителей. С целью улучшения однородности растворов и повышения стабилизации параметров сольватных оболочек углеродных наночастиц, все растворы CNPs-M6 непосредственно после их приготовления перемешивали на горизонтальном шейкере при нормальных условиях и хранили в темноте в течение 24 ч.

При приготовлении образцов частиц CNPs-M6 и их растворов использовали весы GX-600 с точностью 1,0 мг и MB-210A с точностью 0,01 мг, универсальный лабораторный шейкер LOIP LS-110 и сушильный шкаф Ulab UT-4654.

Техника измерения оптических и люминесцентных параметров образцов углеродных наночастиц

Спектры оптической плотности (D) образцов растворов углеродных наночастиц измеряли на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer).

В оптических и люминесцентных исследованиях использовали кварцевые кюветы типа QS-10. Измерение спектров оптической плотности всех растворов углеродных наночастиц проводили относительно поглощения соответствующего чистого растворителя.

Люминесцентное исследование растворов углеродных наночастиц проводили на специализированной установке сканирующей микрофотолюминесценции (MPL) с параболическим зеркалом для фокусировки возбуждающего излучения и сбора люминесцентного излучения. Люминесценцию возбуждали перпендикулярно выходному окну кюветы модулированным (537 Гц) лазерным излучением 406 нм со средней мощностью 10 мВт. Диаметр пучка возбуждающего излучения в фокальной плоскости параболического зеркала имел значение ~ 30 мкм. При измерении фотолюминесценции внутренняя поверхность выходного окна кюветы (граница “окно кюветы – раствор CNPs”) размещали в фокальной плоскости параболического зеркала установки MPL [23].

В качестве стандартов, для измерения величин QYE растворов CNPs, использовали дигидрат сульфата хинина в 0,1 М сернокислом растворе ($QYE \sim 54,0\%$) и родамин RH-40 в этаноле ($QYE \sim 95,0\%$). Величины квантового выхода образцов QYE_{sp} исследуемых растворов CNPs рассчитывали по формуле [23]

$$QYE_{sp} = QYE_{st} \frac{R_{PL}^{sp} n_{sp}^2}{R_{PL}^{st} n_{st}^2}, \quad (1)$$

где QYE_{st} — квантовый выход эмиссии стандарта; R_{PL}^{sp} и R_{PL}^{st} — интегральное значение люминесцентной способности $R_{PL}(\lambda)$ [23] в заданном интервале длин волн, при возбуждении излучением 406 нм, а n_{sp} и n_{st} — показатели преломления образцов растворов CNPs и стандарта, соответственно. Для минимизации ошибок оптических и люминесцентных измерений, концентрацию углеродных наночастиц в растворах выбирали так, чтобы величина коэффициента поглощения на длине волны возбуждения люминесценции не превышала $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Настоящие исследования являются продолжением работы [33], где детально изучены и проанализированы сольватохромные эффекты и стабильность спектроскопических параметров различных типов углеродных наночастиц. Наряду с исследованиями сольватохромных эффектов в

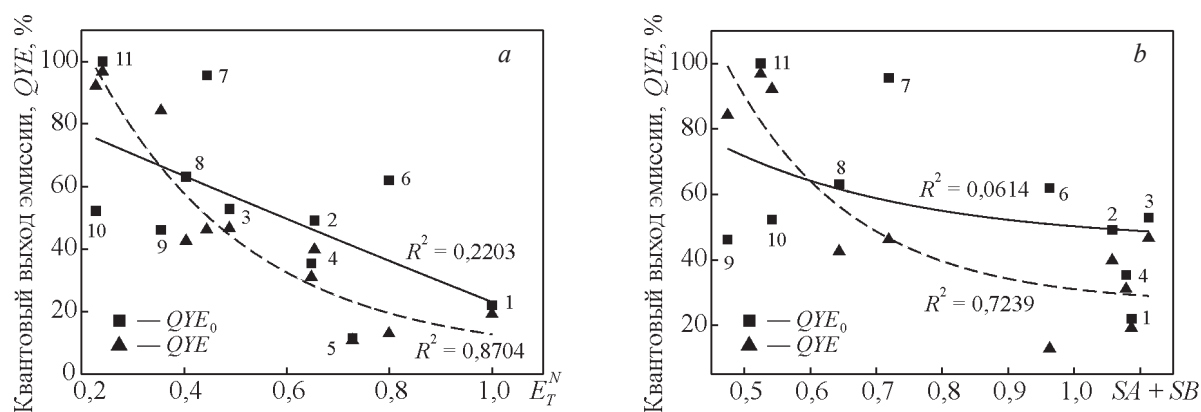


Рис. 1. Зависимость квантового выхода эмиссии различных растворов частиц CNPs-M6 от параметров E_T^N (a) и $SA+SB$ (b) растворителя. Нумерация точек соответствует с нумерацией растворителей в табл. 1.

Fig. 1. Dependence of the emission quantum yield of various solutions of CNPs-M6 particles on the parameters E_T^N (a) and $SA+SB$ (b) of the solvent. The dot numbering corresponds to the numbering of the solvents in Table 1.

спектрах поглощения и люминесценции растворов частиц, важной задачей, для широкого практического применения углеродных наночастиц, является изучение влияния специфических взаи-

модействий на квантовый выход эмиссии частиц. В работе [33] экспериментально установлено, что величина квантового выхода эмиссии частиц CNPs-M6 в протонных и апротонных раствори-

Таблица 1

Основные физико-химические параметры растворителей

Table 1

Basic physical and chemical parameters of solvents

№	Растворитель	Параметры									
		ϵ	n	E_T^N	α	β	π^*	SA	SB	SP	SdP
1	Дистиллированная вода, Wt	80,37	1,3330	1,000	1,17	0,47	1,09	1,062	0,025	0,681	0,997
2	Этиловый спирт, EtOH	24,60	1,3617	0,654	0,86	0,75	0,54	0,400	0,658	0,633	0,783
3	Изопропиловый спирт, IPON	19,13	1,3776	0,488	0,76	0,84	0,48	0,283	0,830	0,633	0,808
4	Уксусная кислота, AcAc	6,13	1,3718	0,648	1,12	0,45	0,64	0,689	0,390	0,651	0,676
5	Муравьиная кислота, FAc	57,9	1,3714	0,728	1,23	0,38	0,65	—	—	—	—
6	Формамид, FAM	109,5	1,4472	0,799	0,71	0,48	0,97	0,549	0,414	0,814	1,006
7	Диметилсульфоксид, DMSO	47,24	1,4790	0,444	0,00	0,76	1,00	0,072	0,647	0,830	1,000
8	Диметилформамид, DMF	37,60	1,4269	0,404	0,00	0,69	0,88	0,031	0,613	0,759	0,977
9	Ацетон, Ac	20,92	1,3591	0,355	0,08	0,43	0,71	0,000	0,475	0,651	0,907
10	Этилацетат, EtAc	6,02	1,3724	0,228	0,00	0,45	0,55	0,000	0,542	0,656	0,603
11	Бутилацетат, BuAc	5,10	1,3947	0,241	0,00	0,45	0,46	0,000	0,525	0,674	0,535
12	Дибутилсебацат, DBS	4,50	1,4430	—	—	—	—	—	—	—	—
13	Толуол, TL	2,38	1,4969	0,099	0,00	0,11	0,54	0,000	0,128	0,782	0,284
14	n-гексан n-Hx	1,89	1,3750	0,009	0,00	0,00	-0,08	0,000	0,056	0,616	0,000

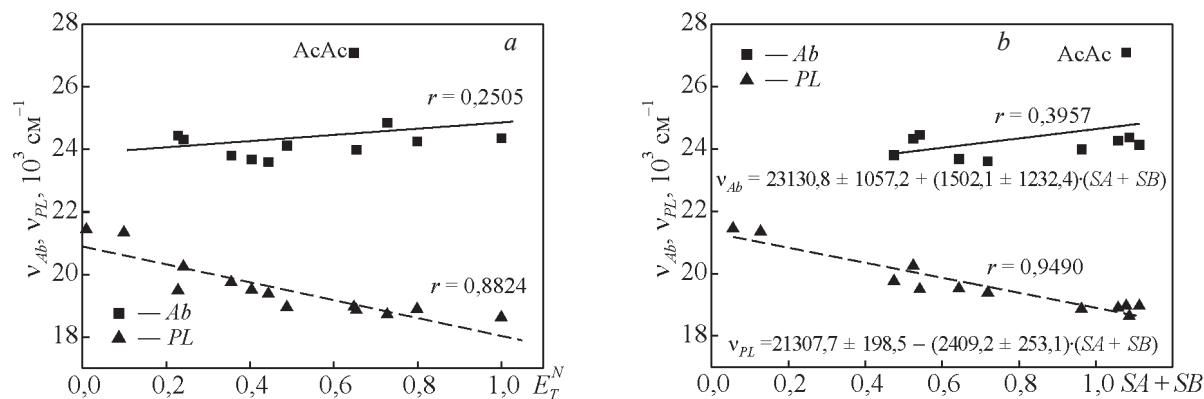


Рис. 2. Зависимости параметров v_{Ab} и v_{PL} от: *a* — полярности E_T^N , *b* — суммы кислотности и основности, растворителей частиц CNPs-M6.

Fig. 2. Dependences of the parameters v_{Ab} and v_{PL} on: *a* — the polarity E_T^N , *b* — the sum of acidity and basicity, of solvents of CNPs-M6 particles.

телями обладает экспоненциальной зависимостью от диэлектрической проницаемости ϵ растворителей. При этом с ростом ϵ среды квантовый выход эмиссии QYE уменьшается. Величина квантового выхода эмиссии частиц также существенно связана с такими химическими свойствами растворителя, как кислотность (SA), основность (SB) и водородная связь. Кроме физико-химических параметров растворителей, на квантовый выход эмиссии углеродных наночастиц во многих растворителях сильно влияет взаимодействие частиц с электромагнитным излучением. Поэтому в большинстве растворителей часто наблюдается как снижение, так и рост квантового выхода эмиссии частиц после длительной экспозиции их растворов возбуждающим излучением 406 нм [33].

На рис. 1 приведены зависимости QYE_0 (квантовый выход эмиссии в начале экспозиции) и QYE (квантовый выход эмиссии после экспозиции) частиц CNPs-M6 от безразмерного параметра полярности E_T^N (рис. 1*a*) и суммы кислотности и основности $SA+SB$ (рис. 2*b*) протонных и апротонных растворителей. По результатам детального анализа зависимости $QYE_0(E_T^N, SA+SB)$ частиц CNPs-M6 аппроксимируются экспоненциальной функцией с довольно низким, а зависимости $QYE(E_T^N, SA+SB)$ — приемлемым коэффициентом детерминации R^2 . Следует отметить, что величина R^2 зависимостей $QYE_0(E_T^N)$ и $QYE_0(SA+SB)$ составляет 0,2203 и 0,0164, а зависимостей $QYE(E_T^N)$ и $QYE(SA+SB)$ — 0,8704 и 0,7239, соответственно. Крайне низкое значение R^2 зависимостей $QYE_0(E_T^N)$ и $QYE_0(SA+SB)$ и большое отклоне-

ние величины QYE от экспоненты в некоторых растворителях связаны с двумя основными факторами. Первый фактор — величина QYE частиц CNPs-M6 имеет сильную зависимость от параметров E_T^N и $SA+SB$ растворителей и, второй фактор — проявление специфических взаимодействий в некоторых растворителях настолько ярко выражено, что их влияние на квантовый выход эмиссии частиц почти сопоставимо с влиянием универсальных взаимодействий.

Как следует из рис. 1, величина квантового выхода эмиссии QYE частиц CNPs-M6 в большинстве протонных и апротонных растворителей в значительной степени зависит от длительности экспозиции возбуждающим излучением 406 нм растворов частиц. При этом величина квантового выхода эмиссии частиц в таких растворителях, как ацетон, этилацетат и дибутилсебацатат после длительной экспозиции растет, а в других исследованных растворителях — либо уменьшается, либо остается практически неизменной. Например, величина QYE частиц в диметилсульфоксиде в начале экспозиции составляет 95,6 % и уменьшается до 46,2 % после часовой экспозиции. В ацетоне, наоборот, QYE до экспозиции составляет 46,2 %, и растет до 84,2 % после длительной экспозиции.

Другими важными особенностями, связанными с экспозицией возбуждающим излучением растворов углеродных наночастиц, которые заслуживают особого внимания, являются достаточно сильный рост коэффициентов детерминации и усиление зависимостей $QYE(E_T^N)$ и $QYE(SA+SB)$ после длительной экспозиции. Как в случае зависимости

квантового выхода эмиссии от диэлектрической проницаемости среды [33], экспозиция возбуждением вызывает заметное фотостимулированное изменение характеристик $QYE(E_T^N)$ и $QYE(SA+SB)$ частиц CNPs-M6. По мере экспозиции возбуждением образцов в большинстве растворителей специфические взаимодействия постепенно ослабевают, что, соответственно, повышает вклад универсальных взаимодействий в сольватохромные эффекты и изменения величины квантового выхода эмиссии частиц. Из показанных на рис. 1 зависимостей отчетливо следует, что после длительной экспозиции растворов частиц CNPs-M6, во-первых, зависимости $QYE(E_T^N)$ и $QYE(SA+SB)$ усиливаются и приобретают более выраженный экспоненциальный характер. Во-вторых, в большинстве растворителей среднее квадратичное отклонение квантового выхода эмиссии частиц от экспоненты сильно уменьшается, что создает реальную возможность для глубокого анализа и корректной интерпретации полученных результатов.

В работе [33] исследованы спектроскопические свойства оптического поглощения и люминесценции различных типов частиц, и установлена связь энергетических уровней оптических центров зеленой эмиссии частиц CNPs-M6 с полосой поглощения 410 нм (b4). В дополнение к этим исследованиям, проведем подробный анализ сольватохромных эффектов полос поглощения b4 и фотолуминесценции частиц CNPs-M6 в различных растворителях, с учетом важных физико-химических свойств последних. При исследовании и анализе влияния универсальных и специфических взаимодействий молекул различных типов растворителей на физико-химические параметры y молекул флуорофоров, в зависимости от индивидуальных свойств флуорофоров, на практике часто используют известное уравнение Камлета – Тафта и/или Каталана [34]:

$$y = y_0 + a_\alpha \alpha + b_\beta \beta + c_\pi \pi^*, \quad (2)$$

$$y = y_0 + a_{SA} SA + b_{SB} SB + c_{SP} SP + d_{SDP} SDP, \quad (3)$$

соответственно. В формуле (2): y_0 — физико-химический параметр флуорофора в газовой фазе; a_α , b_β и c_π — коэффициенты, которые чувствительны к соответствующим стандартным параметрам α (кислотность), β (основность) и π^* (полярность и поляризуемость) растворителя. В формуле (3) стандартные параметры SA , SB , SP и SDP показывают кислотность, основность, поляризуемость и диполярность растворителя, а a_{SA} , b_{SB} , c_{SP} и d_{SDP} являются соответствующими коэффициентами. Величины параметров α , β , π^* и SA , SB , SP и SDP

использованных в настоящей работе растворителей приведены в табл. 1.

В настоящей работе в качестве физико-химического параметра y использовали энергии пиков полос фотолуминесценции (ν_{PL} , см^{-1}) и поглощения b4 (ν_{Ab} , см^{-1}) растворов частиц CNPs-M6, а также и величина Стоксова сдвига, рассчитанная по формуле

$$\Delta \nu_{St} = \nu_{Ab} - \nu_{PL}, \quad (4)$$

Заменив в уравнениях (2) и (3) y на ν_{Ab} , ν_{PL} и $\Delta \nu_{St}$ получим:

$$\nu_{Ab} = \nu_{Ab0} + a_\alpha \alpha + b_\beta \beta + c_\pi \pi^*, \quad (5)$$

$$\nu_{PL} = \nu_{PL0} + a_\alpha \alpha + b_\beta \beta + c_\pi \pi^*, \quad (6)$$

$$\Delta \nu_{St} = \nu_{St0} + a_\alpha \alpha + b_\beta \beta + c_\pi \pi^*, \quad (7)$$

$$\nu_{Ab} = \nu_{Ab0} + a_{SA} SA + b_{SB} SB + c_{SP} SP + d_{SDP} SDP, \quad (8)$$

$$\nu_{PL} = \nu_{PL0} + a_{SA} SA + b_{SB} SB + c_{SP} SP + d_{SDP} SDP, \quad (9)$$

$$\Delta \nu_{St} = \nu_{St0} + a_{SA} SA + b_{SB} SB + c_{SP} SP + d_{SDP} SDP. \quad (10)$$

Коэффициенты a_α , b_β , c_π , a_{SA} , b_{SB} , c_{SP} и d_{SDP} уравнений (5) – (10) и корреляции r , а также стандартные ошибки для параметров ν_{Ab} , ν_{PL} и $\Delta \nu_{St}$ рассчитаны методом линейного регрессивного анализа. Из табл. 2 видно, что результаты по модели Камлета – Тафта и Каталана существенно отличаются. Во-первых, модель Каталана для параметров ν_{Ab} и ν_{PL} растворов частиц CNPs-M6 обеспечивает более высокие показатели r и низкие стандартные ошибки коэффициентов уравнений (8) и (9), чем модель Камлета – Тафта. Расчетная величина ν_{PL0} ($21241,4 \pm 131,5 \text{ см}^{-1}$) полосы фотолуминесценции находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением ($21440,8 \text{ см}^{-1}$), которое практически совпадает с энергией полосы фотолуминесценции частиц в неполярном растворителе n-Нх. Следовательно, взаимодействие частиц CNPs-M6 с молекулами различных типов растворителей лучше характеризуется моделью Каталана, чем моделью Камлета – Тафта.

Во-вторых, абсолютная величина коэффициента d_{SDP} параметров ν_{Ab} и ν_{PL} существенно больше соответствующих величин коэффициентов a_{SA} , b_{SB} , c_{SP} , что свидетельствует о доминирующем вкладе диполярности растворителя в сольватохромный эффект электронных переходов полос поглощения b4 и фотолуминесценции частиц. То есть сольватохромный эффект спектров поглоще-

Расчетные величины коэффициентов уравнений Камлета – Тафта и Каталана, а также коррекции r для энергии ν_{Ab} , ν_{PL} и $\Delta\nu_{SP}$ частиц CNPs-M6

Table 2

Calculated values of the coefficients of the Kamlet – Taft and Catalan equations, as well as the correction r for the energy of ν_{Ab} , ν_{PL} and $\Delta\nu_{SP}$ particles of CNPs-M6

	Параметры		
	ν_{Ab} , cm^{-1}	ν_{PL} , cm^{-1}	$\Delta\nu_{SP}$, cm^{-1}
Модель Камлета – Тафта			
ν_0	$25004,9 \pm 285,6$	$21169,7 \pm 495,8$	$6927,9 \pm 932,5$
a_α	$756,6 \pm 908,5$	$-342,765 \pm 278,8$	$3443,2 \pm 692,6$
b_β	$1645,6 \pm 1268,4$	$17,759 \pm 1391,5$	$-3697,3 \pm 2658,8$
c_π	$-2773,04 \pm 888,5$	$-2138,55 \pm 638,7$	$-1832,3 \pm 2163,9$
r	0,381	0,764	0,821
Модель Каталана			
ν_0	$29173,1 \pm 901,6$	$21241,4 \pm 131,5$	$-10117,4 \pm 6566,6$
a_{SA}	$574,0 \pm 506,4$	$-1483,1 \pm 367,4$	$7800,3 \pm 2534,6$
b_{SB}	$-2581,8 \pm 470,3$	$-1171,8 \pm 170,6$	$8140,7 \pm 4261,9$
c_{SP}	$1382,5 \pm 2674,2$	$804,5 \pm 289,1$	$27317,2 \pm 10673,1$
d_{SDP}	$-5142,9 \pm 2345,9$	$-1880,1 \pm 636,8$	$-10853,1 \pm 4474,6$
r	0,665	0,974	0,543

ния и люминесценции частиц CNPs-M6 сильно связан с универсальным взаимодействием дипольных моментов молекул растворителя и углеродных наночастиц. На сольватохромный эффект полосы люминесценции частиц, кроме дипольности, достаточно сильно влияет кислотность и основность растворителей. В отличие от полосы фотолюминесценции, сольватохромный эффект полосы поглощения b4, как видно из табл. 2, показывает высокую чувствительность к параметрам SB, SP и d_{SDP} растворителя. Отметим, что коэффициенты a_{SA} параметров ν_{Ab} ($574,0 \pm 506,4 \text{ cm}^{-1}$) и ν_{PL} ($-1483,1 \pm 367,4 \text{ cm}^{-1}$) имеют противоположные знаки, а коэффициенты b_{SB} – одинаковые знаки. Отсюда следует, что доноры водородной связи растворителей создают гипсохромный сдвиг полосы поглощения b4 и батохромный сдвиг полосы фотолюминесценции углеродных наночастиц, а акцепторы водородной связи — батохромный сдвиг как полосы поглощения b4, так и полосы фотолюминесценции.

На рис. 2 приведены зависимости ν_{Ab} и ν_{PL} от параметров E_T^N и SA+SB растворителей. Из рис. 2 видно, что полоса поглощения b4 частиц во всем диапазоне полярности E_T^N и параметра SA+SB обладает отрицательным, а полоса фотолюминесценции — положительным сольватохромным эффектом. При линейной аппроксимации зависимости $\nu_{Ab}(E_T^N)$, $\nu_{PL}(E_T^N)$, $\nu_{Ab}(SA+SB)$ и $\nu_{PL}(SA+SB)$

характеризуются, соответственно, следующими формулами:

$$\nu_{Ab} = 23867,9 \pm 755,4 + (991,1 \pm 1276,7) E_T^N, \quad (11)$$

$$\nu_{PL} = 20894,5 \pm 250,4 - (2857,7 \pm 459,5) E_T^N, \quad (12)$$

$$\nu_{Ab} = 23130,8 \pm 1057,2 + (1502,1 \pm 1232,4) \cdot (SA + SB), \quad (13)$$

$$\nu_{PL} = 21307,7 \pm 198,5 - (2409,2 \pm 253,1) (SA + SB). \quad (14)$$

Коэффициенты коррекции r зависимостей $\nu_{Ab}(E_T^N)$ (0,2505) и $\nu_{Ab}(SA+SB)$ (0,3957) достаточно низкие, в отличие от r зависимостей $\nu_{PL}(E_T^N)$ (0,8824) и $\nu_{PL}(SA+SB)$ (0,9490). Энергия ν_{Ab} частиц $\sim 2,9$ и $\sim 1,6$ раза слабо зависит от параметров E_T^N и SA+SB, соответственно, чем энергия ν_{PL} . Иначе говоря, полоса фотолюминесценции частиц более чувствительна к полярности растворителя и параметру SA+SB, чем полоса поглощения b4. Следует сказать, что стандартное отклонение (Sd) от линейности ν_{Ab} и ν_{PL} частиц в некоторых растворителях достигает весьма высокого значения. При этом отклонение от линейности ν_{Ab} для большинства растворителей существенно превосходит отклонения ν_{PL} . Сильные отклонения от линейности подтвер-

ждают наличие, как было показано ранее, сильных специфических взаимодействий частиц CNPs-M6 с молекулами различных типов растворителей.

Следует особо отметить, что в уксусной кислоте энергия ν_{Ab} частиц CNPs-M6 крайне сильно отклонена от линейности $\nu_{PL}(E_T^N)$ (на $2575,4 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{Ab}(SA+SB)$ (на $2334,0 \text{ см}^{-1}$). При этом отклонение ν_{PL} от линейности $\nu_{PL}(E_T^N)$ и $\nu_{PL}(SA+SB)$ невелико и составляет лишь $81,8$ и $252,7 \text{ см}^{-1}$, соответственно (рис. 2). Эти особенности свидетельствуют о крайне сильном проявлении в уксусной кислоте специфических взаимодействий в спектре полосы поглощения б4 частиц CNPs-M6.

Таким образом, рост полярности E_T^N , как и параметра $SA+SB$, растворителя создает гипсохромный сдвиг полосы поглощения б4 и bathохромный сдвиг полосы фотолюминесценции. Это также следует из наклона зависимости $E_T^N(SA+SB)$ использованных растворителей (рис. 3), которая характеризуется линейной формулой:

$$E_T^N = (0,6509 \pm 0,0502) \cdot (SA + SB). \quad (15)$$

Из формул (11) – (15), с учетом величин коэффициентов уравнений (8) и (9), легко заметить, что, кроме взаимодействия дипольных моментов углеродных наночастиц и молекул растворителя, на спектры поглощения и фотолюминесценции частиц CNPs-M6 сильно влияет параметр $SA+SB$ растворителей. Несмотря на невысокое ($0,8828$) значение r зависимости (15), данная зависимость позволяет оценить влияние $SA+SB$ на спектры поглощения и фотолюминесценции флуорофоров в различных растворителях. Отметим, что большое

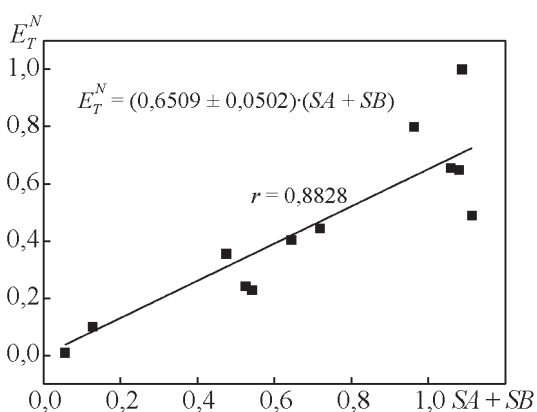


Рис. 3. Зависимость полярности растворителя E_T^N от параметра кислотности и основности различных растворителей.

Fig. 3. Dependence of the solvent polarity E_T^N on the acidity and basicity parameter of various solvents.

отклонение E_T^N от линейности на зависимости $E_T^N(SA+SB)$ наблюдается только в дистиллированной воде ($41,3 \%$), изопропиловом спирте ($32,6 \%$) и формамиде ($27,5 \%$), что свидетельствует о наличии у последних, кроме кислотности и основности, других заметных специфических свойств.

В рамках модели Онзагера в работе [35] рассчитаны энергии смещения полос фотолюминесценции $\Delta\nu_{PL}$ и поглощения $\Delta\nu_{Ab}$, связанные с чистым электронным переходом молекулы в различных растворителях, относительно свободной молекулы в вакууме. Величины $\Delta\nu_{PL}$ и $\Delta\nu_{Ab}$ выражаются формулами:

$$\Delta\nu_{PL} = -\frac{\bar{\mu}_e(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{hc} \frac{1}{1 - pf(n^2)} \times \left[\frac{f(\epsilon)}{1 - pf(\epsilon)} - \frac{f(n^2)}{1 - pf(n^2)} \right] - \frac{\bar{\mu}_e^2 - \bar{\mu}_g^2}{2hc} \frac{2 - pf(n^2)}{[1 - pf(n^2)]^2} f(n^2), \quad (16)$$

$$\Delta\nu_{Ab} = -\frac{\bar{\mu}_g(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{hc} \frac{1}{1 - pf(n^2)} \times \left[\frac{f(\epsilon)}{1 - pf(\epsilon)} - \frac{f(n^2)}{1 - pf(n^2)} \right] - \frac{\bar{\mu}_e^2 - \bar{\mu}_g^2}{2hc} \frac{2 - pf(n^2)}{[1 - pf(n^2)]^2} f(n^2). \quad (17)$$

В формулах (16) и (17) векторы $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$ — соответственно, дипольный момент основного и возбужденного состояния молекулы, которые параллельны друг другу; h и c — постоянная Планка и скорость света, а p — поляризуемость изолированной молекулы. Сделано допущение, что при возбуждении молекулы направление дипольного момента не меняется. Величины $f(\epsilon)$ и $f(n^2)$ являются факторами реакционного поля и зависят от формы и размера полости Онзагера, а также от относительной диэлектрической проницаемости ϵ и показателя преломления n растворителя.

Анализ зависимостей $\Delta\nu_{Ab}$ и $\Delta\nu_{PL}$ для сферической формы полости Онзагера с радиусом ρ при значении $p = 0$ (модель Липперта – Матага), $2\rho = \rho^3$ (модели Билота – Кавского и Липтая) и по модели Макрея [36, 37], показал, что исследуемые частицы в различных растворителях лучше характеризуются при поляризуемости изолированной молекулы $p = 0$. Подставляя в формулы (16) и (17) $p = 0$ имеем:

$$\Delta v_{PL} = -\frac{\bar{\mu}_e(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{hc}(f(\epsilon) - f(n^2)) - \frac{\bar{\mu}_e^2 - \bar{\mu}_g^2}{hc}f(n^2), \quad (18)$$

$$\Delta v_{Ab} = -\frac{\bar{\mu}_g(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{hc}(f(\epsilon) - f(n^2)) - \frac{\bar{\mu}_e^2 - \bar{\mu}_g^2}{hc}f(n^2). \quad (19)$$

При анализе экспериментальных результатов более удобно использовать зависимости Δv_{Ab} и Δv_{PL} относительно неполярного растворителя n-Нх, где дипольные моменты и энергии уровней молекул практически совпадают с соответствующими значениями свободной молекулы в вакууме. Допуская, что показатели преломления всех растворителей имеют близкие значения для смещений Δv_{Ab} и Δv_{PL} относительно n-Нх из формул (18) и (19) получим:

$$\Delta v_{PL} = \frac{\bar{\mu}_e(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{hc}(f(\epsilon, n^2) - f_h(\epsilon, n^2)), \quad (20)$$

$$\Delta v_{Ab} = \frac{\bar{\mu}_g(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{hc}(f(\epsilon, n^2) - f_h(\epsilon, n^2)), \quad (21)$$

где $f(\epsilon, n^2) = f(\epsilon) - f(n^2)$ для произвольного растворителя и $f_h(\epsilon, n^2) = f_h(\epsilon) - f_h(n^2) = 0$ для n-Нх.

Значения величин дипольных моментов $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$ молекул на практике часто рассчитывают из зависимостей $v_{Ab} - v_{PL}$ и $v_{Ab} + v_{PL}$ от параметров полярности растворителя $f(\epsilon, n)$ и $\phi(\epsilon, n)$, которые выражаются формулами [36]:

$$v_{Ab} - v_{PL} = \frac{2(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)^2}{hc\rho^3}f(\epsilon, n) + \text{const}, \quad (22)$$

$$v_{Ab} + v_{PL} = -\frac{2(\bar{\mu}_e^2 - \bar{\mu}_g^2)}{hc\rho^3}\phi(\epsilon, n) + \text{const}. \quad (23)$$

Для модели Липперта – Матага

$$f(\epsilon, n) = \frac{\rho^3}{2f(\epsilon, n^2)}$$

и имеют вид:

$$f_{LM}(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (24)$$

а $\phi(\epsilon, n)$:

$$\phi_{LM}(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (25)$$

Энергии $v_{Ab} - v_{PL}$ и $v_{Ab} + v_{PL}$ частиц CNPs-M6 и численные значения $f_{LM}(\epsilon, n)$ и $\phi_{LM}(\epsilon, n)$ использованных в настоящей работе растворителей приведены в табл. 3 и 4.

Для определения отношения $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$, а также изучения особенности сольватохромных эффектов

Таблица 3

Энергия v_{Ab} , v_{PL} , $v_{Ab} + v_{PL}$, $v_{Ab} - v_{PL}$ и Δv_{PL} частиц CNPs-M6 в различных растворителях

Table 3

Energy v_{Ab} , v_{PL} , $v_{Ab} + v_{PL}$, $v_{Ab} - v_{PL}$ and Δv_{PL} of CNPs-M6 particles in various solvents

№	Растворитель	Параметры				
		v_{Ab} , см ⁻¹	v_{PL} , см ⁻¹	$v_{Ab} + v_{PL}$, см ⁻¹	$v_{Ab} - v_{PL}$, см ⁻¹	Δv_{PL} , см ⁻¹
1	Дистиллированная вода, Wt	24360,5	18628,9	42989,4	5731,6	2811,9
2	Этиловый спирт, EtOH	24254,2	18896,4	43150,6	5357,8	2544,4
3	Изопропиловый спирт, IPOH	24125,5	18957,3	43082,8	5168,2	2483,5
4	Уксусная кислота, AcAc	27085,6	18960,9	46046,4	8124,7	2479,9
5	Муравьиная кислота, FAc	24850,9	18723,1	43574,0	6127,8	2717,7
6	Формаид, FАМ	23980,8	18857,3	42838,0	5123,5	2583,5
7	Диметилсульфоксид, DMSO	23596,0	19383,6	42979,6	4212,4	2057,2
8	Диметилформаид, DMF	23674,2	19512,2	43186,4	4162,0	1928,6
9	Ацетон, Ac	23798,2	19755,0	43553,2	4043,2	1685,8
10	Этилацетат, EtAc	24437,9	19493,2	43931,0	4944,7	1947,6
11	Бутилацетат, BuAc	24319,1	20251,1	44570,2	4068,0	1189,7
12	Дибутилсебацнат, DBS	27609,1	20116,7	47725,8	7492,4	1324,1
13	Толуол, TL	—	21344,7	—	—	96,1
14	n-гексан, n-Нх	—	21440,8	—	—	0,0

Таблица 4

Полярности растворителей для моделей Липперта – Матага, Билота – Кавского, Липтая и Макрея

Table 4

Polarities of solvents for the Lippert – Mataga, Bilot – Kawski, Liptay and McRae models

№	Растворитель	Параметры						
		f_{LM}	f_{BK}	f_{MR}	f_L	Φ_{LM}	Φ_{BK}	Φ_L
1	Дистиллированная вода, Wt	0,3201	0,9138	0,7579	0,7579	0,6614	1,3674	1,9272
2	Этиловый спирт, EtOH	0,2887	0,8131	0,6656	0,6656	0,6516	1,3054	1,7744
3	Изопропиловый спирт, IPON	0,2746	0,7723	0,6277	0,6277	0,6490	1,2860	1,7160
4	уксусная кислота, AcAc	0,2018	0,4956	0,4038	0,4038	0,5720	1,0016	1,2620
5	Муравьиная кислота, FAc	0,3022	0,8870	0,7230	0,7230	0,6722	1,3924	1,8998
6	Формаид, FАМ	0,2823	0,8945	0,7059	0,7059	0,7040	1,5004	1,9464
7	Диметилсульфоксид, DMSO	0,2634	0,8414	0,6555	0,6555	0,7052	1,4890	1,8782
8	Диметилформаид, DMF	0,2761	0,8389	0,6675	0,6675	0,6846	1,4182	1,8484
9	Ацетон, Ac	0,2845	0,7918	0,6489	0,6489	0,6454	1,2806	1,7382
10	Этилацетат, EtAc	0,1996	0,4891	0,3984	0,3984	0,5702	0,9958	1,2518
11	Бутилацетат, BuAc	0,1728	0,4188	0,3379	0,3379	0,5594	0,9554	1,1548
12	Дибутилсебагинат, DBS	0,1404	0,3458	0,2734	0,2734	0,5596	0,9464	1,0770
13	Толуол, TL	0,0132	0,0291	0,0225	0,0225	0,4660	0,6998	0,6302
14	n-гексан, n-Hx	0,0000	-0,0002	-1,2·10 ⁻⁴	-1,2·10 ⁻⁴	0,3724	0,5100	0,4576

Таблица 5

Коэффициенты уравнений $v_{Ab} - v_{PL} = a + b \cdot f_i(\epsilon, n)$, $v_{Ab} + v_{PL} = c + d \cdot \Phi_i(\epsilon, n)$ и $\Delta v_{PL} = e \cdot f_i(\epsilon, n^2)$ по моделям Липперта – Матага, Билота – Кавского и Липтая ($i = LM, BK, L$)

Table 5

Coefficients of equations $v_{Ab} - v_{PL} = a + b \cdot f_i(\epsilon, n)$, $v_{Ab} + v_{PL} = c + d \cdot \Phi_i(\epsilon, n)$ and $\Delta v_{PL} = e \cdot f_i(\epsilon, n^2)$ according to the models of Lippert – Mataga, Bilot – Kawski and Liptay ($i = LM, BK, L$)

	Модель		
	Липперта – Матага	Билота – Кавского	Липтая
$v_{Ab} - v_{PL} = a + b \cdot f_i(\epsilon, n)$			
a, cm^{-1}	7380,3 ± 1773,3	7110,2 ± 1372,9	7025,6 ± 1378,4
b, cm^{-1}	-7985,2 ± 6915,9	-2442,5 ± 1865,7	-2876,8 ± 2319,1
r	0,3430	0,3825	0,3652
$v_{Ab} + v_{PL} = c + d \cdot \Phi_i(\epsilon, n)$			
c, cm^{-1}	57195,0 ± 3367,2	50887,0 ± 1723,8	49988,0 ± 1307,4
d, cm^{-1}	-20788,8 ± 5273,8	-5557,1 ± 1366,7	-3708,9 ± 790,5
r	0,7800	0,7894	0,8292
$\Delta v_{PL} = e \cdot f_i(\epsilon, n^2)$			
e, cm^{-1}	8494,7 ± 392,7	2939,32 ± 167,71	3642,80 ± 202,43
r	0,92381	0,8831	0,8892

частиц CNPs-M6, проведен детальный анализ зависимостей $v_{Ab} - v_{PL}$ и $v_{Ab} + v_{PL}$ в рамках моделей Липперта – Матага (LM), Билота – Кавского (BK), Липтая (L) и Макрея (MR). По результатам анализа параметры $v_{Ab} - v_{PL}$ и $v_{Ab} + v_{PL}$ по модели LM, BK и L характеризуются линейными уравнениями, соответственно:

$$v_{Ab} - v_{PL} = a + b \cdot f_i(\epsilon, n), \quad (26)$$

$$v_{Ab} + v_{PL} = c + d \cdot \Phi_i(\epsilon, n), \quad (27)$$

$$\Delta v_{PL} = e \cdot f_i(\epsilon, n^2), \quad (28)$$

где $i = LM, BK, L$. Для моделей LM, BK и L расчетные величины коэффициентов a, b, c, d, e , и r приведены в табл. 5, откуда заметно, что наклоны, как зависимости $v_{Ab} - v_{PL}$, так и $v_{Ab} + v_{PL}$ в рамках моделей LM, BK и L имеют одинаковый

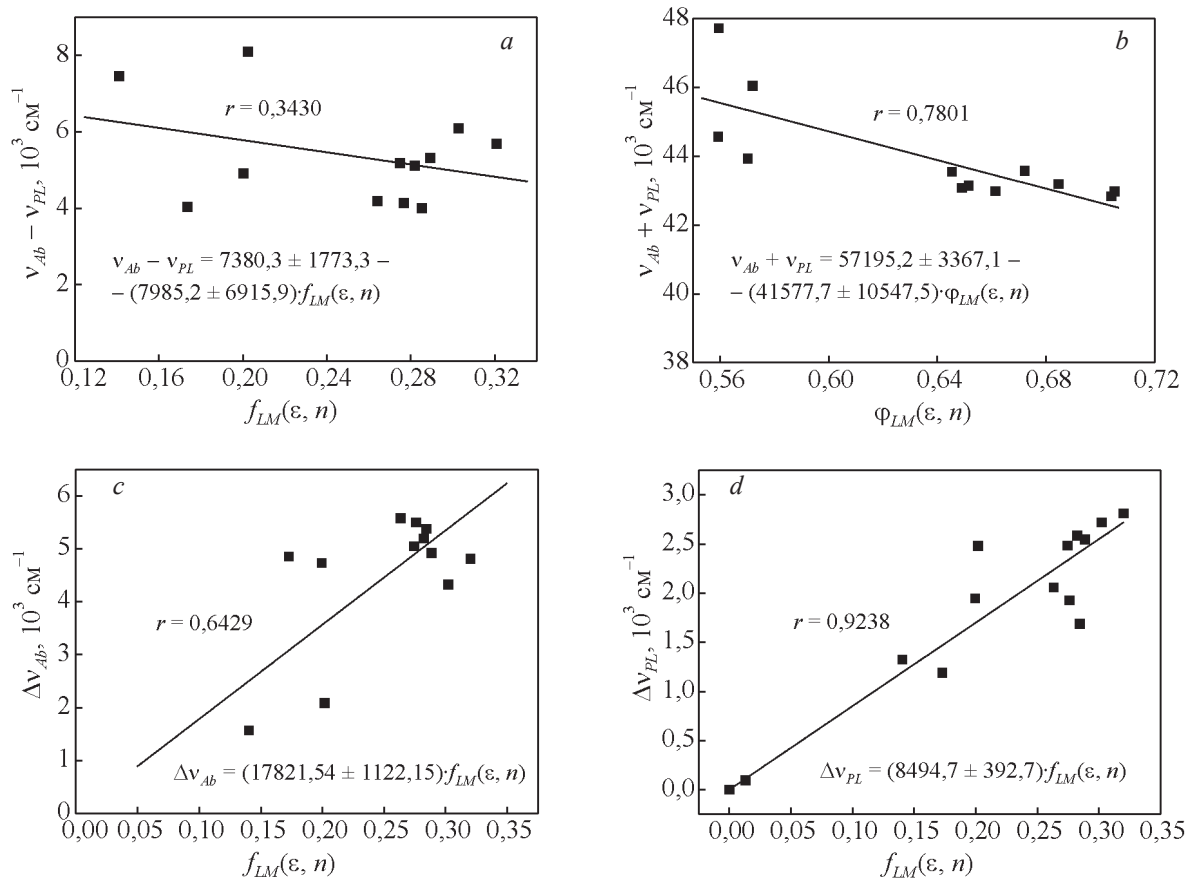


Рис. 4. Зависимости: *a* — $v_{Ab} - v_{PL}$, *b* — $v_{Ab} + v_{PL}$, *c* — Δv_{Ab} , *d* — Δv_{PL} , от параметров f_{LM} и ϕ_{LM} частиц CNPs-M6.

Fig. 4. Dependences: *a* — $v_{Ab} - v_{PL}$, *b* — $v_{Ab} + v_{PL}$, *c* — Δv_{Ab} , *d* — Δv_{PL} , on the parameters f_{LM} and ϕ_{LM} of CNPs-M6 particles.

(отрицательный) знак. При этом величина r зависимостей $v_{Ab} - v_{PL}$ для всех моделей крайне низкая, а величина среднего отклонения, наоборот, высокая. Достаточно высокое значение r и небольшое стандартное отклонение имеет зависимость Δv_{PL} в рамках модели LM.

По результатам комбинированного анализа сольватохромных эффектов частиц типа CNPs-M6, вклады универсальных и специфических взаимодействий в параметры спектров поглощения и люминесценции частиц в различных растворителях наилучше характеризуются в рамках модели Липперга – Матага. При этом, как видно из рис. 4, вклад специфических взаимодействий в большинстве протонных и апротонных растворителей настолько велик, что меняет знак наклона зависимости $v_{Ab} - v_{PL}$. Например, энергия водородной связи, рассчитанной из отдельных для протонных и апротонных растворителей зависимостей $\Delta v_{PL}(f_{LM})$, составляет $552,5 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5). Иначе

говоря, водородная связь протонных растворителей создает положительный сольватохромный эффект с батохромным смещением полосы фотолюминесценции частиц CNPs-M6 на $552,5 \text{ cm}^{-1}$. Важно отметить, что, во-первых, изменение знака наклона зависимости $v_{Ab} - v_{PL}$, кроме сильных специфических взаимодействий, также частично связано с наличием в составе образцов небольшого количества частиц с голубой люминесценцией. Во-вторых, отрицательный наклон зависимости $v_{Ab} - v_{PL}$ не позволяет с достаточной точностью рассчитать абсолютные величины дипольных моментов энергетических уровней. В наших дальнейших публикациях мы продемонстрируем возможности точных расчетов величин $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$ уровней эмиссии частиц CNPs-M6, при помощи бинарных растворителей с большим отличием диэлектрической проницаемости компонентов и близкими воздействиями специфических взаимодействий на параметры частиц.

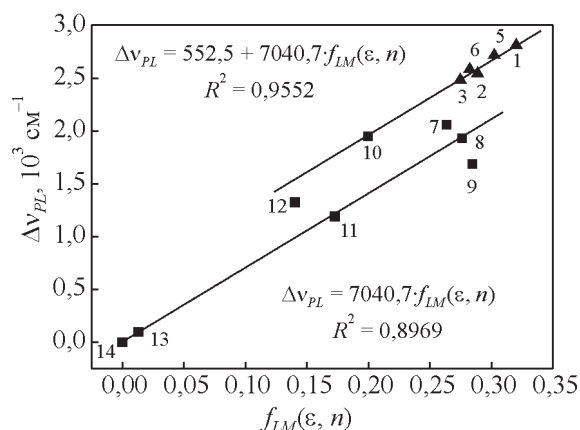


Рис. 5. Зависимость Δv_{PL} от $f_{LM}(\epsilon, n)$ частиц CNPs-M6 в протонных и апротонных растворителях. Нумерация точек соответствует с нумерацией растворителей в табл. 1.

Fig. 5. Dependence of Δv_{PL} on $f_{LM}(\epsilon, n)$ for CNPs-M6 particles in protic and aprotic solvents. The dot numbering corresponds to the numbering of the solvents in Table 1.

Таким образом, во-первых, по результатам анализа спектров поглощения и фотолюминесценции частиц CNPs-M6 в протонных и апротонных растворителях, рост и полярности, и параметра $SA+SB$ растворителя создает гипсохромный сдвиг полосы поглощения b4 и bathохромный сдвиг полосы фотолюминесценции. При этом полосы поглощения b4 и зеленой люминесценции частиц CNPs-M6 связаны с одной группой электронных уровней [22]. Во-вторых, линейная зависимость $(v_{Ab} - v_{PL})[f_{LM}(\epsilon, n)]$ для частиц CNPs-M6 обладает отрицательным наклоном с крайне низким (0,3430) коэффициентом коррекции r (рис. 4a), несмотря на то, что согласно формуле (22) указанная зависимость должна иметь положительный наклон при любых значениях $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$ дипольных моментов. Отрицательный наклон обусловлен сильным проявлением специфических взаимодействий частиц в большинстве растворителей. Наклон зависимости $(v_{Ab} + v_{PL})[f_{LM}(\epsilon, n)]$ частиц отрицательный, а зависимостей $\Delta v_{Ab}[f_{LM}(\epsilon, n)]$ и $\Delta v_{PL}[f_{LM}(\epsilon, n)]$ — положительный, со значением r : 0,7801; 0,6429 и 0,9238, соответственно (рис. 4b, 4c, 4d), что полностью согласуется с формулами (23), (20) и (21) при условии $\mu_e > \mu_g$. Высокое значение r зависимости $\Delta v_{PL}[f_{LM}(\epsilon, n)]$ позволяет уверенно считать, что дипольный момент возбужденного состояния больше, чем основного состояния эмиссионных уровней.

В-третьих, с учетом, что полярность E_T^N включает в себя влияние одновременно и универсальных и специфических взаимодействий частиц с растворителем, параметры зависимостей $v_{Ab}(E_T^N)$ и $\Delta v_{St}(E_T^N)$, а также другие важные особенности полос поглощения b4 и фотолюминесценции, позволяют предполагать, что полоса поглощения b4 и полоса зеленой эмиссии частиц CNPs-M6 связаны с четырьмя энергетическими уровнями. Уровни неподеленных пар электронов n с дипольным моментом $\bar{\mu}_g$ в стационарном $E_g^{Ab}(n)$ и релаксированном $E_g^{em}(n)$ состояниях, и уровни с дипольным моментом $\bar{\mu}_e$ π^* -орбиталей в стационарном $E_e^{Ab}(\pi^*)$ и релаксированном $E_e^{em}(\pi^*)$ состояниях. При этом энергии и дипольные моменты уровней удовлетворяют условиям $E_g^{Ab} < E_g^{em} < E_e^{em} < E_e^{Ab}$ и $\mu_g < \mu_e$, а поглощение и зеленая эмиссия частиц обусловлены электронными переходами $E_g^{Ab} \rightarrow E_e^{Ab}$ и $E_e^{em} \rightarrow E_g^{em}$, соответственно. Уровни с дипольным моментом $\bar{\mu}_e$ являются, соответственно, основным и возбужденным состояниями центров зеленой эмиссии частиц CNPs-M6.

Сильные сольватохромные и фотостимулированные эффекты полос поглощения b4 и фотолюминесценции, а также сильная зависимость квантового выхода эмиссии частиц CNPs-M6 от диэлектрической проницаемости, кислотности, основности и плотности водородной связи протонных растворителей дают надежное основание утверждать, что, во-первых, центры зеленой эмиссии локализованы преимущественно на поверхностях частиц. Во-вторых, электронные переходы эмиссионных центров частиц связаны, по-видимому, с поверхностными функциональными группами, или их ассоциатами с участием других оптических центров, а не поверхностными фрагментами. Сольватохромные эффекты в спектрах поглощения и люминесценции частиц CNPs-M6 настолько сложно и сильно искажаются наличием специфических взаимодействий, что это не позволяет корректно рассчитать параметры дипольных моментов энергетических уровней в основном и возбужденном состояниях центров зеленой эмиссии. Глубокий и разносторонний анализ спектроскопических и других важных свойств, а также установление достоверной молекулярной структуры центров зеленой эмиссии частиц CNPs-M6, не представляются возможными без расчетов величин и направлений векторов дипольных моментов $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$ частиц. Учитывая огромную важность величин и направлений векторов $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_e$ различных типов углеродных наночастиц, в наших последу-

ющих публикациях будут продемонстрированы специальные методы их расчетов на основе данных спектров оптического поглощения и люминесценции частиц в различных бинарных растворителях.

Выводы

Исследованы и проанализированы важные особенности квантового выхода зеленой эмиссии, сольватохромных эффектов в спектрах поглощения и люминесценции, а также универсальных и специфических взаимодействий в различных протонных и апротонных растворителях углеродных частиц CNPs-M6. В частности установлено, что величина квантового выхода эмиссии частиц CNPs-M6 экспоненциально уменьшается с ростом полярности E_T^N и суммы кислотности и основности $SA+SB$ растворителей. Кроме физико-химических параметров растворителей, на квантовый выход эмиссии углеродных наночастиц во многих растворителях ощутимо влияет взаимодействие частиц с электромагнитным излучением. При длительной экспозиции растворов частиц CNPs-M6 возбуждающим излучением 406 нм часто наблюдается как снижение, так и рост квантового выхода эмиссии частиц, в зависимости от типа конкретного растворителя. В случае таких растворителей как ацетон, этилацетат и дибутилсебацнат величина квантового выхода эмиссии растет, а в других исследованных растворителях либо уменьшается, либо остается неизменной. После часовой экспозиции образцов величина квантового выхода эмиссии частиц в диметилсульфоксиде уменьшается в 2,07 раза, а в ацетоне растет в 1,82 раза.

Показано, что фотостимулированные процессы частиц CNPs-M6, кроме роста или спада квантового выхода эмиссии, вызывают заметное изменение характеристик зависимостей $QYE(E_T^N)$ и $QYE(SA+SB)$. В частности, после длительной экспозиции растворов частиц CNPs-M6 указанные зависимости усиливаются и приобретают более выраженный экспоненциальный характер. Сделано важное заключение о том, что, во-первых, в некоторых растворителях квантовый выход эмиссии частиц имеет достаточно сильную зависимость от специфических взаимодействий. Во-вторых, фотостимулированное изменение квантового выхода эмиссии растворов частиц связано, в основном, с ослаблением специфических взаимодействий. При этом специфические взаимодействия в большинстве растворителей существенно ослабевают по мере увеличения длительности экспозиции возбуждающим излучением.

Методом линейного регрессивного анализа в рамках моделей Каталана и Камлета – Тафта исследованы особенности сольватохромных явлений полос поглощения b4 и фотолюминесценции частиц CNPs-M6. Установлено, что взаимодействие частиц с молекулами растворителей наилучше характеризуется в рамках модели Каталана, чем модели Камлета – Тафта. При этом универсальные взаимодействия лучше характеризуются моделью Липперта – Матага. Основной вклад в сольватохромные эффекты полос поглощения b4 и фотолюминесценции частиц вносит дипольность растворителя. Показано, что рост и полярности и параметра $SA+SB$ растворителя создает гипсохромный сдвиг полосы поглощения b4 и bathochromный сдвиг полосы зеленой фотолюминесценции частиц CNPs-M6. При этом в большинстве протонных и апротонных растворителей вклад специфических взаимодействий настолько ощутим, что меняет знак наклона зависимости $\nu_{Ab} - \nu_{PL}$ от полярности растворителя. Отрицательный наклон указанной зависимости не позволяет с достаточной точностью и корректно рассчитать параметры дипольных моментов энергетических уровней частиц CNPs-M6 в основном и возбужденном состояниях.

Исследовано влияние водородной связи на сольватохромные эффекты спектров поглощения и люминесценции частиц CNPs-M6 в протонных растворителях. Показано, что расчетная величина водородной связи составляет $552,5 \text{ см}^{-1}$ и, что очень важно, водородная связь протонных растворителей создает положительный сольватохромный эффект полосы фотолюминесценции частиц CNPs-M6. При этом доноры водородной связи создают гипсохромный сдвиг полосы поглощения b4 и bathochromный сдвиг полосы фотолюминесценции частиц, а акцепторы водородной связи создают bathochromный сдвиг как полосы поглощения b4, так и полосы фотолюминесценции.

Показано, что оптические центры зеленой эмиссии частиц CNPs-M6 локализованы преимущественно на поверхностях частиц и предположено, что электронные переходы центров связаны с поверхностными функциональными группами, или их ассоциатами с участием других центров. Предложена модель энергетических уровней поглощения и эмиссии частиц CNPs-M6 и установлено, что дипольный момент уровня эмиссионного центра в возбужденном состоянии больше, чем в основном состоянии.

Авторы выражают благодарность Г.Г. Харисову за помощь, оказанную при измере-

нии люминесцентных и оптических параметров растворов образцов углеродных наночастиц, и к.ф.-м.н. А.М. Гукасяну за участие в обсуждении полученных результатов.

References

- Li H., Kang Z., Liu Y., Lee S.-T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, iss., 46 pp. 24230 – 24253.
- Wang Y., Hu A., Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2014, vol. 2, pp. 6921 – 6939.
- Sarkar S., Sudolská M., Dubecký M., Reckmeier C.J., Rogach A.L., Zbořil R., Otyepka M. Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, pp. 1303 – 1308.
- Meng W., Bai X., Wang B., Liu Z., Lu S., Yang B. Biomass-derived carbon dots and their applications. *Energy Environ. Mater.*, 2019, vol. 2, pp. 172 – 192, DOI: 10.1002/eem2.12038.
- Holá K., Sudolská M., Kalytchuk S., Nachtigallová D., Rogach A.L., Otyepka M., Zbořil R. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *ACS Nano*, 2017, vol. 11(12), pp. 12402 – 12410.
- Song Zh., Quan F., Xu Y., Liu M., Liang Cui L., Liu J. Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. *J. Carbon*, 2016, vol. 104, pp. 169 – 178.
- Qian Liu, Danting Li, Zhifeng Zhu, Shimeng Yu, Yan Zhang, a Dabin Yu, Yang Jiang. N-doped carbon dots from phenol derivatives for excellent colour rendering WLEDs. *RSC Adv.*, 2018, vol. 8, pp. 4850 – 4856.
- Zhu Z., Zhai Y., Li Zh., Zhu P., Mao S., Zhu C., Du D., Belfiore L.A., Tang J., Lin Y., Red carbon dots: Optical property regulations and applications. 2019, *Materials Today*, vol. 30, pp. 52 – 79, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.003>.
- Yan F., Sun Z., Zhang H., Sun X., Jiang Y., Bai Z., The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchimica Acta*, 2019, vol. 186, art. 583, <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3688-y>.
- Ren J., Sun J., Sun X., Song R., Xie Z., Zhou S. Precisely controlled up/down-conversion liquid and solid state photoluminescence of carbon dots. *Adv. Optical Mater.*, 2018, vol. 6, iss. 14, art. 1800115, DOI: 10.1002/adom.201800115.
- Sciortino A., Mauro N., Buscarino G., Sciortino L., Popescu R., Schneider R., Giammona G., Gerthsen D., Cannas M., Messina F. β - C_3N_4 nanocrystals: carbon dots with extraordinary morphological, structural, and optical homogeneity. *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, pp. 1695 – 1700.
- Pan M., Xu Z., Jiang Q., Feng J., Sun J., Wang F., Liu X. Interfacial engineering of carbon dots with benzenediboronic acid for fluorescent biosensing. *Nanoscale Adv.*, 2019, vol. 1, pp. 765 – 771.
- Dhenadhayalan N., Lin K.-C. Chemically induced fluorescence switching of carbon-dots and its multiple logic gate implementation. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, art. 10012, DOI: 10.1038/srep10012.
- Atchudana R., Edison T.N.J.I., Aseerb K.R., Perumal A., Karthika N., Yong Rok Lee Y.R. Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots derived from Phyllanthus acidus utilized as a fluorescent probe for label-free selective detection of Fe^{3+} ions, live cell imaging and fluorescent ink. *J. Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 99, pp. 303 – 311.
- Singh Rana P.J., Singh P., Kar P. Carbon nanoparticles for ferric ion detection and novel HFCNs- Fe^{3+} composite for NH_3 and F^- estimation based on a “TURN ON” mechanism. *J. Mater. Chem. B*, 2016, vol. 4, pp. 5929 – 5937.
- Md Tanvir Hasan M.T., Gonzalez-Rodriguez G., Ryan C., Pota K., Green K., Coffey J.L., Naumov A.V., Nitrogen-doped graphene quantum dots: Optical properties modification and photovoltaic applications. *Nano Research*, 2019, vol. 12, pp. 1041 – 1047, DOI: 10.1007/s12274-019-2337-4.
- Ding H., Wei J.-S., Zhang P., Zhou Z.-Y., Gao Q.-Y., Xiong H.-M. Solvent-controlled synthesis of highly luminescent carbon dots with a wide color gamut and narrowed emission peak widths. *Small*, 2018, vol. 14 (22), pp. 1800612 – 1800622.
- Liu J., Li D., Zhang K., Yang M., Sun H., Yang B. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped conjugated carbonized polymer dots with 31 % efficient red emission for in vivo imaging. *Small*, 2018, vol. 14 (15) pp. 1703919 – 1703929.
- Zholobak N.M., Popov A.L., Shcherbakov A.B., Popova N.R., Guzyk M.M., Antonovich V.P., Yegorova A.V., Scrypynets Y.V., Leonenko I.I., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. Facile fabrication of luminescent organic dots by thermolysis of citric acid in urea melt, and their use for cell staining and polyelectrolyte microcapsule labeling. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2016, vol. 7, pp. 1905 – 1917.
- Li X., Wang H., Shimizu Y., Pyatenko A., Kawaguchi K., Koshizaki N. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, pp. 932 – 934.
- He H., Wang X., Feng Z., Cheng T., Sun X., Sun Y., Xia Y., Wang S., Wang J., Zhang X. Rapid microwave-assisted synthesis of ultra-bright fluorescent carbon dots for live cell staining, cell-specific targeting and in vivo imaging. *J. of Materials Chemistry B*, 2015, iss. 24, DOI: 10.1039/c5tb00570a.
- Sun Z., Li X., Wu Y., Wei C., Zeng H., Origin of green luminescence in carbon quantum dots: specific emission bands originate from oxidized carbon groups. *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, pp. 4603 – 4611.
- Kazaryan S.A., Nevolin V.N., Starodubtsev N.F. Synthesis and study of new luminescent carbon particles

- with high emission quantum yield. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10, no. 2, pp. 271 – 284.
24. Kazaryan S.A., Starodubtsev N.F. Study of the optical and luminescent properties of carbon nanoparticles using the microphotoluminescence method. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2020, vol. 11, no. 2, pp. 243 – 256.
 25. Tian Z., Zhang X., Li D., Zhou D., Jing P., Shen D., Qu S., Zboril R., Rogach A. L. Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes. *Adv. Optical Mater.*, 2017, 1700416, DOI: 10.1002/adom.201700416.
 26. Shen C.-L., Lou Q., Lv C.-F., Zang J.-H., Qu S.-N., Dong L., Shan C.-X. Bright and multicolor chemiluminescent carbon nanodots for advanced information encryption. *Adv. Sci.*, 2019, 1802331, DOI: 10.1002/advs.201802331.
 27. Mauro N., Utzeri N.A., Buscarino G., Sciortino A., Messina F., Cavallaro G., Giammona G. Pressure-dependent tuning of photoluminescence and size distribution of carbon nanodots for theranostic anticancer applications. *J. Materials*, 2020, vol. 13, iss. 21, art. 4899.
 28. Devi J.S.A., Aparna R.S., Aswathy B., Nebu J., Aswathy A.O., George S. Understanding the citric acid–urea co–directed microwave assisted synthesis and ferric ion modulation of fluorescent nitrogen doped carbon dots: A turn on assay for ascorbic acid. *Chemistry Select* 2019, vol. 4, pp. 816 – 824.
 29. Kasprzyk W., Swiergosz T., Bednarz S., Walas K., Bashmakova N.V., Bogdat D. Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea — a molecular insight. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, pp. 13889 – 13894.
 30. Arshad F., Pal A., Rahman M.A., Ali M., Khan J.A., Sk M.P. Insights on the solvatochromic effects in N-doped yellow-orange emissive carbon dots. *New J. Chem.*, 2018, iss. 24, DOI:10.1039/c8nj03698e.
 31. Pramanik A., Biswas S., Kumbhakar P. Solvatochromism in highly luminescent environmental friendly carbon quantum dots for sensing applications: Conversion of bio-waste into bio-asset. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 191, pp. 498 – 512.
 32. Sciortino A., Marino E., van Dam B., Schall P., Cannas M., Messina F. Solvatochromism unravels the emission mechanism of carbon nanodots. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, pp. 3419 – 3423.
 33. Kazaryan S.A., Nevolin V.N., Pilosyan S.Kh. Solvatochromnyye efekty v spektrakh pogloshcheniya i lyuminesstentsii i stabilnost kvantovogo vykhoda emissii uglerodnykh nanochastits (chast 1) [Solvatochromic effects in absorption and luminescence spectra and stability of the quantum yield of emission of carbon nanoparticles (part 1)]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2021, no. 7, pp. 5 – 24. Казарян С.А., Неволин В.Н., Пилосян С.Х. Сольватохромные эффекты в спектрах поглощения и люминесценции и стабильность квантового выхода эмиссии углеродных наночастиц (часть 1). *Перспективные материалы*, 2021, № 7, с. 5 – 24.
 34. Filarowski A., Kluba M., Cie’slik-Boczula K., Koll A., Kochel A., Pandey L., De Borggraeve W.M., Van der Auweraer M., Catalan J., Boens N. Generalized solvent scales as a tool for investigating solvent dependence of spectroscopic and kinetic parameters. Application to fluorescent BODIPY dyes, *July Photochemical and Photobiological Sciences*, 2010, vol. 9 (7), pp. 996 – 1008.
 35. Bilot L. Kawski A. Zur theorie des einflusses von lösungsmitteln auf die elektronenspektren der molecule. *Z. Naturforsch.*, 1962, vol. 17a, pp. 621 – 627.
 36. Kawski A. On the estimation of excited-state dipole moments from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. *Z. Naturforsch.*, 2002, vol. 57a, pp. 255 – 262.
 37. Husain M.M., Sindhu R., Tandon H.C. Photophysical properties and estimation of ground and excited state dipole moments of 7-diethylamino and 7-diethylamino-4-methyl coumarin dyes from absorption and emission spectra. *European Journal of Chemistry*, 2012, vol. 3 (1), pp. 87 – 93.

Статья поступила в редакцию — 15.11.2020 г.
после доработки — 15.12.2020 г.
принята к публикации — 16.12.2020 г.

Казарян Самвел Авакович — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук (119991, Москва, Ленинский проспект, 53), кандидат физико-математических наук, начальник отдела, специалист в области люминесценции полупроводников, алмазов, наноразмерных углеродов, а также технологии синтеза нанопористых материалов и электрохимических суперконденсаторов. E-mail: skazaryan.fian@gmail.com.

Неволин Владимир Николаевич — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук (119991, Москва, Ленинский проспект, 53), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физики тонкопленочных структур. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

Пилосян Сергей Хачикович — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук (119991, Москва, Ленинский проспект, 53), старший научный сотрудник, специалист в области физики тонких пленок, технологий полупроводниковых и высокотемпературных керамических материалов. E-mail: pilosyans@lebedev.ru.

Solvatochromic effects in absorption and luminescence spectra and stability of emission quantum yield of carbon nanoparticles (part II)

S. A. Kazaryan, V. N. Nevolin, S. Kh. Pilosyan

Have been investigated and analyzed the spectroscopic features of the solvatochromic effects of absorption and luminescence bands, as well as the parameters of the quantum yield of emission (QYE) of proton and aprotic solutions of carbon nanoparticles (CNPs) synthesized by microwave radiation from a mixture of citric acid and urea. It was found that the QYE of particle has an exponential dependence on the polarity and the sum of the acidity and basicity of the solvents. The influence of hydrogen bonding and interaction of particles with electromagnetic radiation on the parameters of solvatochromic effects of absorption bands, luminescence and QYE of nanoparticles is studied. Within the framework of the models of Lippert – Mataga, Bilot – Kavsky, Liptai, McRae, Kamlet – Taft, Catalan and by the method of linear regression analysis, it was established that the solvatochromic effects of CNPs, in addition to universal interactions, also largely depend on specific interactions. An increase in the polarity and the sum of the acidity and basicity of the solvents creates a hypsochromic shift of the absorption band at 410 nm and a bathochromic shift of the green luminescence band of CNPs. It is shown that the optical centers of green emission are localized on the surfaces of the particles. A model of the energy levels of the centers of green emission of particles is proposed, and it is established that the dipole moment of the excited state of the centers is greater than the dipole moment of the ground state.

Keywords: luminescence of nanoparticles, fluorescence of nanoparticles, carbon nanoparticles, emission quantum yield of the nanoparticles, synthesis of carbon nanoparticles, solvatochromic effect of nanoparticle, dipole moments of nanoparticles, Stokes shift.

***Kazaryan Samvel** — Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Science (Leninsky prospect 53, 119991, Moscow, Russia), PhD (Phys-Math), head of the department, specialist in the field of luminescence of semiconductors, diamonds, nanosized carbons, as well as technology for the synthesis of nanoporous materials and electrochemical supercapacitors. E-mail: skazaryan.fian@gmail.com.*

***Nevolin Vladimir** — Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Science (Leninsky prospect 53, 119991, Moscow, Russia), Dr Sci (Phys-Math), professor, chief researcher, specialist in the field of physics of thin-film structures. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.*

***Pilosyan Sergey** — Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Science (Leninsky prospect 53, 119991, Moscow, Russia), highly qualified senior researcher, specialist in the field of physics of thin films, technology of semiconductor and high-temperature ceramic materials. E-mail: pilosyans@lebedev.ru.*