

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка «_____»

В.о. зав. кафедри фізики кристалів:
академік НАН України, доктор
технічних наук, професор, директор
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України

Гриньов Б. В. _____
17 травня 2024 р.

Голова ЕК: член-кореспондент НАН
України, доктор фіз.-мат. наук,
заступник директора Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН
України

Сорокін О. В. _____
24 травня 2024 р.

Арабаджи Олександр Сергійович

**Взаємодія між низьковимірними молекулярними кристалами в умовах
формування екситон-поляритонних станів**

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Магістр»
спеціальність 104 – «фізика та астрономія»
освітньо-наукова програма «фізика»

Науковий керівник – професор кафедри фізики
кристалів, доктор фіз.-мат. наук Бойко Ю. І.

Консультант – заступник директора Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України, чл.-
кор. НАН України, доктор фіз.-мат. наук
Сорокін О. В.

Рецензент – зав. лабораторії наноструктурних
органічних матеріалів Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України,
доктор фіз.-мат. наук Семінько В. В.

Харків 2024

Анотація

Арабаджи О. С. Взаємодія між низьковимірними молекулярними кристалами в умовах формування екситон-поляритонних станів. – Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія», за освітньо-науковою програмою «фізика». – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 55 с. – Табл. 4. Іл. 22.

Методами оптичної спектроскопії була досліджена взаємодія між J-агрегатами у зразках тонких поліелектролітних плівок, нанесених на скляні пластини. Були зняті спектри поглинання та люмінесценції, криві загасання люмінесценції зразків для різної кількості полімерних плівок між шарами J-агрегатів. Вимірювання підтвердили, що при прямому збудженні J-агрегатів у J-смугі та збільшуванні товщини інертного шару спостерігається зміна інтенсивності люмінесценції пасток, яку не можна пов'язати лише з безвипромінювальним перенесенням енергії. На основі аналізу частотної залежності діелектричної проникності і зміни кривих загасання люмінесценції, було показано вплив поверхневих екситонних поляритонів, які утворюються у плівкових двовимірних J-агрегатах, на процес перенесення енергії між ними.

Ключові слова: J-агрегат, барвник, екситон, люмінесценція, оптична спектроскопія, поліелектролітна плівка, полімерний шар, пошарове нанесення плівки, спектр поглинання та люмінесценції.

Annotation

Arabadzhy O. S. Interaction between low-dimensional molecular crystals in the formation of exciton-polariton states. – Manuscript.

Qualification work for obtaining the educational level «Master» in the specialty 104 – «physics and astronomy», under the educational and scientific program «physics». – Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2024. – 55 p. – 4 tables. 22 figures.

The interaction between J-aggregates in samples of thin polyelectrolyte films deposited on glass plates was investigated by optical spectroscopy methods. Absorption and luminescence spectra and luminescence decay curves of the samples were obtained for different numbers of polymer films between the layers of J-aggregates. The measurements have confirmed that under direct excitation of J-aggregates in the J-band and increasing the thickness of the inert layer, a change in the luminescence intensity of the traps is observed, which cannot be attributed only to non-radiative energy transfer. Based on the analysis of the frequency dependence of the dielectric constant and changes in the luminescence decay curves, the influence of surface exciton polaritons formed in the film two-dimensional J-aggregates on the process of energy transfer between them was shown.

Keywords: J-aggregate, dye, exciton, luminescence, optical spectroscopy, polyelectrolyte film, polymer layer, layer-by-layer film deposition, absorption and luminescence spectrum.

Зміст

Список умовних скорочень.....	5
Вступ.....	6
1. Аналітичний огляд літератури	
1.1 Основні відомості про J-агрегати.....	7
1.2 Оптичні властивості J-агрегатів.....	11
1.3 Екситони в агрегатах барвників.....	17
2. Експериментальна частина	
2.1 Обладнання оптичної спектроскопії.....	22
2.1.1 Реєстрація спектрів поглинання.....	22
2.1.2 Реєстрація спектрів люмінесценції.....	24
2.1.3 Вимірювання загасання люмінесценції.....	26
2.1.4 Отримання люмінесцентних зображень.....	27
2.2 Об'єкт дослідження та алгоритм приготування зразків.....	29
3. Результати дослідження, їх аналіз та узагальнення.....	34
Висновки.....	49
Список використаних джерел.....	50

Список умовних скорочень

PSS	поліаніон 4-стиренсульфонат натрію
PDDA	полікатіон діалілдіметиламонію хлорид
TDBC	1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетрахлорбензімідазолілкарбоціанин натрієва сіль
TCC	3,3'-дисульфобутил-5,5'-дихлоротіакарбоціанину триетиламоніємова сіль
L-b-L	пошарове нанесення плівок
IRF	апаратна функція приладу (інструментальна роздільна функція)

Вступ

Молекулярні агрегати ціанінових та деяких інших барвників є низьковимірними молекулярними кристалами, що виявляють екситонні властивості. Завдяки нанорозміру та нековалентному зв'язуванню, часто J-агрегати виявляють властивості, що значно відрізняються від властивостей об'ємних кристалів. Наприклад, екситонна когерентність в J-агрегатах значно менша за їх фізичний розмір через сильний вплив статичного безладу. Крім того, на відміну від великих кристалів, молекулярною структурою і, отже, екситонними властивостями J-агрегатів можна відносно легко маніпулювати. Унікальні властивості J-агрегатів забезпечують їх широке застосування в різних галузях, таких як фотоніка, сенсорика, фотовольтаїка, біологія тощо.

Деякі переваги можна отримати для J-агрегатів, сформованих у тонких полімерних плівках або нанопористих матрицях. Наприклад, для твердотільних J-агрегатів можна реалізувати органічні фотодіоди або фотодетектори з ультравузькою смугою пропускання. Використовуючи екситон-плазмонну взаємодію, можна підсилити люмінесценцію J-агрегатів у полімерних плівках, яка зазвичай сильно гаситься. Крім того, в J-агрегатах, сформованих у тонких плівках, можуть виникати екситонні поляритони, що приводить до підсилення люмінесценції в ближньому полі, подібно до ефекту плазмонних поляритонів. Одним із цікавих питань фотофізики J-агрегатів є взаємодія між різними типами J-агрегатів, особливо у випадку ефективного безвипромінювального переносу енергії.

Метою даної роботи було визначення особливості взаємодії між двома карбоціаніновими барвниками, а саме TDBC та TCC у тонких полімерних плівках. Основною метою було отримання ефективного перенесення енергії між J-агрегатами у тонких плівках, необхідних для ефективного поглинання світла в більш широкому спектральному діапазоні, що є важливим для різних застосувань у фотоніці та оптоелектроніці.

1. Аналітичний огляд літератури

1.1 Основні відомості про J-агрегати

J-агрегати – люмінесцентні нанокристали, які утворені органічними молекулами [1]. Ці впорядковані ансамблі (в основному у вигляді лінійних або замкнених молекулярних ланцюжків) нековалентно пов'язаних органічних барвників були відкриті незалежно у 1936 році дослідниками Е. Джеллі та Г. Шайбе [2,3]. Завдяки високому впорядкуванню мономерів всередині J-агрегатів та сильному міжмолекулярному зв'язку між мономерами, електронними збудженнями у J-агрегатах є екситони Френкеля, які є делокалізованими вздовж певної кількості мономерів [1]. Через екситонний характер електронних збуджень, спектроскопічні властивості J-агрегатів суттєво відрізняються від властивостей складових їх молекул [1].

J-агрегати характеризуються вузькою смугою поглинання (J-смугою), яка зсунена у червоний бік оптичного діапазону по відношенню до смуги поглинання мономерів, близькорезонансною люмінесценцією зі значно коротшим часом загасання люмінесценції, ніж для мономерів, що обумовлено ефектом екситонного надвипромінювання [1]. Дуже вузькі смуги поглинання та випромінювання цих молекулярних нанокристалів свідчать про високий рівень впорядкованості. Сильне поглинання фотонів J-агрегатами та висока рухомість екситонів дозволяють реалізувати ефективне перенесення енергії між J-агрегатами й молекулами барвників, внаслідок чого барвники можуть накопичити енергію для випромінювальної релаксації у вигляді інтенсивної люмінесценції [1].

Спектральні властивості J-агрегатів залежать не стільки від їх фізичного розміру, скільки від довжини когерентності (або довжини делокалізації) екситонів N_{coh} [4,5]. Вираз для довжини когерентності екситонів, яка визначається шириною J-смуги поглинання та вимірюється у кількості молекул, на які розповсюджуються екситонні збудження, має вигляд [1,4,5]:

$$N_{coh} = \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta v_{FWHM}^{mon}}{\Delta v_{FWHM}^J} \right)^2 - 1, \quad (1.1)$$

де Δv_{FWHM}^{mon} – повна ширина при напівмаксимумі від пікового значення оптичної густини смуги поглинання мономерів; Δv_{FWHM}^J – повна ширина при напівмаксимумі від пікового значення оптичної густини смуги поглинання J-агрегатів.

Вираз для довжини когерентності екситонів, яка визначається часом загасання випромінювання неупорядкованих J-агрегатів та вимірюється у кількостях молекул, має вигляд [4,5]:

$$N_{coh} \approx \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau_{rad}^{mon}}{\tau_{rad}^J} \right), \quad (1.2)$$

де τ_{rad}^{mon} – час загасання випромінювання мономерів; τ_{rad}^J – час загасання випромінювання J-агрегатів.

Існує такий цікавий колективний ефект у J-агрегатів, як надвипромінювання екситонів, який полягає у найшвидшій кооперативній спонтанній емісії, яка спостерігається при низьких температурах, що призводить до скорочення часу життя J-агрегатного ланцюжка, який складається з N мономерів, в N разів [4,6]. Іншим важливим явищем у фотофізиці J-агрегатів є міграція екситонів, інтерес якого викликав одразу після відкриття цих речовин [7,8]. В залежності від структури J-агрегата та експериментальних умов міграція екситонного збудження була зареєстрована для цих агрегатів, утвореними від сотень до мільйонів молекул [7,8]. Інтерес до цього явища обумовлений потенційним застосуванням J-агрегатів у якості оптичних антен та комплексів для збирання штучного світла [9]. Локалізація екситонів у J-агрегатах може бути викликана не тільки статичним структурним безладом, але й динамічним структурним безладом, який пов'язаний з екситон-фононою взаємодією [4,5,10,11]. Якщо динамічний структурний безлад достатньо вагомий, то збудження екситона значно деформує структурну ґратку та може бути захоплений у самоутворену потенційну яму, утворюючи автолокалізований стан екситона [4,5].

При сильній взаємодії між дипольним моментом переходу J-агрегатів та плазмонним резонансом металевих наночастинок може спостерігатися велике розщеплення Рабі [12]. Плазмонне підсилення люмінесценції барвників [13,14] було реалізовано для випадку J-агрегатів [15-17], але у цьому випадку основна відмінність була в тому, що підсилювалась люмінесценція делокалізованих екситонів [1].

Довжину дифузії екситонів у різних типах J-агрегатів можна вивчати за допомогою екситонних пасток, у якості яких найчастіше використовуються органічні молекули, в яких перший збуджений синглетний рівень знаходиться нижче дна екситонної смуги [1].

Концентраційна залежність гасіння люмінесценції J-агрегатів екситонними пастками описується модифікованим законом Штерна-Вольмера [1]:

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = \frac{1}{f_q \cdot K_{SV} \cdot [Q]} + \frac{1}{f_q}, \quad (1.3)$$

де I_0 – інтенсивність люмінесценції J-агрегатів у відсутності екситонних пасток; I – інтенсивність люмінесценції J-агрегатів у присутності екситонних пасток; f_q – доля вихідної люмінесценції J-агрегатів, яка доступна екситонним пасткам; $[Q]$ – концентрація екситонних пасток; K_{SV} – коефіцієнт Штерна-Вольмера; $1/K_{SV}$ – концентрація екситонних пасток, які гасять 50% люмінесценції J-агрегата.

З формули (1.3) видно, що при збільшенні концентрації екситонних пасток буде зменшуватися інтенсивність люмінесценції J-агрегатів у присутності цих пасток, внаслідок чого буде спостерігатись посилення ефекту гасіння люмінесценції J-агрегатів. Цей факт демонструє залежність ефективності гасіння люмінесценції від відстані d між J-агрегатами та екситонними пастками. Якщо перенесення енергії між J-агрегатами та екситонними пастками відбувається за механізмом Фьорстера, то

ефективність гасіння повинна залежати від відстані між J-агрегатами та екситонними пастками як d^{-6} [18].

У роботі [1] вивчалось перенесення енергії від збуджених J-агрегатів (донорів) до екситонних пасток (акцепторів) за рахунок зміни відстані між ними. Для цього 2 полімерних шари, які містять або J-агрегати, або екситонні пастки, розділяючи інертним полімерним шаром змінної товщини. При прямому збудженні J-агрегатів у J-смугі та збільшенні товщини інертного шару спостерігалася немонотонна зміна люмінесценції пасток, яка не підкорювалася очікуваному закону, згідно яким ефективність гасіння залежить від відстані між J-агрегатами та екситонними пастками як d^{-6} [1]. Замість цього інтенсивність люмінесценції пасток зростає, досягаючи певного максимального значення при певній товщині роздільного інертного шару, потім знижується із подальшим збільшенням товщини проміжного полімерного шару [1]. Час загасання люмінесценції пасток досягає максимального значення при цих умовах, а потім також зменшується. Ці особливості також спостерігаються при прямому збудженні у смугі поглинання екситонних пасток [1].

1.2 Оптичні властивості J-агрегатів

Головною спектральною особливістю J-агрегатів є суттєвий зсув їх екситонних смуг поглинання та люмінесценції у бік низьких енергій по відношенню до спектрів мономерів разом із звуженням цих смуг (див. рис. 1.1).

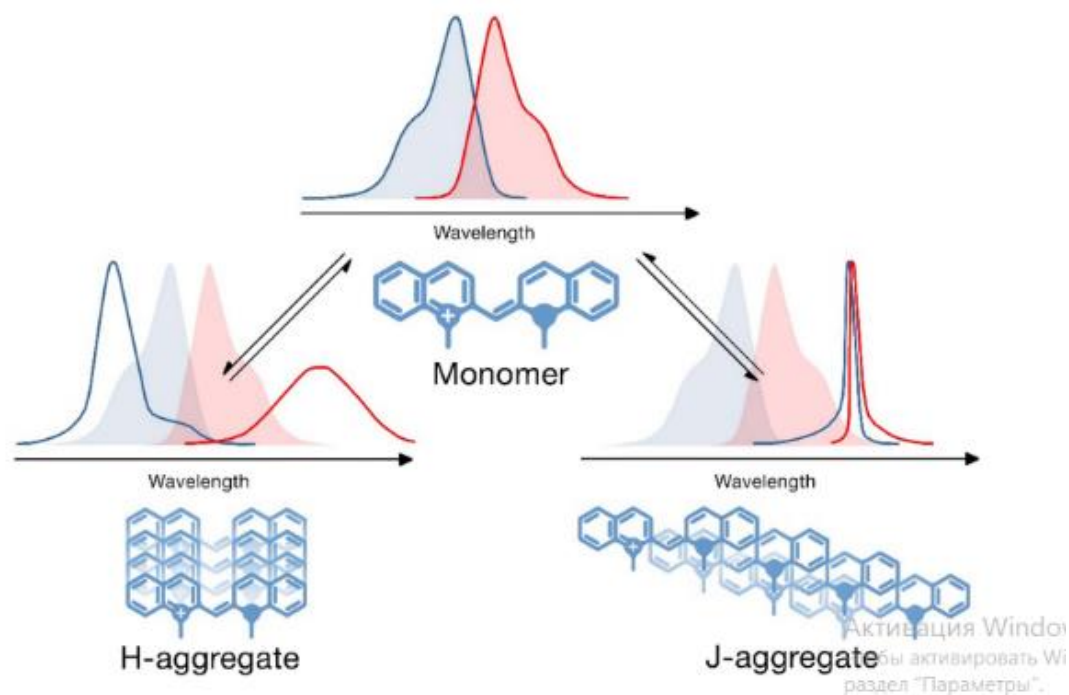


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення змін спектрів поглинання (позначені синім кольором) та флуоресценції (позначені червоним кольором) при утворенні H- та J-агрегатів з мономерів ціанінового барвника [19]

Згідно статті [19], утворення J-агрегатів часто відбувається як самоорганізація одновимірних супрамолекулярних структур, яка протікає через π - π дисперсійні взаємодії між сильно поляризованими групами атомів у поєднанні з електростатичними взаємодіями між протилежними зарядами. У цьому випадку, перехідні дипольні моменти окремих молекул вирівнюються майже паралельно лінії, що з'єднує їх центри, за принципом розташування «голова до хвосту» (англійською мовою «head-to-tail») або «зсунуті пластини» (англійською мовою «shifted plates») [19]. Таке розташування молекул, яке демонструє високу оптичну анізотропію [20], підтверджуються даними про високополяризовану флуоресценцію [21] у розчинах або в орієнтованих полімерних плівках [22], які можна спостерігати у мікроскоп [23]. У такій

конфігурації J-агрегат демонструє властивості молекулярного ансамбля, який діє як єдине ціле зі збільшеним дипольним моментом [24]. У роботі [24] детально описано, що спостережувані спектроскопічні зміни є результатом екситонного зв'язку між окремими молекулами, які утворюють агрегат.

В деяких умовах барвники можуть збиратись у різні H-агрегати (H означає англійське слово «hypsochromic»), які утворюються у результаті бічної асоціації типу «сендвіч» зі схрещеними диполями [19,25]. Ці два випадки легко розпізнаються за спектрами поглинання, зображеними на рис. 1.1. У порівнянні з мономерами, в H-агрегатах смуги зсунуті гіпсохромно, тобто у бік коротких довжин хвиль [25]. Але відповідні спектри флуоресценції, які можуть бути дуже низькими за значенням інтенсивності, зсунуті у бік довгих хвиль. Таке розділення на H- та J-агрегати є певним спрощенням, можна очікувати, що H- і J-смуги чи декілька J-смуг можуть спостерігатись одночасно [19].

Флуоресцентні властивості J-агрегатів є унікальними: їх спектри флуоресценції майже співпадають зі спектрами поглинання (дуже малі стоксові зсуви) та мають приблизно однакову вузьку ширину, крім того демонструють низьку чутливість до умов навколишнього середовища [24]. Суттєве збільшення сили осцилятора співпадає зі збільшенням радіаційних швидкостей, тому час життя їх флуоресценції значно коротший, ніж для мономерів та спостерігається у пікосекундному часових масштабах [26]. Останній ефект називають надвипромінюванням [27]. J-агрегати демонструють високу оптичну анізотропію, що приводить до поляризованої емісії флуоресценції. Гостра вузька форма смуги поглинання поляризована паралельно вісі агрегата [19]. Надшвидке загасання анізотропії флуоресценції дозволяє вивчати перенесення енергії збудження між J-агрегатами [28]. Квантовий вихід випромінювання J-агрегатів змінюється в широкому діапазоні: у деяких випадках ця величина значно вища, ніж для мономерів, які складають агрегат [19].

В табл. 1.1 перелічені основні спектроскопічні властивості J-агрегатів, які суттєво відрізняються від барвників, що їх складають, та їх нерегулярних барвників.

Таблиця 1.1

Спектроскопічні властивості J-агрегатів органічних барвників [19]

Поглинання світла	Флуоресценція
Дуже вузькі J-смуги у спектрі поглинання	Спектри люмінесценції майже відповідають спектрам поглинання і мають дуже вузьку ширину
Суттєвий зсув цих смуг у бік червоного кольору відносно спектрів для мономерів	Стоксів зсуви дуже малі або навіть нехтовно малі
Відсутність коливальної складової в процесі збільшення ширини смуги, тому вони майже симетричні	Спектри нечутливі до впливу навколишнього середовища
Сильно збільшене молярне поглинання, яке зосереджене в дуже вузькій смузі поглинання	Час життя флуоресценції набагато коротший, ніж у мономерів внаслідок явища надвипромінювання
Сильно збільшений двофотонний переріз у порівнянні з тими, що становлять мономерну одиницю	Квантовий вихід люмінесцентного випромінювання змінюється в широких межах і є зазвичай вищий, ніж у мономерів
	Поляризація флуоресцентного випромінювання висока і може досягати граничних значень
	J-агрегати органічних барвників демонструють колективну поведінку при гасінні флуоресценції

Поява дуже різких екситонних смуг, сильно зміщених у бік червоного кольору в спектрах поглинання, дозволяє легко спостерігати утворення J-агрегатів [19]. Щодо інтенсивності випромінювання флуоресценції, то багато з цих барвників малорозчинні й маже не флуоресціюють у водних розчинах у тому випадку, коли вони знаходяться в мономерних формах, але проявляють сильний ефект збудження при утворенні J-агрегатів [19,29]. На рисунку 1.2 показана залежність спектру поглинання псевдоізоціаніну (PIC) від її концентрації у водному розчині при утворенні J-агрегатів. Треба зауважити, що зі зростанням J-смуги спектральні особливості мономера (M) та димеру H-типу (D) не зникають (див. рис. 1.2).

Цей результат з роботи [21] ілюструє, що утворення J-агрегатів є динамічним процесом, який залежить від концентрації, так що у водних розчинах навіть при дуже високих концентраціях барвника можна спостерігати характерні особливості мономерів барвника і H-агрегатів. Тому не завжди зрозуміло, чи дійсно H-димери або H-агрегати з властивостями, постульованими вище, існують, чи ці особливості можна спостерігати в певній мірі у реальних J-агрегатах [19].

Можна порівняти зміни спектрів флуоресценції при J-агрегації зі змінами при утворенні ексимерів: у випадку утворення ексимерів взаємодія між мономерами в основному стані є відштовхувальною, і ексимерний комплекс утворюється лише тоді, коли один з мономерів знаходиться у збудженому стані [30]. В ексимерах спектр флуоресценції зміщується в бік червоного діапазону довжин хвиль і час життя зменшується [19]. Подібні зміни спостерігаються і при J-агрегації.

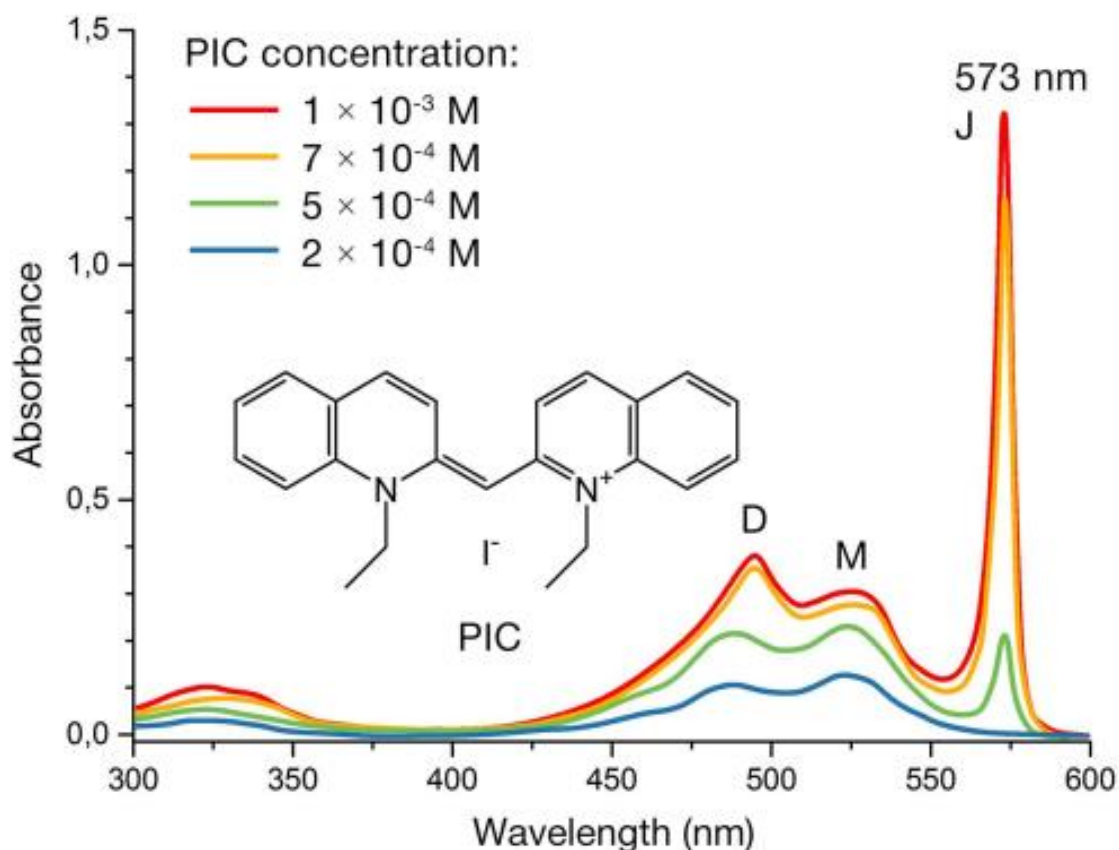


Рисунок 1.2 – Хімічна структура та спектри поглинання псевдоізоціанінового барвника (PIC) у якості прикладу J-агрегата. Концентраційна залежність утворення J-агрегатів з появи і зростання вузької смуги при довжині хвилі поглинання 573 нм зі збільшенням молярної концентрації барвника у 0,2 М водного розчину хлориду натрію (1 М = 1 моль/літр) [21]

В табл. 1.2 наведені основні відмінності між J-агрегатами та ексимерами. Основні відмінності між J-агрегатами та ексимерами випливають з того, що утворення J-агрегатів відбувається в основному стані, на відміну від утворення ексимерів у збудженому стані [19]. Це є причиною того, чому всі властивості, пов'язані з поглинанням світла, так різко змінюються [19]. Таке порівняння актуальне ще й тому, що для деяких індокарбоціанінових барвників описано перехід між J-агрегованою та ексимероємисійною формами [31,32], а в деяких випадках автолокалізовані екситони можуть поводити себе як ексимери [33].

Таблиця 1.2

Відмінні властивості ексимерів та J-агрегатів [19]

Ексимери	J-агрегати
Спектри поглинання не змінюються	Спектри поглинання змінюються різко
Молярне поглинання не змінюється	Молярне поглинання зростає різко
Спектри збудження є спектрами поглинання мономерів	Спектри збудження є спектрами поглинання J-агрегатів
Спектри випромінювання є зміщеними у червоний бік діапазону довжин хвиль та розширеними	Спектри випромінювання є зміщеними у червоний бік діапазону довжин хвиль та загостреними
Часи життя випромінювання змінюються повільно	Часи життя випромінювання зменшуються різко
Підвищення температури завжди призводить до гасіння	Підвищення температури може збільшити час життя флуоресценції

На основі рентгенографічних даних і результатів розрахунків з джерела [34] зроблено висновок, що структурний параметр – кут пакування молекул барвника в агрегаті – є однією з найважливіших характеристик спектральних властивостей агрегатів барвників, яка визначає відстань зсуву в довжинах хвиль між піковими значеннями спектрів поглинання для мономера барвника й J-агрегату.

1.3 Екситони в агрегатах барвників

J-агрегати являють собою випадок, коли резонансна взаємодія перенесення збудження між молекулами, які входять до складу J-агрегату, набагато сильніша, ніж взаємодія з навколишнім середовищем [19]. У цьому випадку збудження більше не локалізоване на одному мономері, а демонструє когерентний рух хвильового пакета [35]. Екситони – це рухливі нейтральні квазічастинки у вигляді електронно-діркових пар, які з’являються в твердих тілах і молекулярних асоціаціях при електронному збудженні [35]. У J-агрегатах маємо справу з френкелівськими або міцно-зв’язаними екситонами. Ці електронно-діркові пари можуть поширюватись через агрегат, при цьому в кожний момент часу електрон і дірка займають одну й ту саму молекулу [19]. При формальному описі їхніх електронних властивостей часто використовують аналогію з молекулярними кристалами. У цьому описі застосовуються такі екситонні характеристики: ширина екситонної смуги, параметри екситонної міграції, час розпаду екситона і коефіцієнти екстинкції екситонного поглинання [36]. Оптичні властивості J-агрегатів можна розглядати в рамках теорії молекулярних екситонів, яка була вперше розроблена Давидовим для опису енергетично делокалізованих станів у молекулярних кристалів [37]. Згідно з цим трактуванням, збудження, досягнуте в одній молекулі періодичної молекулярної збірки, передається зв’язаними коливаннями від молекули до молекули за час, який є меншим, ніж час коливань компонентів молекул у збірці. В цьому випадку електрони залишаються локалізованими на молекулах, тоді як збудження когерентно делокалізується по багатьох мономерах у вигляді «хвиль збудження» [35]. З суперпозиції цих «хвиль збудження» можуть бути сформовані «пакети збудження», що описують когерентний рух локалізованих збуджень [38]. Таким чином, збудження може мігрувати через сотні мономерів [39]. У цьому полягає суттєва відмінність від перенесення енергії збудження типу Фьорстера, в якому хромофори зберігають свою ідентичність, а їхні коливальні диполі взаємодіють на відстані [19]. Також цей випадок суттєво

відрізняється від випадку неорганічних напівпровідників, де екситони делокалізовані і їхня рухливість визначає перенесення заряду [19].

Перша модель, яка пов'язує геометрію пакування та фотофізичні властивості молекулярних агрегатів органічних барвників була запропонована Майклом Каша [40,41]. На основі екситонної теорії [36] він дослідив вплив взаємної орієнтації двох молекул, апроксимованих як точкові диполі, так що їхні перехідні диполі розміщені уздовж довгої вісі молекулярної системи (див. рис. 1.3).

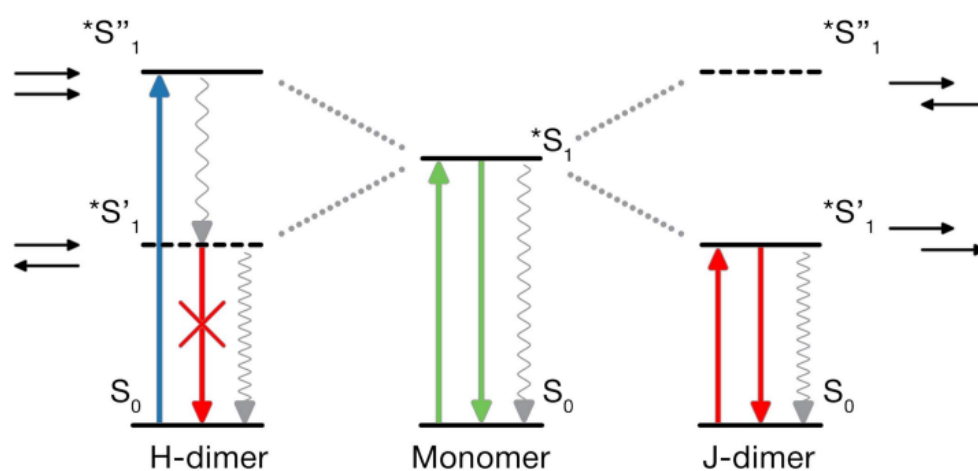


Рисунок 1.3 – Ілюстрація екситонної моделі, запропонованої Майклом Каша для варіації енергії на електронних переходах молекулярних димерів. Димери Н-типу, утворені асоціацією типу «пліч-о-пліч», демонструють сильне збільшене енергетичне розділення між поглинаючими і випромінюючими станами і, через заборонений характер, їхня флуоресценція є низькою. На противагу цьому, в димерах J-типу перехідні диполі вирівняні, які демонструють зменшення енергії переходу і збільшення дипольного моменту переходу, що збільшує ймовірність поглинання світла разом з червоними зсувами в поглинанні та випромінювання, які не демонструють різниці в енергії [19]

Для спрощення, згідно рисунку 1.3, енергетичні рівні основного стану показані однаково для мономера і димерів. При збудженні димеру модель демонструє розщеплення енергетичного рівня збудженого стану на два рівні внаслідок електронного виродження [19]. Кут між диполями переходу і молекулярною віссю агрегату визначає, чи можливий перехід на нижчий або

на вищий рівні збудженого стану. Якщо векторна сума дипольних моментів переходу агрегованих хромофорів дорівнює нулю, тобто, коли диполі мають протилежні орієнтації, електронний перехід на нижній рівень заборонений і не може бути спектрально спостереженим [19]. Натомість, перехід на верхній рівень розщеплених збуджених рівнів дозволений. Тоді електронний перехід димеру у збуджений стан буде синім відносно поглинання для мономера [19]. Такі «сендвіч»-структури, в яких диполі переходу паралельні та протилежно орієнтовані один до одного, є типовими для димерів нефлуоресцентних барвників, які можуть наближатися до поведінки H-агрегатів. Однак, коли диполі переходу знаходяться на одній лінії з молекулярною віссю димеру, тоді перехід на нижній збуджений рівень стає дозволеним і, відповідно, максимум поглинання димеру буде зсунутий у червоний бік відносно поглинання мономера. Такий випадок апроксимує поведінку J-агрегата [19].

Модель Каші [40] передбачає також випромінювальні властивості агрегатів барвника. У димерах H-типу з вирівнюванням «пліч-о-пліч» випромінювальна релаксація пригнічена (перехід заборонений симетрією), тоді як у димерах J-типу він має бути посилений у порівнянні з незв'язаними молекулами [19]. В J-агрегатах дозволені переходи лише на низький енергетичний рівень, і вони повинні мати незначний стоксів зсув при високому квантовому виході флуоресценції [19]. Експериментальні дані, хоча й підтверджують ці основні ефекти, демонструють багато винятків з цієї закономірності. J-агрегати можуть слабо випромінювати, тоді як H-агрегати можуть демонструвати флуоресцентне випромінювання з досить високими квантовими виходами [25,42]. Ймовірно, спотворення в ідеальному вирівнюванні барвників в агрегаті та залучення коливальних мод [43] робить можливим переходи в H-агрегованих структурах. Таким чином, проста модель Каші, що розглядає два барвника, апроксимовані як точкові диполі, дозволяє пояснити суттєві особливості молекулярних агрегатів – сильний синій зсув спектрів поглинання H-агрегатів і сильне червоне зміщення спектрів поглинання J-агрегатів, як показано на рисунку 1.1. Домінуючі резонансно-

передавальні взаємодії між молекулами є позитивними у випадку Н-розташування, а оптично дозволений стан знаходиться на верхній частині смуги, а для J-агрегатів ці взаємодії є від'ємними, так що збуджений енергетичний рівень знаходиться внизу, що призводить до червоного зсуву у порівнянні з мономером [19].

Основна ідея Каші полягає в тому, що знак електронного зв'язку в димері, який є позитивним для Н-типу і негативним для J-типу, розрізняє дві основні агрегатні форми і може бути змінений лише зміною відносної геометрії барвника. Кун і його колеги розширили модель Каші, ввівши фізичний дипольний опис кулонівських взаємодій в димері [44,45], що дозволило краще зрозуміти «сходового» формування агрегатних структур. Було передбачено, що вплив екситон-коливального зв'язку має бути сильним для Н-агрегатів і незначним для J-агрегатів [46]. При розробці цієї моделі було враховано, що на малих міжмолекулярних відстанях, крім дальнього кулонівського зв'язку, значне перекриття хвильових функцій між сусідніми молекулярними орбіталями може бути суттєвим [47]. Такий ефективний короткодіючий екситонний зв'язок завдяки перекриттю хвильових функцій полегшує перенесення заряду, що також може індукувати J- або Н-агрегатну поведінку. Однак, на відміну від кулонівської взаємодії, ближній зв'язок має бути надзвичайно чутливим до малих поперечних зсувів між сусідніми хромофорами. Однак це передбачення не знайшло підтримки в експерименті [19].

В ідеальному молекулярному ланцюзі усі складові молекули когерентно пов'язані в екситонному стані, тобто екситон локалізований по всій довжині молекулярного ланцюга [19,36]. Насправді енергетичні та топологічні безлади, а також екситон-фононний зв'язок зменшують розмір когерентної одиниці [19,36]. Довжина когерентності є основним параметром, який визначає кількість мономерів, на яких делокалізується хвильова функція екситону [19,36].

Молекулярні агрегати часто характеризуються ефектом надвипромінювання [27]. Цей ефект має класичну інтерпретацію: коли сукупність диполів коливається в фазі, їхні амплітуди когерентно складаються, утворюючи великий ефективний диполь [19,27]. Оскільки делокалізація екситону, а отже розмір дипольного моменту, обмежена скінченним числом зв'язаних молекул, які утворюють макродиполь, то час життя випромінювання цих зв'язаних структур повинен сильно зменшуватися [19,27].

При автолокалізації екситонів спостерігаються вузькі смуги флуоресценції з незначними стоксовими зсувами, які спостерігаються в більшості експериментів, що приписують випромінюванню вільних екситонів [19,36]. Однак помітний внесок автолокалізованих екситонів, які виникають внаслідок екситон-фононої взаємодії, можна спостерігати лише при низькотемпературних дослідженнях [33,48].

2. Експериментальна частина

2.1 Обладнання оптичної спектроскопії

2.1.1 Реєстрація спектрів поглинання. Основним приладом для реєстрації спектрів поглинання був мікроспектрометр USB4000 (OceanOptics, США [49]), сполучений з оптичним мікроскопом (PZO Warszawa, Польща) через виготовлений окулярний оптоволоконний адаптер (див. рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Мікроспектрометр USB4000, з'єднаний оптоволоконним дротом з оптичним мікроскопом та комп'ютером

У даному дослідженні для вимірювання спектрів поглинання також використовувався спектральний комплекс (див. рис. 2.2), в який входив оптоволоконний мікроспектрометр USB4000 (OceanOptics, США) [49].

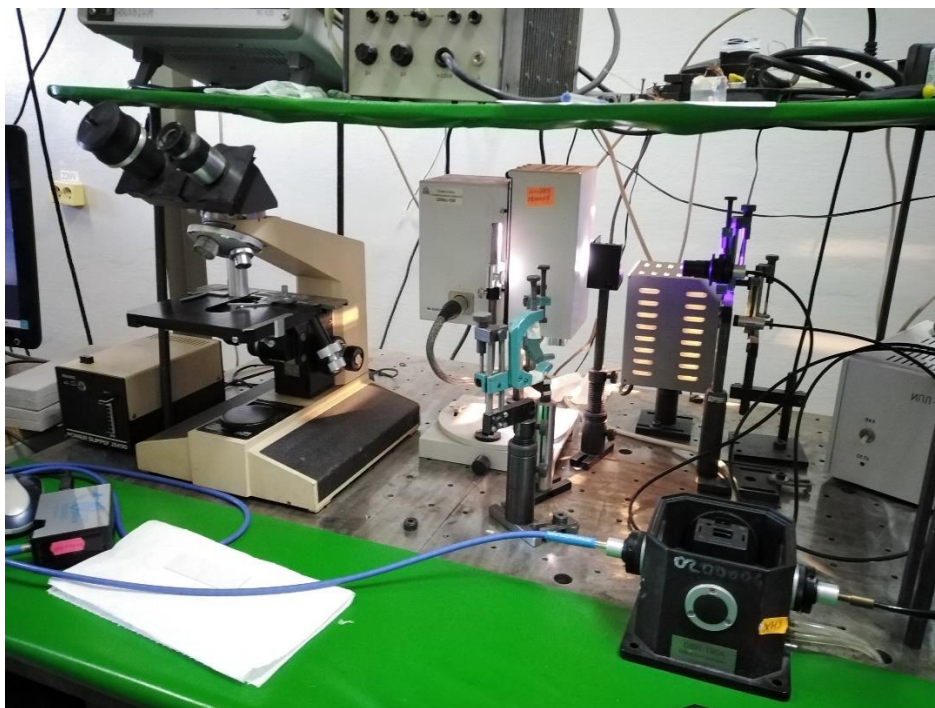


Рисунок 2.2 – Спектральний комплекс на базі оптоволоконного мікроспектрометра USB4000

Схема комплексу наведена на рисунку 2.3, де цифрою 1 позначена лампа розжарювання (для реєстрації спектрів у видимому діапазоні); цифрою 2 – дейтерієва лампа (для ультрафіолетового діапазону); цифрою 3 – розщеплене оптичне волокно, зроблене за спеціальним замовленням; цифрою 4 – термостатований кюветотримач Qrod (OceanOptics, США), який забезпечує можливість задавати зміну температури зразків в кюветі в інтервалі 5–95 °C з кроком 1 °C завдяки елементу Пельтьє, а також дозволяє перемішувати рідкі зразки завдяки магнітній мішалці; цифрою 5 – мікроспектрометр USB4000 (OceanOptics, США) [49], де його чутливість була калібрована за допомогою джерела світла HL-2000-CAL (OceanOptics, США); цифрою 6 – комп'ютер зі встановленим програмним забезпеченням OceanView (OceanOptics, США).

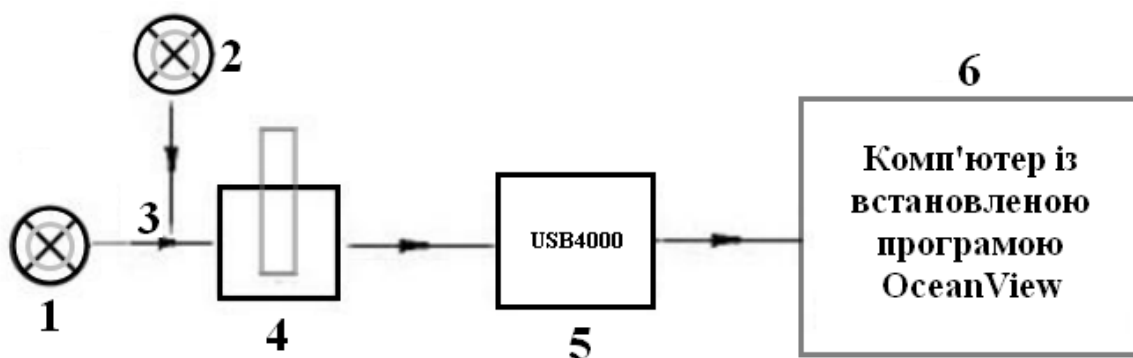


Рисунок 2.3 – Схема спектрального комплексу для вимірювання спектрів поглинання

2.1.2 Реєстрація спектрів люмінесценції. Для дослідження люмінесцентних властивостей J-агрегатів барвників був використаний флуоресцентний спектрометр Lumina (ThermoScientific, США), який дає можливість вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції (див. рис. 2.4). Цей прилад має діапазон вимірювання 190–900 нм завдяки чутливому фотоелектронному помножувачу R-928 (Hamamatsu, Японія) і двом монохроматорам з високою роздільною здатністю (з фокусною відстанню 20 см і щільною 0,5 нм); щілини монохроматору мають змінну спектральну ширину (0,5 нм, 1,0 нм, 2,5 нм, 5,0 нм, 10 нм і 20 нм); у якості джерела світла використовується ксенонова лампа потужністю 150 Вт; є світлофільтри для відсікання смуги збудження і розсіювання (320, 435 і 530 нм) [50].



Рисунок 2.4 – Флуоресцентний спектрометр Lumina

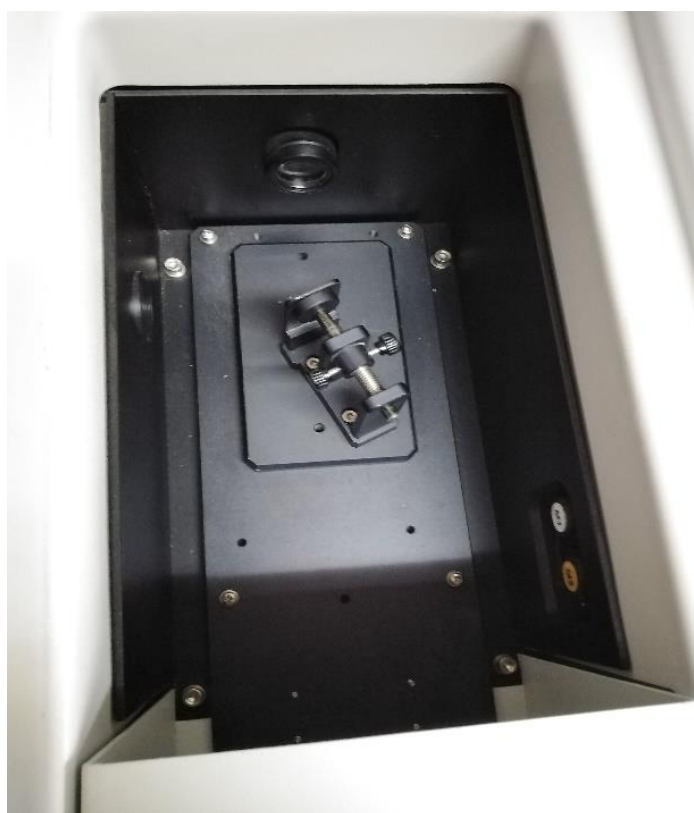


Рисунок 2.5 – Кюветне відділення флуоресцентного спектрометра Lumina, в яку поміщують кювету із досліджуваним зразком

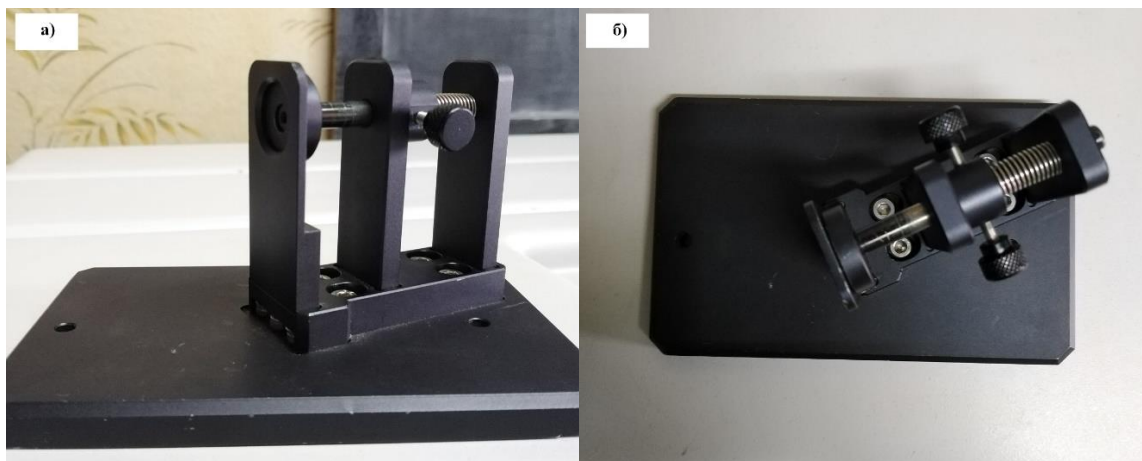


Рисунок 2.6 – Кюветотримач, до якого прикріплюють досліджуваний зразок у вигляді тонкої плівки, нанесеної на скляну пластину, або кювети з рідиною, який поміщується в кюветне відділення флуоресцентного спектрометра Lumina: а) вигляд збоку; б) вигляд зверху

2.1.3 Вимірювання загасання люмінесценції. Криві загасання люмінесценції вимірювалися за допомогою пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина [51]) (див. рис. 2.7) з використанням пікосекундних лазерних модулів з довжинами хвиль випромінювання 439 і 531 нм. Для забезпечення високої якості аналізу випромінювання шляхом відсікання світла збудження і розсіювання використовувалися фільтри HQ460LP та HQ560LP (Chroma, США), відповідно. Апаратна функція вимірювального комплексу складала 100 пс. Оптична система Fluotime 200 базується на стандартній L-геометрії.



Рисунок 2.7 – Пікосекундний спектрофлуориметр Fluotime 200

Гістограму апаратної функції (IRF) визначали за допомогою нелюмінесцентного розчину, який розсіює. Для визначення часів загасання люмінесценції проводилася деконволюція кривих загасання з IRF за допомогою програмного забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина).

2.1.4 Отримання люмінесцентних зображень. Для виявлення окремих люмінесцентних об'єктів та дослідження їх характеристик використовувався люмінесцентний мікроскоп Мікмед-2, варіант 11 (ЛОМО). Для фотографування люмінесцентного зображення використовувався цифровий кольоровий відеоокуляр МЗСМОС 10,000 (SIGETA, Україна) з роздільною здатністю 10 Мп. Спектри люмінесценції досліджуваного об'єкта реєструвалися за допомогою мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США) (див. рис. 2.8), що був підключений за допомогою оптоволоконного кабелю та окулярної насадки.



Рисунок 2.8 – Люмінесцентний мікроскоп Мікмед-2

2.2 Об'єкт дослідження та алгоритм приготування зразків

У процесі приготування розчинів барвників TDBC та TCC у воді для пошарового нанесення J-агрегатів на різні зразки була використана така формула, за допомогою якою розрахована теоретична маса барвників:

$$m = M * C * V, \quad (2.1)$$

де M – молярна маса барвника; $M(\text{TDBC}) = 762.53$ г/моль; $M(\text{TCC}) = 750.83$ г/моль; $C = 0.0005$ моль/л – молярна концентрація барвника, при якому його кількість речовини у процесі перемішування з водою не з'являються їх опади; $V = 4$ мл – об'єм води, у якому готуємо розчин барвника; m – розрахована теоретична маса барвника, яка необхідна для приготування його розчину у воді без утворення опадів.

Отримано теоретично розраховані маси: $m(\text{TDBC}) = 1.52506$ мг; $m(\text{TCC}) = 1.50166$ мг. У процесі приготування зразків було підібрано масу барвників у вигляді порошку, близької до теоретичного значення маси, на електронних вагах, внаслідок чого було отримано фактичну масу барвників: $m(\text{TDBC}) = 1.504$ мг; $m(\text{TCC}) = 1.576$ мг. Потім розчинили порошки барвників у воді. У процесі перемішування барвника TDBC у воді розчин забарвлювався у червоно-рожевий колір, а при перемішуванні TCC розчин набував темно-фіолетового кольору. Для нанесення пошарових полімерних плівок за методом L-b-L (layer-by-layer assembly) готували водні розчини PSS та PDDA, де PSS – поліаніон 4-стиренсульфонат натрію (див. рис. 2.8а), PDDA – це полікатион діалілдіметиламонію хлорид (див. рис. 2.8б). Метод пошарового нанесення полімерних плівок заснований на осадженні шарів барвників TDBC та TCC, поліаніонів і полікатионів з їх водних розчинів за рахунок кулонівської взаємодії між сусідніми шарами тонких плівок.

У даній дипломній роботі вивчається взаємодія між двома карбоціаніновими барвниками: TDBC (1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетрахлорбензімідазолілкарбоціанин натрієва сіль, див. рис. 2.9а) та TCC (3,3'-дисульфобутил-5,5'-дихлоротіакарбоціанину триетиламоніємова

сіль, див. рис. 2.9б) у водних розчинах та тонкій полімерній плівці, утвореними полікатионами PDDA та поліаніонами PSS.

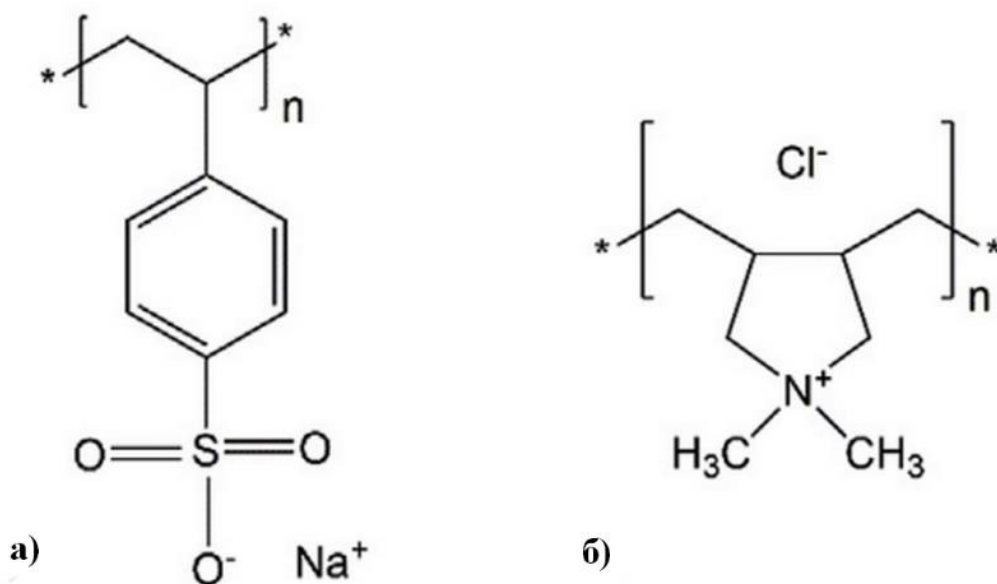


Рисунок 2.8 – Структурні хімічні формули поліелектролітів:
а) PSS; б) PDDA [1]

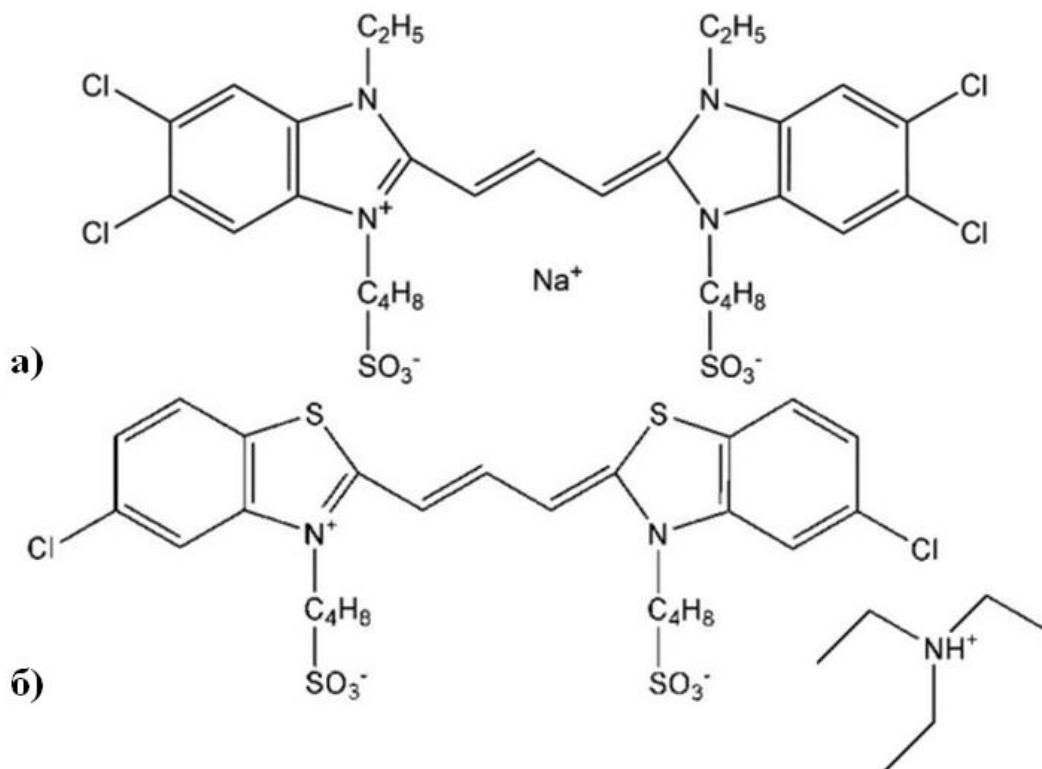


Рисунок 2.9 – Структурні хімічні формули J-агрегатів: а) TDBC; б) TCC [52]

Нанесення тонких поліелектролітних плівок на скляну пластину за методом L-b-L, в залежності від кількох полімерних шарів між шарами J-агрегатів барвників TDBC та TCC, відбувалось за таким алгоритмом дії:

- 1) очищували тонку скляну пластину за допомогою протирання чистою фільтрованою серветкою, намоченим ізопропіловим спиртом, внаслідок чого поверхня скла заряджається негативно;
- 2) висушували протерте скло з використанням аерографу;
- 3) поміщували очищене сухе скло у розчин полікатиону PDDA, який знаходиться у скляній ємності з магнітною мішалкою на дні, упродовж 20-30 секунд з активним перемішуванням розчину зі швидкістю 1000 об/хв для осадження позитивно зарядженого полімерного моношару;
- 4) скло з нанесеним шаром PDDA промивали дистильованою водою, потім просушували аерографом;
- 5) висушене скло з нанесеним шаром PDDA занурювали у розчин барвника TDBC та залишали у ньому на 30 хвилин;
- 6) виймали скло із розчину J-агрегата TDBC та промивали його дистильованою водою, потім просушували аерографом;
- 7) поміщували сухе скло з нанесеним шаром TDBC у розчин PDDA, який знаходився у скляній ємності з магнітною мішалкою на дні, упродовж 20-30 секунд з активним перемішуванням розчину зі швидкістю 1000 об/хв;
- 8) повторювали пункт 4;
- 9) поміщували висушене скло у розчин поліаніона PSS, який знаходився у скляній ємності з магнітною мішалкою на дні, упродовж 20-30 секунд з активним перемішуванням розчину зі швидкістю 1000 об/хв для осадження негативно зарядженого полімерного моношару;
- 10) скло з нанесеним шаром PSS промивали дистильованою водою, потім просушували аерографом;
- 11) повторювали послідовно пункти 7, 8, 9, 10;

- 12) повторювали пункт 11 або певну кількість разів, або не виконували в залежності від потрібної кількості полімерних шарів між шарами J-агрегатів барвників TDBC та TCC;
- 13) виконували послідовно пункти 7, 8;
- 14) сухе скло з нанесеним шаром PDDA занурювали у розчин J-агрегата TCC та залишали у ньому на 30 хвилин;
- 15) виймали скло із розчину з шаром TCC та промивали його дистильованою водою, потім просушували аерографом;
- 16) виконували повторення послідовним чином пункти 7, 8.

Введемо величину n – кількість полімерних шарів у тонкій поліелектролітній плівці, розташованих між шарами J-агрегатів барвників TDBC та TCC. Серія нанесених тонких поліелектролітних плівок, які містять шари J-агрегатів барвників TDBC та TCC для N полімерних шарів між ними, містить такі зразки:

- а) зразок №1 – для $n = 1$: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – TDBC; 3-й шар – **PDDA**; 4-й шар – TCC; 5-й шар – PDDA (див. рис. 2.10);

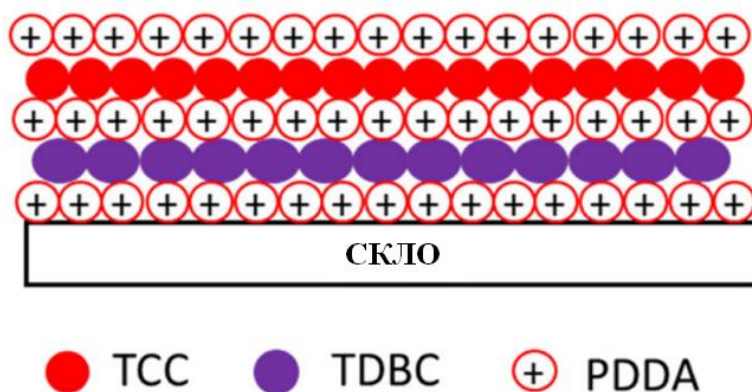


Рисунок 2.10 – Схема нанесення шарової полімерної плівки із шарами J-агрегатів TDBC та TCC, розділеним шаром полікатиону PDDA (схема приготування зразка №1) [52]

- б) зразок №2 – для $n = 3$: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – TDBC; 3-й шар – **PDDA**; 4-й шар – **PSS**; 5-й шар – **PDDA**; 6-й шар – TCC; 7-й шар – PDDA;

- с) зразок №3 – для $n = 5$: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – TDVC; **3-й шар – PDDA;**
4-й шар – PSS; 5-й шар – PDDA; 6-й шар – PSS; 7-й шар – PDDA; 8-й шар –
 TCC; 9-й шар – PDDA;
- д) зразок №4 – для $n = 7$: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – TDVC; **3-й шар – PDDA;**
4-й шар – PSS; 5-й шар – PDDA; 6-й шар – PSS; 7-й шар – PDDA; 8-й шар
– PSS; 9-й шар – PDDA; 10-й шар – TCC; 11-й шар – PDDA;
- е) зразок №5 – для $n = 9$: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – TDVC; **3-й шар – PDDA;**
4-й шар – PSS; 5-й шар – PDDA; 6-й шар – PSS; 7-й шар – PDDA; 8-й шар
– PSS; 9-й шар – PDDA; 10-й шар – PSS; 11-й шар – PDDA; 12-й шар – TCC;
 13-й шар – PDDA;
- ф) зразок TDVC: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – **TDVC;** 3-й шар – PDDA;
- г) зразок TCC: 1-й шар – PDDA; 2-й шар – **TCC;** 3-й шар – PDDA.

3. Результати дослідження, їх аналіз та узагальнення

У роботах [52,53], виконаних раніше у Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України, було реалізовано безвипромінювальне перенесення енергії між J-агрегатами TDBC і ТСС, що знаходяться на близькій відстані один від одного у поліелектролітних плівках [52] та у нанопористих TiO_2 матрицях [53]. Але певні особливості цього процесу не було детально досліджено. Наприклад, відомо, що при формуванні J-агрегатів у тонких плівках можуть з'являтися нові гібридні стани при взаємодії з падаючими фотонами, а саме поверхневі екситонні поляритони [54,55]. Було показано, що як і плазмонні поляритони у наночастинках благородних металів, екситонні поляритони можуть підсилювати щільність електромагнітного поля у нанометровій області поблизу поверхні [54,55]. Це, у свою чергу, впливає як на взаємодію J-агрегатів між собою [55], так і на перенесення енергії з J-агрегатів на молекули барвників [1]. Причому, якщо у першому випадку найбільша взаємодія реалізується при найменшій відстані між J-агрегатами [55], то у другому – при певній відстані барвників від J-агрегатів [1]. Таким чином, невизначеним залишилось питання, як впливають поверхневі екситонні поляритони у J-агрегатах двох різних барвників на перенесення енергії екситонних збуджень між ними.

Для відповіді на це питання спочатку визначимо спектральні властивості окремих J-агрегатів TDBC і ТСС у тонких поліелектролітних плівках. J-агрегати TDBC виявляють достатньо вузьку екситонну смугу поглинання (J-смугу, $\lambda_J = 587,5$ нм) і майже резонансну їй вузьку смугу люмінесценції ($\lambda_J^{\text{люм}} = 588,5$ нм) (див. рис. 3.1а). Знаючи ширину J-смуги, а також ширину смуги поглинання можна оцінити довжину когерентності екситонів – дуже важливий параметр, який характеризує екситонні властивості J-агрегатів. Згідно рівнянню (1.1), враховуючи $\Delta\nu_{FWHM}^J = 300 \text{ см}^{-1}$ і $\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}} = 1085 \text{ см}^{-1}$, отримуємо $N_{\text{coh}}^{\text{TDBC}} \sim 18$ мономерів. Це достатньо високе значення, яке вказує на низький ступінь безладу у структурі J-агрегатів TDBC у полімерній плівці.

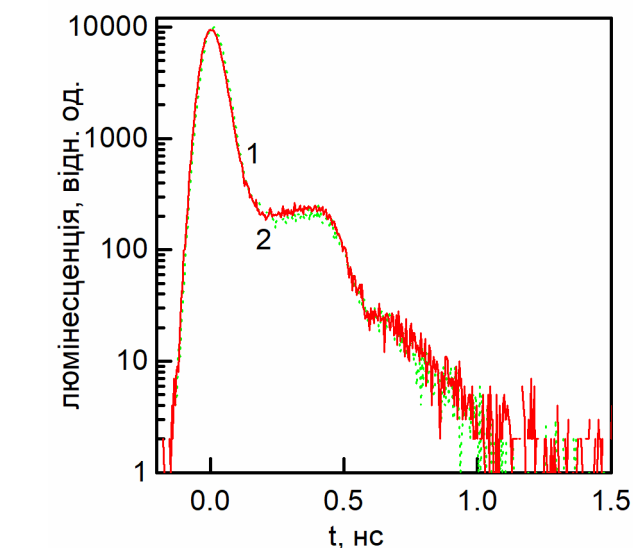
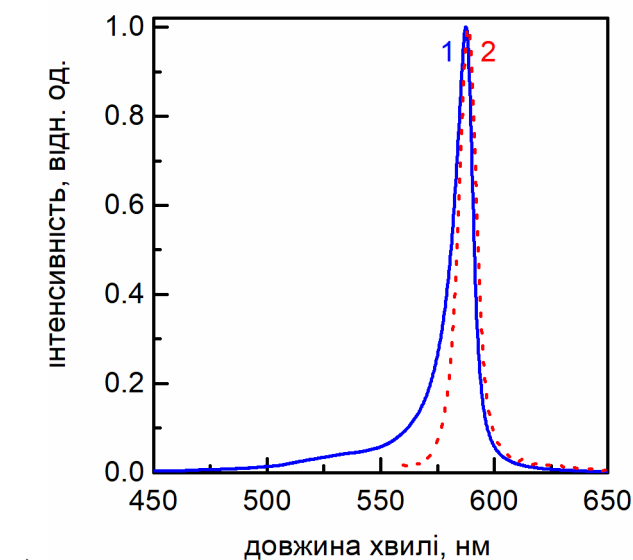
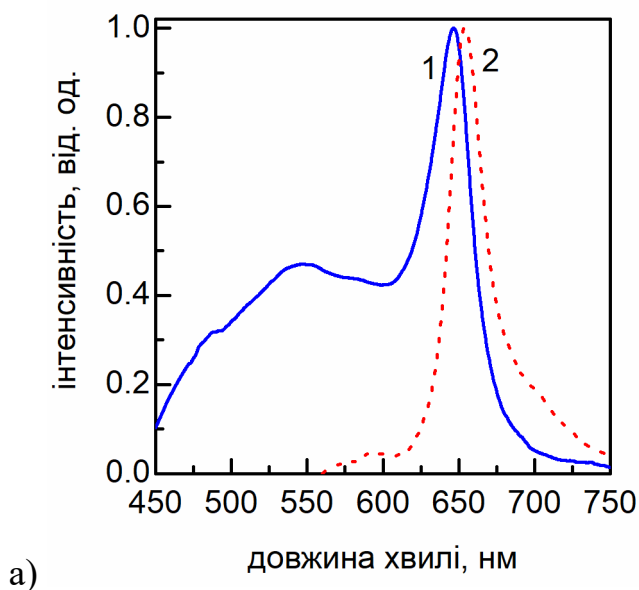


Рисунок 3.1 – Спектральні характеристики J-агрегатів TDVC у поліелектролітній плівці: а) спектри поглинання (1) та люмінесценції (2, $\lambda_{36} = 530$ нм); б) 1 – крива загасання люмінесценції ($\lambda_{36} = 590$ нм), 2 – апаратна функція

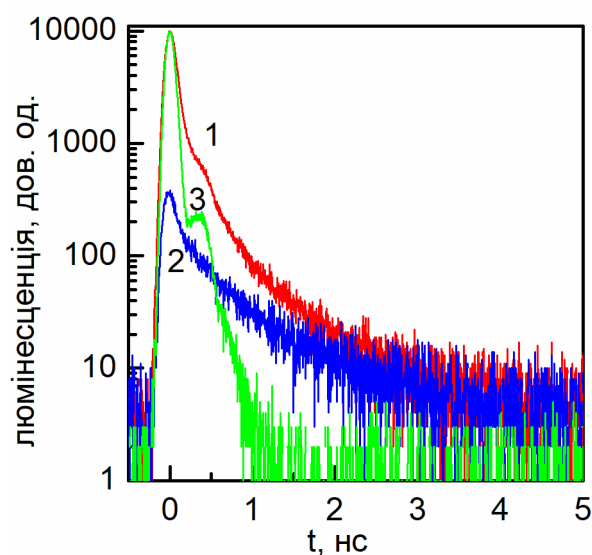
Незважаючи на малу ширину смуг поглинання і люмінесценції J-агрегатів TDVC у плівці, інтенсивність їх люмінесценції дуже мала, а крива загасання люмінесценції не відрізняється від апаратної кривої пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (див. рис. 3.1б). Це вказує на значне гасіння люмінесценції внаслідок локалізації та автолокалізації екситонів [36].

На відміну від J-агрегатів TDBC, J-агрегати TCC (див. рис. 3.2а) виявляють не тільки J-смугу ($\lambda_J = 647$ нм), але і інтенсивні смуги поглинання мономерів ($\lambda_{\text{мон}} = 548$ нм) і навіть помітну H-смугу ($\lambda_H = 487$ нм), хоча і набагато менш інтенсивну, ніж у водному розчині [52]. Як наслідок, у спектрі люмінесценції (див. рис. 3.2а, крива 2) крім смуги світіння J-агрегатів ($\lambda_J^{\text{люм}} = 653,5$ нм), також проявляється і низькоінтенсивна смуга мономерів ($\lambda_{\text{мон}}^{\text{люм}} = 592$ нм). З урахуванням того, що J-агрегати TDBC мають дуже схожу спектральну позицію власної смуги світіння (див. рис. 3.1а), можна очікувати, що при певних умовах смуга люмінесценції мономерів TCC матиме внесок до параметрів, які визначатимуться для J-агрегатів TDBC. J-смуга відносно широка ($\Delta\nu_{FWHM}^J = 720$ см⁻¹), що з урахуванням вузької смуги мономерів $\Delta\nu_{FWHM}^{\text{мон}} = 825$ см⁻¹ дає дуже малу довжину когерентності екситонів $N_{\text{coh}}^{\text{TCC}} \sim 2$ -3 мономери згідно рівнянню (1.1).

На відміну від J-агрегатів TDBC, крива загасання люмінесценції J-агрегатів TCC добре відрізняється від апаратної функції нашого приладу (див. рис. 3.2б, крива 1). Ця крива немоноекспоненційна і описується двома експонентами з $\tau_1 \sim 35$ пс (95% амплітуди) і $\tau_2 \sim 190$ пс (5% амплітуди). Відхилення від експоненційної кривої є розповсюдженим явищем для загасання люмінесценції J-агрегатів, яке пов'язують із неоднорідним розподілом екситонних станів через вплив безладу, а також гасінням люмінесценції екситонними пастками і іншими каналами безвипромінювальної релаксації [10,11,19,24,27]. Тому задля порівняння часових характеристик загасання люмінесценції можна використовувати середній час життя, визначений з урахуванням амплітудних внесків. Для J-агрегатів TCC у полімерній плівці цей час складає $\tau_{\text{сер}}^{\text{TCC}} \sim 45$ пс.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Спектральні характеристики J-агрегатів ТСС у поліелектролітній плівці: а) спектри поглинання (1) та люмінесценції (2, $\lambda_{\text{зб}} = 510$ нм); б) 1 – крива загасання люмінесценції агрегатів ($\lambda_{\text{реєстр}} = 660$ нм), 2 – крива загасання люмінесценції мономерів ($\lambda_{\text{реєстр}} = 590$ нм), 3 – апаратна функція

Крива загасання люмінесценції мономерів (див. рис. 3.2б, крива 2) також має неекспоненційну форму через гасіння люмінесценції і перенесення енергії на J-агрегати [10,11,19,24,27] і апроксимується двома експонентами: $\tau_1 \sim 155$ пс (80% амплітуди) і $\tau_2 \sim 950$ пс (20% амплітуди), даючи $\tau_{\text{сер}}^{\text{ТССмон}} \sim 315$ пс.

Важливо відмітити, що обидва типи J-агрегатів у розчинах мають стрижнеподібну квазі-одновимірну морфологію (див. рис. 3.3а і 3.4а), але при формуванні у поліелектролітних плівках виявляють острівцево-подібну двовимірну морфологію (див. рис. 3.3б і 3.4б). Двовимірність структури J-агрегатів TDVC і TCC у плівках є одним із важливих факторів утворення поверхневих екситонних поляритонів у J-агрегатах [54,55].

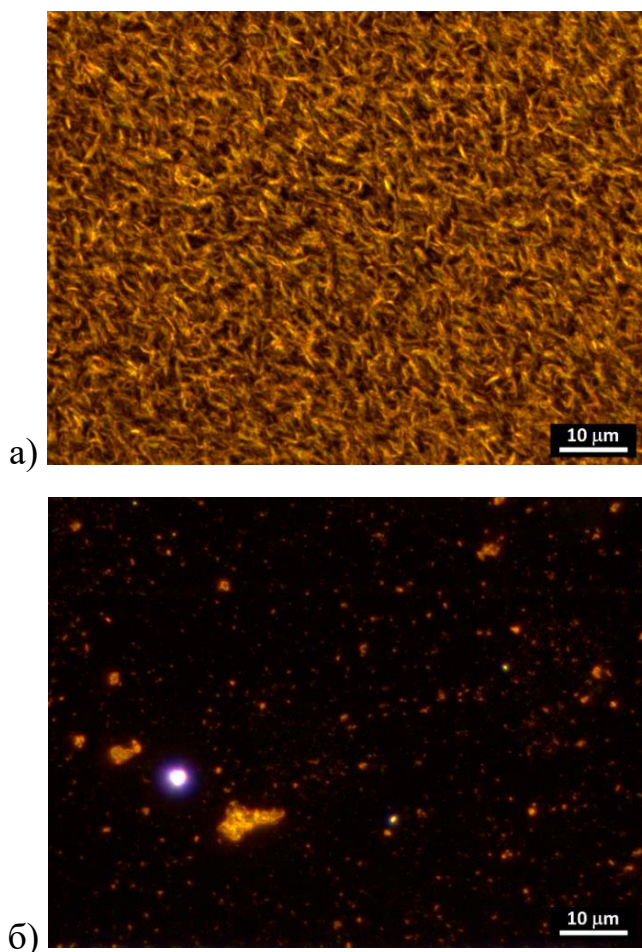


Рисунок 3.3 – Люмінесцентні зображення J-агрегатів TDVC у водному розчині (а) і та у поліелектролітній плівці (б)

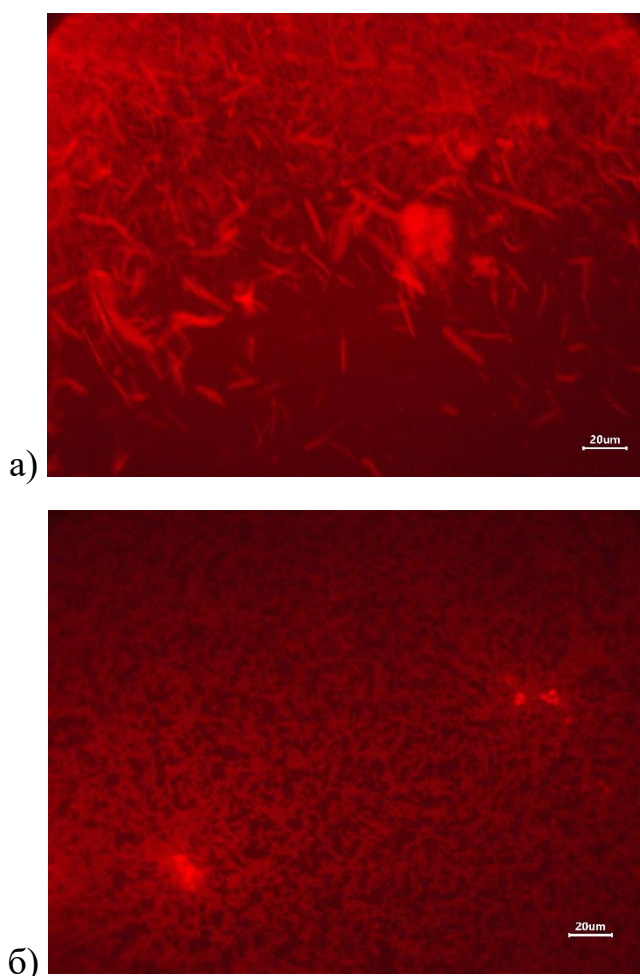


Рисунок 3.4 – Люмінесцентні зображення J-агрегатів ТСС у водному розчині (а) і та у поліелектролітній плівці (б)

При формуванні обох J-агрегатів у полімерній плівці з мінімальною відстанню між їх шарами (прошарок товщиною у 1 шар поліелектролітної плівки) відбувається перенесення енергії між агрегатами, що підтверджується відсутністю смуги люмінесценції J-агрегатів TDBC (див. рис. 3.5а). Визначення ширини J-смуток для J-агрегатів TDBC і ТСС у композитній плівці показує, що для J-агрегатів TDBC ($\Delta\nu_{FWHM}^J = 300 \text{ см}^{-1}$ у змішаній плівці) довжина когерентності не змінилася ($N_{coh}^{TDBC} \sim 18$ мономерів), в той час як для J-агрегатів ТСС ($\Delta\nu_{FWHM}^J = 470 \text{ см}^{-1}$ у змішаній плівці) довжина когерентності зросла ($N_{coh}^{TCC} \sim 4\text{-}5$ мономерів).

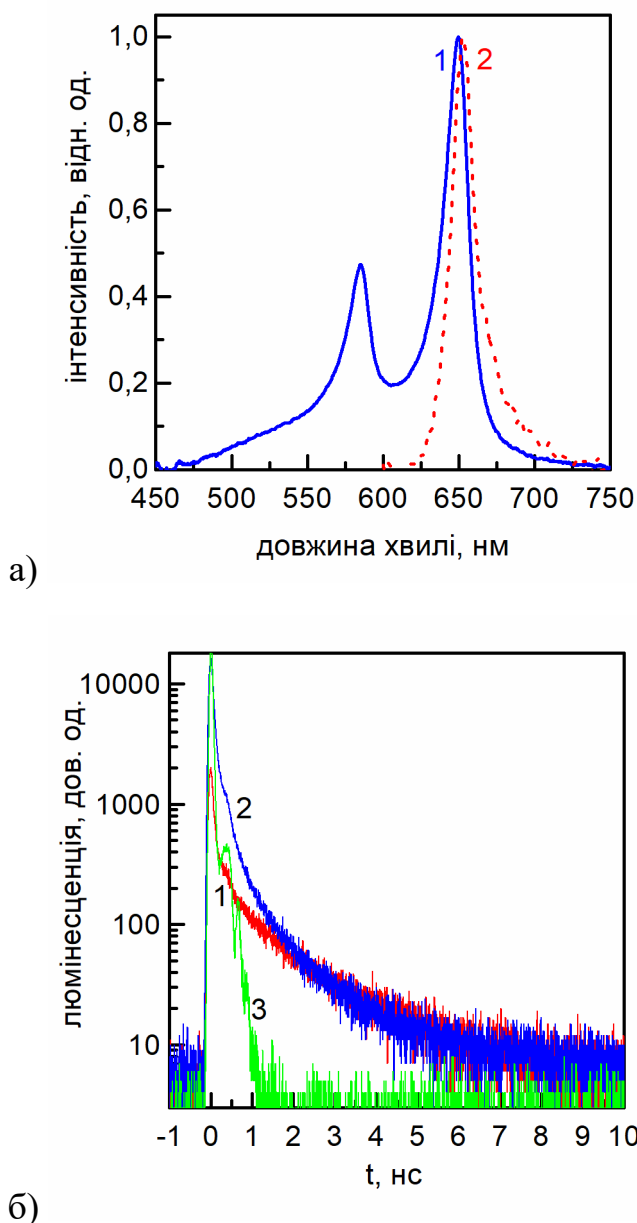


Рисунок 3.5 – Спектральні характеристики J-агрегатів TDBC і TCC у поліелектролітній плівці, розділені одним полімерним шаром: а) спектри поглинання (1) та люмінесценції (2, $\lambda_{\text{зб}} = 530$ нм); б) 1 – крива загасання люмінесценції при реєстрації на довжині хвилі $\lambda_{\text{регстр}} = 590$ нм, 2 – крива загасання люмінесценції при реєстрації на довжині хвилі $\lambda_{\text{регстр}} = 660$ нм), 3 – апаратна функція

Також зміни спостерігаються і для кривих загасання люмінесценції (див. рис. 3.5б). Для домінуючої смуги J-агрегатів TCC $\tau_{\text{сер}}^{\text{TCC}} \sim 60$ пс ($\tau_1 \sim 45$ пс (91% амплітуди) і $\tau_2 \sim 180$ пс (9% амплітуди)), а при реєстрації на довжині хвилі $\lambda_{\text{регстр}} = 590$ нм, де можна очікувати внесок як J-агрегатів TDBC, так і

мономерів ТСС, крива загасання має ще невеликий внесок третьої експоненти: $\tau_{\text{сер}} \sim 120$ пс ($\tau_1 \sim 55$ пс (92% амплітуди), $\tau_2 \sim 390$ пс (5,5% амплітуди) і $\tau_3 \sim 1,9$ нс (2,5% амплітуди)). Можна припустити, що великі часи загасання люмінесценції з дуже малим внеском відповідають люмінесценції мономерів ТСС, в той час як основна компонента з коротким часом життя відповідає світінню J-агрегатів TDBC.

Таким чином, при утворенні композитної шаруватої структури J-агрегатів між якими реалізується перенесення енергії, спостерігається зростання довжини когерентності екситонів для J-агрегатів акцепторів (ТСС), а також зростання часів життя для обох типів J-агрегатів. Такі зміни неможливо пояснити в рамках безвипромінювального перенесення енергії за механізмом Фьорстера [18]. Дійсно, у цьому випадку слід очікувати скорочення життя донорів енергії, а зростання часів життя акцепторів енергії відбувається, якщо час життя донора набагато більший за час життя акцептора [18].

Пояснення змін, що спостерігаються, може бути при врахуванні впливу екситонних поляритонних станів. Дійсно, при взаємодії J-агрегатів з плазмонними поляритонами металевих наночастинок, спостерігалися зміна довжини когерентності екситонів та зростання їх часів життя [15-17]. Визначити можливість утворення поверхневих екситонних станів у двовимірних J-агрегатах можна за виглядом дійсної частини функції відносної діелектричної проникності поблизу краю поглинання [54,55]. Якщо функція діелектрична проникність набуває від'ємних значень менших за -2 , то це є ознакою утворення екситонних поляритонів [54,55]. Відносну діелектричну проникність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ у діелектричному середовищі можна встановити за показником заломлення $N(\omega) = n + ik$ через просте співвідношення $\varepsilon = N^2 = n^2 - k^2 + i2nk$, звідки $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_1 = n^2 - k^2$ і $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_2 = 2nk$ [1]. Уявну частину показника заломлення k можна отримати через коефіцієнт поглинання α як $k(\omega) = \alpha(\omega)c/2\omega$ і, відповідно, $\alpha(\omega)$ можна визначити експериментально з закону Ламберта-Бера, $I = I_0 \exp(-\alpha(\omega)d)$, де d – товщина зразку [1]. Дійсна

частина показника заломлення n залежить від k і її можна визначити за співвідношенням Крамерса-Кроніга [1].

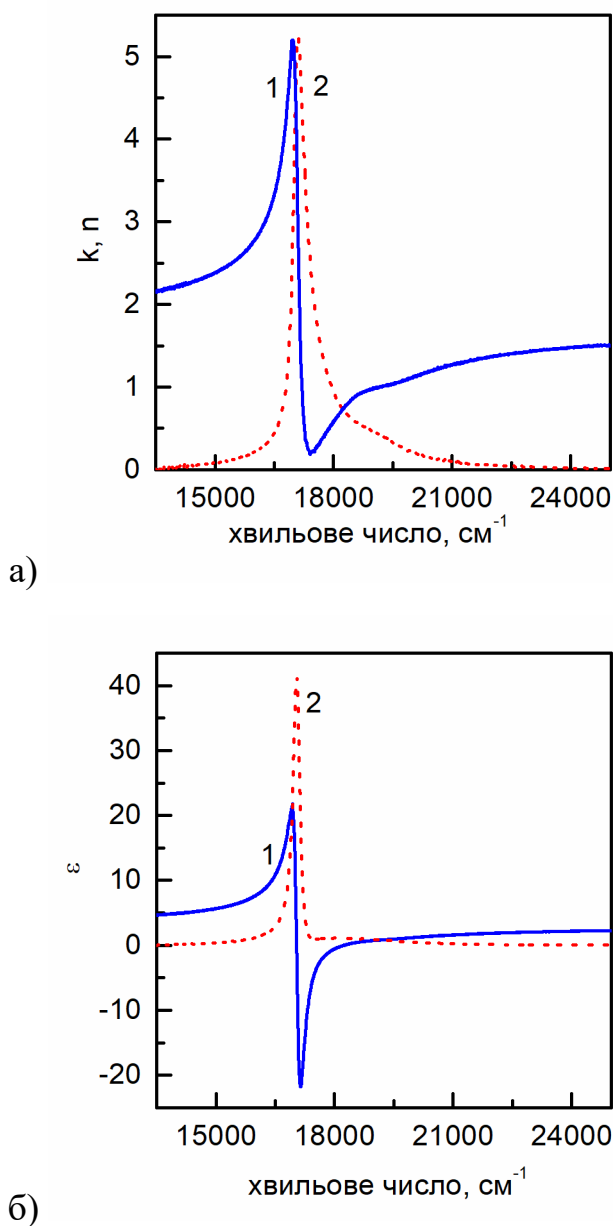


Рисунок 3.6 – Дійсна (криві 1) та уявна (криві 2) частини показника заломлення (а) та відносної діелектричної проникності (б) для J-агрегатів TDBC у поліелектролітній плівці

Оскільки спектри поглинання вимірюються у обмеженому спектральному діапазоні, для визначення $n(\omega)$ необхідно застосувати підхід Нітше і Фрітца [1]:

$$n(\omega_i) = n_{offset} + \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_L}^{\omega_U} \frac{\omega k(\omega)}{\omega^2 - \omega_i^2} d\omega, \quad (3.1)$$

де ω_U і ω_L – нижня та верхня межі спектрального діапазону при вимірюванні, n_{offset} враховує внесок іншої частини спектрального діапазону у $n(\omega)$ (відповідно до [1] приймаємо $n_{offset} \sim 1,7$) і P – головне число інтегралу за Коші [1]. Таким чином, були отримані частотні залежності дійсних та уявних частин показників заломлення та відносних діелектричних проникностей для J-агрегатів TDBC та TCC у поліелектролітних плівках (див. рис. 3.6 і 3.7).

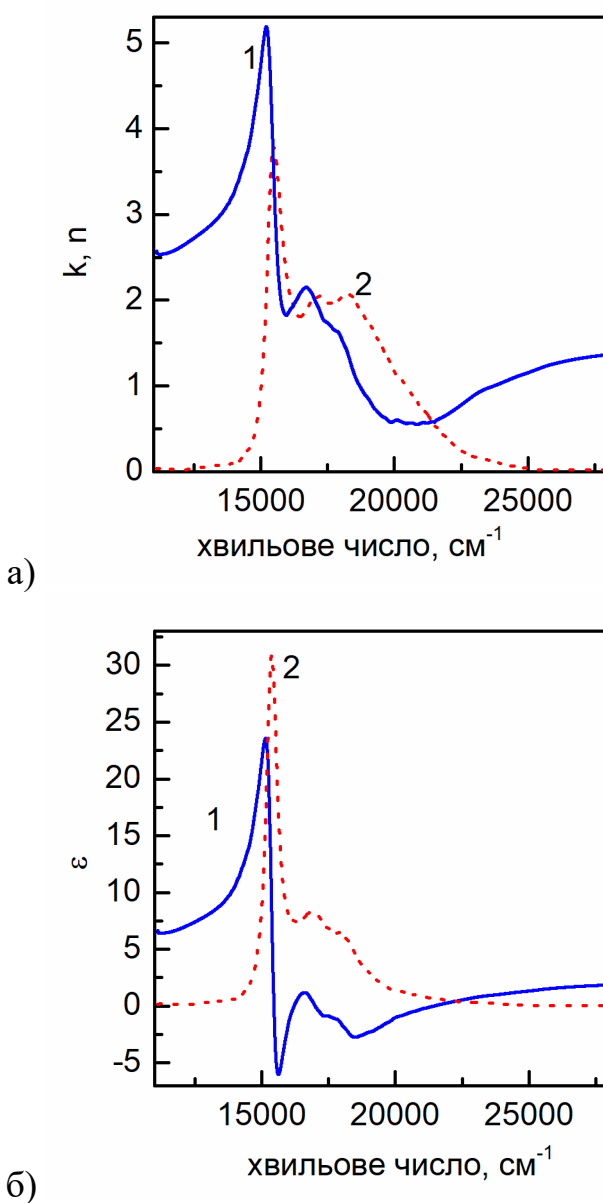


Рисунок 3.7 – Дійсна (криві 1) та уявна (криві 2) частини показника заломлення (а) та відносної діелектричної проникності (б) для J-агрегатів TCC у поліелектролітній плівці

Аналізуючи залежності дійсних частин діелектричної проникності для J-агрегатів TDVC та TCC у плівках (див. рис. 3.6б і 3.7б), можна зробити висновок щодо утворення поверхневих екситонних поляритонів у обох випадках [54,55]. Таким чином, визначені зміни спектральних властивостей J-агрегатів при їх взаємодії дійсно можна пов'язати з впливом екситонних поляритонних станів на процес перенесення енергії.

Для подальшого дослідження такого впливу, було отримано низку полімерних плівок з різною кількістю полімерних шарів між J-агрегатами TDVC та TCC (див. рис. 3.8 і 3.9). На рисунку 3.8 показані зміни у спектрах поглинання (див. рис. 3.8а) і люмінесценції (див. рис. 3.8б) при зміні товщини прошарку між J-агрегатами. Видно, що при зростанні відстані між агрегатами, змінюється інтенсивність J-смуги J-агрегатів TCC, а також починає проявлятися H-смуга (див. рис. 3.8а). У отриманих зразках важко коректно визначити зміну ширини J-смуги для J-агрегатів TDVC, тому було проаналізовано зміну довжини когерентності екситонів тільки для J-агрегатів TCC (наведено в табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Ширини J-смуги для J-агрегатів TCC і відповідні довжини когерентності екситонів

	Кількість шарів між J-агрегатами	$\Delta v_{FWHM}^J, \text{cm}^{-1}$	N_{coh}^{TCC}
1	1	470	4-5
2	3	520	3-4
3	5	550	3-4
4	7	480	4-5
5	9	630	2-3

Таким чином, незважаючи на певні відхилення, можна зробити висновок щодо поступового зростання ширини J-смуги, та, відповідно, зниження

довжини екситонної когерентності до значень, що відповідають окремим J-агрегатам ТСС у полімерній плівці (див. рис. 3.2а).

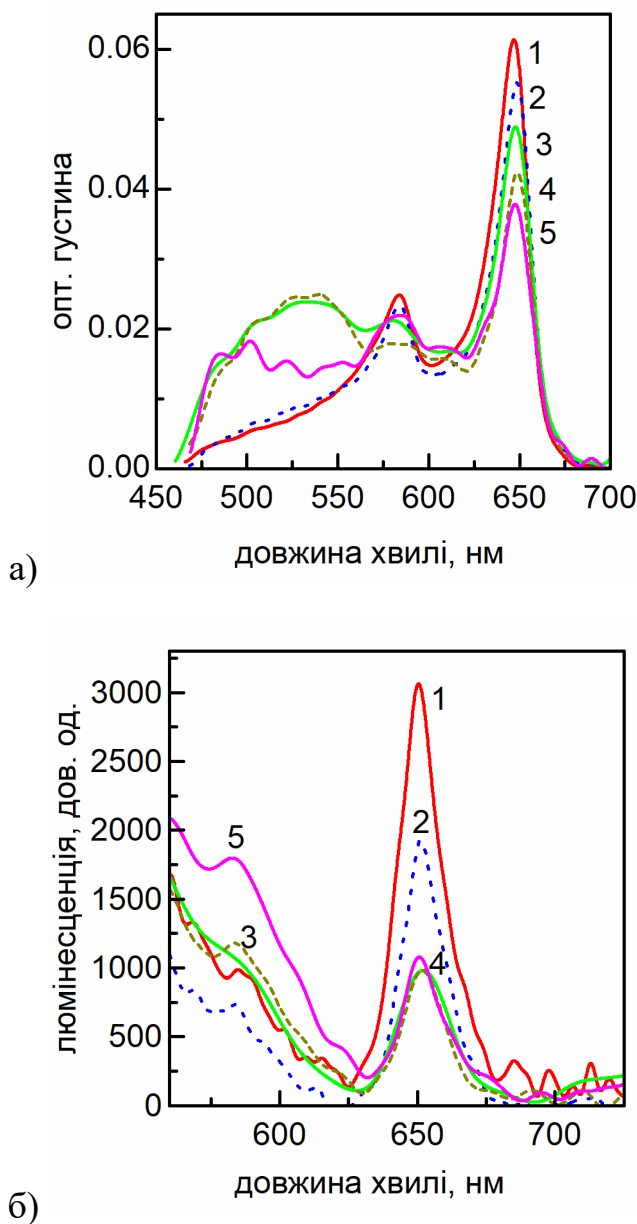


Рисунок 3.8 – а) Спектри поглинання та б) люмінесценції ($\lambda_{\text{зб}} = 530$ нм) J-агрегатів TDBC і ТСС в залежності від кількості шарів полімерного прошарку між ними: 1 – 1 шар, 2 – 3 шари, 3 – 5 шарів, 4 – 7 шарів, 5 – 9 шарів

Нажаль, експериментальні дані щодо зміни спектрів люмінесценції містять вплив джерела збудження і потребують подальшого більш коректного визначення (див. рис. 3.8б). Тим не менш, можна зробити висновок про поступове зменшення інтенсивності люмінесценції J-агрегатів ТСС (смуга з максимумом 650 нм), а також зростання смуги, що відповідає люмінесценції

Ј-агрегатів TDBC (смуґа з максимумом 588 нм). Така поведінка в цілому відповідає залежності ефективності перенесення енергії від відстані за механізмом Фьорстера [18].

Найбільш суттєвий вплив зміни відстані між Ј-агрегатами на їх спектральні властивості спостерігається для кривих загасання люмінесценції (див. рис. 3.9).

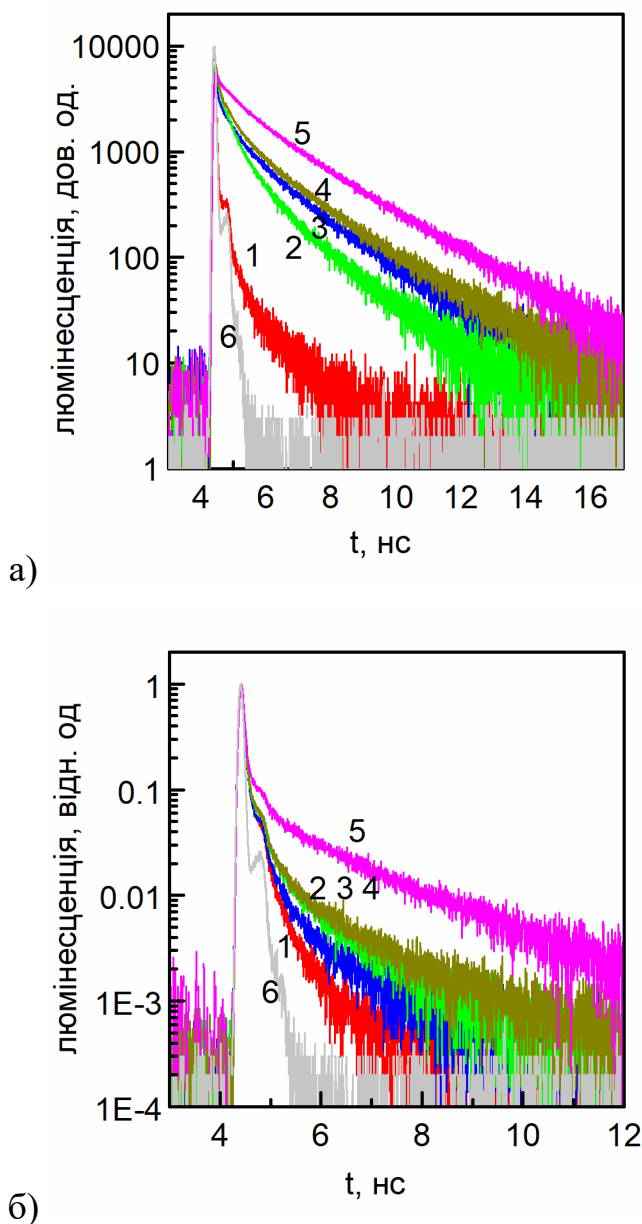


Рисунок 3.9 – Криві загасання люмінесценції при реєстрації у $\lambda_{\text{реєстр}} = 590$ нм (а), і $\lambda_{\text{реєстр}} = 660$ нм (б) Ј-агрегатів TDBC і TSC в залежності від кількості шарів полімерного прошарку між ними: 1 – 1 шар, 2 – 3 шари, 3 – 5 шарів, 4 – 7 шарів, 5 – 9 шарів, 6 – апаратна функція

Результати апроксимації кривих загасання люмінесценції сумою двох експонент (а в деяких випадках – трьох експонент) наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Часові характеристики J-смуги для J-агрегатів TDBC і TCC, розділених різною кількістю полімерних шарів

		$\lambda_{\text{реєстр}} = 660 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{реєстр}} = 590 \text{ нм}$		
	Кількість шарів між J-агрегатами	$\tau_{\text{сер}}, \text{ пс}$	$\tau_1, \text{ пс}$	$\tau_2, \text{ пс}$	$\tau_{\text{сер}}, \text{ пс}$	$\tau_1, \text{ пс}$	$\tau_2, \text{ пс}$ $\tau_3, \text{ пс}$
1	1	100	75 (89,5%)	295 (10,5%)	300	140 (84%)	1170 (16%)
2	3	125	70 (90%)	400 (10%)	775	160 (47%)	740 (32%) 2160 (21%)
3	5	125	60 (87,5%)	330 (10%) 1490 (2,5%)	435	135 (59%)	580 (32%) 1870 (9%)
4	7	160	80 (89%)	440 (9%) 2050 (2%)	590	115 (58%)	650 (26%) 2250 (16%)
5	9	130	40 (90,5%)	325 (6%) 2270 (3,5%)	1250	150 (32%)	930 (32,5%) 2510 (35,5%)

При аналізі кривих загасання люмінесценції, що зареєстровані у смузі світіння J-агрегатів ТСС ($\lambda_{\text{реєстр}} = 660$ нм) видно, що домінуюча коротка компонента поступово скорочується, наближаючись до значень, характерних для світіння окремих J-агрегатів ТСС у плівці (див. рис. 3.2б). Але в той же час суттєво зростають часові характеристики довгих компонент часу життя. Аналогічна ситуація спостерігається для кривих загасання люмінесценції, що зареєстровані у $\lambda_{\text{реєстр}} = 590$ нм (наведено в табл. 3.2). Коротка компонента, яку можна пов'язати зі світінням J-агрегатів TDBC виявляє тенденцію до скорочення, але її внесок поступово суттєво зменшується. Натомість, внесок довгих компонент і їх час життя нарастають. Можна припустити, що ці компоненти пов'язані із світінням мономерів ТСС, яке стає інтенсивнішим при зростанні відстані між J-агрегатами і спостерігається у спектрах люмінесценції як смуга з максимумом 588 нм (див. рис. 3.8б). Але причини такого зростання наразі повністю не встановлені.

В цілому, можна резюмувати, що на процес безвипромінювального перенесення енергії між J-агрегатами TDBC і ТСС впливають поверхневі екситонні поляритони, які приводять до зростання довжини екситонної когерентності та часу життя екситонних станів обох J-агрегатів. Найбільший ефект спостерігається при найменшій відстані між J-агрегатами, що узгоджується з теоретичними передбаченнями для взаємодії між однаковими J-агрегатами [55]. Але данні результати потребують подальшого поглибленого дослідження.

Висновки

У дипломній роботі було досягнуто поставленої мети і встановлено особливості перенесення енергії між J-агрегатами TDBC і ТСС, сформованими у тонких поліелектролітних плівках в залежності від відстані між ними. В результаті проведених досліджень було отримано наступні результати:

1. Було встановлено зростання довжини когерентності екситонів J-агрегатів ТСС (акцепторів енергії), а також часу життя екситонних станів для обох типів J-агрегатів.
2. Було показано, що спостережувані ефекти можуть бути пов'язані з утворенням поверхневих екситонних поляритонів у J-агрегатах TDBC і ТСС, які підсилюють щільність електромагнітного поля у нанометровій області від поверхні.
3. Встановлено, що найбільший вплив на перенесення енергії екситонні поляритони виявляють при найменшій відстані між J-агрегатами.
4. Виявлено, що зростання відстані між J-агрегатами призводить до підсилення люмінесценції мономерів ТСС і подовження їх часів життя, проте причини таких змін потребують подальших досліджень.

Список використаних джерел

- [1] A. Sorokin, I. Ropakova, I. Grankina, I. Borovoy, S. Yefimova and Y. Malyukin, Unusual enhancement of dye luminescence by exciton resonance of J-Aggregates, *Opt. Mat.* 96, 109263, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109263>.
- [2] E. Jelley, Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state, *Nature* 138, pp. 1009–1010, (1936), <https://doi.org/10.1038/1381009a0>.
- [3] G. Scheibe, L. Kandler, and H. Ecker, Polymerisation und polymere adsorption als ursache neuartiger absorptionsbanden von organischen farbstoffen, *Naturwissenschaften* 25, 75, (1937), <https://doi.org/10.1007/BF01493278>.
- [4] J. Knoester and V. Agranovich, in V. Agranovich and G. Bassani, eds., *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures* (Elsevier, Amsterdam, 2003), pp. 1–96, [https://doi.org/10.1016/S1079-4050\(03\)31001-4](https://doi.org/10.1016/S1079-4050(03)31001-4).
- [5] Y. Malyukin, A. Sorokin and V. Semynozhenko, Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (J-aggregates): exciton self-trapping (Review Article), *Low Temp. Phys.* 42, pp. 429–440, (2016), <https://doi.org/10.1063/1.4955493>.
- [6] F. Spano and S. Mukamel, Superradiance in molecular aggregates, *J. Chem. Phys.* 91, pp. 683–700, (1989), <https://doi.org/10.1063/1.457174>.
- [7] P. Scherer and S. Fischer, On the theory of vibronic structure of linear aggregates. Application to pseudoisocyanin (PIC), *Chem. Phys.* 86, pp. 269–283, (1984), [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)80015-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)80015-4).
- [8] G. Scheibe, A. Schontag and F. Katheder, Fluoreszenz und energiefortleitung bei reversibel polymerisierten farbstoffen, *Naturwissenschaften* 27, pp. 499–501, (1939), <https://doi.org/10.1007/BF01488245>.
- [9] S. Kirstein and S. Daehne, J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: self-organization of artificial light harvesting complexes, *Int. J. Photoenergy*, 20363, (2006), <https://doi.org/10.1155/IJP/2006/20363>.
- [10] T. Kobayashi, *J-Aggregates*, Vol. 1, (World Scientific Publishing, Singapore, 1996), 240 p., <https://doi.org/10.1142/3168>.

- [11] T. Kobayashi, *J-Aggregates*, Vol. 2, (World Scientific Publishing, Singapore, 2012), 528 p., <https://doi.org/10.1142/8226>.
- [12] P. Törmä and W. Barnes, Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters, *Rep. Prog. Phys.* 78, 013901, (2015), <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901>.
- [13] C.D. Geddes (Ed.), *Metal-enhanced fluorescence*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2010), <https://doi.org/10.1002/9780470642795>.
- [14] R. Badugu and J. Lakowicz, Plasmon-controlled fluorescence methods and applications, in: J. Lindon, G. Tranter and D. Koppenaal (Eds.), *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* third ed., Elsevier, 2017, pp. 676–694, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12087-6>.
- [15] A. Sorokin, A. Zabolotskii, N. Pereverzev, S. Yefimova, Y. Malyukin and A. Plekhanov, Plasmon controlled exciton fluorescence of molecular aggregates, *J. Phys. Chem.* 118, pp. 7599–7605, (2014), <https://doi.org/10.1021/jp412798u>.
- [16] A. Sorokin, A. Zabolotskii, N. Pereverzev, I. Beshpalova, S. Yefimova, Y. Malyukin and A. Plekhanov, Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in layer-by-layer assembled films, *J. Phys. Chem.* 119, pp. 2743–2751, (2015), <https://doi.org/10.1021/jp5102626>.
- [17] A. Sorokin, N. Pereverzev, V. Liakh, I. Borovoy and S. Yefimova, Plasmon enhancement of thiacyanine J-aggregates luminescence in polymer films, *Met. Funct. Mater.* 22, pp. 316–321, (2015), <https://doi.org/10.15407/fm22.03.316>.
- [18] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, third ed., (Springer, New York, 2006), 954 p., <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- [19] J. Bricks, Y. Slominskii, I. Panas and A. Demchenko, Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review, *Methods Appl. Fluoresc.* 6, 012001, (2018), <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa8d0d>.
- [20] I. Scheblykin, M. Drobizhev, O. Varnavsky, M. Auweraer and A. Vitukhnovsky, Reorientation of transition dipoles during exciton relaxation in J-aggregates probed by fluorescence anisotropy, *Chem. Phys. Lett.* 261, pp. 181–190, (1996), [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00946-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00946-3).

- [21] K. Belfield, M. Bondar, F. Hernandez, O. Przhonska and S. Yao, Two-photon absorption of a supramolecular pseudoisocyanine J-aggregate assembly, *Chem. Phys.* 320, pp. 118–124, (2006), <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.07.003>.
- [22] K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima and T. Kobayashi, New fabrication method for highly oriented J-aggregates dispersed in polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 63, pp. 577–579, (1993), <https://doi.org/10.1063/1.109954>.
- [23] H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi and K. Kimura, In situ detection of birefringent mesoscopic H- and J-aggregates of thiacyanine dye in solution, *Langmuir* 21, pp. 1067–1073, (2005), <https://doi.org/10.1021/la0479004>.
- [24] F. Würthner, T. Kaiser and C. Saha-Moller, J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, pp. 3376–3410, (2011), <https://doi.org/10.1002/anie.201002307>.
- [25] U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann and F. Würthner, Fluorescent H-aggregates of merocyanine dyes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, pp. 7026–7030, (2006), <https://doi.org/10.1002/anie.200602286>.
- [26] Y. Obara, K. Saitoh, M. Oda and T. Tani, Room-temperature fluorescence lifetime of pseudoisocyanine (PIC) J excitons with various aggregate morphologies in relation to microcavity polariton formation, *Int. J. Mol. Sci.* 13, pp. 5851–5865, (2012), <https://doi.org/10.3390/ijms13055851>.
- [27] H. Fidder, J. Knoester and D. Wiersma, Superradiant emission and optical dephasing in J-aggregates, *Chem. Phys. Lett.* 171, pp. 529–536, (1990), [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85258-E](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85258-E).
- [28] Ji-Won Oh, S. Kumazaki, I. Rubtsov, T. Suzumoto, T. Tani and K. Yoshihara, Ultrafast energy transfer in J-aggregate on AgBr microcrystals: its dependence on dye coverage, *Chem. Phys. Lett.* 352, pp. 357–362, (2002), [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01447-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01447-6).
- [29] S. Kirstein and S. Daehne, J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: self-organization of artificial light harvesting complexes, *Int. J. Photoenergy*, 20363, (2006), <https://doi.org/10.1155/IJP/2006/20363>.

- [30] K. Takechi, P. Sudeep and P. Kamat, Harvesting infrared photons with tricarbo-cyanine dye clusters, *J. Phys. Chem.* 110, pp. 16169–16173, (2006), <https://doi.org/10.1021/jp063651b>.
- [31] P. Debnath, S. Chakraborty, S. Deb, J. Nath, B. Dey, D. Bhattacharjee and S. Hussain, Stability of J-aggregated species in an indocarbocyanine dye in Langmuir–Blodgett films, *J. Lumin.* 179, pp. 287–296, (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.027>.
- [32] P. Debnath, S. Chakraborty, S. Deb, J. Nath, D. Bhattacharjee and S. Hussain, Reversible transition between excimer and J-aggregate of indocarbocyanine dye in Langmuir–Blodgett (LB) films, *J. Phys. Chem.* 119, pp. 9429–9441, (2015), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02111>.
- [33] Y. Malyukin, Coexistence of free and self-trapped excitons in disordered J-aggregates, *Phys. Status Solidi* 3, pp. 3386–3393, (2006), <https://doi.org/10.1002/pssc.200672139>.
- [34] G. Busse, B. Frederichs, N. Petrov and S. Techert, Structure determination of thiacyanine dye J-aggregates in thin films: comparison between spectroscopy and wide-angle X-ray scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, pp. 3309–3314, (2004), <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2004/cp/b400212a>
- [35] Z. Chen, Y. Liu, W. Wagner, V. Stepanenko, X. Ren, S. Ogi and F. Würthner, Near-IR absorbing J-aggregate of an amphiphilic BF₂-Azadipyrrromethene dye by kinetic cooperative self-assembly, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, pp. 5729–5733, (2017), <https://doi.org/10.1002/anie.201701788>.
- [36] Y. Malyukin, A. Sorokin and V. Semynozhenko, Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (J-aggregates): exciton self-trapping (review article), *Low Temp. Phys.* 42, pp. 429–440, (2016), <https://doi.org/10.1063/1.4955493>.
- [37] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Plenum Press, New York, 1971), 313 p, <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5169-4>.
- [38] M. van Burgel, D. Wiersma and K. Duppen, The dynamics of one-dimensional excitons in liquids *J. Chem. Phys.* 102, pp. 20–33, (1995), <https://doi.org/10.1063/1.469393>.

- [39] D. Möbius, Scheibe aggregates, *Adv. Mater.* 7, pp. 437–444, (1995), <https://doi.org/10.1002/adma.19950070503>.
- [40] M. Kasha, H. Rawls and A. El-Bayoumi, The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.* 11, pp. 371–392, (1965), <https://doi.org/10.1351/pac196511030371>
- [41] M. Kasha, Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates, *Radiat. Res. Society* 20, pp. 55–70, (1963), <https://doi.org/10.2307/3571331>.
- [42] H. Yao and K. Ashiba, Highly fluorescent organic nanoparticles of thiacyanine dye: a synergetic effect of intermolecular H-aggregation and restricted intramolecular rotation, *RSC Adv.* 1, pp. 834–838, (2011), <https://doi.org/10.1039/C1RA00497B>.
- [43] F. Spano and C. Silva, H-and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65, pp. 477–500, (2014), <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103639>.
- [44] V. Czikkely, H. Försterling, H. Kuhn, Extended dipole model for aggregates of dye molecules, *Chem. Phys. Lett.* 6, pp. 207–210, (1970), [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(70\)80220-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)80220-2).
- [45] V. Czikkely, H. Försterling, H. Kuhn, Light absorption and structure of aggregates of dye molecules, *Chem. Phys. Lett.* 6, pp. 11–14, (1970), [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(70\)80062-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)80062-8).
- [46] F. Spano, The spectral signatures of Frenkel polarons in H-and J-aggregates, *Acc. Chem. Res.* 43, pp. 429–439, (2009), <https://doi.org/10.1021/ar900233v>.
- [47] N. Hestand and F. Spano, Molecular aggregate photophysics beyond the kasha model: novel design principles for organic materials, *Acc. Chem. Res.* 50, pp. 341–350, (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00576>.
- [48] M. Drobizhev, M. Sapozhnikov, I. Scheblykin, O. Varnavsky, M. Auweraer and A. Vitukhnovsky, Relaxation and trapping of excitons in J-aggregates of a thiocarboquinone dye, *Chem. Phys.* 211, pp. 455–468, (1996), [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(96\)00134-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(96)00134-6).

- [49] USB4000 fiber optic spectrometer. Installation and operation manual (Ocean Optics Inc., 2008), 34 p.
- [50] Lumina Fluorescence Spectrometer. Installation Guide (Thermo Fisher Scientific Inc., 2010), 60 p.
- [51] FluoTime 200. Fluorescence lifetime spectrometer. User's manual, version 3.3 (PicoQuant GmbH, 2010), 35 p.
- [52] P. Pisklova, I. Ropakova, I. Beshpalova, S. Yefimova and A. Sorokin, Interaction between molecular aggregates placed into thin layered films, Interaction between molecular aggregates placed into thin layered films, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 753, pp. 61–72, (2023), <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2090058>.
- [53] P.V. Pisklova, I.Yu. Ropakova, I.I. Beshpalova, S.I. Kryvonogov, O.G. Viagin, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin, Features of Cyanine Dyes Aggregation on Differently Charged TiO_2 Matrices, *Chem. Phys. Impact*. 6 pp. 100176 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100176>.
- [54] M. J. Gentile, S. Núñez-Sánchez, and W. L. Barnes, Optical Field-Enhancement and Subwavelength Field-Confinement Using Excitonic Nanostructures, *Nano Lett.* 14, pp. 2339–2344 (2014). <https://doi.org/10.1021/nl404712t>
- [55] A. Cacciola, C. Triolo, O. Di Stefano, A. Genco, M. Mazzeo, R. Saija, S. Patanè, and S. Savasta, Subdiffraction Light Concentration by J-Aggregate Nanostructures, *ACS Photonics* 2, pp. 971–979 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00197>