

**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,  
д-р т. наук, проф.  
Гриньов Б. В. \_\_\_\_\_  
14 червня 2024 р.

Голова ЕК:  
член-кореспондент НАН України,  
д-р фіз.-мат. наук,  
Сорокін О. В. \_\_\_\_\_  
21 червня 2024 р.

Лукавенко Катерина Андріївна

**Структура і оптичні властивості низьковимірних молекулярних кристалів на основі ціанінових барвників**

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр» спеціальність 104 Фізика та астрономія освітньо-професійна програма «фізика»

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

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

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

## Анотація

Наукові дослідження в галузі низьковимірних молекулярних кристалів на основі ціанінових барвників, які називають J-агрегатами, мають ключове значення в сучасних дослідженнях і техніці. Ці матеріали визнані своїми унікальними властивостями, такими як висока фотостабільність, висока ефективність фотонів, низькі витрати на виробництво та широкий спектр застосування. Їхня структура тісно пов'язана з їхніми оптичними властивостями, такими як поглинання та випромінювання світла, фотоелектрична ефективність та електролюмінесценція. Одним із основних напрямів досліджень є розуміння механізмів структуроутворення ціанінових барвників у низьковимірних молекулярних кристалах та їх вплив на оптичні властивості.

Метою даної роботи є дослідження структурних та оптичних властивостей J-агрегатів карбоціанінового барвника ТСС. Ці дані важливі для подальших експериментів з використанням даних J-агрегатів для розробки нових оптичних систем, перспективних для різних областей фотоніки та оптоелектроніки, наприклад, створенні нових систем для фотовольтаїки.

У дипломній роботі проаналізовано структурні та оптичні властивості агрегатів тіакарбоціанінового барвника ТСС. Показано, що він виявляє ефективну агрегацію у водних розчинах, утворюючи H-димери, H-агрегати та J-агрегати. При низьких концентраціях барвника спостерігаються H-димери, а при помірних і високих концентраціях переважають H- і J-агрегати. Смуги поглинання і люмінесценції J-агрегатів стають переважаючими лише при найвищій досліджуваній концентрації барвника. Незважаючи на спектральну схожість агрегатів з J-агрегатами зі структурою «риб'яча кістка», люмінесцентна спектроскопія виявила відсутність взаємодії між H- і J-агрегатами. Таким чином, у водних розчинах H- і J-агрегати існують одночасно і незалежно один від одного.

Ключові слова: молекулярний кристал, J-агрегат, структура, екситон, люмінесценція.

## ABSTRACT

Scientific research in the field of low-dimensional molecular crystals based on cyanine dyes, called J-aggregates, is of key importance in modern research and technology. These materials are recognized for their unique properties, such as high photostability, high photon efficiency, low production costs, and a wide range of applications. Their structure is closely related to their optical properties, such as light absorption and emission, photovoltaic efficiency, and electroluminescence. One of the main directions of research is the understanding of the mechanisms of structure formation of cyanine dyes in low-dimensional molecular crystals and their influence on optical properties.

The purpose of this work is to study the structural and optical properties of J-aggregates of TSS carbocyanine dye. These data are important for further experiments using J-aggregate data to develop new optical systems promising for various areas of photonics and optoelectronics, for example, creating new systems for photovoltaics.

The thesis analyzed the structural and optical properties of the aggregates of thiacyanine dye TSS. It has been shown to exhibit efficient aggregation in aqueous solutions, forming H-dimers, H-aggregates, and J-aggregates. At low dye concentrations, H-dimers are observed, and at moderate and high concentrations, H- and J-aggregates predominate. The absorption and luminescence bands of J-aggregates become dominant only at the highest tested dye concentration. Despite the spectral similarity of the aggregates to J-aggregates with a "fishbone" structure, luminescence spectroscopy revealed the absence of interaction between H- and J-aggregates. Thus, in aqueous solutions, H- and J-aggregates exist simultaneously and independently of each other.

Key words: molecular crystal, J-aggregate, structure, exciton, luminescence.

## Зміст

Вступ	5
1. Аналітичний огляд джерел	7
1.1. Структура та основні характеристики ціанінових барвників	7
1.2. Агрегати ціанінових барвників	11
2. Матеріали та методи дослідження	16
2.1 Методи досліджень	16
2.2 Методи приготування зразків	19
3. Результати дослідження, їх аналіз та узагальнення	21
Висновок	29
Список використаних джерел	30

## Вступ

Останнім часом вивчення низьковимірних молекулярних кристалів на основі ціанінових барвників викликає все більший інтерес вчених завдяки їхнім унікальним оптичним та електронним властивостям і, як очікується, знайде різноманітне технологічне застосування. Ціанінові барвники відомі своєю стійкістю до хімічних реакцій і яскравими кольорами, які вони можуть надавати різним системам. Вони складаються з конденсованих ароматичних систем і мають сильні максимуми поглинання у видимому спектрі. А їх структура базується на плоских ароматичних системах, що гарантує їх стабільність і оптичні властивості.

Ціанінові барвники утворюють різні структури, такі як кристали, наночастинки та мікрочастинки, які впливають на їхні властивості та використання. А будова молекулярних кристалів визначається взаємним розташуванням і взаємодією молекул у кристалічній решітці. Оптичні властивості цих кристалів пов'язані саме з їх електронною структурою та способом взаємодії фотонів із молекулярними системами. Наночастинки на основі ціанінових барвників використовуються в різних галузях, таких як оптоелектроніка, фотоніка, фармацевтика та сенсорна технологія; їх можна використовувати для виробництва світлодіодів, сонячних елементів, лазерів, каталізаторів та інших пристроїв.

Наукові дослідження в галузі низьковимірних молекулярних кристалів на основі ціанінових барвників, які називають J-агрегатами, мають ключове значення в сучасних дослідженнях і техніці. Ці матеріали визнані своїми унікальними властивостями, такими як висока фотостабільність, висока ефективність фотонів, низькі витрати на виробництво та широкий спектр застосування. J-агрегати ціанінових барвників можуть мати різні розміри та форми, включаючи одновимірні нанотрубки, двовимірні плівки та тривимірні кристали. Їхня структура тісно пов'язана з їхніми оптичними властивостями, такими як поглинання та випромінювання світла, фотоелектрична ефективність та електролюмінесценція. Одним із основних напрямів досліджень є розуміння

механізмів структуроутворення ціанінових барвників у низьковимірних молекулярних кристалах та їх вплив на оптичні властивості.

Метою даної роботи є дослідження структурних та оптичних властивостей J-агрегатів карбоціанінового барвника ТСС. Ці дані важливі для подальших експериментів з використанням даних J-агрегатів для розробки нових оптичних систем, перспективних для різних областей фотоніки та оптоелектроніки, наприклад, створенні нових систем для фотовольтаїки.

## Аналітичний огляд джерел

### 1.1. Структура та основні характеристики ціанінових барвників

Для ціанінових барвників (ЦБ) характерні агрегаційні процеси з утворенням різноманітних молекулярних агрегатів різної структури та складу. Саме це забезпечує основу для аналізу властивостей ЦБ, які відрізняють їх від інших класів барвників з точки зору їхніх оптичних властивостей та їхньої здатності самозбиратися у високоорганізовані агрегати. Адже поліметинові барвники — це група синтетичних і природних барвників, які містять електронодонорні та електроноакцепторні групи, з'єднані ланцюгами вільних або заміщених метинових груп ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) і мають непарну кількість атомів вуглецю в цих ланцюгах. Довгий час було відомо, що всі поліметинові барвники відносяться до ціанінових. Сам термін «ціанінові барвники» має історичне походження та походить від грецького слова  $\text{Κυανός}$ , що означає «синій», назви одного з перших синтетичних барвників на основі хіноліну (хінолінового синього або ціаніну). Залежно від кількості ланцюгових груп їх поділяють на монометинціанін, триметинціанін (карбоціанін) і пентаметинціанін (карбодіціанін). Перші ціанінові барвники були синтезовані Г. Вільямсом у 1856 році [1]. Аж понад століття розроблялися методи синтезу цього класу барвників і вивчалися фундаментальні закони, що зв'язують структуру барвників з їх колірними властивостями. А саме практичний інтерес до ціанінових барвників зріс після їх успішного використання як спектральних сенсibilізаторів для фотоматеріалів на основі галогеніду срібла: у 1873 році Г. Фогель першим продемонстрував їх унікальність як спектральних сенсibilізаторів [2]. Незважаючи на різні спроби використовувати інші класи барвників, ціанін є єдиним барвником, який використовується у фотографічній техніці. У процесі розробки спектральної сенсibilізації були підібрані специфічні ціанінові барвники. Спочатку їх використовували в основному в молекулярній формі, а пізніше в агрегатній. У ЦБ виділяють три основні хромофорні системи: типу аміднієвого іона (1), типу карбоксильного іона (2) і

біполярну амідну систему (3) (див. Рис. 1.1., де на схемах 1-3 зображені граничні (резонансні) структури хромофорів).

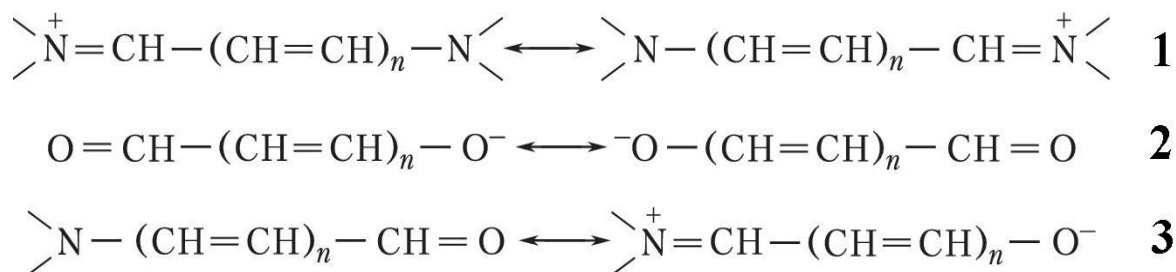


Рис. 1.1. Три основні хромофорні системи: типу аміднієвого іона (1), типу карбоксильного іона (2) та біполярна амідна система (3) [3].

Типовою особливістю цих  $\pi$ -зв'язаних систем є наявність непарної кількості текстових груп між зарядженими полярними атомами або групами [3]. Наприклад, в іонних системах амідинію такими полярними елементами є позитивно заряджені атоми азоту, а в системах карбоксильних іонів — негативно заряджені атоми кисню. У формально нейтральних амідних системах гетероатоми на кінцях хромофора мають протилежні заряди: атом азоту позитивний, а атом кисню негативний. Зазвичай, кінцеві атоми азоту та кисню утворюють гетероциклічні частини, такі як бензотіазол, бензоксазол, бензімідазол, хінолін, індоленін та роданін. Формула для барвників типу іонів амідинію може бути виражена так (див. Рис. 1.2) [3].

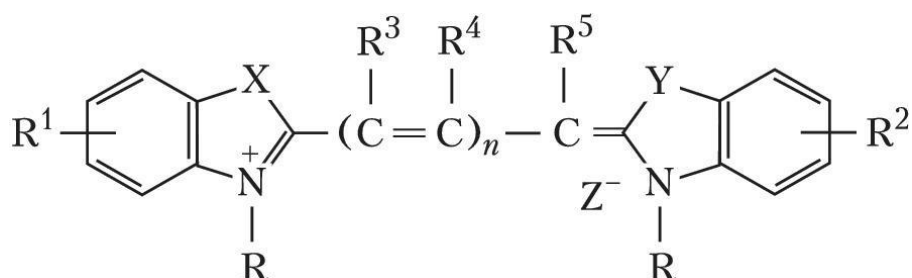


Рис. 1.2. Структурна формула ПМК типу аміднієвого іона, тут - (X і Y - O, S, Se, NR і ін. ; R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> – різні замісники; n = 0 | 7; Z<sup>-</sup> - протиіони) [3].

Саме поняття ціанінового стану було винайдено З. Дейном [4]. Він характеризується густиною електронів, рівномірно розташованих на атомах вуглецю групи вздовж твердого ланцюга і змінюваних залежно від порядку зв'язку (одинарний або подвійний). Саме ці властивості зберігаються у фотоактивному стані ціанінового барвника, але при цьому відбувається зміна знака заряду на атомах вуглецю текстових груп (див. Рис. 1.3).

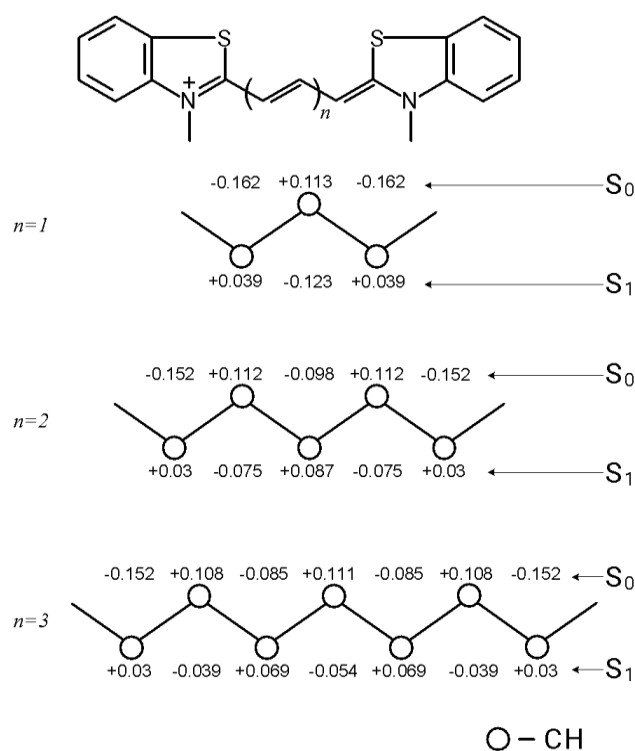


Рис. 1.3. Діаграми розподілу  $\pi$ -електронної щільності у ціаніновому ланцюжку тіаполіметинціанів в основному ( $S_0$ ) та в першому збудженому ( $S_1$ ) станах [4].

Обмін зарядом вздовж хромофорного ланцюга та під час фотоактивації сприяє високій ефективності поглинання світла сполуками у видимій та інфрачервоній областях спектра за рахунок їх взаємодії з дипольним моментом світлової хвилі.

А однорідність порядку зв'язків у поліметиновому ланцюзі барвника і наближення до 1,5-них зв'язків визначають жорсткість і площинність молекули.

Дані рентгенівського аналізу різних симетричних барвників підтверджують це спостереження [3]. Найпоширеніші ціаніни є саме майже плоскими, з кутом менше 15 градусів між площинами гетероциклічних кілець. Ця жорстка плоска структура сприяє утворенню вузьких смуг поглинання. Молекули ціанінових барвників мають плоскі поверхні, що створює умови для агрегації типу «площина-площина» з певним кутовим зсувом між молекулами за рахунок оптимальної взаємодії протилежно заряджених текстових груп. У симетричних ціанінових барвниках зв'язки поліметинових ланцюгів значно вирівняні і наближаються до 1,5-ного зв'язку [3], саме тому повороти навколо них у порівнянні з простими зв'язками ускладнені. Проте вони не вимагають великої енергії (33-36 кДж/моль) [5]. Обертання ціанінових барвників із помітними донорами електронів або дуже слабкими ядрами сприяють чергування зв'язків від центру до кінців поліметинового ланцюга. Це приводить до утворення *цис-транс*-ізомерів ціанінових барвників [6]. *Цис*-ізомер має складну просторову структуру, яка відрізняється від структури *транс*-ізомера. Тому утворення *цис*-ізомера, на відміну від *транс*-ізомера, передбачає велику зміну площини молекули барвника [5]. У результаті *цис*-ізомер зазвичай виявляє значно нижчу люмінесценцію, ніж *транс*-ізомер. Ця різниця ще більше посилюється тим фактом, що ймовірність електронного переходу в *цис*-ізомері набагато менша, ніж у *транс*-ізомері, оскільки  $\pi$ -система лежить уздовж великої осі молекули. У незаміщеному поліметиновому ланцюзі ціанінових барвників в основному стані домінує більш вигідна *транс*-конформація [6]. Переходи до *цис*-конформації вимагають енергії активації близько 57-67 кДж/моль [5]. Такий перехід відбувається в основному стані, де в ланцюг вводиться об'ємний замісник, внаслідок стеричних перешкод між замісником і фрагментом [5]. Коли вакансії в поліметиновому ланцюзі ціаніну збуджуються електронно, легко відбувається *транс-цис*-фотоізомеризація, головним чином через те, що порядок зв'язку значно знижується [7]. Основним способом розсіювання енергії електронного збудження ЦБ є фотоізомеризація [6, 7]. Їх утворення знижує не тільки квантовий вихід люмінесценції, а й час життя збудженого стану [6, 8].

## 1.2. Агрегати ціанінових барвників

Як згадувалося раніше, молекули ЦБ виявляють унікальну здатність до агрегації, що призводить до утворення різноманітних агрегатів у розчині та на поверхнях, починаючи з димерів і приводячи до супрамолекулярного утворення H-агрегатів і J-агрегатів. Особливий інтерес становлять J-агрегати, які мають упорядковану структуру та унікальні оптичні властивості [14]. J-агрегати – це структури, що утворюються шляхом самозбірки і складаються з великої кількості молекул барвника. Вони виникають у висококонцентрованих розчинах, де розчинність молекул наближається до межі, і мають структуру, проміжну між аморфною та кристалічною. У розчині J-агрегати в принципі утворюють лінійні або замкнуті молекулярні ланцюги і можуть утворювати складні надмолекулярні структури, які були окремо відкриті Джеллі та Шайбе [8-9], наприкінці 1930-х років і названі J-агрегатами (найбільш поширена назва) або агрегатами Шайбе на честь своїх першовідкривачів. У німецькій літературі його також називають S-полімером. Процес агрегації та спеціальні оптичні властивості молекулярних агрегатів ціанінових барвників представляють інтерес як для наукових досліджень, так і для практичного застосування [10-11]. В останні роки були відкриті нові та перспективні можливості для використання J-агрегатів, особливо в розробці світлодіодних пристроїв, у зміні частоти лазерного випромінювання та в інших застосуваннях [12-13, 14]. J-агрегати характеризуються наявністю вузької сильної смуги поглинання (J-смуги) з довжиною хвилі, більшою за спектр поглинання мономеру [10-11]. В основному випадків J-агрегати мають резонансну люмінесценцію [9, 10-11]. Під час проведення поляризаційних експериментів Шайбе показав, що J-агрегати орієнтуються за течією розчину [10]. Він припустив, що J-агрегати можуть мати одновимірну структуру, в якій оптичні переходи орієнтовані вздовж осі.

Інтенсивні дослідження оптичних властивостей J-агрегатів почалися лише у 80-х роках минулого століття, коли з'явилися стабільні лазерні системи, здатні генерувати пікосекундні імпульси [15-17]. Головна привабливість J-агрегатів полягає у колективних явищах, що виникають внаслідок інтенсивної взаємодії

між молекулами всередині агрегату [18]. Коли велика кількість молекул об'єднується разом, електронні стани делокалізуються, утворюючи колективні власні стани, відомі як екситонні стани або екситони Френкеля [19]. Ідею про те, що J-смуга може мати екситонну природу, висловили ще у 1938 році Франк та Теллер [20]. Екситонний стан можна розглядати як узгоджений рух збуджень, що складаються із зв'язаних електронів і дірок, який протікає уздовж молекулярного ланцюга. При цьому електрони залишаються зв'язаними з молекулярним центром і передається лише енергія електронного збудження без перенесення заряду. У разі одно-екситонного стану або одного екситону, з'єднаного із зоною Френкеля, збудження поширюється на всі молекули в агрегаті. Однак існують також багато-екситонні стани, які важливі в нелінійно-оптичних експериментах. Наприклад, двоекситонна область, де молекули в ланцюжку беруть участь у двох збудженнях, виникає в оптичному відгуку третього порядку [21]. Якщо ми думаємо про молекулу як про дворівневу систему, ми можемо уявити, що агрегат може містити стільки збуджених станів, скільки є молекул. Оскільки збуджені стани можуть виникати лише в упорядкованих структурах з дуже високим порядком, J-агрегати можна класифікувати як діелектричні молекулярні нанокристали. Незвичайне звуження J-смуги є проявом кооперативного ефекту в оптичному відгуку. Локалізовані екситонні стани усереднюються по неоднорідності частот переходів окремих молекул, утворюючи вузьку смугу поглинання. Це явище відоме як «кінетичне звуження» або «обмінне звуження» [16]. У спектрах поглинання деяких агрегатів ціанінового барвника, крім J-смуги, спостерігається ще одна смуга, зміщена в синю область відносно мономерної смуги. Ця смуга називається H-смугою (від *hypsochromic shift* – гіпсохромний зсув) [11, 22] (див. Рис. 1.4). Структури, у спектрі поглинання яких виявлено H-смугу, було відповідно позначено як H-агрегати.

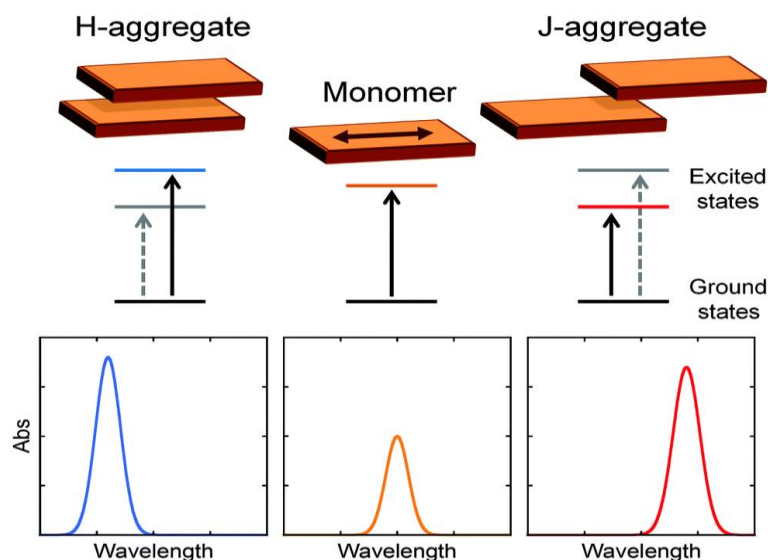


Рис. 1.4. Схематичне зображення та спектри поглинання мономерів, J-агрегатів і H-агрегатів [22].

Наявність J- або H-смуг пов'язана з положенням дипольного моменту оптичного переходу окремих молекул відносно агрегатної осі (кута  $\theta$ ) (див. Рис. 1.5). Якщо молекули нахилені під однаковим кутом до агрегатної осі і цей кут перевищує  $54,7^\circ$ , то можливе поглинання до вищих енергетичних рівнів. У цьому випадку агрегат називається H-агрегатом і характеризується гіпсохромним H-зсувом смуги поглинання порівняно з піком поглинання мономеру. Коли дипольний момент перпендикулярний до осі агрегату ( $\theta = 90^\circ$ ), це описується як упакування H-агрегатів «лицем до лица» або «сендвіч»; при кутах менше  $54,7^\circ$  збуджується нижній оптичний стан екситонної зони. Така ситуація характерна для J-агрегатів; при  $\theta = 0^\circ$  відбувається упакування J-агрегатів «голова до хвосту»; кут  $54,7^\circ$  відповідає відсутності взаємодії між сусідніми молекулами, що пов'язано зі специфікою диполь-дипольного зв'язку.

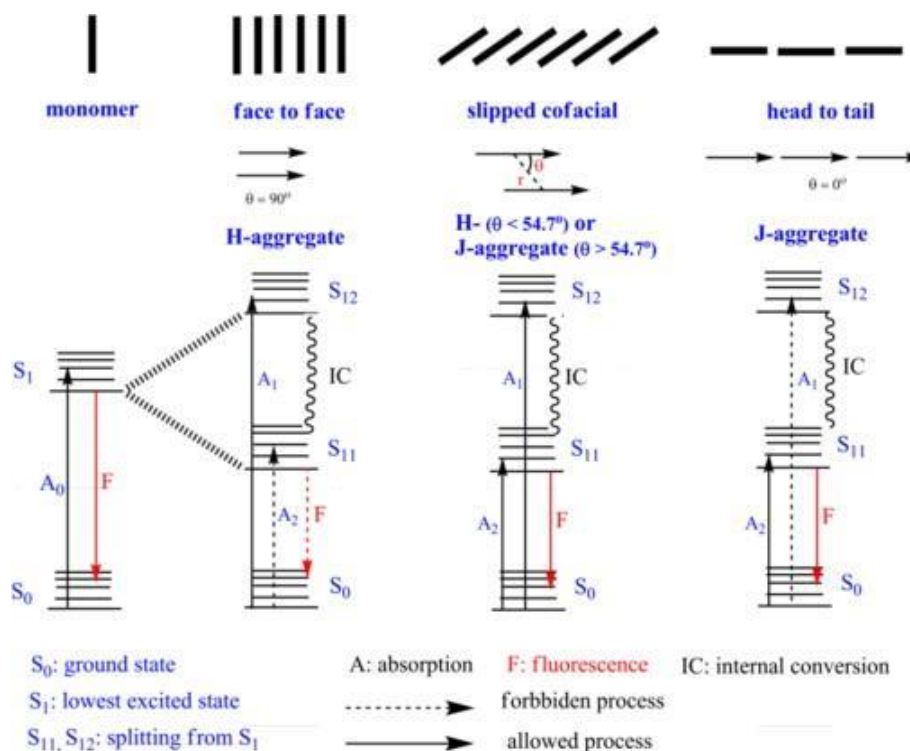


Рис. 1.5. Взаємна орієнтація молекул в агрегатах, а також відповідні діаграми енергетичних рівнів із зазначенням дозволених або заборонених переходів [23].

У випадку, коли  $0 < \theta < 90^\circ$  – у спектрі поглинання можуть бути присутні обидві смуги [51-53] (Рис. 1.5 та 1.6). Відомо, що коли елементарна комірка кристала містить  $Z$  нееквівалентних молекул, у спектрі поглинання кристала спостерігаються  $Z$  смуг, відомих як «давидовське розщеплення» [24]. Відстань між смугами розщеплення залежить від сили осцилятора внутрішньомолекулярних переходів і визначається геометрією положення молекули в кристалі. Очевидно, що наявність J- і H-смуг є проявом давидовського розщеплення екситонних смуг і пов'язана з тим, що в елементарній комірці молекулярного ланцюга є дві молекули. У цьому контексті H-смуга відноситься до верхньої субзони Давидова, а J-смуга – до нижньої (див. Рис. 1.5) [11].

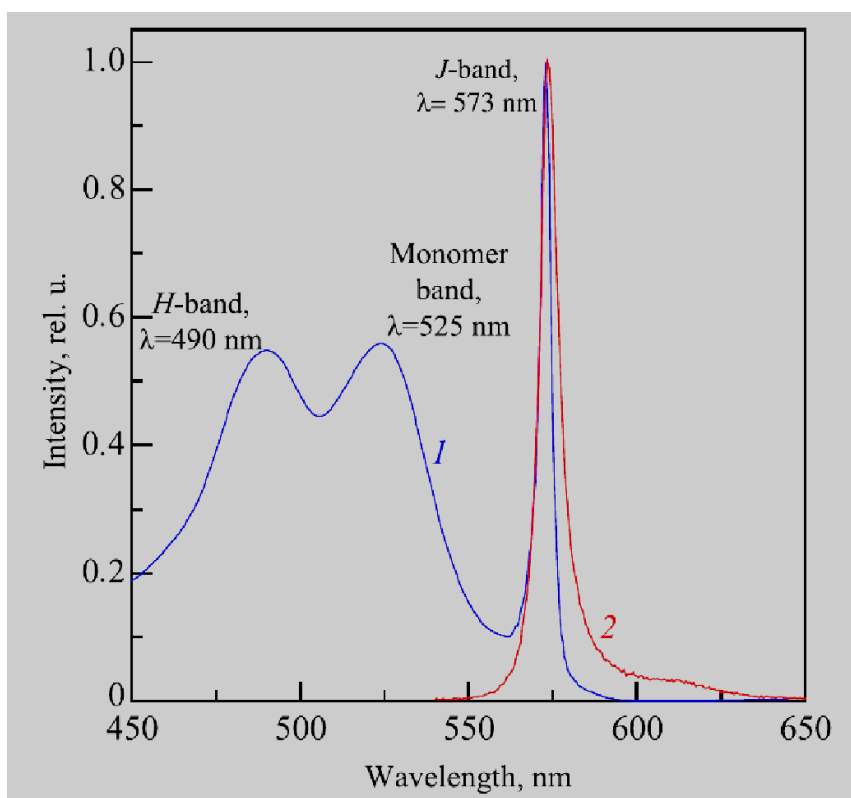


Рис.1.6. Спектр поглинання (крива 1) та люмінесценції (крива 2,  $\lambda_{\text{exc}} = 530$  нм) J-агрегатів ціанінового барвника РІС у водному розчині. Спектри нормовано по максимуму J-смуги [25].

## 2. Матеріали та методи дослідження

### 2.1. Методи дослідження

Спектри поглинання вимірювали з використанням спектрального комплексу на основі оптоволоконного мікроспектрометра USB4000 (Ocean Optics, США) (Рис. 2.1).

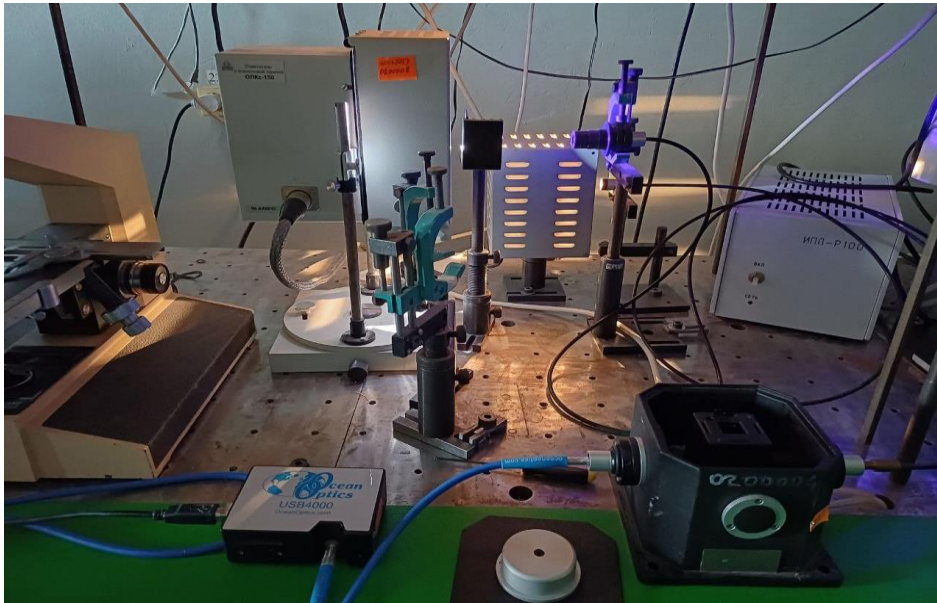


Рис. 2.1. Спектральний комплекс на базі мікроспектрометра USB4000

Завдяки використанню в якості детектора високочутливої лінійної ПЗС-матриці (Toshiba TCD1304AP) даний прилад вимірює весь спектр одночасно в діапазоні від 200 до 850 нм, а час накоплення сигналу коливається від 3,8 мс до 10 секунд, а відношення сигнал/шум становить 300 : 1. Спектральну чутливість мікроспектрометра калібрували з використанням каліброваного джерела світла HL-2000-CAL (Ocean Optics, США). Мікроспектрометр був підключений до термостатованого тримача рідких зразків Qrod (Ocean Optics, США) через оптоволоконний кабель для вимірювання спектру поглинання. Завдяки елементу Пельтьє тримач зразків може контролювати температуру зразка у ванні з кроком 1 °C від 5 °C до 95 °C, а магнітний змішувач можна використовувати для перемішування рідких зразків. Як джерело світла використовувалися галогенна

лампа (для видимого діапазону) та дейтерієва лампа DDS-30 (для УФ-діапазону). Світло обох ламп одночасно заводилося до тримача зразків Qrod через спеціально виготовлений кварцовий волоконно-оптичний кабель 2-в-1.

Для дослідження люмінесцентних властивостей агрегатів ціанінових барвників використовували спектрофлуорометр Lumina (Thermo Scientific, США), який дозволяє вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції (Рис. 2.2). Цей пристрій охоплює діапазон вимірювань від 190 до 900 нм завдяки прецизійному ФЕП R-928 (Hamamatsu, Японія) і двом високороздільним монохроматорам (з фокусною відстанню 20 см і щілиною 0,5 нм). Щілини монохроматора мають змінну спектральну ширину (0,5 нм, 1,0 нм, 2,5 нм, 5,0 нм, 10 нм і 20 нм). Джерелом світла служить ксенонова лампа потужністю 150 Вт, а для відсікання смуги збудження і розсіювання використовуються світлофільтри (320, 435 і 530 нм).



Рис. 2.2. Спектрофлуориметр Lumina

Криві загасання люмінесценції вимірювалися з використанням пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина), який

оснащений пікосекундними лазерними модулями з довжинами хвиль випромінювання 379 нм, 439 нм і 531 нм (Рис. 2.3). Для забезпечення високої якості аналізу використовувалися фільтри HQ460LP та HQ560LP (Chroma, США), що відсікають збуджуюче світло. Апаратна функція вимірювального комплексу мала ширину 100 пс. Оптична система Fluotime 200 працює відповідно до стандартної геометрії L. Гістограма апаратної функції (IRF) була визначена за допомогою нелюмінесцентного розчину Ludox. Час затухання люмінесценції визначали через деконволюцію кривої загасання за допомогою програмного забезпечення Fluofit (PicoQuant, Німеччина).



Рис. 2.3. Спектрофлуориметр Fluotime 200

Люмінесцентні зображення та спектри окремих ділянок зразків отримували з використанням люмінесцентного мікроскопа ЛОМО Мікмед-2 варіант 11 (ЛОМО), підключеного до волоконно-оптичного мікроспектрометра USB4000 та цифрової камери МЗСМОС 10000 (SIGETA, Україна) з роздільною здатністю 10 Мп (Рис. 2.4). Цей мікроскоп дозволяє спостерігати зображення у видимому емісійному світлі при освітленні у вигляді конфокальної геометрії, прохідного світла, світлого поля, фазового контрасту. Для підвищення якості

люмінесцентних зображень використано серію додаткових інтерференційних оптичних фільтрів Chroma (США).

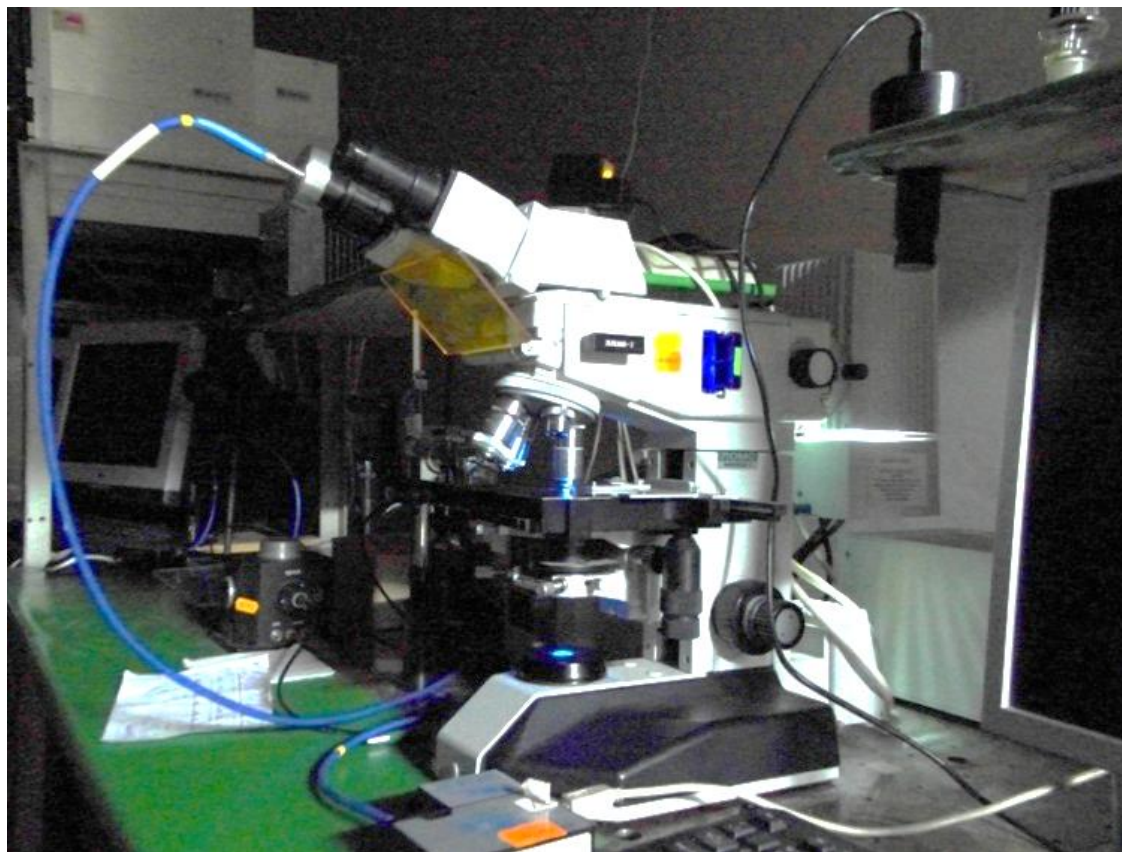


Рис. 2.4. Люмінесцентний мікроскоп Мікмед-2, вар. 11

## 2.2 Методи приготування зразків

У роботі досліджувалися агрегати барвника ТСС (3,3'-дисульфобутил-5,5'-дихлоротіакарбоціанін триетиламонію), структурна формула якого наведена на Рис. 2.5.



### 3. Результати дослідження, їх аналіз та узагальнення

J-агрегати тіакарбоціанінових барвників активно досліджувалися з використанням різних експериментальних і теоретичних методів [26]. Як правило, у розчинах J-агрегати демонструють стрижнеподібну морфологію [26]. Молекулярну упаковку в цій морфології зазвичай представляють як лист з «цегляним» впакуванням, згорнутий у трубку [27], що схоже на формування вуглецевих нанотрубок із графенових листів [28].

Барвник ТСС у водних розчинах демонструє характерні для ціанінових барвників спектри поглинання та люмінесценції при концентраціях  $10^{-6}$  М і нижче. Ці спектри виявляють чітко виражений пік поглинання при  $\lambda_{max}^{abs} = 563,5$  нм і пік люмінесценції при  $\lambda_{max}^{lum} = 577$  нм (Рис. 3.1а).

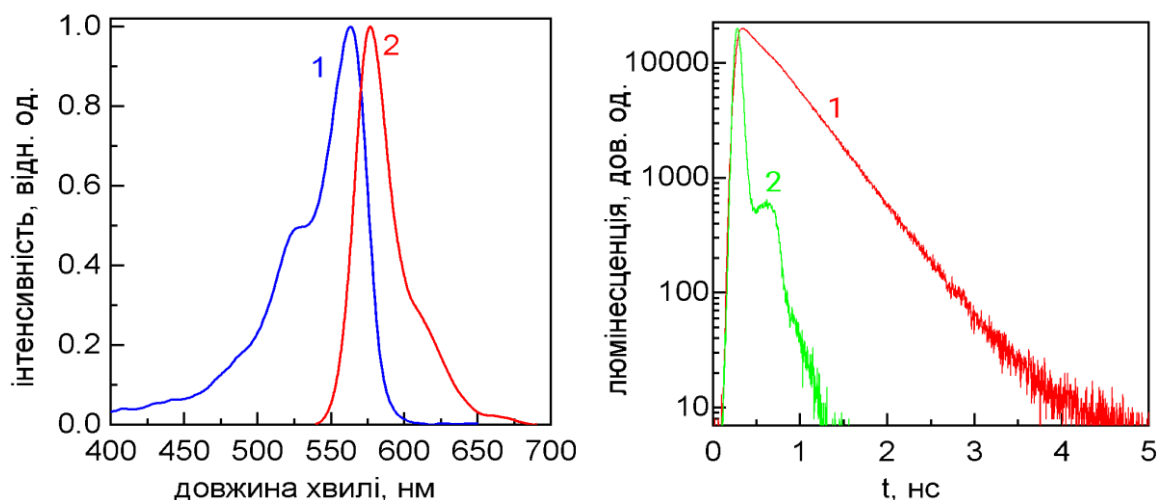


Рис. 3.1. а) Спектри поглинання (1) та люмінесценції (2,  $\lambda_{зб} = 530$  нм) барвника ТСС у воді з концентрацією барвника  $10^{-6}$  М, спектри нормовані для наочності; б) 1 – крива загасання люмінесценції ( $\lambda_{реестр} = 580$  нм) барвника ТСС у воді з концентрацією барвника  $10^{-6}$  М, 2 – крива апаратної функції.

Крива загасання люмінесценції демонструє майже моноекспоненціальну поведінку з часом життя  $\tau_{av} \sim 0,43$  нс (Рис. 3.1б). Цей надзвичайно короткий час життя виникає внаслідок загасання люмінесценції, яке можна віднести до *цис-транс*-ізомеризації [29].

Поступове збільшення концентрації барвника ТСС запускає процеси його агрегації (Рис. 3.2).

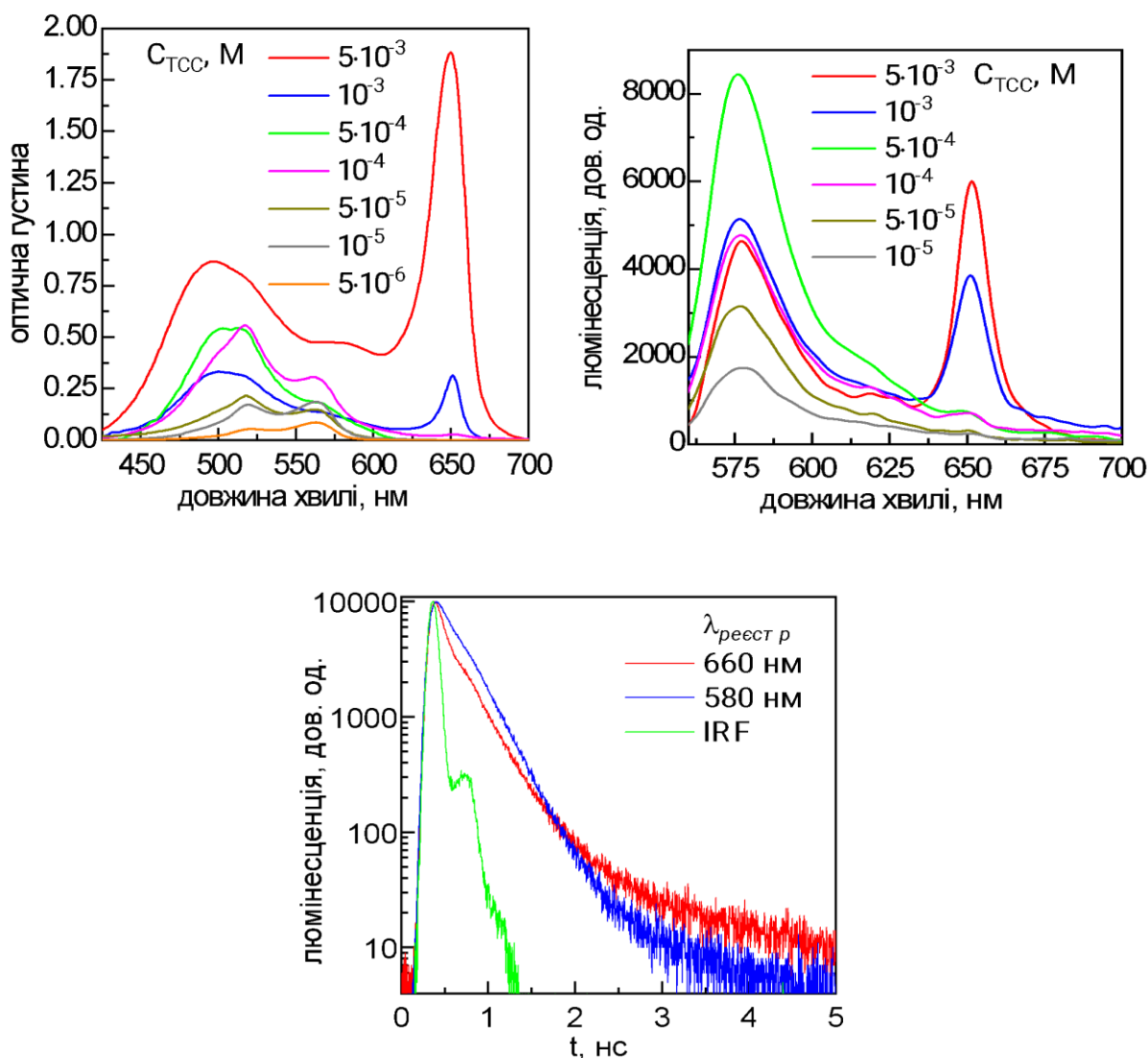


Рис. 3.2. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б,  $\lambda_{36} = 530$  нм) барвника ТСС у воді з різними концентраціями барвника; в) криві загасання люмінесценції на різних довжинах хвиль реєстрації J-агрегатів ТСС у воді з концентрацією барвника  $5 \times 10^{-3}$  М.

Спочатку в діапазоні концентрацій барвника від  $2 \times 10^{-6}$  М до  $5 \times 10^{-5}$  М спостерігається посилення Н-смуги при  $\lambda_{max}^{H1} = 517$  нм (Рис. 3.2а). Слід зазначити, що це не приводить до появи нових смуг у спектрах люмінесценції; скоріше це приводить лише до підвищення інтенсивності смуги люмінесценції

мономеру ( $\lambda_{max}^{lum\ mon} = 577$  нм) (Рис. 3.2б). Це явище узгоджується з характерною поведінкою, яка спостерігається під час утворення Н-димерів, що є поширеним явищем серед тіакарбоціанінових барвників, особливо при низьких концентраціях барвника [30–31].

При досягненні концентрації барвника ТСС  $10^{-4}$  М виникають одразу дві додаткові смуги: Н-смуга при  $\lambda_{max}^{H2} = 497$  нм і J-смуга при  $\lambda_{max}^J = 652$  нм (Рис. 3.2а). Слабка смуга при  $\lambda_{max}^{lum\ J} = 652,5$  нм, що відповідає J-смугі, також з'являється в спектрі люмінесценції додатково до мономерної смуги (Рис. 3.2б). Подальше підвищення концентрації барвника до  $5 \times 10^{-3}$  М приводить до домінування другої Н-смуги ( $\lambda_{max}^{H2} = 497$  нм) над смугою Н-димерів ( $\lambda_{max}^{H1} = 517$  нм) у спектрі поглинання, а також зростанням інтенсивності J-смуги, яка стає найбільш вираженою смугою у спектрі (Рис. 3.2а).

Подібним чином, спектр люмінесценції при більших концентраціях барвника демонструє вузьку смугу люмінесценції, яка достатньо виражена та відповідає J-агрегатам ТСС (Рис. 3.2б). Слід зазначити, що положення J-смуги поступово зміщується в бік коротших довжин хвиль:  $\lambda_{max}^J = 651$  нм (відповідно  $\lambda_{max}^{lum\ J} = 651,3$  нм) при  $C_{TCC} = 10^{-3}$  М та  $\lambda_{max}^J = 650$  нм (відповідно  $\lambda_{max}^{lum\ J} = 651,6$  нм) при  $C_{TCC} = 5 \times 10^{-3}$  М (Рис. 3.2).

Поява вторинної Н-смуги пояснюється наявністю більших Н-агрегатів [26]. Цікаво, що в деяких випадках тіакарбоціанінові барвники демонструють одночасну агрегацію в різні типи Н-агрегатів з різними ступенями агрегації, таких як тримери, тетрамери тощо, що призводить до появи кількох Н-смуг у спектрі поглинання [26, 32]. Одночасний розвиток як Н-, так і J-агрегатних смуг є характерною ознакою J-агрегатів, що мають структуру «риб'яча кістка» [26, 32]. J-агрегати з такою структурою були підтверджені для деяких тіакарбоціанінових агрегатів як у розчині, так і в твердотільних зразках [33]. У деяких випадках, Н-агрегати виявляють слабку люмінесценцію, значну зсунуту до червоної області, пов'язану з ексимерним випромінюванням [32]. Однак у наших спектрах люмінесценції під час зростання Н- та J-смуг така смуга не була виявлена (Рис. 3.2б). Це спостереження

підтверджує припущення про те, що J-агрегати ТСС утворюють структуру «риб'яча кістка» при підвищених концентраціях.

Можна оцінити довжину когерентності екситонів  $N_c$  для ТСС J-агрегатів у водних розчинах з використанням виразу [34]:

$$N_c = \frac{3 \cdot (\Delta v_{FWHM}^{mon})^2}{2 \cdot (\Delta v_{FWHM}^J)^2} - 1, \quad (3.1)$$

де  $\Delta v_{FWHM}^{mon}$  і  $\Delta v_{FWHM}^J$  повна ширина на половині максимуму мономеру та J-смуги відповідно. Так, враховуючи  $\Delta v_{FWHM}^{mon} = 820 \text{ см}^{-1}$  зі спектру поглинання мономеру при концентрації барвника  $10^{-6} \text{ М}$  (Рис. 1а), і  $\Delta v_{FWHM}^J = 340 \text{ см}^{-1}$  при  $C_{ТСС} = 10^{-3} \text{ М}$ , і  $\Delta v_{FWHM}^J = 485 \text{ см}^{-1}$  при  $C_{ТСС} = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$  з відповідних J-смуг (Рис. 2а), отримуємо  $N_c \sim 8$  при  $C_{ТСС} = 10^{-3} \text{ М}$  та  $N_c \sim 3$  при  $C_{ТСС} = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ .

Відмітимо, що збільшення концентрації барвника призводить до більш неупорядкованих J-агрегатів, незважаючи на наявність дуже інтенсивної J-смуги (Рис. 3.2а). Це спостереження знаходить підтвердження в синьому зсуві J-смуги зі збільшенням концентрації барвника (Рис. 3.2а). Дійсно, оцінка довжини когерентності екситонів може бути додатково отримана з [35]:

$$N_c = \sqrt{\frac{3\pi^2|J|}{\Delta v_{FWHM}^J}} - 1, \quad (3.2)$$

де  $J$  представляє диполь-дипольну силу. Визначивши спектральні положення H- та J-смуг, можна отримати ширину смуги пропускання екситону, позначену як  $W$ , яка дорівнює  $4|J|$  [34]. Таким чином, при  $C_{ТСС} = 10^{-3} \text{ М}$   $W$  становить приблизно  $4760 \text{ см}^{-1}$ , що дає  $|J| \sim 1190 \text{ см}^{-1}$ , а отже,  $N_c \sim 9$ , згідно з рівнянням 3.2. Цей результат збігається з результатом, отриманим за допомогою рівняння 3.1. Подібним чином, при  $C_{ТСС} = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ,  $W$  становить приблизно  $4735 \text{ см}^{-1}$ , з  $|J| \sim 1184 \text{ см}^{-1}$ , отже,  $N_c \sim 7$ . Хоча цей результат трохи перевищує результат,

отриманий за допомогою рівняння 3.1, він залишається в межах того самого порядку величини, що вказує на близький збіг між обома оцінками.

Таким чином, обидві оцінки виявляють більший ступінь безладу J-агрегатів при більш високих концентраціях. Одним із вірогідних пояснень цього спостереження є агломерація окремих J-агрегатів у розчині [28]. Спостерігається невелике збільшення Стоксових зсувів, перехід від  $\otimes\gamma_{Stokes} = 7 \text{ см}^{-1}$  при  $C_{TCC} = 10^{-3} \text{ М}$  до  $\otimes\gamma_{Stokes} = 37 \text{ см}^{-1}$  при  $C_{TCC} = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$  (Рис. 3.2), тим самим підтверджуючи запропоновану гіпотезу [36].

При найвищій концентрації барвника,  $C_{TCC} = 5 \times 10^{-3} \text{ М}$ , крива загасання люмінесценції для випромінювання мономеру (Рис. 3.2в,  $\lambda_{реєстр} = 580 \text{ нм}$ ) наближається до моноекспоненціальної картини, що дає час життя  $\tau_{av}^{mon} \sim 0,28 \text{ нс}$ , помітно в 1,5 рази коротше, ніж що спостерігається за відсутності агрегатів (Рис. 3.1б). Це зменшення тривалості життя можна пояснити резонансним перенесенням енергії від мономерів до J-агрегатів [29].

Крива загасання люмінесценції для J-агрегатів (Рис. 3.2в,  $\lambda_{реєстр} = 660 \text{ нм}$ ) демонструє коротший час загасання порівняно з флюмінесценцією мономерів і описується двома експонентами, з  $\tau_1^J \sim 0,055 \text{ нс}$  (що складає приблизно 69% від дробової амплітуди) і  $\tau_2^J \sim 0,29 \text{ нс}$  (що становить приблизно 31% від дробової амплітуди). Друга компонента часу життя дуже нагадує випромінювання мономеру, вносячи внесок у люмінесценцію J-агрегату на довжині хвилі реєстрації (Рис. 3.2б). Однак роз'єднати внески обох компонент виявляється складним завданням, враховуючи очевидну невідповідність: внесок мономерів становить значно менше 30% люмінесценції J-агрегатів (Рис. 3.2б). Неекспоненціальна манера загасання, яка спостерігається у люмінесценції J-агрегатів, є характерною особливістю, яка часто пов'язана з неоднорідним розподілом станів, що виникає внаслідок безладу [31,34]. Крім того, необхідно враховувати вплив безвипромінювальних шляхів на енергетичну релаксацію, наприклад тих, що виникають від екситонних пасток, у тому числі тих, що утворюються внаслідок агломерації агрегатів [36].

З метою більш наочної оцінки параметру часу життя було використано амплітудно-зважений середній час життя як характерний параметр для визначення тривалості життя J-агрегатів. У цьому контексті  $\tau_{av}$  оцінюється як  $\sim 0,13$  нс, що значно менше, ніж час життя мономеру, відповідно до очікувань.

Поведінка спектрів поглинання та люмінесценції J-агрегатів ТСС при підвищених концентраціях барвника (Рис. 3.2) відповідає структурній моделі «риб'яча кістка» [33, 31, 37]. Однак спектр збудження люмінесценції (Рис. 3.3) суперечить цій моделі.

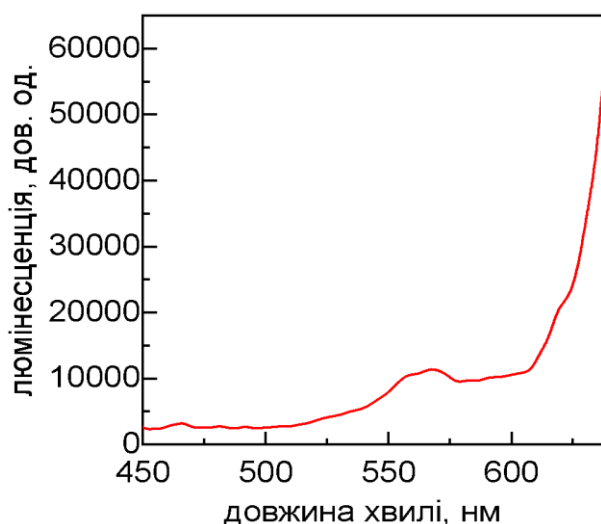


Рис. 3.3. Спектр збудження люмінесценції ( $\lambda_{реестр} = 670$  нм) J-агрегатів ТСС у воді з концентрацією барвника  $5 \times 10^{-3}$  М.

Дійсно, окрім вираженого збудження в J-смугі, спектр збудження люмінесценції J-агрегатів ТСС виявляє лише один пік з  $\lambda_{max} = 568$  нм (Рис. 3.3), що відповідає поглинанню мономерів (Рис. 3.1а).

Наявність мономерної смуги в спектрі підтверджує перенесення енергії від мономерів до J-агрегатів, що впливає зі зменшення тривалості життя мономеру [29]. Проте пік, що відповідає смугі поглинання H-агрегатів з  $\lambda_{max} = 497$  нм (Рис. 3.2а), відсутній. У випадку J-агрегатів із структурою «риб'яча кістка» така смуга має бути достатньо інтенсивною та чітко помітною [37]. Відсутність смуги H-агрегатів у спектрі збудження люмінесценції J-агрегатів

свідчить про відсутність перенесення енергії між ними. Таким чином, Н-агрегати та J-агрегати, ймовірно, існують як окремі структури в розчинах, або вони можуть співіснувати як сильно ізольовані ділянки в межах тих самих агрегатів.

У роботі [32] було задокументовано окремі Н- та J-агрегати у водному розчині для схожого барвника з метиловим замісником у *мезо*-положенні. У цьому випадку в розчинах при помірних концентраціях барвника спостерігалися лише Н-агрегати, що характеризуються низькоінтенсивною сильно зсунутою у червону область широкою смугою люмінесценції. Проте при концентраціях, що перевищують  $10^{-3}$  М, відзначається поява J-агрегатів. Як Н-, так і J-агрегати демонструють дуже подібну стрижнеподібну морфологію, з оптичними переходами, поляризованими вздовж короткої осі для Н-агрегатів і вздовж довгої осі для J-агрегатів [32].

З метою дослідження, чи відбувається подібний сценарій із співіснуванням Н- та J-агрегатів, було використано люмінесцентну мікроскопію (Рис. 3.4).

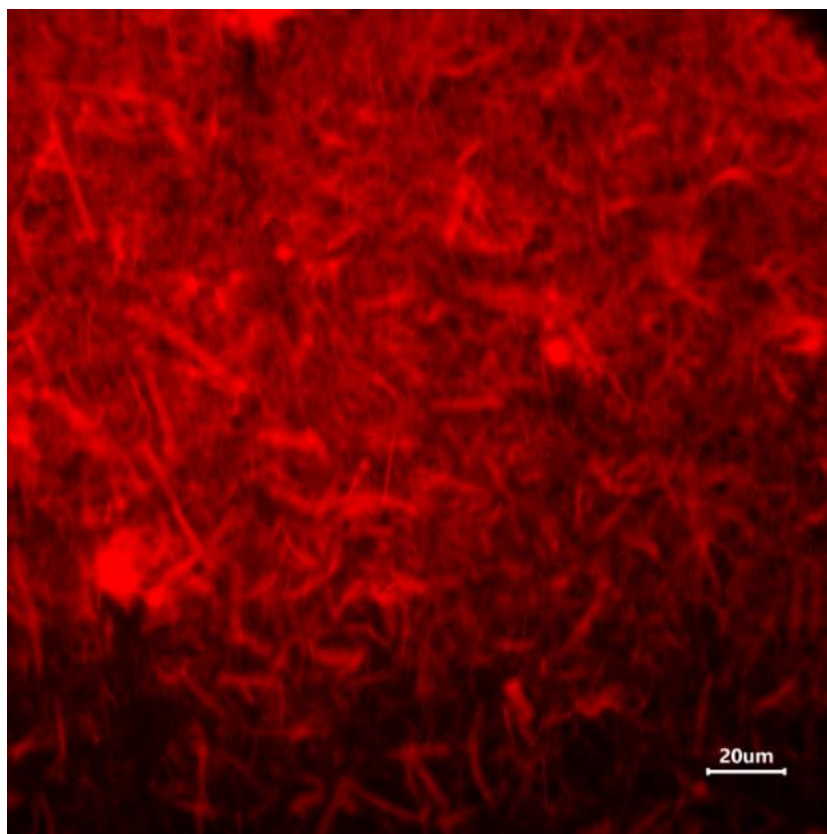


Рис. 3.4. Люмінесцентне мікроскопічне зображення ТСС J-агрегатів у воді.

Шкала дорівнює 20 мкм

Люмінесцентна мікроскопія виявила червоні стрижнеподібні J-агрегати довжиною до десятків мікрон (Рис. 3.4). Усі спостережувані агрегати демонстрували однорідне забарвлення, що відкидає припущення про наявність ізольованих ділянок H-агрегатів у J-агрегатах. Таким чином, у водних розчинах дійсно існують окремі H- та J-агрегатів барвника ТСС.

## Висновок

У дипломній роботі проаналізовано структурні та оптичні властивості агрегатів тіакарбоціанінового барвника ТСС. Показано, що він виявляє ефективну агрегацію у водних розчинах, утворюючи Н-димери, Н-агрегати та J-агрегати. При низьких концентраціях барвника спостерігаються Н-димери, а при помірних і високих концентраціях переважають Н- і J-агрегати. Смуги поглинання і люмінесценції J-агрегатів стають переважаючими лише при найвищій досліджуваній концентрації барвника. Незважаючи на спектральну схожість агрегатів з J-агрегатами зі структурою «риб'яча кістка», люмінесцентна спектроскопія виявила відсутність взаємодії між Н- і J-агрегатами. Таким чином, у водних розчинах Н- і J-агрегати існують одночасно і незалежно один від одного. Ці властивості можуть бути використані у подальших експериментах з використанням барвнику ТСС, спрямованих на розробку нових оптичних матеріалів для потреб фотоніки та оптоелектроніки.

### Список використаних джерел

- [1] A. V. Sorokin, I. Ropakova, I. A. Borovoy, I. I. Bespalova, and S. L. Yefimova, “Using cyanine dye J-aggregates as luminescence probe for nanostructured media,” *Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, 2017.
- [2] И. Ю. Ропаква, А. В. Сорокин, А. А. Звягин, and Ю. В. Мalyukin, “Модификация люминесцентных характеристик молекулы, взаимодействующей с экситонными состояниями J-агрегата,” *Физика низких температур*, vol. 3, no. 3, pp. 513–519, 2017.
- [3] I. Y. Ropakova and A. A. Zvyagin, “Optical characteristics of the nanoparticle coupled to a quantum molecular aggregate,” *Low Temp. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 1271–1275, Nov. 2017.
- [4] И. Ю. Ропаква and А. А. Звягин, “Особенности поглощения света модельным молекулярным агрегатом,” in *Book of abstracts of Workshop for Young Scientists «Functional Materials for Technical and Biomedical Applications»*, 2018, p. 7.
- [5] I. Y. Ropakova, I. I. Grankina, A. V. Sorokin, and Y. V. Malyukin, “Exciton enhancement of cyanine dye fluorescence,” in *Book of Abstracts of IV International Scientific-Technical Conference for Young Scientists «Luminescent Processes in Condensed State of Matter (LUMCOS – 2015)»*, 2015, p. 15.
- [6] I. Y. Ropakova, I. I. Grankina, A. V. Sorokin, and Y. V. Malyukin, “Fluorescence Enhancement by J-Aggregates,” in *Book of abstracts of VII International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics – 2016»*. –, 2016, p. 90.
- [7] А. А. Ищенко, *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*. Киев: Наукова думка, 1994.
- [8] S. Daehne, S., Kulpe, “Structural principles of unsaturated organic compounds (with special reference to X-ray structure analyses of coloured substances,” *Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. Math.Naturw. Techn.*, vol. 8, pp. 1–128, 1977.

- [9] Ф. А. Колесников, А.М., Михайленко, “Конформация полиметиновых красителей,” *Успехи химии*, vol. 56, no. 3, pp. 466–488, 1987.
- [10] W. Cooper and K. A. Rome, “The external heavy-atom effect on the fotoisomerization of cyanine dyes,” *J. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 1, pp. 16–21, 1974.
- [11] W. Cooper and N. B. Liebert, “Excimer and related emission in cyanine dyes at low temperature,” *Photogr. Sci. Eng.*, vol. 16, no. 1, pp. 25 – 34, 1972.
- [12] D. Saccone, S. Galliano, N. Barbero, P. Quagliotto, G. Viscardi, and C. Barolo, “Polymethine Dyes in Hybrid Photovoltaics: Structure-Properties Relationships,” *European J. Org. Chem.*, vol. 2016, no. 13, pp. 2244–2259, 2016.
- [13] S. Jenatsch *et al.*, “Visible light-emitting host-guest electrochemical cells using cyanine dyes,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 48, pp. 77–84, 2017.
- [14] S. De Boer and D. A. Wiersma, “Dephasing-induced damping of superradiant emission in J-aggregates,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 165, no. 1, pp. 45–53, Jan. 1990.
- [15] E. E. Jelley, “Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State,” *Nature*, vol. 138, no. 3502, pp. 1009–1010, 1936.
- [16] G. Scheibe, “Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache,” *Angew. Chemie*, vol. 50, no. 11, pp. 212–219, Mar. 1937.
- [17] G. Scheibe, “Die Stereoisomerie Organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften reversible polymere Farbstoffe,” *Angew. Chemie*, vol. 52, pp. 631–642, 1939.
- [18] W. Först, Ed., *Optische Anregungen Organischer Systeme*, Weinheim: 1966.
- [19] D. Gesevičius *et al.*, “Increasing Photovoltaic Performance of an Organic Cationic Chromophore by Anion Exchange,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 2, p. 1700496, Feb. 2018.
- [20] X. Hu and K. Schulten, “Specialized molecular aggregates in purple bacteria

- exploit subtle quantum physics to collect and convert light energy for photosynthesis,” *Phys. Today*, vol. 8, pp. 28–32, 1997.
- [21] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, and W. Kaiser, “The first step of aggregation of pic: the dimerization,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 3, pp. 498–502, 1981.
- [22] P. O. J. Scherer and S. F. Fischer, “On the theory of vibronic structure of linear aggregates. Application to pseudoisocyanin (PIC),” *Chem. Phys.*, vol. 86, no. 3, pp. 269–283, 1984.
- [23] Xian-Fu Zhang, Ya-Kui Zhang, Long-lived and largely red-shifted photoluminescence of solid-state rhodamine dyes: Molecular exciton coupling and structural effect, *Journal of Luminescence*, Volume 166, October 2015, Pages 215-221.
- [24] T. H. James, *The theory of the photographic process*. New York: Macmillan, 1977.
- [25] K. Saito, K. Ikegami, S. I. Kuroda, Y. Tabe, and M. Sugi, *Formation of Herringbone Structure with Davydov Splitting in Cyanine Dye-Adsorbed Langmuir-Bodgett Films*, *Japanese Journal of Applied Physics*.
- [26] E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff, K. S. Norland, D. Chin, H. Rodriguez, and G. R. Bird, *The Geometrical Structure and Absorption Spectrum*, *Journal of Physical Chemistry* **71**, 2396 (1967).
- [27] S. Kirstein and S. Daehne, *J-Aggregates of Amphiphilic Cyanine Dyes: Self-Organization of Artificial Light Harvesting Complexes*, *International Journal of Photoenergy* 2006, 1 (2006).
- [28] P. M. Ajayan, *Nanotubes from Carbon*, *Chem Rev* 99, 1787 (1999).
- [29] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer US, Boston, MA, 2006).
- [30] M. Ogawa, N. Kosaka, P. L. Choyke, and H. Kobayashi, *H-Type Dimer Formation of Fluorophores: A Mechanism for Activatable, in Vivo Optical Molecular Imaging*, *ACS Chem Biol* 4, 535 (2009).

- [31] J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, and A. P. Demchenko, *Fluorescent J-Aggregates of Cyanine Dyes: Basic Research and Applications Review*, *Methods Appl Fluoresc* 6, 012001 (2017).
- [32] H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi, and K. Kimura, *In Situ Detection of Birefringent Mesoscopic H and J Aggregates of Thiocarbocyanine Dye in Solution*, *Langmuir* 21, 1067 (2005).
- [33] G. Janssens, F. Touhari, J. W. Gerritsen, H. Van Kempen, P. Callant, G. Deroover, and D. Vandenbroucke, *Chemical Structure, Aggregate Structure and Optical Properties of Adsorbed Dye Molecules Investigated by Scanning Tunnelling Microscopy*, *Chem Phys Lett* 344, 1 (2001).
- [34] J. Knoester and V. M. Agranovich, *Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Organic Solids*, in *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures, Volume 31*, edited by V. M. Agranovich and G. F. Bassani, Vol. 31 (2003), pp. 1–96.
- [35] L. D. Bakalis and J. Knoester, *Linear Absorption as a Tool to Measure the Exciton Delocalization Length in Molecular Assemblies*, *J Lumin* 87, 66 (2000).
- [36] Yu. V. Malyukin, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and A. N. Lebedenko, *Photo-Induced Reorganization of Molecular Packing of Amphi-PIC J-Aggregates (Single J-Aggregate Spectroscopy)*, *J Lumin* 112, 429 (2005).
- [37] G. Ya. Guralchuk, A. V. Sorokin, I. K. Katrunov, S. L. Yefimova, A. N. Lebedenko, Yu. V. Malyukin, and S. M. Yarmoluk, *Specificity of Cyanine Dye L-21 Aggregation in Solutions with Nucleic Acids*, *J Fluoresc* 17, 370 (2007).