

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

«Допущено до захисту»

Оцінка « \_\_\_\_\_ »

Зав. кафедри фізики кристалів

Голова ЕК

Гриньов Б.В. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » червня 2025 р.

« \_\_\_\_\_ » червня 2025 р.

ПРОКОПЕНКО Богдан Сергійович

**Особливості формування молекулярних нанокристалів ціанінових  
барвників у полімерних плівках**

Кваліфікаційна робота на здобуття

освітнього ступеня «Бакалавр»

за спеціальністю 104 – «фізика та  
астрономія»

Освітньо-професійна програма «фізика»



Науковий керівник – канд. фіз.-мат. наук,  
доцент кафедри фізики кристалів,

Богданов В.В.

Консультант – доктор фіз.-мат. наук,

Сорокін О.В.



Харків 2025

## Анотація

**Прокопенко Б.С.** Особливості формування молекулярних нанокристалів ціанінових барвників у полімерних плівках.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 - «фізика та астрономія», - Харків, 2025.

У цій дипломній роботі розглянуто теоретичні принципи формування нанокристалів ціанінових барвників, їхні спектральні та оптичні властивості, а також вплив полімерної матриці на процеси самоорганізації. Описано основні експериментальні методи, що використовуються для дослідження наноструктур.

Експериментально досліджено умови формування Н- та J-агрегатів барвника ТСС у водному розчині, а також у полімерних плівках, отриманих методом пошарового нанесення (LbL). Встановлено, що у водних розчинах ТСС можуть формуватися як Н-, так і J-агрегати зі стрижнеподібною морфологією. Підтверджено, що додавання NaCl або зниження рН сприяє переважному формуванню J-агрегатів.

Виявлено, що у полімерних плівках ТСС переважно формуються нанокристали зі структурами типу "голова до хвосту" (J-агрегати), на відміну від водних розчинів. Показано, що в спектрах люмінесценції нанокристалів ТСС у полімерних плівках мономерне випромінювання спостерігається лише для зразків, приготованих з чистих водних розчинів ТСС.

**Ключові слова:** ціанінові барвники, молекулярні нанокристали, J-агрегати, полімерні плівки, пошарове нанесення, спектроскопія поглинання, люмінесценція.

## Abstract

**Prokopenko B.S.** Features of Molecular Nanocrystal Formation of Cyanine Dyes in Polymer Films.

Diploma thesis for obtaining the educational qualification level “Bachelor” in specialty 104 - “Physics and Astronomy”, - Kharkiv, 2025

This thesis examines the theoretical principles of cyanine dye nanocrystal formation, their spectral and optical properties, and the influence of the polymer matrix on self-organization processes. The main experimental methods used for studying nanostructures are described.

The conditions for the formation of H- and J-aggregates of the TCC dye in an aqueous solution, as well as in polymer films obtained by the layer-by-layer (LbL) deposition method, were experimentally investigated. It was established that both H- and J-aggregates with rod-like morphology can form in aqueous TCC solutions. It was confirmed that the addition of NaCl or a decrease in pH promotes the predominant formation of J-aggregates.

It was found that in TCC polymer films, nanocrystals with "head-to-tail" structures (J-aggregates) are predominantly formed, in contrast to aqueous solutions. It was shown that in the luminescence spectra of TCC nanocrystals in polymer films, monomer emission is observed only for samples prepared from pure aqueous TCC solutions.

**Keywords:** cyanine dyes, molecular nanocrystals, J-aggregates, polymer films, layer-by-layer deposition, absorption spectroscopy, luminescence.

## Зміст

Вступ.....	5
Розділ 1. Аналітичний огляд літератури та теоретичні основи.....	8
1.1. Основні поняття: нанокристали, молекулярне самоорганізування .....	8
1.2. Ціанінові барвники: структура, спектральні властивості, агрегація .....	9
1.3. Полімерні плівки як середовище контролю самоорганізації .....	11
1.4. Відомі механізми кристалізації в тонких плівках.....	13
1.5. Методи дослідження структури: УФ-спектроскопія, електронна мікроскопія, XRD, AFM.....	14
Розділ 2. Експериментальна частина .....	16
Розділ 3. Особливості формування J-агрегатів ТСС у полімерній плівці.....	18
Висновки .....	33
Список використаних джерел .....	34

## Вступ

Розвиток сучасних технологій значною мірою залежить від створення нових матеріалів з унікальними властивостями, які можна контролювати. В останні десятиліття особлива увага приділяється молекулярним матеріалам, зокрема органічним напівпровідникам та барвникам, завдяки перспективам їхнього застосування в органічній електроніці, фотоніці, сенсоріці та інших галузях. Молекулярні барвники, володіючи інтенсивним поглинанням та люмінесценцією, є ключовими компонентами для таких пристроїв, як органічні світловипромінюючі діоди (OLED), органічні сонячні батареї (OPV), органічні польові транзистори (OFET) та лазери на органічних барвниках.

Серед широкого розмаїття органічних барвників, ціанінові барвники займають особливе місце завдяки своїм винятковим оптичним властивостям, високим коефіцієнтам поглинання, вузьким смугам випромінювання та можливості налаштування спектральних характеристик. Важливою особливістю ціанінових барвників є їхня схильність до агрегації – утворення впорядкованих (кристалічних чи аморфних) структур, що складаються з кількох або багатьох молекул. Така агрегація суттєво змінює спектральні та фотофізичні властивості порівняно з властивостями індивідуальних молекул (мономерів). Зокрема, утворення так званих J-агрегатів, що характеризуються вузькою, інтенсивною смугою поглинання, зміщеною в червону область спектра, та сильним флуоресцентним випромінюванням, є вкрай важливим для багатьох застосувань, наприклад, у сенсорах чи енергоефективних освітлювальних пристроях.

Контрольоване формування молекулярних нанокристалів або впорядкованих агрегатів ціанінових барвників дозволяє оптимізувати їхні властивості для конкретних застосувань та відкриває шляхи до створення функціональних наноструктур. Однак, формування таких структур, особливо у вигляді тонких плівок, є складним процесом, який залежить від багатьох

факторів: концентрації барвника, типу розчинника, температури, швидкості випаровування, наявності субстрату тощо.

Інтеграція молекулярних барвників у полімерні матриці є ефективним методом для стабілізації отриманих структур, покращення їхніх механічних властивостей та, що найважливіше, для контролю над процесами самоорганізації та кристалізації. Полімерне середовище може виступати як обмежуючий фактор, впливати на міжмолекулярні взаємодії та кінетику росту кристалів, сприяючи формуванню нанокристалів певного розміру та морфології. Дослідження взаємодії барвник-полімер, впливу властивостей полімерної матриці (склоподібна чи високоеластична, гідрофільна чи гідрофобна) на процес формування наноструктур є актуальним завданням сучасної фізики та матеріалознавства.

Актуальність теми обумовлена зростаючим інтересом до функціональних матеріалів на основі органічних молекул, необхідністю розуміння та контролю процесів їхньої самоорганізації на нанорівні для досягнення бажаних властивостей, а також потенціалом використання ціанінових барвників у поєднанні з полімерними матрицями для створення нових оптоелектронних та фотонічних пристроїв.

Незважаючи на значні успіхи, механізми формування молекулярних нанокристалів ціанінових барвників у полімерних плівках, особливо вплив конкретних параметрів обробки та типу полімерної матриці на їхню властивості, структуру та морфологію, залишаються предметом активних досліджень.

Мета дослідження: встановлення особливостей агрегації у полімерних плівках ціанінових барвників.

Об'єктом дослідження є молекулярні нанокристали, що формуються з молекул ціанінових барвників.

Предметом дослідження є особливості процесу формування, структурні та морфологічні характеристики, а також спектральні властивості молекулярних нанокристалів ціанінових барвників, інкорпорованих у полімерні плівки.

## **Розділ 1. Аналітичний огляд літератури та теоретичні основи**

У цьому розділі буде розглянуто ключові теоретичні аспекти, необхідні для розуміння процесів формування наноструктур з молекул ціанінових барвників у полімерних плівках. Буде надано визначення основних понять, описано властивості ціанінових барвників та їхню схильність до агрегації, проаналізовано роль полімерної матриці як середовища для контролю самоорганізації та розглянуто відомі механізми кристалізації у тонких плівках.

### **1.1. Основні поняття: нанокристали, молекулярне самоорганізування, полімерні матриці**

Перш ніж заглиблюватися в деталі формування структур, необхідно чітко визначити терміни, що використовуються в даній роботі.

Нанокристали – це твердотільні об'єкти, розміри яких знаходяться в нанометровому діапазоні, як правило, від 1 до 100 нм, і які володіють кристалічною структурою. На відміну від масивних кристалів, нанокристали мають значну частку атомів або молекул, розташованих на поверхні, що призводить до виникнення розмірних ефектів та суттєвої зміни їхніх фізичних та хімічних властивостей порівняно з об'ємним матеріалом [1].

Молекулярне самоорганізування (self-assembly) – це спонтанний процес утворення впорядкованих структур з попередньо існуючих невпорядкованих компонентів (молекул) під дією внутрішніх (міжмолекулярних) взаємодій без зовнішнього втручання після ініціюючої події (наприклад, розчинення, зміни температури, концентрації). Рушійними силами молекулярного самоорганізування є різноманітні нековалентні взаємодії, такі як сили Ван дер Ваальса,  $\pi$ - $\pi$  стекінг, водневі зв'язки, електростатичні взаємодії, гідрофобні та гідрофільні ефекти. В результаті самоорганізації можуть формуватися різноманітні надмолекулярні структури, включаючи агрегати, міцели, везикули, фібрили, а також молекулярні кристали. У контексті даної роботи

нас цікавить саме формування впорядкованих молекулярних агрегатів та нанокристалів ціанінових барвників [2].

Полімерні матриці – це макромолекулярні системи, які утворюють тривимірний каркас або середовище, в яке інтегруються інші компоненти (наприклад, молекули барвника, наночастинки). Полімерні плівки є зручною формою полімерної матриці для тонкоплівкових технологій. Полімер може бути аморфним або напівкристалічним, мати різну хімічну природу (гідрофільний, гідрофобний) та фізичні властивості (температура склування, молекулярна маса, в'язкість розчину). Використання полімерної матриці у даному дослідженні має декілька важливих функцій: вона слугує механічною основою для тонкої плівки, забезпечує дисперсію молекул барвника (хоча б на початковому етапі), а головне – впливає на процеси дифузії, нуклеації та росту кристалів, дозволяючи контролювати розмір, форму та розподіл нанокристалів. Взаємодія між молекулами барвника та ланцюгами полімеру (як фізична, так і, можливо, хімічна) може суттєво модифікувати кінетику та термодинаміку процесу агрегації та кристалізації [3].

## **1.2. Ціанінові барвники: структура, спектральні властивості, агрегація**

Ціанінові барвники належать до класу синтетичних органічних барвників, які характеризуються наявністю поліметинового ланцюга з чергуванням простих і подвійних зв'язків, що з'єднує два гетероциклічні залишки. Один з атомів вуглецю в ланцюзі несе позитивний заряд, який делокалізований по всій спряженій системі. Хімічна модифікація гетероциклічних груп або довжини поліметинового ланцюга дозволяє тонко налаштовувати спектральні властивості ціанінових барвників, охоплюючи діапазон від видимого до ближнього інфрачервоного спектра [4].

Спектральні властивості ціанінових барвників у розчинах низької концентрації зазвичай відповідають властивостям індивідуальних молекул (мономерів). Для мономерів характерна інтенсивна смуга поглинання та, як правило, сильна флуоресценція з невеликим Стоксовим зсувом. Високі коефіцієнти молярного поглинання роблять їх дуже ефективними поглиначами світла.

При підвищенні концентрації барвника, зміні полярності розчинника, температури або додаванні електролітів, молекули ціанінових барвників схильні до агрегації. Цей процес призводить до утворення димерів, олігомерів та більших агрегатів, що суттєво впливає на їхні оптичні властивості. Згідно з теорією екситонного зв'язку (модель Каші), взаємодія між сусідніми молекулами барвника в агрегаті призводить до розщеплення енергетичних рівнів та зміни спектрів поглинання [5].

Розрізняють два основних типи агрегатів ціанінових барвників:

- H-агрегати (від англ. "head-to-head"): Утворюються при паралельному або майже паралельному розташуванні дипольних моментів переходу сусідніх молекул. Це призводить до утворення двох екситонних рівнів, причому перехід на нижчий енергетичний рівень є забороненим, а на вищий – дозволеним. В результаті в спектрі поглинання спостерігається смуга, зміщена у бік коротших хвиль (синій зсув) порівняно зі смугою мономеру. H-агрегати часто мають слабку або відсутню флуоресценцію через ефективне безвипромінювальне розслаблення з верхнього екситонного стану.

- J-агрегати (англ. "J-aggregate"): Утворюються при похилому розташуванні молекул, коли дипольні моменти переходу розташовані під певним кутом. У цьому випадку дозволеним є перехід на нижчий екситонний рівень. В спектрі поглинання з'являється вузька, дуже інтенсивна смуга (так званий J-пік), зміщена у бік довших хвиль (червоний зсув) від смуги мономеру .

J-агрегати, як правило, володіють сильною флуоресценцією з малим Стоксовим зсувом відносно J-піку поглинання, що свідчить про когерентну природу екситонів у цих структурах. Утворення J-агрегатів часто асоціюється з формуванням одномірних ланцюжків або більших кристалічних структур (нанокристалів) [6, 10].

Тип та ступінь агрегації ціанінових барвників критично залежать від умов середовища, що робить їх ідеальними модельними системами для вивчення процесів самоорганізації.

### **1.3. Полімерні плівки як середовище для контролю самоорганізації**

Інкорпорація молекул барвників у полімерну матрицю є поширеним підходом для створення функціональних матеріалів. Полімерні плівки, що отримуються, наприклад, методом спін-коутингу або розливу розчину, забезпечують ряд переваг:

- Механічна стабільність: Полімерний каркас надає плівці міцність та гнучкість.
- Захист від зовнішнього середовища: Полімер може захищати молекули барвника або їхні агрегати від деградації під дією кисню, вологи або УФ-випромінювання.
- Можливість тонкоплівкових технологій: Полімерні розчини зручні для формування тонких плівок з контрольованою товщиною.
- Контроль самоорганізації: Саме цей аспект є ключовим для даної роботи. Полімерне середовище активно впливає на процеси агрегації та кристалізації.

Вплив полімерної матриці на самоорганізацію барвника проявляється через декілька механізмів:

- Фізичне обмеження (confinement): Ланцюги полімеру створюють просторові обмеження для руху молекул барвника, що може впливати на кінетику нуклеації та росту кристалів.

- В'язкість середовища: Висока в'язкість полімерного розчину або склоподібний стан полімеру обмежує дифузію молекул барвника, сповільнюючи процес агрегації або змінюючи морфологію агрегатів.

- Взаємодія барвник-полімер: Міжмолекулярні взаємодії (Ван дер Ваальса, водневі зв'язки, електростатичні) між молекулами барвника та ланцюгами полімеру можуть конкурувати з взаємодіями між молекулами барвника. Сильна взаємодія барвника з полімером може перешкоджати агрегації, тоді як слабка взаємодія може сприяти формуванню агрегатів або кристалів.

- Морфологія полімерної матриці: Наявність у полімері аморфних та кристалічних областей (якщо полімер напівкристалічний), пористість або вільний об'єм також можуть впливати на місце і спосіб формування агрегатів.

- Швидкість випаровування розчинника: При формуванні плівки з розчину, швидкість видалення розчинника впливає на локальну концентрацію барвника та рухливість молекул, що є критичним для кінетики агрегації та кристалізації. Полімер може впливати на цю швидкість.

Вибір конкретного типу полімеру (наприклад, полівінілового спирту - ПВС, поліметилметакрилату - ПММА) є важливим кроком, оскільки їхні хімічні властивості, полярність, температура склування та взаємодія з обраним барвником будуть визначати особливості формування наноструктур [3, 7].

## 1.4. Відомі механізми кристалізації в тонких плівках

Кристалізація з розчину або розплаву є добре вивченим процесом, який, однак, набуває специфічних особливостей у випадку тонких плівок. Основні етапи кристалізації включають:

- Нуклеація (зародження): Формування стабільних кристалічних зародків критичного розміру. Нуклеація може бути гомогенною (відбувається в об'ємі розчину/розплаву) або гетерогенною (відбувається на поверхні субстрату, домішок або полімерних ланцюгів). У тонких плівках роль гетерогенної нуклеації на поверхні субстрату та/або в об'ємі полімерної матриці є особливо важливою.

- Ріст кристалів: Приєднання молекул з навколишнього середовища (розчину або полімерної матриці) до поверхні існуючих кристалічних зародків, що призводить до збільшення їх розміру. Швидкість росту може обмежуватися швидкістю дифузії молекул до поверхні кристала або швидкістю їх вбудовування в кристалічну ґратку.

У тонких плівках процеси кристалізації можуть відрізнятися від об'ємних через такі фактори:

- Вплив субстрату: Поверхня субстрату може ініціювати гетерогенну нуклеацію та впливати на орієнтацію кристалів.

- Обмеження розмірів: Обмежена товщина плівки може впливати на максимальний розмір кристалів та їхню морфологію (наприклад, формування плоских кристалів).

- Кінетика випаровування розчинника: Швидке випаровування розчинника при формуванні плівки методом спін-коутингу створює умови пересичення, що може призводити до швидкої нуклеації та формування великої кількості дрібних кристалів. Повільне випаровування (наприклад, при розчинній обробці) сприяє росту меншої кількості більших кристалів.

Розуміння цих механізмів є критично важливим для цілеспрямованого контролю над процесом формування нанокристалів ціанінових барвників у полімерних плівках [7-9].

### **1.5. Методи дослідження структури: УФ-спектроскопія, електронна мікроскопія, XRD, AFM**

Для дослідження структури та морфології молекулярних нанокристалів, сформованих у полімерних плівках, використовується комплекс взаємодоповнюючих експериментальних методів.

УФ-Видима спектроскопія (UV-Vis Spectroscopy): Цей метод є основним для ідентифікації мономерів та різних типів агрегатів ціанінових барвників. Спектри поглинання у видимому та ближньому УФ-діапазоні дозволяють спостерігати характерні смуги поглинання, пов'язані з електронними переходами в молекулах барвника. Наявність смуг поглинання мономеру, H-агрегатів (синій зсув) або J-агрегатів (червоний зсув) дає інформацію про стан барвника в плівці. Зміна інтенсивності та форми цих смуг залежно від концентрації барвника, температури або обробки дозволяє відстежувати кінетику та умови агрегації [5].

Електронна мікроскопія (Electron Microscopy): Дозволяє візуалізувати морфологію поверхні та, в деяких випадках, внутрішню структуру тонких плівок з високою роздільною здатністю.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM, SEM): Використовує сфокусований пучок електронів для сканування поверхні зразка та формування зображення на основі взаємодії електронів з матеріалом. SEM дозволяє отримати зображення поверхні плівки, побачити сформовані агрегати або кристали, визначити їхній розмір та розподіл на поверхні.

Трансмійсна електронна мїкроскопїя (ТЕМ): Використовує пучок електронів, що проходить крїзь тонкий зразок. ТЕМ може надати інформацію не лише про морфологїю, а й про кристалїчну структуру наночастинок (наприклад, за допомогою дифракції електронів), але вимагає приготування надтонких зразків.

Рентгенівська дифракція (XRD - X-ray Diffraction): Є прямим методом дослідження кристалїчної структури матеріалу. При дифракції рентгенівських променів на кристалїчній ґратці виникає дифракційна картина (набір пїків під певними кутами), яка є унікальною для кожної кристалїчної фази. За аналізом положення та інтенсивності дифракційних пїків можна визначити параметри кристалїчної ґратки, ідентифїкувати кристалїчні фази, а за шириною пїків оцїнити середній розмір кристалїтів (областей когерентної дифракції). Для дослідження тонких плївок часто використовують методи дифракції рентгенівських променів під ковзним кутом [1].

Атомно-силова мїкроскопїя (АСМ, АФМ): Метод скануючої зондової мїкроскопїї, який дозволяє отримати топографїчне зображення поверхнї з високою роздільною здатністю, аж до нанорівня. АСМ вимїрює сили взаємодїї мїж гострим зондом (кантилевером) та поверхнею зразка. Скануючи поверхню, можна побудувати тривимірну карту рельєфу. АСМ дозволяє візуалїзувати окремі нанокристали або їхнї скупчення на поверхнї полімерної плївки, вимїряти їхню висоту, ширину та отримати інформацію про шорсткість поверхнї. АСМ є особливо корисним для дослідження поверхневої морфологїї тонких органічних плївок та візуалїзації сформованих наноструктур [3].

Кожен з цих методів надає унікальну інформацію, і їхнє спільне використання дозволяє отримати всебїчне уявлення про особливості формування та характеристики молекулярних нанокристалів цїанїнових барвників у полімерних плївках.

## Розділ 2. Експериментальна частина

У даній роботі було досліджено особливості агрегації у полімерних плівках барвника 3,3'-дисульфобутил-5,5'-дихлортіакарбоціанін триетиламонієвої солі (ТСС, Рис. 1).

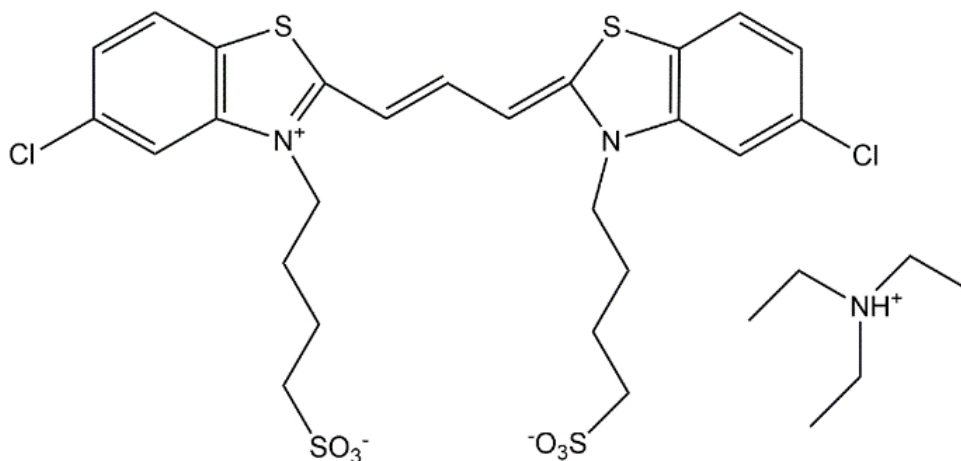


Рис. 1. Молекулярна структура барвника ТСС.

Барвник ТСС було придбано у Few Chemicals GmbH (Німеччина, каталожний номер S2275) та використано без додаткової обробки. Водні розчини агрегатів готували шляхом розведення барвника в деіонізованій воді з точними концентраціями. Для модуляції рН розчинів готували серію водних розчинів HCl або NaOH, ретельно регулюючи рН за допомогою рН-метра 150МІ. Ці розчини використовували для отримання агрегатів ТСС шляхом розведення барвника до концентрації  $10^{-4}$  М.

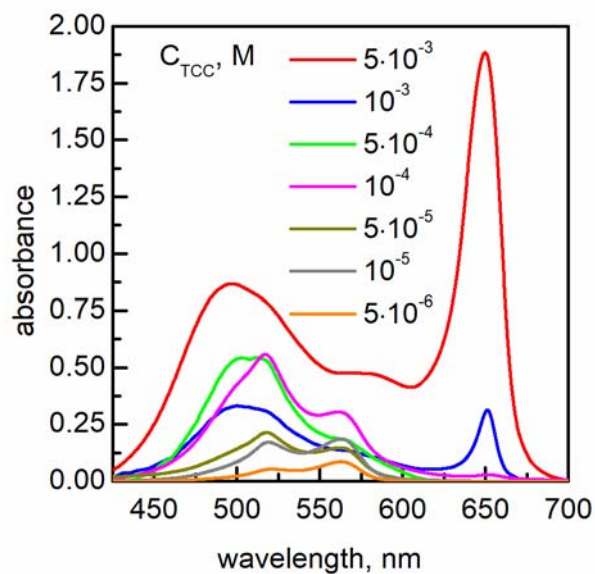
Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра USB4000 (Ocean Optics, США), що поєднаний з лампою розжарювання. Спектри люмінесценції реєстрували за допомогою спектрофлуориметра Lumina (ThermoScientific, США). Час життя люмінесценції вимірювали за

допомогою флуоресцентного спектрометра FluoTime 200 (PicoQuant, Німеччина), оснащеного пікосекундною імпульсною лазерною діодною головкою 531 нм. Ширина функції відгуку приладу (IRF) для всієї установки становила 100 пс. Для придушення розсіяного збуджувального світла було застосовано відсічний фільтр HQ560LP (Chroma, США). Для аналізу кривих загасання використовувалося програмне забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина).

Флуоресцентні зображення отримували за допомогою флуоресцентного мікроскопа МІКМЕД-2 вар.11 (ЛОМО), оснащеного 10-мегапіксельною цифровою камерою МЗСМОС 10 000 (SIGETA, Україна) та волоконно-оптичним адаптером для мікроспектрометра USB 4000. Вимірювання часу життя за флуоресцентним зображенням (FLIM) проводили за допомогою MicroTime 200 (PicoQuant, Німеччина).

### Розділ 3. Особливості формування J-агрегатів ТСС у полімерній плівці

У водному розчині при високій концентрації барвника формуються його нанокристали і, як наслідок, у спектрах поглинання спостерігаються декілька екситонних смуг (Рис. 2а). А саме, додатково до смуги поглинання мономерів ТСС ( $\lambda^{\text{мон}} = 563,5$  нм) у короткохвильовій області виникає широка Н-смуга, яку можна описати як суму двох смуг: з  $\lambda^{\text{H1}} = 517$  нм і  $\lambda^{\text{H2}} = 497$  нм, а у довгохвильовій області спостерігається вузька смуга з  $\lambda^{\text{J}} = 652$  нм (Рис. 2а). Можна спостерігати еволюцію даних смуг при зростанні концентрації, на основі якої був зроблений висновок про формування спочатку димерів барвника, смуга поглинання яких  $\lambda^{\text{H1}} = 517$  нм, а потім розвиток протяжних нанокристалів – Н-агрегатів з  $\lambda^{\text{H2}} = 497$  нм і J-агрегатів з  $\lambda^{\text{J}} = 650$  нм (Рис. 2а).



a)

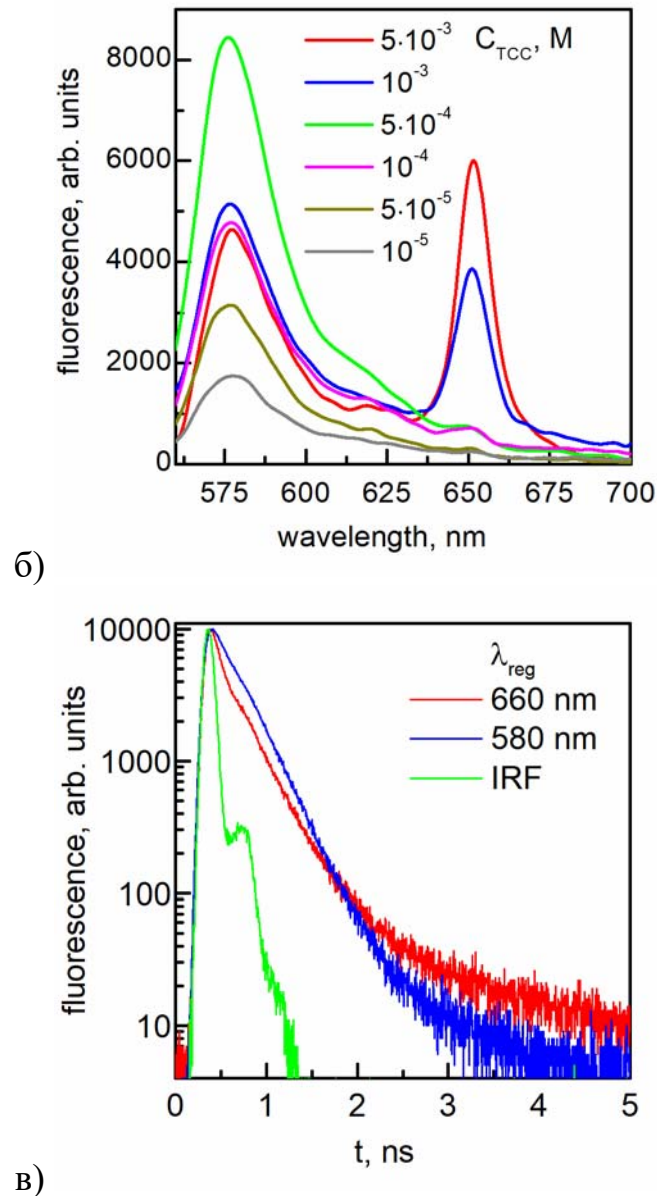


Рис. 2. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б,  $\lambda_{\text{зб}} = 530$  нм) барвника ТСС у воді з різними концентраціями барвника; в) криві загасання люмінесценції на різних довжинах хвиль реєстрації J-агрегатів ТСС у водному розчині з концентрацією барвника  $5 \times 10^{-3}$  М.

Оскільки димери і Н-агрегати є зазвичай нелюмінесцентними, то у спектрі люмінесценції спостерігаються тільки дві смуги – мономерів з  $\lambda_{\text{люм}}^{\text{мон}} = 577$  нм) і J-агрегатів при високих концентраціях з  $\lambda_{\text{люм}}^{\text{J}} = 652$  нм (Рис. 2б). Як і очікувалося, крива загасання люмінесценції (Рис. 2в) для J-агрегатів (описується двома експонентами, з  $\tau_1^{\text{J}} \sim 0,055$  нс (69% від загальної амплітуди)

і  $\tau_2^J \sim 0,29$  нс (31% від загальної амплітуди)) коротша ніж для мономерів (майже моноекспоненційна картини, що дає час життя  $\tau^{\text{МОН}} \sim 0,28$  нс).

Можна зробити висновок, що для даного барвника при формуванні нанокристалів обидві структури типу Н-агрегатів і J-агрегатів є рівноважними. При цьому обидві структури виявляють подібну стрижнеподібну морфологію, а значить їх важко розрізнити типовими методами візуалізації нанокристалів типу електронної чи атомно-силової мікроскопії. Через різні орієнтації перехідних дипольних моментів у Н- та J-агрегатах, їх можна розрізнити за допомогою поляризаційної мікроскопії (Рис. 3).

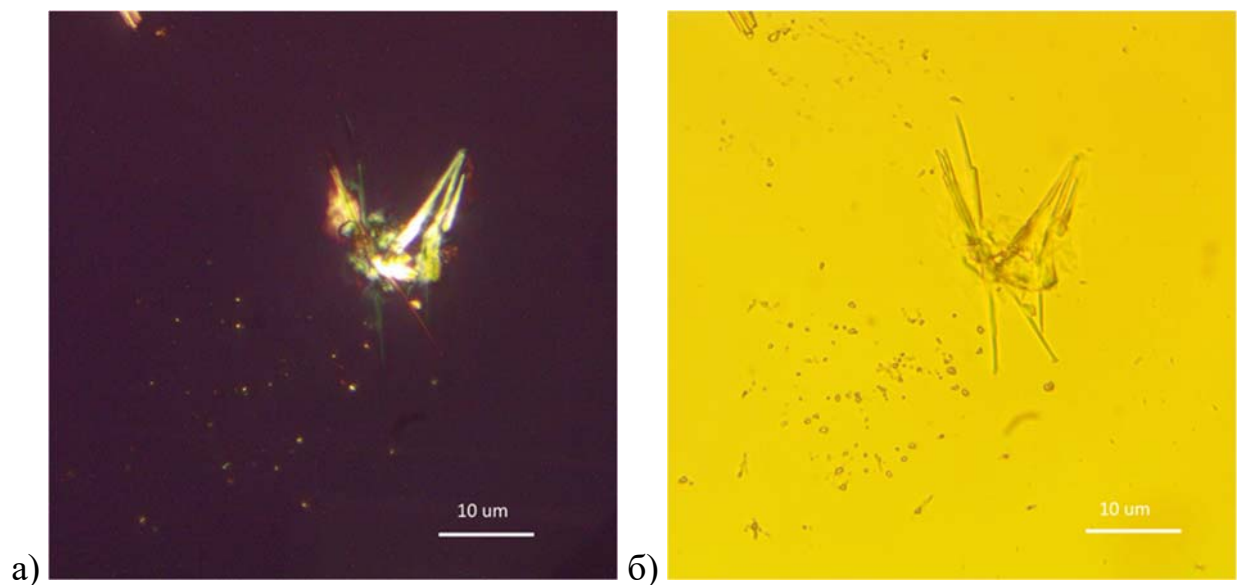


Рис. 3. Поляризовані мікроскопічні зображення агрегатів ТСС: а) зі схрещеними поляризаторами, б) з паралельними поляризаторами.

Видно, що нанокристали виявляють однакову морфологію, але мають дещо різні кольори у схрещених поляризаторах, що пов'язано із різною поляризацією їх структури. Цікаво, що «стрижні» обох кольорів агломеровані в одну велику «купу» без будь-якого поділу за типом (Рис. 3).

Але для можливого подальшого використання більш перспективними є саме структури типу J-агрегатів, оскільки вони є люмінесцентними. Тому були підібрані умови формування нанокристалів ТСС переважно зі структурою J-агрегатів. Раніше було показано, що додавання солі NaCl або висока кислотність водного розчину можуть зсунути рівновагу до утворення переважно J-агрегатів з коротким часом загасання люмінесценції (Рис. 4).

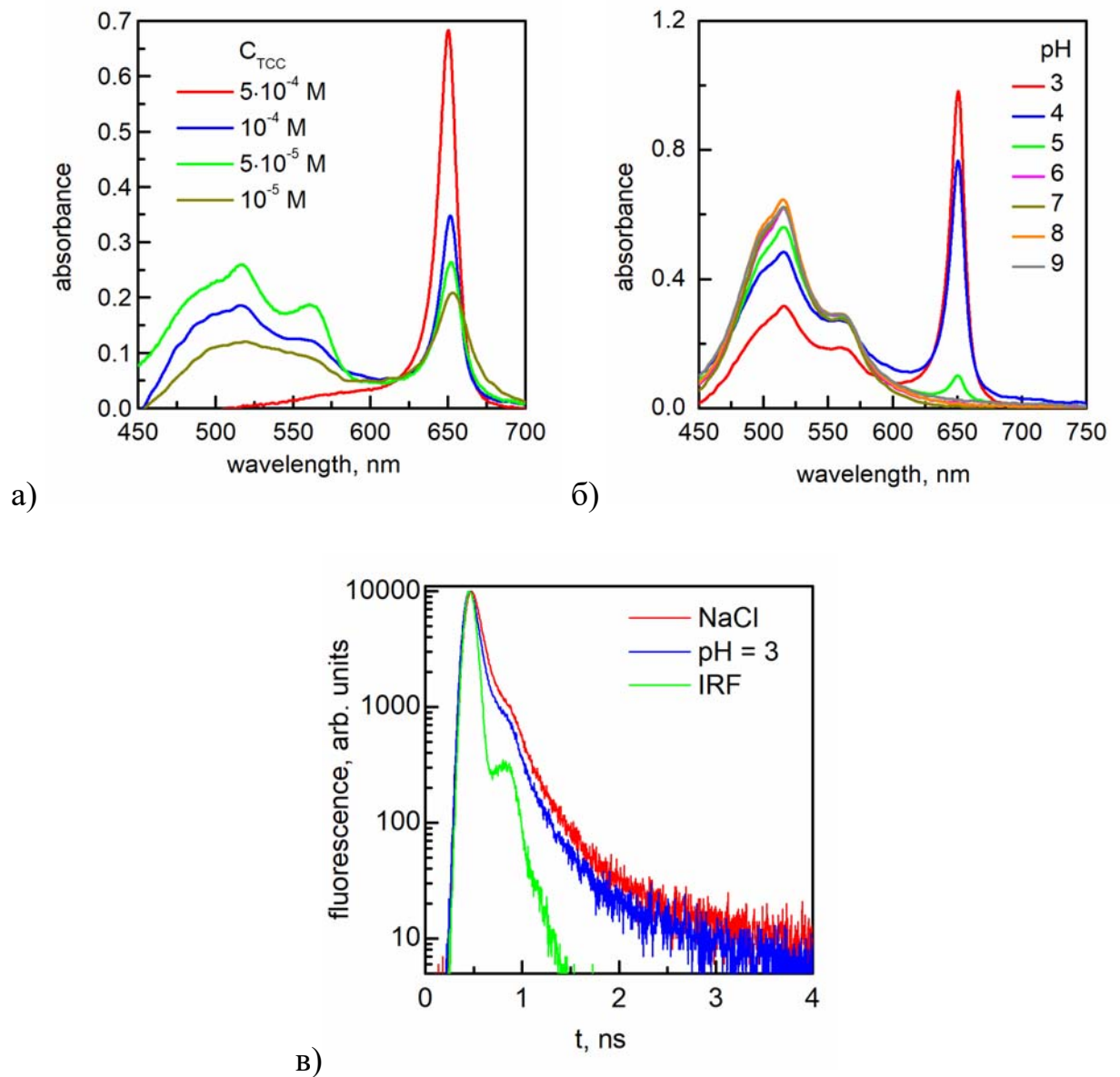


Рис. 4. Агрегація ТСС у присутності а) NaCl, спектри поглинання у водних розчинах з  $C_{\text{NaCl}} = 0,01$  М та різними концентраціями барвника, б) HCl

та NaOH, спектри поглинання у водних розчинах з  $C_{TCC} = 10^{-4}$  М та різних значеннях рН розчину; в) криві загасання люмінесценції у водному розчині  $C_{NaCl} = 0,01$  М і рН = 3,  $\lambda_{\text{ресстр}} = 660$  нм.

Серед різних методів формування полімерних плівок, що містять нанокристалічні матеріали, метод пошарового нанесення (LbL, layer-by-layer assembly) привертає значну увагу через численні переваги, зокрема – можливість контрольованої відстані між шарами різних наноматеріалів [10]. У даному методі окремі майже мономерні шари поліелектролітів та/або люмінофорів (наночастинок) наносяться на очищену підкладку з використанням кулонівської взаємодії між протилежно зарядженими шарами, що послідовно наносяться (Рис. 5а) [10,11].

Формування нанокристалів ціанінових барвників у LbL плівках є достатньо розповсюдженим підходом для реалізації плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів (Рис. 5б) [10-13] або вивчення особливостей екситонної динаміки у J-агрегатах [10,14,15]. Цікаво, що часто при цьому спостерігається зміна структури і морфології J-агрегатів, наприклад перехід від одновимірної морфології у розчинах до двовимірної морфології у LbL плівках [10,14,15]. Але інформації щодо особливостей морфології H-агрегатів, сформованих у водних розчинах, при їх осадженні на поверхню LbL плівок наразі немає.

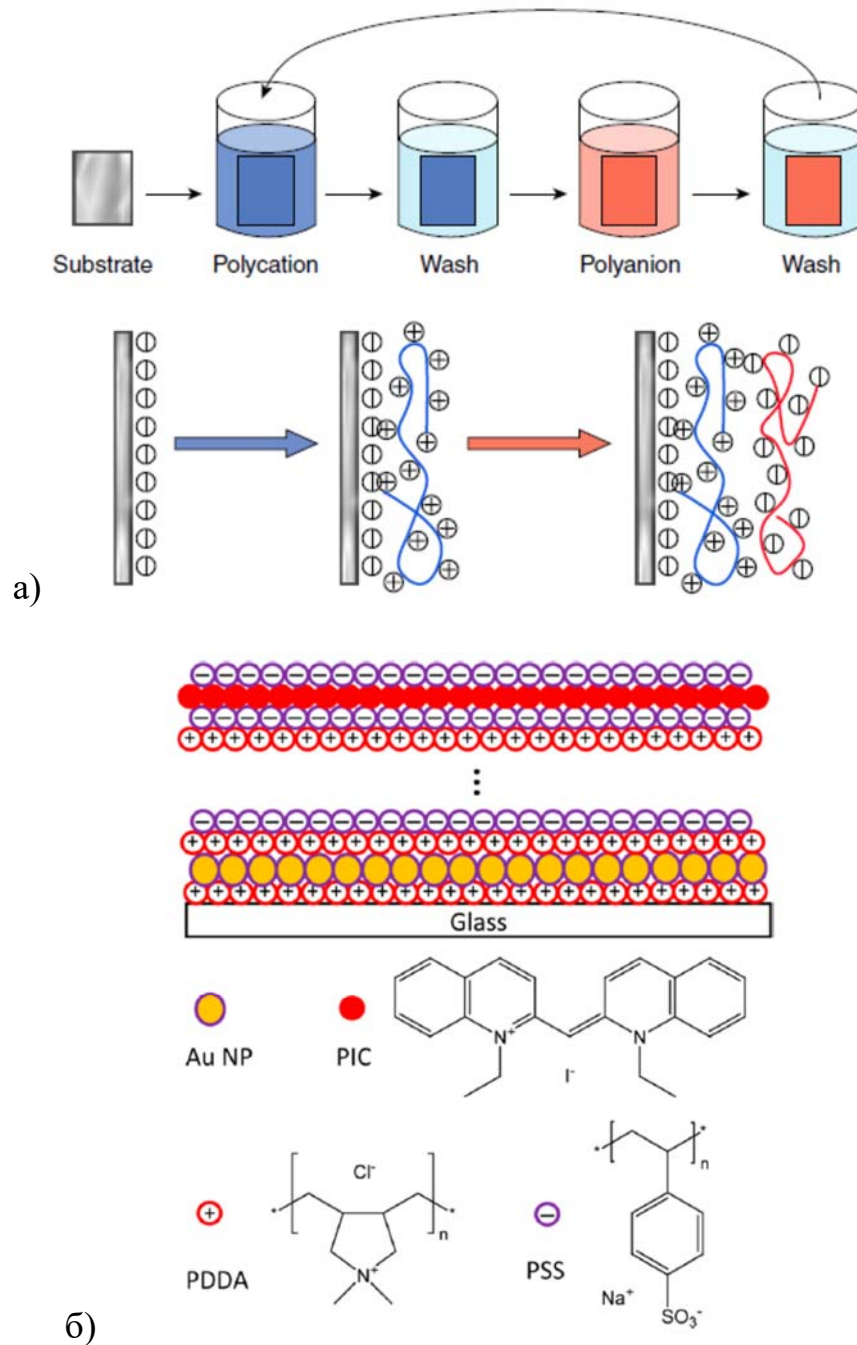
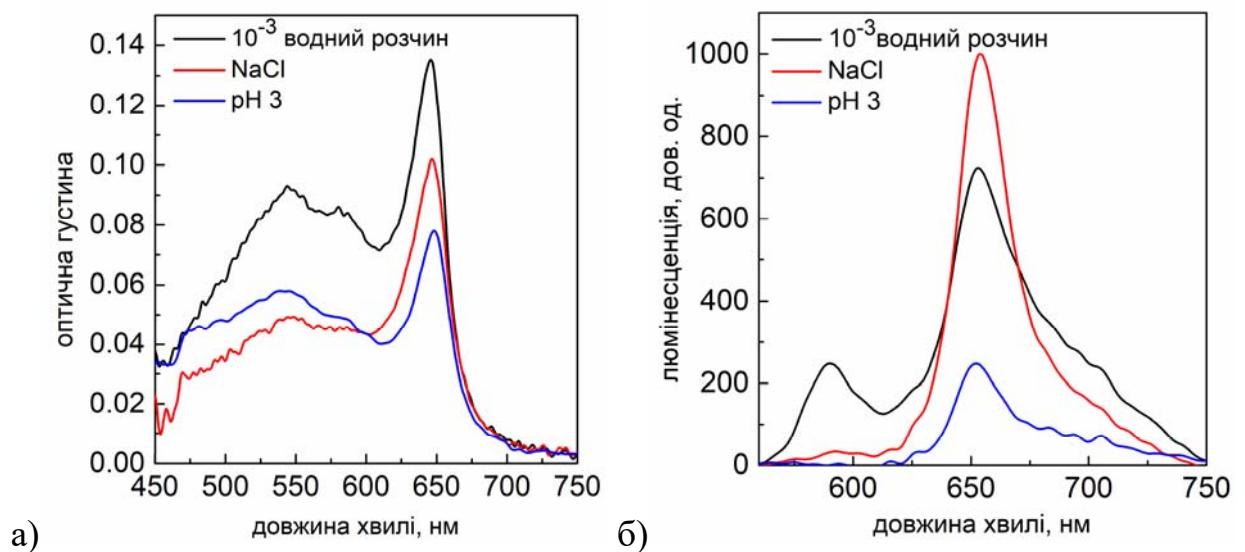


Рис. 5. а) приклад формування LbL плівки з протилежно заряджених поліелектролітів (поліаніонів та полікатионів), взято з [11], б) приклад LbL плівки, що містить J-агрегати PIC і золоті наночастинки [12].

Таким чином, було сформовано нанокристали аніонного барвника ТСС у плівці полікатиону PDDA (полі(діалілдіметиламоній хлорид)) за схемою, представленою на Рис. 5а. Оскільки у водних розчинах було показано вплив

додавання солі або підвищення кислотності розчину на зсув рівноваги до утворення J-агрегатів, то при осадженні нанокристалів ТСС на плівку було використано як водний розчин барвника, та і розчини з  $C_{\text{NaCl}} = 0,01 \text{ M}$  і  $\text{pH} = 3$  (Рис. 6).

Вивчаючи спектри поглинання (Рис. 6а), можна виділити три основні смуги: довгохвильову з  $\lambda^{\text{J}} \sim 647 \text{ нм}$ , яку можна пов'язати із J-агрегатами, короткохвильову з  $\lambda^{\text{H}} \sim 544 \text{ нм}$ , яку можна пов'язати з димерами, і малоінтенсивну «центральною смугу» з  $\lambda^{\text{MON}} \sim 585 \text{ нм}$ , яку можна пов'язати з мономерами. Значний зсув мономерної смуги викликаний зміною у діелектричній проникненості і поляризованості оточення у полімерній плівці у порівнянні з водними розчинами [10,14,15]. А от зсув екситонних смуг, як J-смуги J-агрегатів, так і H-смуги димерів, зв'язаний зі зміною диполь-дипольної взаємодії між мономерами, що утворюють агрегати, у полімерній плівці [4,6,10]. З того, що спектральна відстань між екситонними смугами і смугою мономерів стала меншою у LbL плівках у порівнянні із розчином, можна зробити висновок, що диполь-дипольна взаємодія у плівках зменшилася.



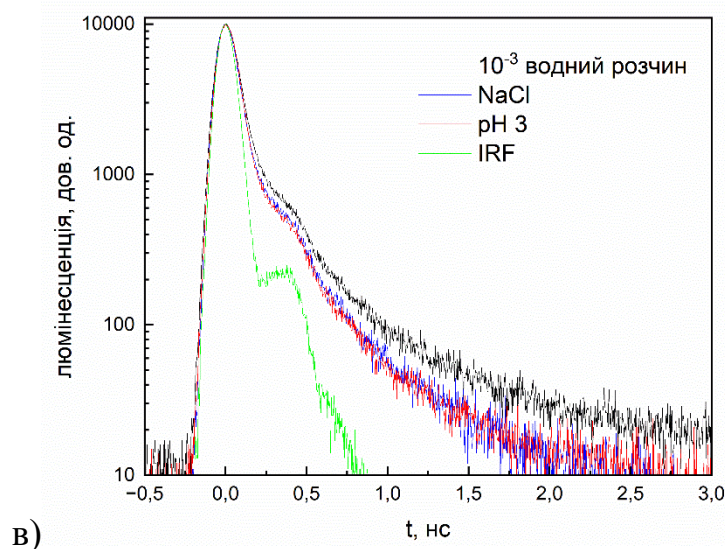


Рис. 6. Спектри поглинання (а), люмінесценції (б,  $\lambda_{\text{зб}} = 530$  нм) та криві загасання люмінесценції (в,  $\lambda_{\text{реєстр}} = 652$  нм) нанокристалів ТСС у LbL плівках, сформованих з різних вихідних розчинів.

Важливим є те, що у спектрах поглинання барвника ТСС у полімерних плівках не спостерігається другої короткохвильової смуги, пов'язаної із Н-агрегатами (порівняйте Рис. 2а, 4а і 6а). Можна припустити, що у цих плівках формування нанокристалів зі структурами типу «голова до хвосту», характерними для J-агрегатів є більш ймовірним у порівнянні зі структурами типу «голова до голови», характерними для H-агрегатів, які обмежуються тільки димерами, але не більшими за розмірами нанокристалом, на відміну від водних розчинів.

Найбільша зміна спостерігаються у спектрах люмінесценції нанокристалів ТСС у полімерних плівках (Рис. 6б). Можна побачити, що смуга випромінювання мономерів спостерігається лише для плівок, приготованих з водних розчинів ТСС, у той час як для плівок, приготованих з розчинів з NaCl та pH = 3, спостерігається лише світіння J-агрегатів (Рис. 6б). Як і для водних розчинів, криві загасання для J-агрегатів ТСС у LbL плівках також найкоротші для плівок, приготованих з розчинів з NaCl та pH = 3 (Рис. 6в). Таким чином, можна резюмувати, що дані методи приготування J-агрегатів ТСС є найбільш

перспективними з точки зору майбутніх застосувань даних J-агрегатів, наприклад для створення систем з перенесенням енергії.

Але дуже важливим є питання, як формування нанокристалів ТСС у LbL плівках вплинуло на їх морфологію. Для цього було вивчено дані плівки з використанням FLIM, люмінесцентної мікроскопії і атомно-силової мікроскопії (АСМ).

З використанням FLIM було отримано зображення нанокристалів ТСС і їх крива загасання у LbL плівці, приготованої з водного розчину (Рис. 7).

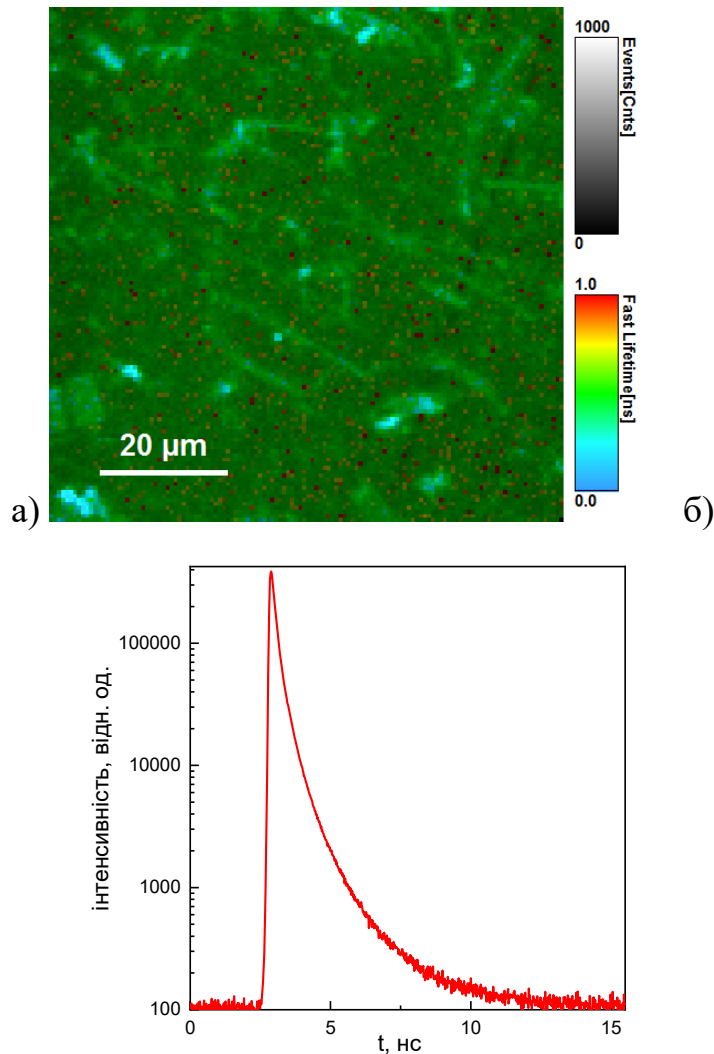


Рис. 7. Люмінесцентне зображення (а) та крива загасання люмінесценції (б,  $\lambda_{36} = 532$  нм) нанокристалів ТСС у LbL плівці, отримані з використанням FLIM.

У даній плівці спостерігаються як малоінтенсивні стрижнеподібні об'єкти з більшим часом життя (більш жовтого кольору), так і більш інтенсивні острівцеподібні структури з коротшим часом життя (біліші за кольором) (Рис. 7а). Останні можна віднести до двовимірних J-агрегатів, які спостерігалися для інших J-агрегатів у LbL плівках [10,14,15]. Цікаво, що на люмінесцентному зображенні, отриманому з використанням стаціонарного збудження, окремих стрижнеподібних структур майже не спостерігається (Рис. 8).

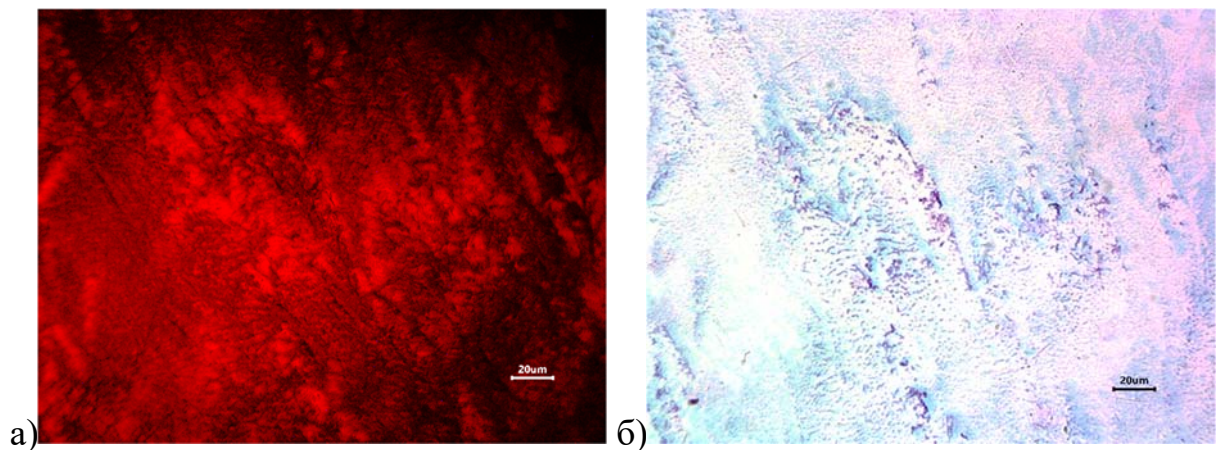


Рис. 8. Зображення а) люмінесцентне і б) на просвіт нанокристалів ТСС у LbL плівці, приготованої з водного розчину.

Для уточнення морфології нанокристалів ТСС у LbL плівці, отриманої з водного розчину, було отримано АСМ зображення (Рис. 9).

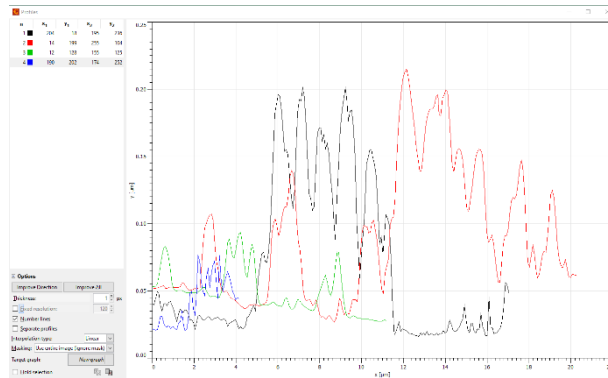
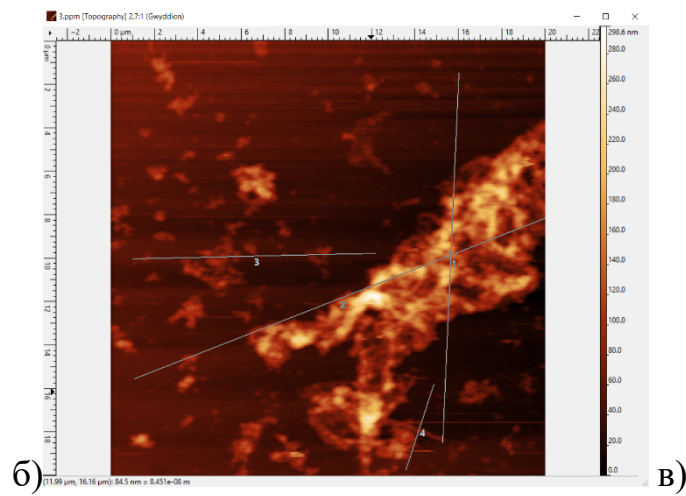
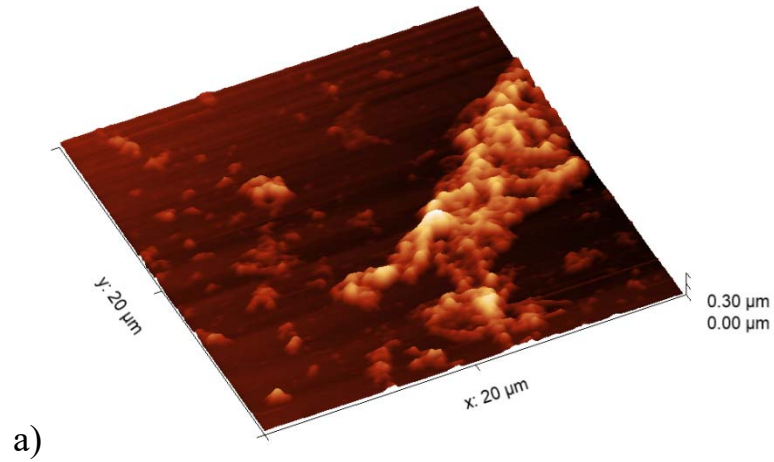


Рис. 9. АСМ зображення нанокристалів ТСС у LbL плівці, отриманої з водного розчину: а) 3D вигляд, б) 2D вигляд з позначеними лініями, вздовж яких отримано профілі об'єктів, в) профілі різних об'єктів на зображенні б.

З Рис. 9 видно, що хоча більшість об'єктів, присутня на плівці представляє собою острівцевоподібні структури, присутня невелика кількість

стрижнеподібних структур, виявлених на FLIM зображенні. Можна припустити, що ми маємо справу з неповністю трансформованими J-агрегатами, утвореними у водних розчинах. Треба зауважити, що оскільки H-агрегати не люмінесцентні, то їх проявлення у FLIM зображеннях ми не очікуємо.

Хоча спектри нанокристалів ТСС, приготованих з розчинів з NaCl, виявилися найбільш інтенсивними з точки зору люмінесценції (Рис. 6б), висока ймовірність осадження кристалів солі на плівці робить їх незручними для подальшого використання (Рис. 10).

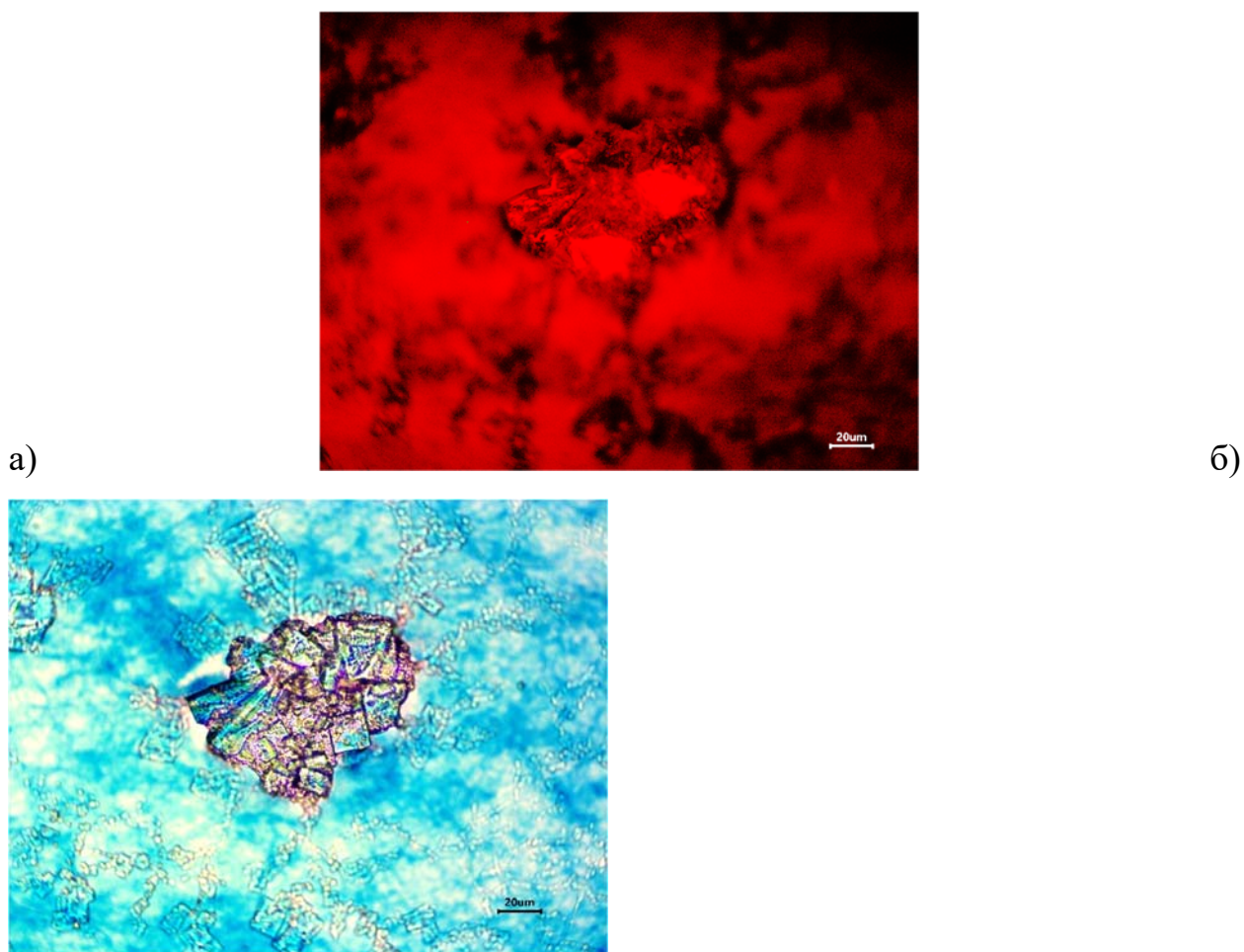


Рис. 10. Зображення а) люмінесцентне і б) на просвіт нанокристалів ТСС у LbL плівці, приготованої з розчину, що містить NaCl. По центру – кристали солі.

Тому більш детальніше було вивчено нанокристалів ТСС, приготованих з кислого розчину ( $\text{pH} = 3$ ) (Рис. 11 і 12).

Видно, що і люмінесцентні (Рис. 11а) і АСМ (Рис. 12) зображення нанокристалів ТСС, отриманих з кислого розчину, значно відрізняються від зображень плівок ТСС, отриманих з водного розчину (Рис. 8 і 9). Дійсно, спостерігаються лише окремі невеликі острівцевоподібні структури, а стрижнеподібні відсутні. Тобто у цьому випадку трансформація нанокристалів з одновимірною стрижнеподібною структурою повністю трансформувалися у двовимірну острівцевоподібну, як це спостерігалось для деяких інших J-агрегатів [10,14,15].

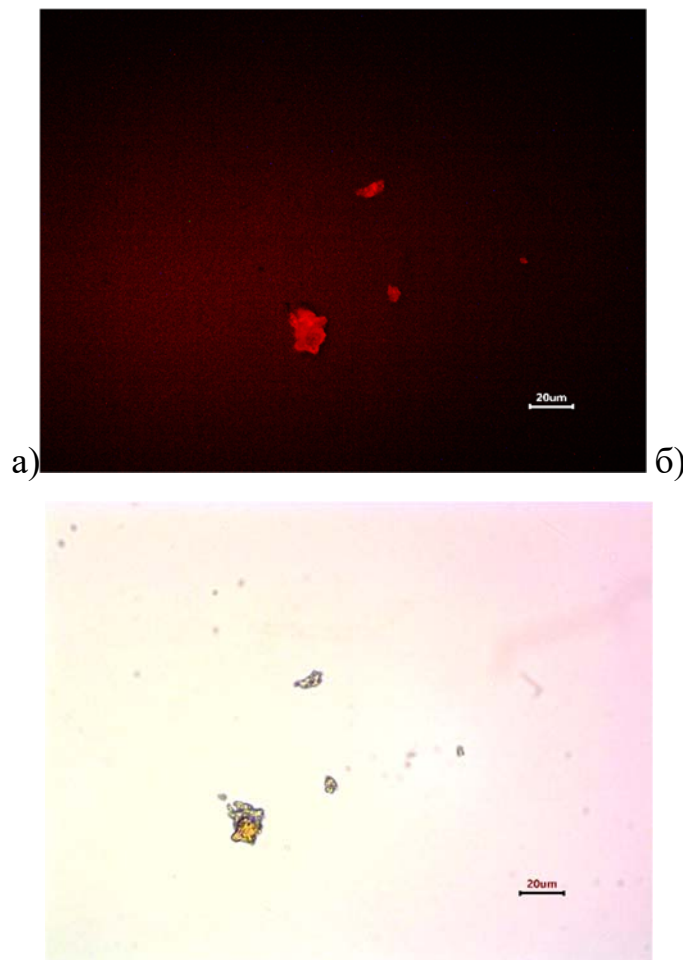
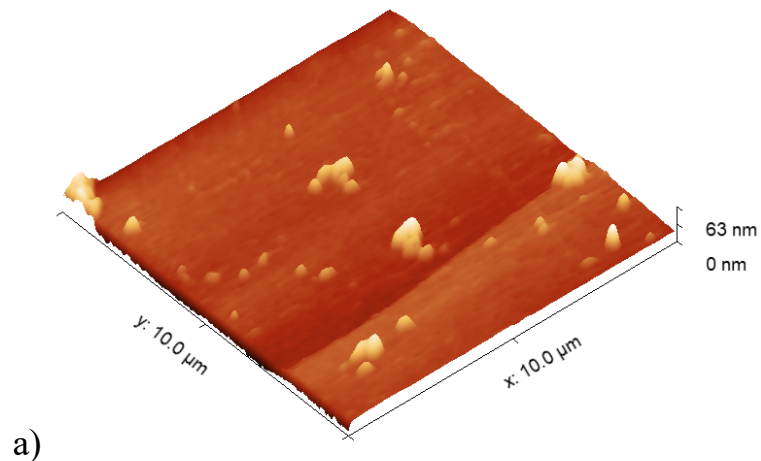
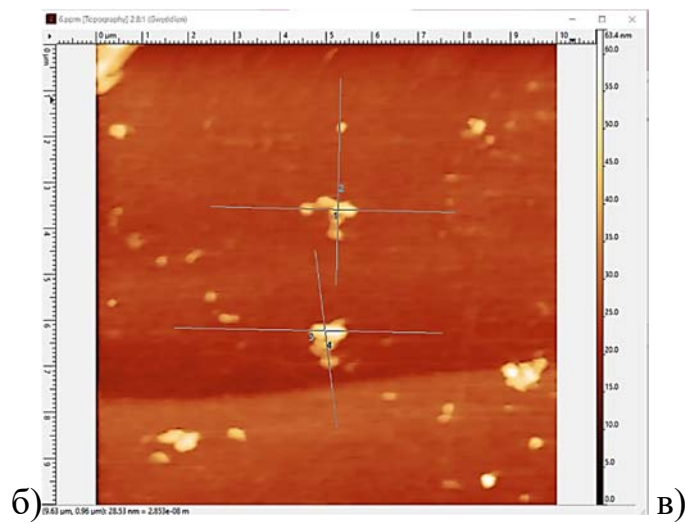


Рис. 11. Зображення а) люмінесцентне і б) на просвіт нанокристалів ТСС у LbL плівці, приготованої з кислого розчину ( $\text{pH} = 3$ ).



a)



б)

в)

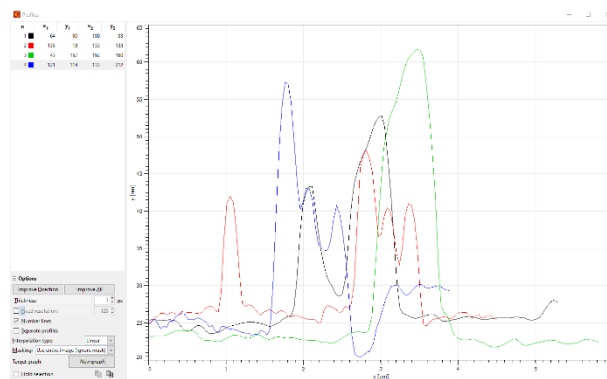


Рис. 12. АСМ зображення нанокристалів ТСС у LbL плівці, отриманої з кислого розчину: а) 3D вигляд, б) 2D вигляд з позначеними лініями, вздовж яких отримано профілі об'єктів, в) профілі різних об'єктів на зображенні б.

Можна зробити висновок, що використання водного розчину з підвищеною кислотністю ( $\text{pH} = 3$ ) сприяє формуванню нанокристалів барвнику ТСС зі структурою J-агрегатів як у розчинах, так і у полімерних (LbL) плівках. Причому, такі нанокристали виявляють інтенсивну люмінесценцію з коротким часом життя. Формування J-агрегатів у LbL плівках приводить до трансформації їх структури на двовимірну острівцеподібну. Це спостерігалось для нанокристалів різних ціанінових барвників, а тому може бути запропоноване як загальне правило.

## Висновки

Ціаніновий барвник ТСС у водних розчинах формує стрижнеподібні одновимірні нанокристали з різною структурою – нелюмінесцентних Н-агрегатів і люмінесцентних J-агрегатів. Для формування переважно J-агрегатів необхідно використовувати або сіль ( $CNaCl = 0,01 \text{ M}$ ), або розчини з підвищеною кислотністю ( $pH = 3$ ). Це справедливо і для формування нанокристалів ТСС у полімерних плівках методом пошарового нанесення (LbL). У плівках морфологія нанокристалів ТСС змінюється на двовимірну острівцевоподібну зі структурою J-агрегатів. Але для плівок, сформованих з водних розчинів, подібна трансформація не є повною і вони являють собою суміш одно- і двлвимірних структур. Для плівок, сформованих з водних розчинів з підвищеною кислотністю ( $pH = 3$ ), трансформація проходить у повній мірі і у плівках наявні тільки двовимірні структури. З урахуванням інтенсивної люмінесценції J-агрегатів у таких плівках, даний метод можна запропонувати як найкращий для подальших досліджень композитних наносистем на основі J-агрегатів ТСС.

## Список використаних джерел

1. Ladd M.F.C., Palmer R.A. Structure Determination by X-ray Crystallography. Springer, 2014, p. 1-50.
2. Whitesides G.M., Boncheva M. Self-Assembly. PNAS, 2002, 99, 4769-4774.
3. Pecher J., Mecking S. Nanoparticles of Conjugated Polymers. Chem. Rev., 2010, 110, 6260-6279.
4. Würthner F. et al. J-Aggregates: From Discovery to Engineering. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 3376-3404.
5. Kasha M. Molecular Exciton Model. Radiation Research, 1963, 20, 55-70.
6. T. Kobayashi, ed., J-Aggregates. Vol. 1, World Scientific Publishing, Singapore, 1996, p. 41-66
7. Pileni, M.P. Nanocrystal self-assemblies: fabrication and collective properties. J. Phys. Chem., 2001, 105, 3358–3371.
8. Will G. Powder Diffraction. Springer, 2006, p. 1-39.
9. Dinnebier R.E., Billinge S.J.L. Powder Diffraction: Theory and Practice. RSC, 2015, p. 1-37, 227-277.
10. Sorokin A. V., Yefimova S. L., Malyukin Yu. V. Polymer-bound supramolecular J-aggregates: optical properties and applications, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2018.
11. Y. Xiang, S. Lua, and S. P. Jiang, Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 7291–7321.
12. A.V. Sorokin, et al. Metal-Enhanced Fluorescence of Pseudoisocyanine J-aggregates Formed in Layer-by-Layer Assembled Films, J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 2743–2751.
13. A.V. Sorokin, et al. Plasmon-Induced Suppression of Exciton Self-Trapping in Polymer-Bound Pseudoisocyanine J-aggregates, J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 10167–10174.

14. A.V. Sorokin, et al. Evidence of Exciton Self-trapping in Pseudoisocyanine J-aggregates Formed in Layered Polymer Films, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 27865–27873.
15. A.V. Sorokin, et al. Exciton Dynamics and Self-Trapping of Carbocyanine J-Aggregates in Polymer Films, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 9428 – 9444.