

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Н. В. Белько*, М. П. Самцов, Г. А. Гусаков,
Д. С. Тарасов, А. А. Луговский, Е. С. Воропай

УДК 535.37;620.3;547.97

НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко
Белорусского государственного университета,
220045, Минск, ул. Курчатова, 7, Беларусь; e-mail: nikita.belko@gmail.com

(Поступила 6 августа 2018)

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства индотрикарбоцианинового красителя в растворах и после нанесения на подложки из кварца или кремния. Установлено, что в водно-этанольных растворах происходит самоорганизация молекул красителя с образованием H^* -агрегатов. Полоса поглощения H^* -агрегатов гипсохромно сдвинута на 192 нм (5291 см^{-1}) относительно максимума поглощения мономеров красителя (706 нм) и имеет полуширину 21 нм (797 см^{-1}). Впервые изучена морфология H^* -агрегатов и установлено, что в случае индотрикарбоцианинового красителя они представляют собой стержнеобразные объекты высотой ~10 нм, шириной 100 нм и длиной несколько микрометров. Наряду с H^* -агрегатами, у которых отсутствует флуоресценция, в водно-этанольных растворах красителя образуются H -агрегаты, которые флуоресцируют с максимумом на 560 нм при стоксовом сдвиге 325 см^{-1} и представляют собой наночастицы высотой 1–3 нм и поперечными размерами ~100 нм.

Ключевые слова: полиметиновые красители, молекулярные агрегаты, H^* -агрегаты, спектрально-люминесцентные свойства, самоорганизованные наноструктуры, морфология, атомно-силовая микроскопия.

Spectral luminescent properties of an indotricarbocyanine dye are studied in solution and after deposition onto quartz or silicon substrates. It is found that the molecules of the dye are self-assembled in aqueous ethanolic solutions, forming H^ -aggregates. Absorption band of the H^* -aggregates shows a hypsochromic shift of 192 nm (5291 cm^{-1}) with respect to the monomer absorption peak (706 nm) and has the full width at half maximum of 21 nm (797 cm^{-1}). The morphology of the H^* -aggregates is studied for the first time. It is found that the H^* -aggregates of the indotricarbocyanine dye constitute rod-like objects that are about 10 nm high, 100 nm wide, and several micrometers long. In addition to non-fluorescent H^* -aggregates, H -aggregates are formed in aqueous ethanolic solutions of the dye. These H -aggregates possess fluorescence peak at 560 nm with a Stokes shift of 325 cm^{-1} and constitute nanoparticles with a height of 1–3 nm and the lateral dimensions of about 100 nm.*

Keywords: polymethine dyes, molecular aggregates, H^* -aggregates, spectral luminescent properties, self-assembled nanostructures, morphology, atomic force microscopy.

Введение. Полиметиновые (цианиновые) красители (ПК) представляют собой класс органических соединений с уникальными свойствами. Оптические свойства ПК в основном обусловлены наличием в их молекулах полиметиновой цепи, состоящей из нечетного числа сопряженно связанных

SPECTRAL LUMINESCENT PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF SELF-ASSEMBLED NANOSTRUCTURES OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE

N. V. Belko*, M. P. Samtsov, G. A. Gusakov, D. S. Tarasau, A. A. Lugovski, E. S. Voropay
(A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, 7 Kurchatova Str., Minsk, 220045, Belarus; e-mail: nikita.belko@gmail.com)

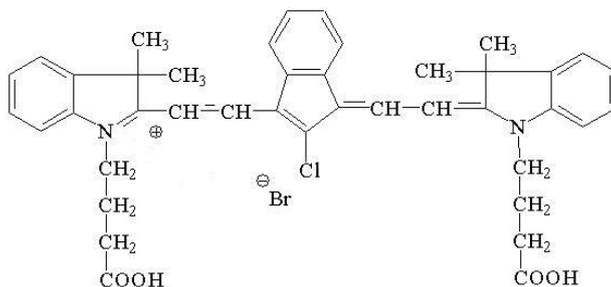
метиновых групп. ПК широко используются в качестве спектральных сенсбилизаторов [1, 2], компонентов нелинейных сред [3—5], биологических флуоресцентных меток [6—8], ведется разработка фотосенсибилизаторов на их основе для фотодинамической терапии [9—11], а также по их применению в других областях [12—14].

Многие ПК образуют молекулярные агрегаты в растворах [15]. Агрегаты ПК представляют интерес в рамках фундаментальных исследований благодаря особым оптическим [16—37] и электронным свойствам [38—43]. Они могут найти практическое применение в нанопотонике [44—49], наноплазмонике [50—52], оптоэлектронике [53], солнечной энергетике [54—57], а также других областях [58—63]. В связи с этим спектральные, электрохимические и оптоэлектронные свойства молекулярных агрегатов ПК интенсивно изучаются с момента их открытия в 1936 г. [64—66].

Различают два типа молекулярных агрегатов — J и H [1, 67]. J-агрегаты характеризуются узкой полосой поглощения (ПП), батохромно смещенной относительно максимума поглощения мономеров [64, 65], и обладают интенсивной флуоресценцией с малым Stokesовым сдвигом [64]. Напротив, H-агрегаты имеют ПП, смещенную в коротковолновую область относительно ПП мономеров [1, 67] и в большинстве случаев шириной, сопоставимой с шириной ПП мономеров [1, 28, 56, 68, 69]. H-агрегаты отличаются отсутствием флуоресценции [1, 67], хотя существуют и исключения [70—72]. В редких случаях образуются особые H-агрегаты, ПП которых имеет значительно меньшую полуширину, чем у мономеров [1, 68, 72, 73]. Агрегаты такого типа называют H*-агрегатами.

Для одного из индотрикарбоцианиновых красителей, созданных в НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, в водно-этанольном растворе обнаружена ПП, которую по положению и форме можно отнести к H*-агрегатам [74]. В настоящий момент имеются лишь ограниченные сведения о спектрально-люминесцентных свойствах и морфологии H*-агрегатов [1, 68, 72, 73]. Поскольку H*-агрегаты интересны как с фундаментальной точки зрения, так и для практических применений, в данной работе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств и морфологии H*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя в растворе и на подложках.

Эксперимент. Индотрикарбоцианиновый краситель



является симметричным катионным ПК с молярной массой 742 г/моль, растворим в этаноле и других органических растворителях, но не растворим в воде.

Для приготовления образцов концентрированный раствор красителя в этаноле при интенсивном перемешивании вводили в деионизованную воду. При приготовлении растворов с высокой концентрацией красителя (>5 мкМ) перед измерениями проводилось воздействие ультразвуком с частотой 35 кГц в течение 5—10 мин.

Спектры поглощения зарегистрированы с помощью спектрофотометров SOLAR PV1251 или “ЭссентОптикс” Photon RT, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции растворов — спектрофлуориметра SPEX Fluorolog. Спектры флуоресценции при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 514.5$ нм (аргоновый лазер) измерены на спектрометре SPEX Ramalog, применены кварцевые кюветы с толщиной образцов 50—0.13 мм. Для абсорбционной и люминесцентной спектроскопии на твердых носителях растворы красителя наносили на кварцевые подложки с помощью микропипетки, после чего растворители выпаривали при комнатных условиях. Морфологию молекулярных агрегатов красителя на кремниевых подложках изучали с помощью атомно-силового микроскопа НТ-МДТ Solver P47-PRO.

Результаты и их обсуждение. В спектре поглощения красителя в водно-этанольном растворе (5 об.% этанола) при концентрации <2 мкМ (рис. 1, кривая 1) наблюдается характерная для данного класса соединений длинноволновая полоса с плечом на коротковолновом крае [15]. Разбавление вплоть до 0.1 мкМ не приводит к изменению формы спектра поглощения красителя. Максимум ПП

расположен при 706 нм, ее полуширина 94 нм (1978 см^{-1}). Форма спектра флуоресценции красителя в таких растворах не зависит от длины волны возбуждения, максимум полосы расположен при 738 нм, квантовый выход флуоресценции 3 %. Положение максимума спектра возбуждения флуоресценции красителя совпадает с максимумом поглощения 706 нм. Полученные данные свидетельствуют о наличии в растворе одного типа флуоресцирующих центров, который можно отнести к мономерам молекул красителя.

Увеличение концентрации красителя в водно-этанольном растворе $>2 \text{ мкМ}$ (при сохранении доли этанола 5 об.%) приводит к изменению формы спектра его поглощения (рис. 1, кривая 2). В длинноволновой ПП наряду с максимумом 706 нм проявляется выраженное плечо 658 нм, относительный вклад которого увеличивается с повышением концентрации красителя, полуширина данной ПП увеличивается до 175 нм (3936 см^{-1}). Кроме того, в коротковолновой части спектра возникает новая узкая ПП с максимумом при 517 нм полушириной 30 нм (1123 см^{-1}).

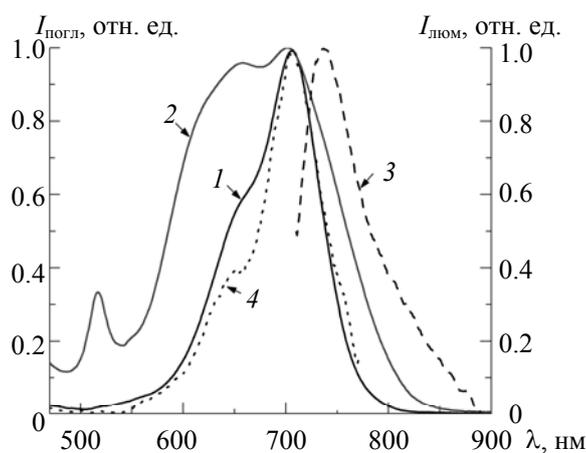


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения при концентрациях красителя 0.5 (1) и 3.75 мкМ (2); нормированные спектры флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 700 \text{ нм}$ (3) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 790 \text{ нм}$ (4) при концентрации красителя 3.75 мкМ; концентрация этанола 5 об.%

При любой концентрации красителя в его спектре флуоресценции (рис. 1, кривая 3) при возбуждении в пределах длинноволновой ПП наблюдается полоса с максимумом при 738 нм. В спектре возбуждения флуоресценции красителя при регистрации в области 790—850 нм проявляется единственный максимум (рис. 1, кривая 4), который практически совпадает по положению с максимумом поглощения 706 нм, наблюдаемым при низких концентрациях красителя. Указанное соответствие между спектром возбуждения флуоресценции и спектром поглощения слабоконцентрированного раствора свидетельствует о том, что флуоресцируют лишь центры с максимумом поглощения при 706 нм, т. е. мономеры молекул красителя.

Для концентраций красителя $>2 \text{ мкМ}$ с течением времени после приготовления растворов в спектрах поглощения происходят изменения: оптическая плотность в коротковолновой ПП на 517 нм возрастает, а в длинноволновой уменьшается (рис. 2, а). Полуширина коротковолновой ПП уменьшается до 21 нм (797 см^{-1}), максимум смещается с 517 на 514 нм. С течением времени оптическая плотность ПП 658 нм убывает быстрее, чем 706 нм (рис. 2, б) и полуширина длинноволновой ПП уменьшается от 175 нм (3936 см^{-1}) до 128 нм (2696 см^{-1}). Изменения в спектре поглощения постепенно замедляются и прекращаются через 60—120 мин после введения этанольного раствора красителя в воду (рис. 2, б). При этом в спектре поглощения проявляется изобестическая точка 545 нм, наличие которой свидетельствует о присутствии в растворе двух типов поглощающих в этой спектральной области центров, молярные коэффициенты поглощения которых на данной длине волны совпадают. Следует отметить, что после стабилизации форма спектров поглощения растворов красителя сохраняется в течение нескольких месяцев.

Для установления природы наблюдаемых ПП исследовано влияние температуры на спектрально-люминесцентные свойства красителя (рис. 3). Данные измерения проводились с образцами, для которых закончилась трансформация формы спектра поглощения со временем, т. е. не менее чем через 120 мин после приготовления.

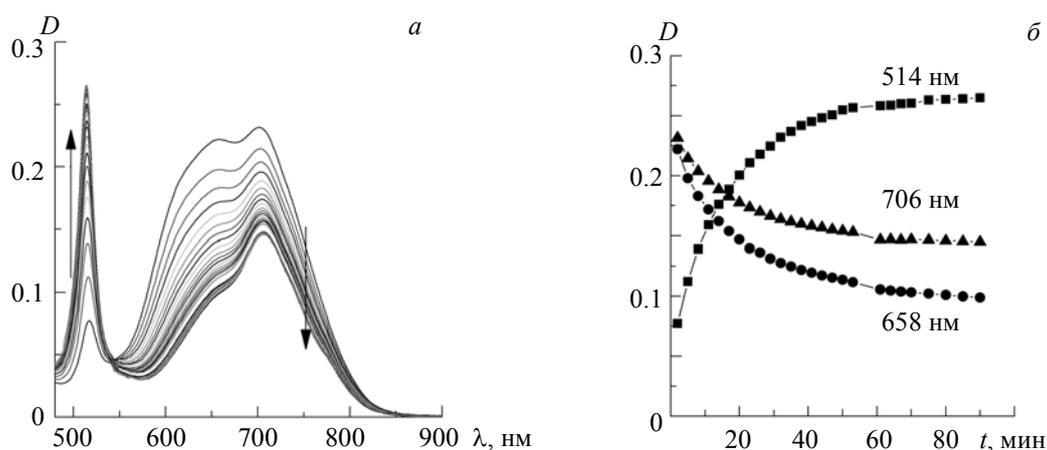


Рис. 2. Спектры поглощения красителя при концентрации 3.75 мкМ в водно-этанольном растворе (5 об.% этанола) в течение 90 мин после приготовления раствора (а); кинетика изменения оптической плотности в указанных максимумах (б)

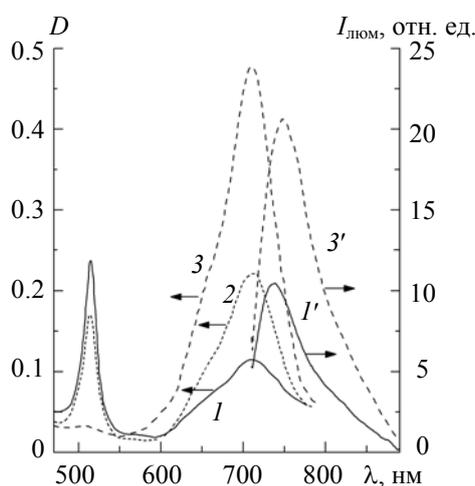


Рис. 3. Спектры поглощения (I) и флуоресценции (I') при 10 °С; спектр поглощения при 40 °С (2); спектры поглощения (3) и флуоресценции (3') при 60 °С; 3.75 мкМ красителя, 5 об.% этанола; $\lambda_{\text{возб}} = 700$ нм

Увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности ПП на 514 нм, падает относительный вклад коротковолнового плеча длинноволновой ПП 650 нм с одновременным ростом оптической плотности при 706 нм (рис. 3). При температуре 60 °С ПП 514 нм практически не наблюдается. Оптическая плотность в максимуме ПП 706 нм при этом увеличивается почти в пять раз по сравнению со значением при 10 °С. Форма длинноволновой ПП спектра поглощения становится близкой к спектру разбавленного раствора (рис. 1, кривая 1), полуширина уменьшается до 81 нм (1637 см^{-1}). Спектральные изменения обратимы, при последующем охлаждении до исходной температуры форма спектра поглощения восстанавливается и снова проявляется коротковолновая ПП 514 нм. В спектре флуоресценции красителя при $\lambda_{\text{возб}} = 700$ нм наблюдается широкая полоса с максимумом 738 нм при температурах до 50 °С. При дальнейшем нагревании максимум спектра флуоресценции смещается bathochromно, при 60 °С он расположен при 747 нм. Интенсивность флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 700$ нм возрастает с увеличением температуры, достигает максимального значения при 50 °С и уменьшается при более высоких температурах. Изменение формы спектра поглощения при нагревании и рост интенсивности флуоресценции свидетельствуют о повышении концентрации мономеров красителя, что

характерно для органических красителей из-за распада молекулярных агрегатов на мономеры вследствие увеличения энергии межмолекулярных колебаний [1, 28, 75].

Результаты температурных и концентрационных измерений свидетельствуют о том, что полоса флуоресценции с максимумом при 738 нм и соответствующая ей полоса возбуждения флуоресценции с максимумом 706 нм обусловлены мономерами красителя. Плечо длинноволновой ПП 658 нм в связи с малым гипсохромным сдвигом 1033 см^{-1} относительно спектра мономеров указывает на то, что поглощение в данной области соответствует Н-димерам [1], у которых отсутствует флуоресценция.

Уменьшение интенсивности и батохромное смещение максимума флуоресценции при нагревании $>50^\circ\text{C}$ обусловлены ростом оптической плотности образца в области перекрытия ПП и полос флуоресценции красителя. Так как спектры флуоресценции регистрировались в сантиметровой кювете в 90° -ной геометрии, а оптическая плотность в области перекрытия ПП и флуоресценции при этой температуре ~ 0.4 , несомненно, проявлялся эффект внутреннего фильтра [76]. Кроме того, уменьшение интенсивности флуоресценции при температурах $>50^\circ\text{C}$ обусловлено понижением вязкости раствора, которое приводит к тушению флуоресценции [77].

Малая полуширина коротковолновой ПП 514 нм (всего 21 нм, или 797 см^{-1}) позволяет отнести ее к H^* -агрегатам [1]. Спектральный сдвиг 5291 см^{-1} ПП H^* -агрегатов относительно максимума мономеров значительно больше, чем для большинства известных молекулярных агрегатов.

Исследовано влияние концентрации этанола в растворе на форму спектра поглощения красителя (рис. 4). Установлено, что при увеличении его доли оптическая плотность в ПП 514 нм монотонно уменьшается с одновременным ростом интенсивности ПП 706 нм. При концентрации этанола $\sim 30 \text{ об.}\%$ ПП при 514 нм исчезает. Спектральные изменения свидетельствуют о растворении молекулярных агрегатов красителя в этаноле.

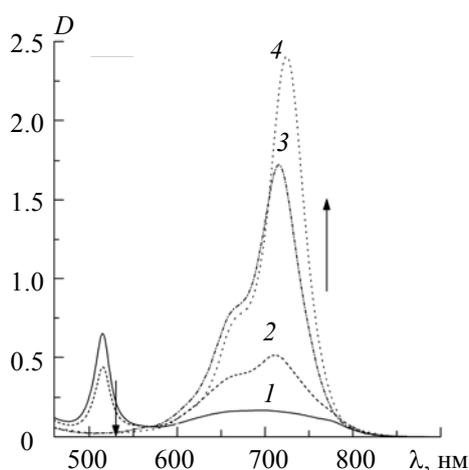


Рис. 4. Изменение спектра поглощения красителя в водно-этанольном растворе при повышении концентрации этанола: 5 (1), 20 (2), 30 (3) и 100 об.% (4); концентрация красителя 5 мкМ

Исследованы спектральные свойства молекулярных агрегатов индотрикарбозианинового красителя, нанесенных из водно-этанольного раствора на кварцевые подложки. Для создания твердых образцов на подложки наносили растворы с высокой концентрацией красителя 25 мкМ. В спектре поглощения красителя на кварцевой подложке присутствует коротковолновая полоса с максимумом при 522 нм, а также широкая длинноволновая полоса с максимумами 684 и 746 нм (рис. 5). Соотношения интенсивностей ПП для растворов и образцов на подложках различаются. ПП при 522 нм обладает выраженным длинноволновым плечом вблизи 550 нм, которое не наблюдается в спектре водно-этанольного раствора красителя. С одной стороны, близкие и более интенсивные полосы могут маскировать поглощение в области 550 нм, а при нанесении красителя на подложку изменяется соотношение оптической плотности в различных ПП, в результате чего плечо при 550 нм становится заметным. С другой стороны, центры, поглощающие в области 550 нм, могут возникать непосредственно на подложке в процессе испарения растворителей.

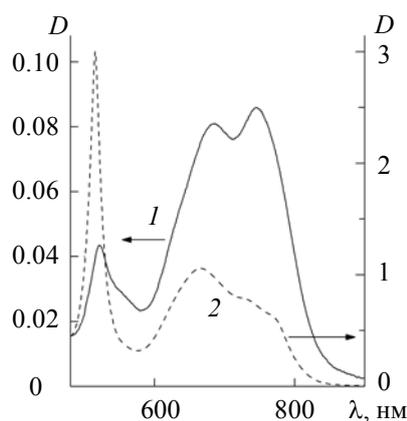


Рис. 5. Спектры поглощения красителя (25 мкМ), нанесенного на кварцевую подложку из водно-этанольного раствора (5 об.%) (1), и перед нанесением (2)

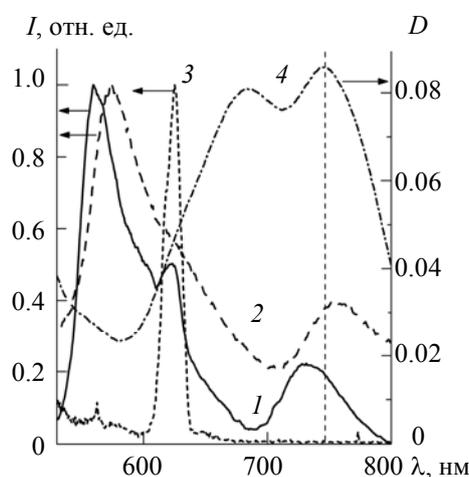


Рис. 6. Нормированные спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 514.5$ нм) водно-этанольного раствора красителя (1) и красителя, нанесенного на кварцевую подложку из водно-этанольного раствора (2), спектр комбинационного рассеяния воды (3), спектр поглощения красителя на кварцевой подложке (4)

Для установления причин различия формы спектров поглощения в растворе и на подложке изучены спектры возбуждения и испускания флуоресценции. При возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 514.5$ нм, т. е. в максимум ПП Н^{*}-агрегатов, в водно-этанольном растворе в спектре флуоресценции наблюдаются полосы с максимумами 560, 624 и 738 нм (рис. 6, кривая 1). Для красителя, нанесенного на кварцевую подложку из водно-этанольного раствора, также проявляются аналогичные полосы флуоресценции при 574 и 755 нм (кривая 2). Длинноволновая полоса красителя с максимумом 738 нм в растворе и 757 нм на подложке обусловлена флуоресценцией мономеров красителя (согласно спектру возбуждения флуоресценции и температурным измерениям (рис. 1, 3)). Максимум 624 нм в водно-этанольном растворе смещен на 3400 см^{-1} относительно возбуждающей лазерной линии. При разбавлении раствора относительный вклад этой полосы в суммарный спектр растет, а при переходе к $\lambda_{\text{возб}} = 496$ нм проявляется полоса со смещением 3400 см^{-1} относительно частоты возбуждения. Следовательно, данный максимум обусловлен комбинационным рассеянием света на молекулах воды (рис. 6, кривая 3), колебания которых активны в области $2900\text{—}3800 \text{ см}^{-1}$ [78].

В водно-этанольном растворе зарегистрирован спектр возбуждения флуоресценции красителя при $\lambda = 590$ нм (рис. 7, кривая 2), в котором присутствует единственная полоса с максимумом 550 нм. Следовательно, центры, ответственные за ПП 514 нм в растворе (кривая 3), не обладают флуоресценцией. Кроме того, максимум спектра возбуждения по положению соответствует плечу коротковолновой ПП в спектре красителя на подложке (кривая 4). На основании этих данных можно заключить,

что полоса флуоресценции с максимумом 560 нм соответствует центрам поглощения, которые проявляются в области 550 нм. Таким образом, основной максимум 514 нм и плечо коротковолновой ПП соответствуют различным поглощающим центрам. Кроме того, центры, поглощающие в области 550 нм и характеризующиеся слабой флуоресценцией с максимумом 560 нм, образуются в растворе, а не на подложке. В связи с недостаточной чувствительностью спектрофлуориметра спектры возбуждения флуоресценции красителя, нанесенного на кварцевую подложку, зарегистрировать не удалось.

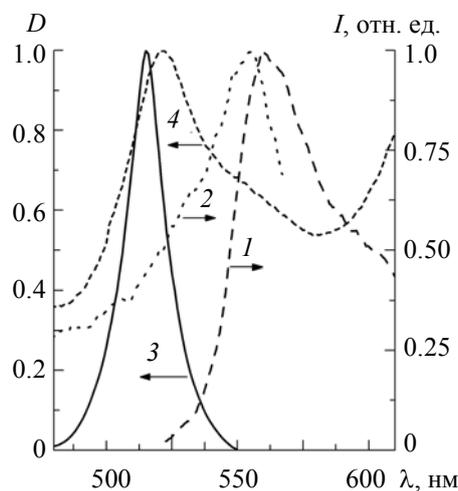


Рис. 7. Нормированные спектры флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 514.5$ нм (1), возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 590$ нм (2) и поглощения (3) красителя в водно-этанольном растворе; нормированный спектр поглощения красителя на кварцевой подложке (4)

Аналогичный характер спектров поглощения красителя в водно-этанольном растворе и на подложках позволяет отнести ПП 522 нм для образца на подложке к H^* -агрегатам, максимум 684 нм — к H -димерам. Отнесение максимума поглощения 746 нм к мономерам красителя вызывает сомнения, поскольку в этом случае стоков сдвиг для мономеров красителя на подложке составил бы всего 160 см^{-1} (рис. 6, кривые 2, 4), в то время как в растворе 614 см^{-1} . В связи с этим можно предложить следующую интерпретацию природы ПП с максимумом при 746 нм. Согласно экситонной теории, H -димеры обладают двумя возбужденными экситонными состояниями [67, 79]. В случае, когда дипольные моменты молекул, составляющих димеры, параллельны и направлены в одну сторону, переход из основного экситонного состояния в нижнее является запрещенным, а в верхнее — разрешенным. Однако при нарушении параллельности дипольных моментов переход в нижнее состояние становится также разрешенным, а соотношение интенсивностей соответствующих ПП зависит от угла между диполями молекул димера. Таким образом, димеры обладают двумя ПП, одна из которых смещена гипсохромно относительно спектра мономеров, а другая — батохромно. Соотношение оптических плотностей в двух ПП димеров зависит от относительной ориентации молекул в них. Можно предположить, что в результате взаимодействия с подложкой изменяется взаимное расположение молекул красителя в димерах, поэтому их длинноволновая ПП становится более интенсивной. Таким образом, максимум поглощения при 746 нм обусловлен суперпозицией ПП димеров, соответствующей их переходу в нижнее экситонное состояние, и ПП мономеров. Из-за агрегатов красителя на подложке поглощение мономеров в спектре в явном виде не проявляется. Максимум поглощения 684 нм отвечает переходу димеров в верхнее экситонное состояние. Данная гипотеза разрешает упомянутые противоречия в положениях ПП и полос флуоресценции красителя в растворе и на подложке.

Таким образом, кроме H -димеров и H^* -агрегатов в растворе образуются молекулярные агрегаты, которые поглощают вблизи 550 нм и обладают флуоресценцией с максимумом при 560 нм. Поскольку не представляется возможным выделить поглощение ответственных за флуоресценцию центров, проведена оценка квантового выхода этого свечения путем сравнения ее интенсивности с вкладом в регистрируемый спектр полосы комбинационного рассеяния воды. В связи с тем что интенсивности этих полос сравнимы, можно говорить о низком квантовом выходе флуоресценции. Гипсохромный сдвиг ПП агрегатов относительно полосы мономеров, а также низкий квантовый выход флуоресцен-

ции позволяют утверждать, что поглощающие центры этого типа представляют собой Н-агрегаты [1]. В большинстве случаев для флуоресцирующих Н-агрегатов характерен большой стоксов сдвиг ($5000\text{--}13000\text{ см}^{-1}$) [70—72]. В нашем случае стоксов сдвиг полосы флуоресценции Н-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя всего 325 см^{-1} .

При изучении Н^{*}-агрегатов основное внимание уделялось исследованию спектральных свойств [1, 68, 72, 73] и теоретическому обоснованию формы и положения их ПП [80—82], при этом микроскопическое строение Н^{*}-агрегатов полиметиновых красителей ранее не изучалось. В связи с этим проведены исследования морфологии молекулярных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя. С помощью атомно-силового микроскопа установлено, что на кремниевой подложке проявляются наноструктуры двух типов (рис. 8, а): стержнеобразные объекты высотой 5—15 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрометров (рис. 8, б), а также частицы высотой 1—3 нм с поперечными размерами ~100 нм (рис. 8, в). Поперечные размеры наноструктур обоих типов значительно превышают их высоту. Это может быть связано как с искажениями, вносимыми кантилевером микроскопа, так и с деформацией наноструктур за счет взаимодействия с подложкой.

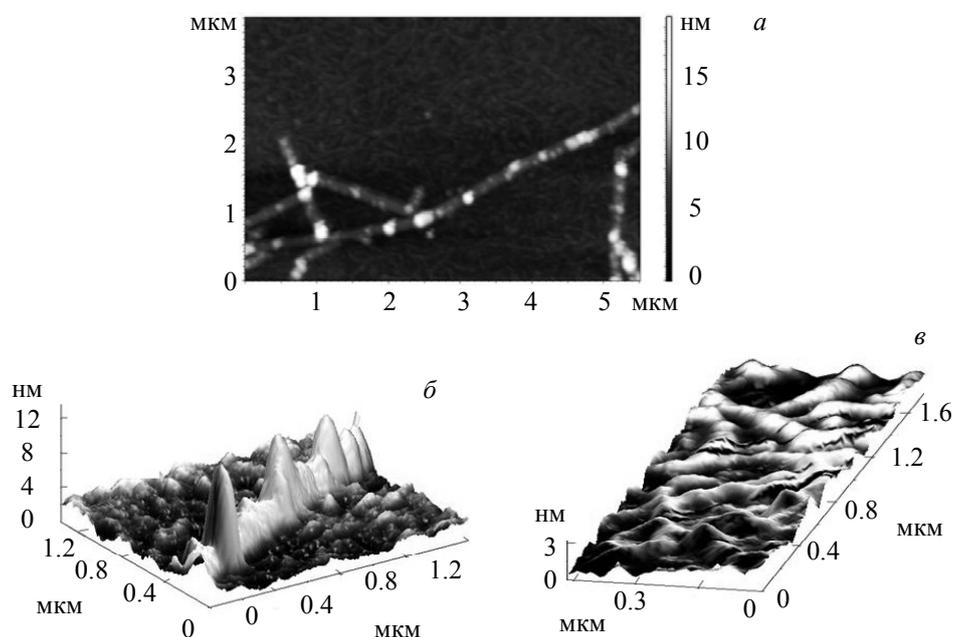


Рис. 8. Микрофотография наноструктур индотрикарбоцианинового красителя, полученная на атомно-силовом микроскопе (а); трехмерное изображение стержнеобразной наноструктуры (б); трехмерное изображение наночастиц неправильной формы (в)

При нанесении водно-этанольного раствора красителя на наклоненную подложку в условиях стекания избытка жидкости с последующей сушкой в горизонтальном положении проявляется анизотропия ориентации стержнеобразных наноструктур вдоль направления наклона. Наличие анизотропии в ориентации подтверждает, что процесс образования наноструктур протекает в растворе, а не на подложке при высыхании. При этом для образцов, которые приготовлены путем нанесения на подложки красителя из органических растворителей, не проявляется ПП вблизи 520 нм и наноструктурированных объектов не наблюдается.

Существование двух типов наноструктур индотрикарбоцианинового красителя согласуется с данными, полученными с помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Следует учитывать, что ПП молекулярных агрегатов за счет беспорядка в их строении неоднородно уширена, причем ширина спектра уменьшается при увеличении количества образующих их молекул красителя [83]. Кроме того, повышение степени беспорядка в Н-агрегатах приводит к усилению их флуоресценции [27]. Обнаруженные с помощью атомно-силового микроскопа стержнеобразные наноструктуры состоят из большого числа молекул красителя и обладают более высокой степенью упорядоченности. Следовательно, эти наноструктурированные объекты можно соотнести с Н^{*}-агрегатами

с характерной узкой ПП при 514 нм полушириной 21 нм в растворе. Более мелкие наночастицы являются Н-агрегатами с ПП вблизи 550 нм и обладают слабой флуоресценцией.

Заключение. Исследование спектрально-люминесцентных свойств индотрикарбодиаминового красителя в водно-этанольном растворе показало, что в растворе присутствуют димеры и H^* -агрегаты красителя. Флуоресценция раствора в длинноволновой области обусловлена присутствием мономеров, а димеры и H^* -агрегаты не флуоресцируют. Образовавшиеся в водно-этанольном растворе самоорганизованные H^* -агрегаты красителя при нанесении на кварцевые подложки проявляются на поверхности в виде стержнеобразных объектов высотой 5—15 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрометров. Частицы высотой 1—3 нм с поперечными размерами ~100 нм, которые определяют асимметрию коротковолновой полосы поглощения красителя на подложке вблизи 550 нм, являются Н-агрегатами со слабой флуоресценцией при стоксовом сдвиге 325 см^{-1} .

- [1] **A. H. Herz.** *Adv. Coll. Interface Sci.*, **8**, N 3 (1977) 237—298
- [2] **R. L. Parton, J. R. Lenhard.** *J. Org. Chem.*, **55**, N 3 (1990) 49—57
- [3] **F. Wuerthner, R. Wortmann, K. Meerholz.** *Chem. Phys. Chem.*, **3**, N 1 (2002) 17—31
- [4] **O. I. Tolmachev, N. V. Pilipchuk, O. D. Kachkovsky, Yu. L. Slominski, V. Ya. Gayvoronsky, E. V. Shepelyavyu, S. V. Yakunin, M. S. Brodyn.** *Dyes and Pigments*, **74**, N 1 (2007) 195—201
- [5] **S. Barlow, J. L. Bredas, Yu. A. Getmanenko, R. L. Gieseking, J. M. Hales, H. Kim, S. R. Marder, J. W. Perry, C. Risko, Y. Zhang.** *Mater. Horiz.*, **1**, N 6 (2014) 577—581
- [6] **Z. Sheng, D. Hu, M. Xue, M. He, P. Gong, L. Cai.** *Nano-Micro Lett.*, **5**, N 3 (2013) 145—150
- [7] **K. Sano, T. Nakajima, T. Ali, D. W. Bartlett, A. M. Wu, I. Kim, C. H. Paik, P. L. Choyke, H. Kobayashi.** *J. Biomed. Optics*, **18**, N 10 (2013) 103041—1013046
- [8] **R. Watanabe, K. Sato, H. Hanaoka, T. Harada, T. Nakajima, I. Kim, C. H. Paik, A. M. Wu, P. L. Choyke, H. Kobayashi.** *ACS Med. Chem. Lett.*, **5**, N 4 (2014) 411—415
- [9] **A. Yuan, J. Wu, X. Tang, L. Zhao, F. Xu, Y. Hu.** *J. Pharmaceutical Sci.*, **102**, N 1 (2013) 6—28
- [10] **X. Yi, F. Wang, W. Qin, X. Yang, J. Yuan.** *Int. J. Nanomedicine*, **9** (2014) 1347—1365
- [11] **A. A. Lugovski, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevsky, D. Tarasau, E. S. Voropay, P. T. Petrov, Yu. P. Istomin.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **316** (2016) 31—36
- [12] **R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, C. J. Lewis, A. S. Waggoner.** *Bioconjugate Chem.*, **4**, N 2 (1993) 105—111
- [13] **A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera.** *Chem. Rev.*, **100**, N 6 (2004) 1973—2012
- [14] **D. R. Dietze, R. A. Mathies.** *J. Phys. Chem. C*, **119**, N 18 (2015) 9980—9987
- [15] **A. A. Ishchenko.** *Russ. Chem. Rev.*, **60**, N 8 (1991) 865—884
- [16] **V. I. Yuzhakov.** *Russ. Chem. Rev.*, **61**, N 6 (1992) 613—628
- [17] **L. Daehne, E. Biller.** *Adv. Mater.*, **10**, N 3 (1998) 241—245
- [18] **I. A. Struganova, H. Lim, S. A. Morgan.** *J. Phys. Chem. B*, **106**, N 42 (2002) 11047—11050
- [19] **A. K. Chibisov, H. Goerner, T. D. Slavnova.** *Chem. Phys. Lett.*, **309**, N 1 (2004) 240—245
- [20] **C. Didraga, A. Pugzlys, P.R. Hania, H. von Berlepsch, K. Duppen, J. Knoester.** *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 14976—14985
- [21] **A. Pugzlys, R. Augulis, P. H. M. van Loosdrecht, C. Didraga, V. A. Malyshev, J. Knoester.** *J. Phys. Chem. B*, **110**, N 41 (2006) 20268—20276
- [22] **H. von Berlepsch, S. Kirstein, R. Hania, A. Pugzlys, C. Boettcher.** *J. Phys. Chem. B*, **11**, N 7 (2007) 1701—1711
- [23] **B. I. Shapiro, E. A. Belonozhkina, V. A. Kuz'min.** *Nanotechnol. Rus.*, **4**, N 1–2 (2009) 38—44
- [24] **F. C. Spano.** *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, N 12 (2009) 4267—4278
- [25] **D. M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout.** *Nat. Nanotechnol.*, **4**, N 10 (2009) 658—663
- [26] **S. J. Khouri, V. Buss.** *J. Sol. Chem.*, **39**, N 1 (2010) 121—130
- [27] **F. C. Spano.** *Acc. Chem. Res.*, **43**, N 3 (2010) 429—439
- [28] **F. Wuerthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Moeller.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, N 15 (2011) 3376—3410
- [29] **D. M. Eisele, C. W. Cone, E. A. Bloemsmas, S. M. Vlaming, C. G. F. van der Kwaak, R. J. Silbey, M. G. Bawendi, J. Knoester, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout.** *Nat. Chem.*, **4**, N 8 (2012) 655—662

- [30] H. von Berlepsch, C. Boettcher. *Langmuir*, **29**, N 16 (2013) 4948—4958
- [31] S. Chakraborty, P. Debnath, D. Dey, D. Bhattacharjee, S. A. Hussain. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **93** (2014) 57—64
- [32] K. A. Clark, E. L. Krueger, D. A. Vanden Bout. *J. Phys. Chem. C*, **118**, N 42 (2014) 24325—24334
- [33] N. Sato, T. Fujimura, T. Shimada, T. Tani, S. Takagi. *Tetrahedron Lett.*, **56**, N 22 (2015) 2902—2905
- [34] J. Megow, M. I. S. Roehr, M. Schmidt am Busch, T. Renger, R. Mitric, S. Kirstein, J. P. Rabe, V. May. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, N 10 (2015) 6741—6747
- [35] J. R. Caram, S. Doria, D. M. Eisele, F. S. Freyria, T. S. Sinclair, P. Rebentrost, S. Lloyd, M. G. Bawendi. *Nano Lett.*, **16**, N 11 (2016) 6808—6815
- [36] F. Milota, V.I. Prokhorenko, T. Mancal, H. von Berlepsch, O. Bixner, H. F. Kauffmann, J. Hauer. *J. Phys. Chem. A*, **117**, N 29 (2013) 6007—6014
- [37] H. von Berlepsch, C. Boettcher. *J. Phys. Chem. B*, **119**, N 35 (2015) 11900—11909
- [38] C. Koenigstein, M. N. Spallart, R. Bauer. *Electrochim. Acta*, **43**, N 16-17 (1998) 2435—2445
- [39] M. Kawasaki, T. Sato. *J. Phys. Chem. B*, **105**, N 4 (2001) 796—803
- [40] M. Kawasaki, D. Yoshidome, T. Sato, M. Iwasaki. *J. Electroanal. Chem.*, **543**, N 1 (2003) 1—11
- [41] J. L. Lyon, D. M. Eisele, S. Kirstein, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson. *J. Phys. Chem. C*, **112**, N 4 (2008) 1260—1268
- [42] J. L. Lyon, D. M. Eisele, S. Kirstein, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson. *ECS Trans.*, **16**, N 28 (2009) 77—84
- [43] C. W. Cone, S. Cho, J. L. Lyon, D. M. Eisele, J. P. Rabe, K. J. Stevenson, P. J. Rossky, D. A. Vanden Bout. *J. Phys. Chem. C*, **115**, N 30 (2011) 14978—14987
- [44] K. Takazawa, Y. Kitahama, Y. Kimura. *Chem. Commun.*, **20** (2004) 2272—2273
- [45] K. Takazawa, Y. Kitahama, Y. Kimura, G. Kido. *Nano Lett.*, **5**, N 7 (2005) 1293—1296
- [46] B. J. Walker, A. Dorn, V. Bulovic, M. G. Bawendi. *Nano Lett.*, **11**, N 7 (2011) 2655—2659
- [47] Y. Qiao, F. Polzer, H. Kirmse, E. Steeg, S. Kirstein, J. P. Rabe. *J. Mater. Chem. C*, **2**, N 43 (2014) 9141—9148
- [48] Y. Qiao, F. Polzer, H. Kirmse, E. Steeg, S. Kuehn, S. Friede, S. Kirstein, J. P. Rabe. *ACS Nano*, **9**, N 2 (2015) 1552—1560
- [49] Y. Qiao, F. Polzer, H. Kirmse, S. Kirstein, J. P. Rabe. *Chem. Commun.*, **51**, N 60 (2015) 11980—11982
- [50] A. Yoshida, N. Uchida, K. Noritsugu. *Langmuir*, **25**, N 19 (2009) 11802—11807
- [51] K. E. Achyuthan, A. M. Achyuthan, S. M. Brozik, S. M. Dirk, T. R. Lujan, J. M. Romero, J. C. Harper. *Anal. Sci.*, **28**, N 5 (2012) 433—438
- [52] N. A. Toropov, P. S. Parfenov, T. A. Vartanyan. *J. Phys. Chem. C*, **118**, N 31 (2014) 18010—18014
- [53] R. D. Jansen-van Vuuren, P. C. Deakin, S. Olsen, P. L. Burn. *Dyes and Pigments*, **101** (2014) 1—8
- [54] M. Kawasaki, S. Aoyama. *Chem. Commun.*, **8** (2004) 988—989
- [55] X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan, H. Tian. *Tetrahedron*, **64**, N 2 (2008) 345—350
- [56] A. N. Jordan, S. Das, N. Siraj, S.L. de Rooy, M. Li, B. El-Zahab, L. Chandler, G. A. Baker, I. M. Warner. *Nanoscale*, **4**, N 16 (2012) 5031—5038
- [57] P. K. D. Duleepa Pitigala, M. M. Henary, E. A. Owens, A. G. UnilPerera, K. Tennakone. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **325** (2016) 39—44
- [58] S. Kirstein, S. Daehne. *Int. J. Photoenergy*, **2006** (2007) 203631—203632
- [59] D. M. Eisele, H. von Berlepsch, C. Boettcher, K. J. Stevenson, D. A. Vanden Bout, S. Kirstein, J. P. Rabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, N 7 (2010) 2104—2105
- [60] L. I. Markova, V. L. Malinovskii, L. D. Patsenker, R. Haener. *Chem. Commun.*, **49**, N 46 (2013) 5298—5300
- [61] R. L. Giesecking, S. Mukhopadhyay, C. Risko, S. R. Marder, J. L. Bredas. *Adv. Mater.*, **26**, N 1 (2014) 68—84
- [62] J. Yuen-Zhou, D. H. Arias, D. M. Eisele, C. P. Steiner, J. J. Krich, M. G. Bawendi, K. A. Nelson, A. Aspuru-Guzik. *ACS Nano*, **8**, N 6 (2014) 5527—5534
- [63] E. Steeg, F. Polzer, H. Kirmse, Y. Qiao, J. P. Rabe, S. Kirstein. *J. Coll. Interface Sci.*, **472** (2016) 187—194
- [64] E. E. Jelley. *Nature*, **138**, N 3502 (1936) 1009—1010
- [65] E. E. Jelley. *Nature*, **139**, N 3519 (1937) 631—632

- [66] **G. Scheibe.** *Angew. Chem.*, **50**, N 11 (1937) 212—219
- [67] **M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi.** *Pure Appl. Chem.*, **11**, N 3–4 (1965) 371—392
- [68] **H. Asanuma, K. Shirasuka, T. Takarada, H. Kashida, M. Komiyama.** *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, N 8 (2003) 2217—2223
- [69] **J. Clark, J. F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, C. Silva.** *Appl. Phys. Lett.*, **94**, N 16 (2009) 1633061—1633063
- [70] **U. Roesch, S. Yao, R. Wortmann, F. Wuerthner.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, N 42 (2006) 7026—7030
- [71] **Q. Fang, F. Wang, H. Zhao, X. Liu, R. Tu, D. Wang, Z. Zhang.** *J. Phys. Chem. B*, **112**, N 10 (2008) 2837—2841
- [72] **N. Ryu, Y. Okazaki, E. Pouget, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara, R. Oda.** *Chem. Commun.*, **53**, N 63 (2017) 8870—8873
- [73] **A. V. Ruban, P. Horton, A. J. Young.** *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **21**, N 2-3 (1993) 229—234
- [74] **N. V. Belko, M. P. Samtsov, G. A. Gusakov, E. S. Voropay, L. S. Lyashenko.** *Журн. прикл. спектр.*, **83**, спец. вып. 6-16 (2016) 458—459
- [75] **E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff, K. S. Norland, H. Rodriguez, D. Chin, G. R. Bird.** *J. Phys. Chem.*, **71**, N 8 (1967) 2396—2403
- [76] **С. Паркер.** *Фотолюминесценция растворов*, Москва, Мир (1972) 210—218
- [77] **V. Sundstrom, T. Gillbro.** *Chem. Phys.*, **61** (1981) 257—269
- [78] **G. E. Walfaren.** *J. Chem. Phys.*, **40**, N 11 (1964) 3249—3256
- [79] **В. В. Егоров, М. В. Алфимов.** *Успехи физ. наук*, **177**, № 10 (2007) 1033—1081
- [80] **V. V. Egorov.** *J. Lumin.*, **131**, N 3 (2011) 543—547
- [81] **V. V. Egorov.** *AIP Adv.*, **14**, N 7 (2014) 0771111—0771119
- [82] **V. V. Egorov.** *Open Sci.*, **4**, N 5 (2017) 1605501—1605502
- [83] **E. W. Knapp.** *Chem. Phys.*, **85**, N 1 (1984) 73—82