

## 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 ( $5291\text{ см}^{-1}$ ) относительно максимума поглощения мономеров красителя (706 нм) и имеет полуширину 21 нм ( $797\text{ см}^{-1}$ ). 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  $325\text{ см}^{-1}$  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 ( $5291\text{ cm}^{-1}$ ) with respect to the monomer absorption peak (706 nm) and has the full width at half maximum of 21 nm ( $797\text{ cm}^{-1}$ ). 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  $325\text{ cm}^{-1}$  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)

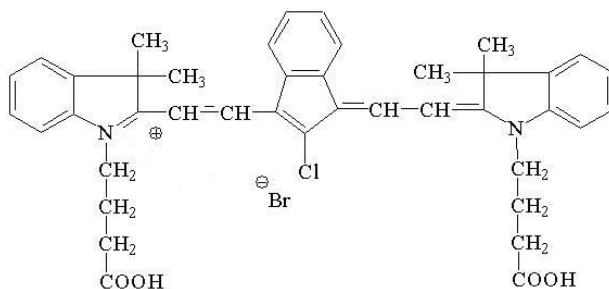
метиновых групп. ПК широко используются в качестве спектральных сенсбилизаторов [1, 2], компонентов нелинейных сред [3—5], биологических флуоресцентных меток [6—8], ведется разработка фотосенсибилизаторов на их основе для фотодинамической терапии [9—11], а также по их применению в других областях [12—14].

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 наноптонике [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<sup>\*</sup>-агрегатами.

Для одного из индотрикарбоцианиновых красителей, созданных в НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ<sub>2</sub> в водно-этанольном растворе обнаружена ПП, которую по положению и форме можно отнести к H<sup>\*</sup>-агрегатам [74]. В настоящий момент имеются лишь ограниченные сведения о спектрально-люминесцентных свойствах и морфологии H<sup>\*</sup>-агрегатов [1, 68, 72, 73]. Поскольку H<sup>\*</sup>-агрегаты интересны как с фундаментальной точки зрения, так и для практических применений, в данной работе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств и морфологии H<sup>\*</sup>-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 ( $1978 \text{ см}^{-1}$ ). 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 ( $3936 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в коротковолновой части спектра возникает новая узкая ПП с максимумом при 517 нм полушириной 30 нм ( $1123 \text{ см}^{-1}$ ).

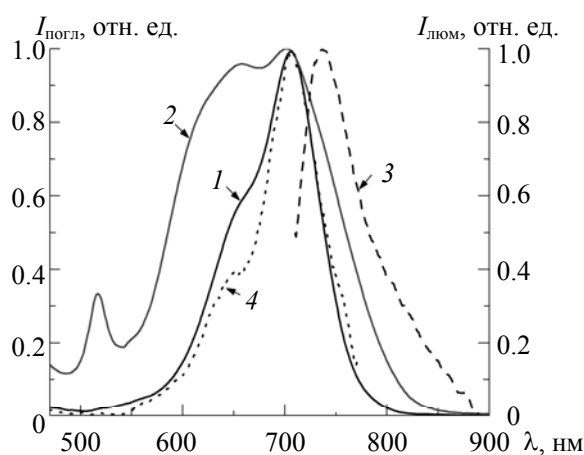


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения при концентрациях красителя 0.5 (1) и 3.75 мкМ (2); нормированные спектры флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 700 \text{ нм}$  (3) и возбуждения флуоресценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 790 \text{ нм}$  (4) при концентрации красителя 3.75 мкМ; концентрация 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 ( $797 \text{ см}^{-1}$ ), 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 ( $3936 \text{ см}^{-1}$ ) до 128 нм ( $2696 \text{ см}^{-1}$ ). 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.

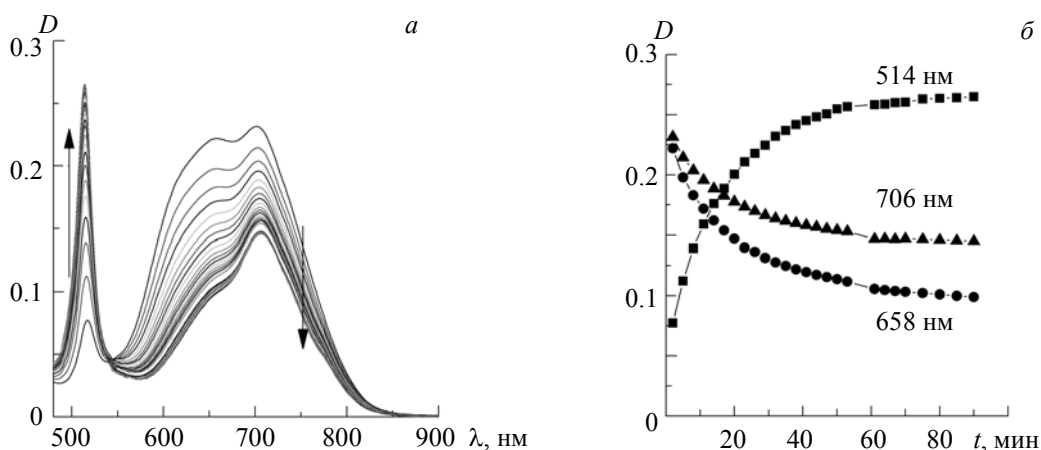


Рис. 2. Спектры поглощения красителя при концентрации 3.75 мкМ в водно-этанольном растворе (5 об.% этанола) в течение 90 мин после приготовления раствора (а); кинетика изменения оптической плотности в указанных максимумах (б)

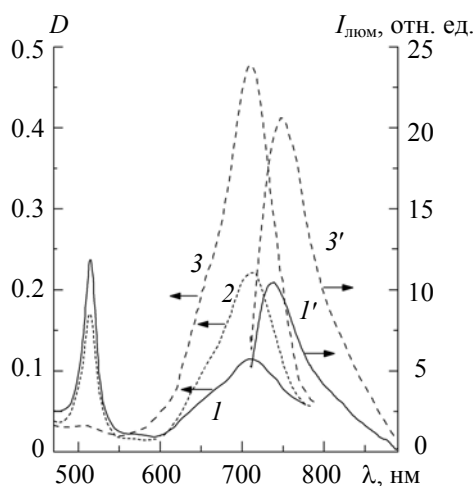


Рис. 3. Спектры поглощения ( $I$ ) и флуоресценции ( $I'$ ) при 10 °С; спектр поглощения при 40 °С (2); спектры поглощения (3) и флуоресценции (3') при 60 °С; 3.75 мкМ красителя, 5 об.% этанола;  $\lambda_{\text{возб}} = 700$  нм

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 ( $1637 \text{ см}^{-1}$ ). 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  $1033 \text{ см}^{-1}$  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  $90^\circ$ -ной геометрии, а оптическая плотность в области перекрытия ПП и флуоресценции при этой температуре  $\sim 0.4$ , 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  $797 \text{ см}^{-1}$ ) позволяет отнести ее к  $\text{H}^*$ -агрегатам [1]. Спектральный сдвиг  $5291 \text{ см}^{-1}$  ПП  $\text{H}^*$ -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.

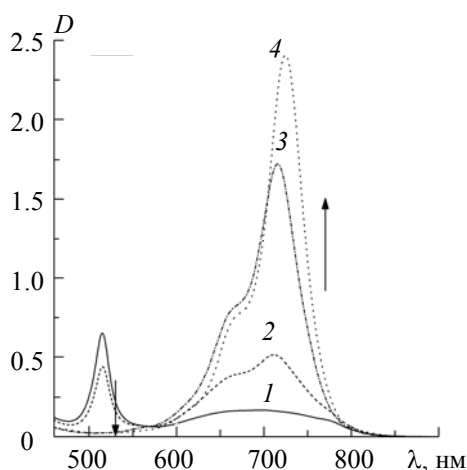


Рис. 4. Изменение спектра поглощения красителя в водно-этанольном растворе при повышении концентрации этанола: 5 (1), 20 (2), 30 (3) и 100 об.% (4); концентрация красителя 5 мкМ

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.

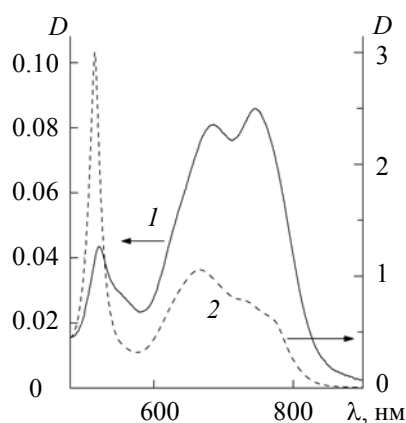


Рис. 5. Спектры поглощения красителя (25 мкМ), нанесенного на кварцевую подложку из водно-этанольного раствора (5 об.%) (1), и перед нанесением (2)

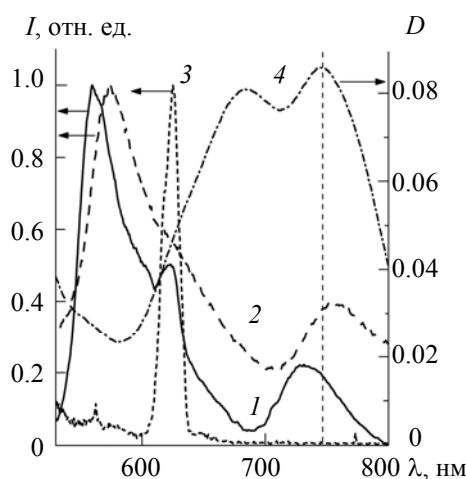


Рис. 6. Нормированные спектры флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 514.5$  нм) водно-этанольного раствора красителя (1) и красителя, нанесенного на кварцевую подложку из водно-этанольного раствора (2), спектр комбинационного рассеяния воды (3), спектр поглощения красителя на кварцевой подложке (4)

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<sup>\*</sup>-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  $3400 \text{ см}^{-1}$  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  $3400 \text{ см}^{-1}$  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.

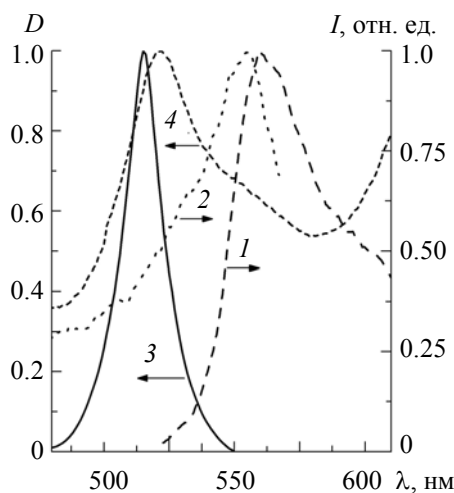


Рис. 7. Нормированные спектры флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 514.5$  нм (1), возбуждения флуоресценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 590$  нм (2) и поглощения (3) красителя в водно-этанольном растворе; нормированный спектр поглощения красителя на кварцевой подложке (4)

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  $160 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6, кривые 2, 4), в то время как в растворе  $614 \text{ см}^{-1}$ . 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  $325\text{ см}^{-1}$ .

При изучении Н<sup>\*</sup>-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<sup>\*</sup>-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.

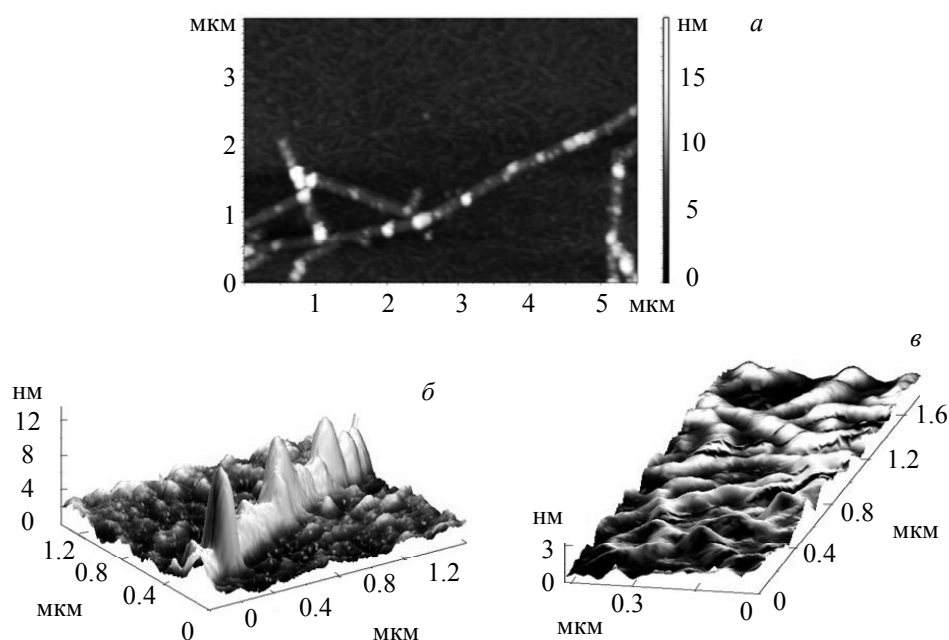


Рис. 8. Микрофотография наноструктур индотрикарбоцианинового красителя, полученная на атомно-силовом микроскопе (а); трехмерное изображение стержнеобразной наноструктуры (б); трехмерное изображение наночастиц неправильной формы (в)

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 подложку 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<sup>\*</sup>-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 индотрикарбодиазинового 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  $325\text{ см}^{-1}$ .

- [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