

02

## Спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя в процессе самоорганизации его $H^*$ - и $J$ -агрегатов

© Н.В. Белько<sup>1,2</sup>, М.П. Самцов<sup>2</sup>, А.А. Луговский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет,  
220030 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Научно-исследовательское учреждение „Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко“ Белорусского государственного университета,  
220045 Минск, Беларусь

e-mail: nikita.belko@gmail.com

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

В окончательной редакции 12.03.2020 г.

Принята к публикации 29.05.2020 г.

Приведены результаты исследований процесса самоорганизации  $H^*$ - и  $J$ -агрегатов индотрикарбоцианинового красителя в фосфатно-солевом буфере. Установлено, что для исследованного красителя при pH 7.0 наблюдается образование нелюминесцирующих  $H^*$ -агрегатов с полосой поглощения при 516 nm и с полушириной 35 nm ( $1303 \text{ cm}^{-1}$ ), а  $J$ -агрегаты практически отсутствуют. При pH 7.4  $H^*$ -агрегаты красителя не образуются, но наблюдается самоорганизация  $J$ -агрегатов с полосой поглощения при 777 nm и с полушириной 30 nm ( $497 \text{ cm}^{-1}$ ); квантовый выход их фотолюминесценции не превышает  $10^{-6}$ . Установлено, что изменение температуры раствора с 20 до  $31^\circ\text{C}$  сокращает время самоорганизации  $H^*$ -агрегатов в 25 раз. Повышение температуры растворов с 20 до  $80^\circ\text{C}$  приводит к распаду как  $H^*$ -, так и  $J$ -агрегатов; температура, при которой оптическая плотность в максимуме полосы поглощения  $H^*$ -агрегатов уменьшается вдвое, составляет  $37^\circ\text{C}$ , а полосы  $J$ -агрегатов —  $32^\circ\text{C}$ . Показано, что в спектральной области 400–480 nm проявляются полосы поглощения вследствие переходов в высокие электронно-возбужденные состояния агрегатов красителя.

**Ключевые слова:** полиметиновые красители, фосфатно-солевой буфер, самоорганизация,  $J$ -агрегаты,  $H^*$ -агрегаты, электронные спектры.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50165.84-20

### Введение

Полиметиновые (цианиновые) красители обладают уникальными свойствами, благодаря чему они могут использоваться в качестве биологических флуоресцентных меток [1–5], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [6–11], компонентов нелинейных сред [12–14], спектральных сенсбилизаторов [15,16] и в других областях [17–20].

Одной из особенностей полиметиновых красителей является их склонность к образованию молекулярных агрегатов в водных средах [21]. Оптические свойства агрегатов полиметиновых красителей [22–40] отличаются от свойств мономеров и делают агрегаты пригодными для практических применений в нанофотонике [41–45], солнечной энергетике [46–48], наноплазмонике [49–51], а также других направлениях [32,34,40,52–55].

Существует два основных типа молекулярных агрегатов —  $H$  и  $J$  [15,17,32].  $H$ -агрегаты характеризуются полосой поглощения, которая гипсохромно смещена относительно максимума мономеров [15,56]. В большинстве случаев агрегаты этого типа не обладают флуоресценцией [15,56], хотя существуют и исключения [57–59]. Как правило,  $H$ -полоса в поглощении по своей полуширине примерно такая же, как полоса мономеров [15,32,48].

Для некоторых соединений наряду с  $H$ -агрегатами проявляются центры поглощения, у которых спектр имеет дополнительное гипсохромное смещение и значительно меньшую полуширину. Такие особые  $H$ -агрегаты называют  $H^*$ -агрегатами; в литературе существуют упоминания лишь о нескольких красителях, способных к их образованию [15,59–64]. В свою очередь,  $J$ -агрегаты имеют узкую полосу поглощения, которая смещена батохромно относительно полосы мономеров [65–67]. Особенностью многих  $J$ -агрегатов полиметиновых красителей является их интенсивная, почти резонансная флуоресценция [23,32,34,68–71].

С точки зрения практических применений важно иметь возможность управлять процессом агрегации, а также стабилизировать агрегаты заданного типа. На состояние агрегации ионных полиметиновых красителей в водной среде можно влиять путем добавления неорганических солей [2,23,32,40,55,70,72–74], полиэлектролитов [75–77], полимеров [78–80], поверхностно-активных веществ [81–83]. Наибольшую простоту при проведении исследований обеспечивает введение неорганических солей.

Ранее нами изучены спектрально-люминесцентные свойства и морфология  $H^*$ -агрегатов индотрикарбоцианинового красителя в водном растворе [64]. В процессе

дальнейших исследований установлено, что в спектре поглощения исследуемого красителя в слабощелочном фосфатно-солевом буфере (ФСБ) проявляется интенсивная  $J$ -полоса [84]. Анализ литературы показал, что существуют красители, молекулы которых в растворе при определенных условиях могут находиться в форме  $H$ - или  $J$ -агрегатов [85,86]. В то же время  $H^*$ -агрегаты встречаются крайне редко, а информация о красителях, способных к образованию как  $H^*$ -, так и  $J$ -агрегатов, в литературе отсутствует. В настоящей работе приведены результаты изучения закономерностей самоорганизации  $H^*$ - и  $J$ -агрегатов индотрикарбодиазонинового красителя и способы управления этим процессом.

## Материалы и методы

Исследованный симметричный катионный индотрикарбодиазониновый краситель (структурная формула представлена на рис. 1, *a*) синтезирован в Институте прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета. Данное соединение относится к классу полиметиновых красителей. Чистота соединения контролировалась методом хромато-масс-спектрометрии на системе Agilent 1200 Rapid Resolution LC с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quadrupole LC/MS. Молекулярный вес соответствовал структурной формуле красителя, чистота составляла не менее 99%. Поскольку исследованный краситель не растворим в воде, его введение в водную среду осуществлялось через стоковый этанольный раствор (5 vol.% этанола). Если иное не оговорено, измерения проводились при температуре 20°C.

В водных растворах pH и ионная сила среды оказывают влияние на процессы агрегации ионных полиметиновых красителей [34,70,73,87]. Добавление в раствор неорганических солей, содержащих ионы с валентностью более 1, особенно сильно влияет на агрегацию ионных полиметиновых красителей [23]. Неорганические анионы такой валентности способны изменять pH водной среды, поэтому исследование спектральных свойств красителя в присутствии таких ионов целесообразно проводить в буферных растворах, в которых можно реализовать среды с достаточно высокой ионной силой при сохранении определенного значения pH. В качестве среды для исследований выбран ФСБ. Измерение pH буферных сред осуществлялось с помощью pH-метра HANNA Instruments HI 83141. Расчет ионной силы растворов производился в соответствии с определением данного параметра [88].

Спектры поглощения растворов регистрировали в кварцевых кюветках с толщиной образца от 0.1 до 50.0 mm с помощью спектрофотометра SOLAR PV1251 или спектрофотометра ЭссентОптикс PHOTON RT.

Для возбуждения флуоресценции использовали излучение полупроводникового лазера с длиной волны

750 nm. Для исключения влияния перепоглощения регистрация флуоресценции осуществлялась с передней грани кюветы при толщине образца 1 mm под углом 45° к направлению распространения возбуждающего излучения. Спектры флуоресценции регистрировали спектрометром оригинальной разработки с оптоволоконным сбором излучения [89].

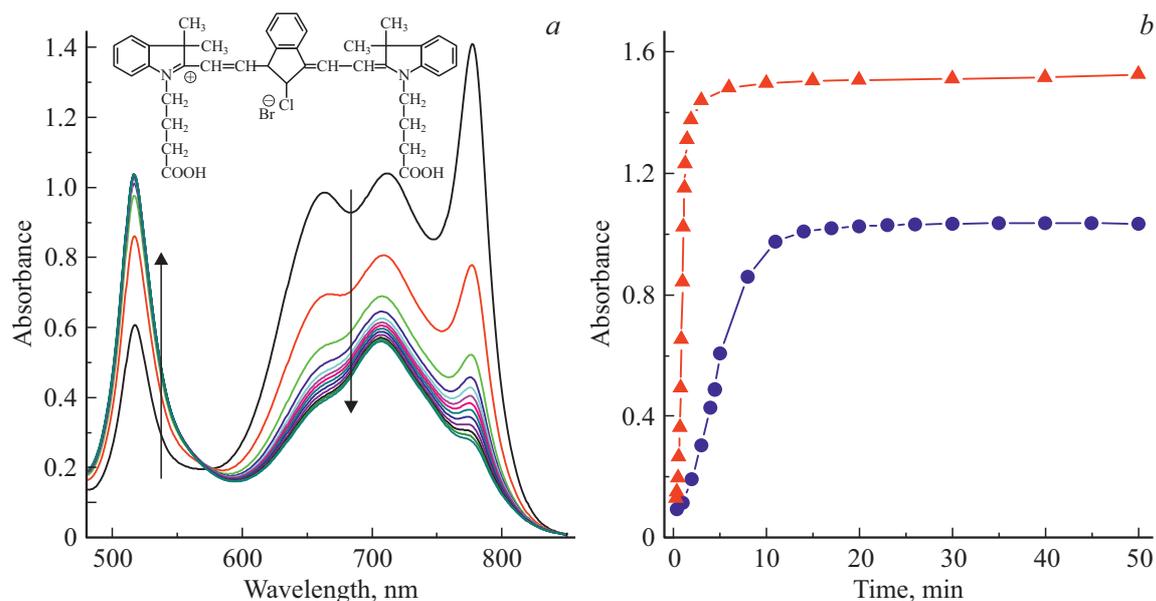
Квантовый выход флуоресценции исследованного красителя в водной среде определялся относительным методом. В качестве эталона использовали известный гексаметилиндотрикарбодиазониновый краситель (НПТС), значение квантового выхода флуоресценции которого в этаноле составляет 28% [90].

Процесс образования  $H^*$ -агрегатов характеризовали временем  $\Delta t_{1/2}(H^*)$ , за которое оптическая плотность в соответствующей полосе поглощения достигает 50% от максимального значения. Полуширину полосы поглощения  $H^*$ -агрегатов определяли как полную ширину между значениями длины волны (или частоты) на уровне, равном половине оптической плотности в максимуме этой полосы. Полоса поглощения  $J$ -агрегатов на коротковолновом краю перекрывается с поглощением иных центров, что не позволяет найти ее полуширину таким способом. В связи с этим для данной полосы находили разность между значениями длины волны (или частоты) в ее максимуме и на ее длинноволновом краю на уровне, равном половине оптической плотности в максимуме этой полосы. Удвоенное значение рассматривали в качестве полуширины.

## Результаты и дискуссия

В отсутствие неорганических солей в спектрах поглощения водных растворов исследованного красителя при концентрации более 2  $\mu$ M проявляются полосы поглощения с максимумами при 514 и 706 nm. Как показано ранее [64], коротковолновая полоса поглощения с полушириной 22 nm ( $797 \text{ cm}^{-1}$ ) соответствует  $H^*$ -агрегатам красителя. Длинноволновая полоса определяется поглощением димеров и мономеров красителя с максимумами при 658 и 706 nm соответственно. С течением времени после приготовления раствора оптическая плотность в коротковолновой полосе при 514 nm растет, а в длинноволновой — уменьшается. При этом полуширина и положение максимума полосы при 514 nm не изменяются, а длинноволновая полоса деформируется так, что оптическая плотность в максимуме поглощения димеров убывает быстрее, чем в максимуме мономеров. Примерно через 100 min после приготовления раствора его спектр принимает стабильную форму. Кинетика увеличения оптической плотности в максимуме  $H^*$ -полосы не имеет точек перегиба [64].

При использовании вместо дистиллированной воды ФСБ с pH 7.0 и ионной силой 170 mM спектральные свойства красителя существенно изменяются. В спектре



**Рис. 1.** (а) Спектры поглощения индотрикарбоцианинового красителя (структурная формула на вставке) в ФСБ при pH 7.0 и ионной силе 170 mM в течение 50 min после приготовления, интервал между регистрацией спектров 3 min. (b) Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения  $H^*$ -агрегатов (514 nm) в ФСБ при pH 7.0 и ионной силе 170 (1) и 34 mM (2). Концентрация красителя 25  $\mu$ M, толщина слоя 1 см.

поглощения (рис. 1, а) уже через 20 s после приготовления раствора наряду с полосами поглощения мономеров, димеров и  $H^*$ -агрегатов проявляется интенсивная  $J$ -полоса с максимумом при 777 nm и полушириной 32 nm ( $530 \text{ cm}^{-1}$ ). При этом поглощение мономеров, димеров и  $J$ -агрегатов убывает с течением времени после приготовления раствора. Одновременно с этим в спектре наблюдается рост полосы поглощения  $H^*$ -агрегатов (рис. 1, b, кривая 1) с максимумом при 516 nm и полушириной 35 nm ( $1303 \text{ cm}^{-1}$ ). Кинетики изменения оптической плотности во всех полосах поглощения описываются сигмоидными кривыми с коротким ( $\sim 1 \text{ min}$ ) индукционным периодом и следующей за ним фазой быстрого роста.

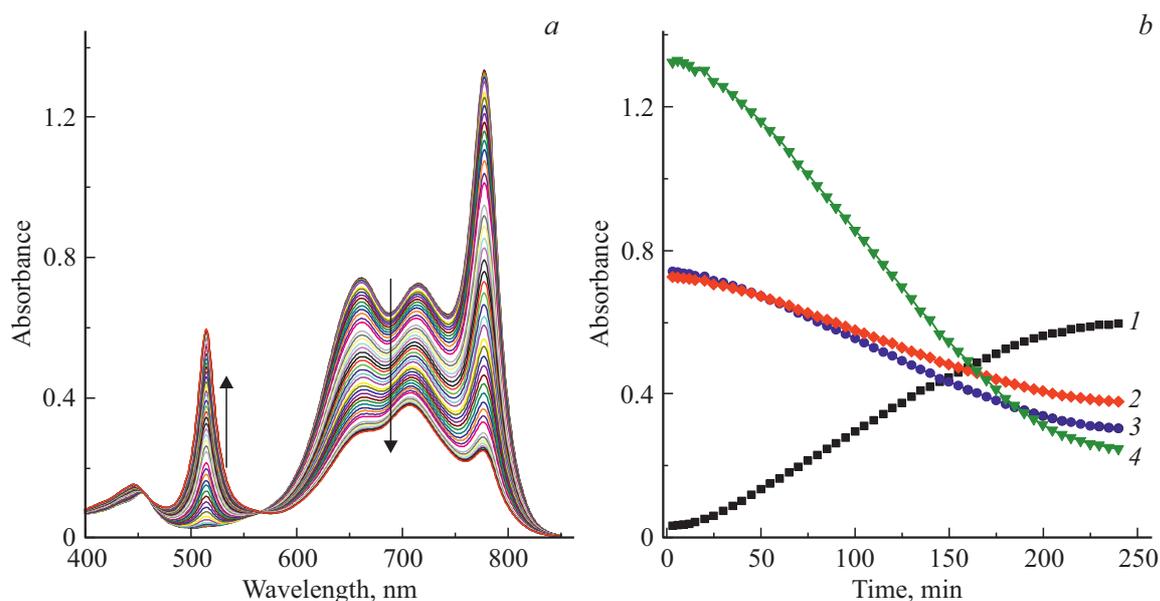
Определить точное время образования  $J$ -агрегатов не представляется возможным, поскольку на перемешивание раствора и установку кюветы в спектрофотометр требуется время  $\sim 20 \text{ s}$ . Интенсивность  $J$ -полосы имеет максимальное значение при регистрации первого спектра поглощения. Следовательно, время образования  $J$ -агрегатов, по крайней мере, меньше 20 s.

Уменьшение ионной силы среды в 5 раз (до 34 mM) при постоянном значении pH приводит к ускорению спектральных трансформаций без качественного изменения их характера (рис. 1, b, кривая 2). В спектре поглощения красителя достигается стабильная форма через 10 min после приготовления раствора, при этом  $\Delta t_{1/2}(H^*) = 1 \text{ min}$ .

В слабощелочном ФСБ (pH 7.2, ионная сила 170 mM) в спектре поглощения раствора сразу после приготовления проявляются полосы мономеров, димеров и

$J$ -агрегатов (рис. 2, а), а полоса  $H^*$ -агрегатов вначале отсутствует. Максимум  $J$ -полосы расположен при 777 nm, ее полуширина составляет 30 nm ( $497 \text{ cm}^{-1}$ ). Затем симбатно с уменьшением поглощения мономеров, димеров и  $J$ -агрегатов проявляется полоса поглощения  $H^*$ -агрегатов при 515 nm с полушириной 22 nm ( $830 \text{ cm}^{-1}$ ). Кинетика изменения оптической плотности во всех полосах поглощения описывается сигмоидными кривыми (рис. 2, b). С качественной точки зрения спектральные трансформации аналогичны тем, что происходят в нейтральном ФСБ при pH 7.0, различия заключаются в скорости изменений. При pH 7.2 время образования  $H^*$ -агрегатов  $\Delta t_{1/2}(H^*) = 101 \text{ min}$ , т.е. более чем в 20 раз превышает значение данного параметра при pH 7.0 и такой же ионной силе.

Отдельного внимания заслуживают спектральные трансформации в области 400–480 nm. Максимум коротковолновой полосы поглощения, соответствующей переходам в высокие электронно-возбужденные состояния [91], в процессе распада  $J$ - и возникновения  $H^*$ -агрегатов гипсохромно смещается с 454 до 446 nm ( $395 \text{ cm}^{-1}$ ; рис. 2, а). С одной стороны, это свидетельствует о том, что уровни энергии высоких электронно-возбужденных состояний агрегатов красителя смещены относительно соответствующих уровней мономеров в том же направлении, что и уровень  $S_1$ -состояния. С другой стороны, коротковолновые полосы формируются в результате перекрытия полос поглощения мономеров, димеров и агрегатов красителя, изменение соотношения которых в растворе вызывает смещение максимумов этих полос.

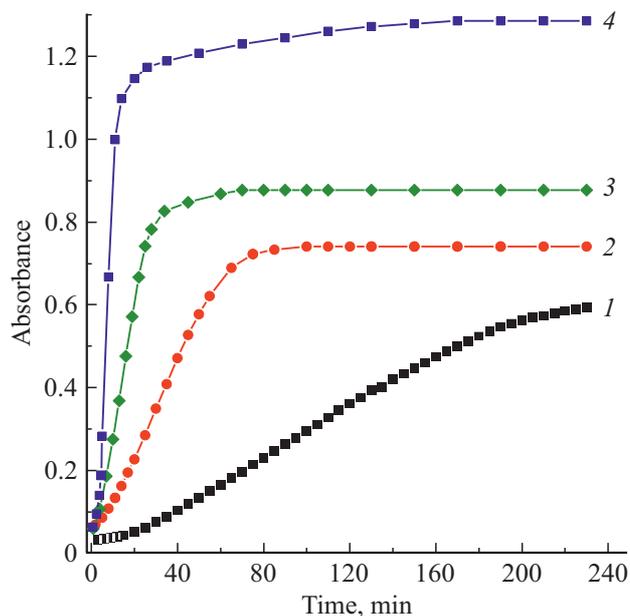


**Рис. 2.** (а) Спектры поглощения индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ при pH 7.2 и ионной силе 170 mM в течение 240 min после приготовления, интервал между регистрацией спектров 3 min. (b) Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения  $H^*$ -агрегатов (514 nm, кривая 1), мономеров (706 nm, 2), димеров (658 nm, 3) и  $J$ -агрегатов (777 nm, 4) красителя. Концентрация красителя  $25 \mu\text{M}$ , толщина слоя 5 nm.

При уменьшении ионной силы буферной среды и сохранении pH 7.2 скорость спектральных трансформаций увеличивается. Понижение значения ионной силы раствора сокращает индукционный период кинетики образования  $H^*$ -агрегатов, резко увеличивает скорость активного роста и повышает интенсивность поглощения в  $H^*$ -полосе после выхода кинетики на постоянное значение (рис. 3).

При увеличении pH ФСБ до 7.4 (при ионной силе 170 mM) в спектре поглощения раствора красителя сразу после приготовления проявляются полосы поглощения мономеров, димеров и  $J$ -агрегатов. Максимум  $J$ -полосы расположен при 777 nm, ее полуширина составляет 30 nm ( $497 \text{ cm}^{-1}$ ). По форме данный спектр практически совпадает со спектром раствора с pH 7.2 и с такой же ионной силой. Различия заключаются в кинетике спектральных трансформаций. Форма спектра красителя в ФСБ при pH 7.4 практически не меняется со временем, в то время как при pH 7.2 происходит распад  $J$ - и формирование  $H^*$ -агрегатов. В ФСБ с pH 7.4, но уменьшенной в 5 раз ионной силой (34 mM) форма спектра не стабильна во времени. После приготовления раствора происходит постепенный распад  $J$ -агрегатов и образование  $H^*$ -агрегатов с параметром  $\Delta t_{1/2}(H^*) = 42 \text{ min}$ .

Таким образом, на процесс агрегации красителя влияет как pH, так и ионная сила раствора. В исследованном диапазоне параметров среды  $J$ -агрегаты являются наиболее стабильными при pH 7.4 и ионной силе 170 mM. В остальных случаях происходит падение поглощения  $J$ -агрегатов и симбатный рост интенсивности в полосе



**Рис. 3.** Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения  $H^*$ -агрегатов (514 nm) индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ с pH 7.2 и ионной силой 170 (1), 110 (2), 85 (3) и 34 mM (4). Концентрация красителя  $25 \mu\text{M}$ , толщина слоя 5 nm.

поглощения  $H^*$ -агрегатов, причем скорость этих процессов увеличивается при уменьшении обоих параметров (данные обобщены в таблице). Положение максимума и полуширина  $J$ -полосы практически не зависят от pH и ионной силы раствора. Иная ситуация наблюдается для

Время образования  $H^*$ -агрегатов в зависимости от pH и ионной силы ФСБ при концентрации красителя 25  $\mu\text{M}$

Ионная сила, mM	pH 7.0	pH 7.2	pH 7.4
	$\Delta t_{1/2}(H^*)$ , min		
170	4.6	101.0	Не образуются
34	1.0	8.0	42.0

$H^*$ -агрегатов. В зависимости от состава водной среды смещение максимума их поглощения составляет 1–2 nm ( $38\text{--}75\text{ cm}^{-1}$ ), а различия в полуширине полосы более существенные — от 830 до  $1303\text{ cm}^{-1}$ . При этом увеличение полуширины  $H^*$ -полосы коррелирует с увеличением скорости их самоорганизованного образования, которое, вероятно, сопряжено с большей дисперсией  $H^*$ -агрегатов по размеру.

Пороговая концентрация, с которой начинается образование  $H^*$ -агрегатов красителя в дистиллированной воде при  $20^\circ\text{C}$ , составляет 2  $\mu\text{M}$ , а  $J$ -агрегатов в ФСБ с pH 7.4 и ионной силой 170 mM — 6  $\mu\text{M}$ . Спектральный сдвиг максимума полосы поглощения  $H^*$ -агрегатов относительно максимума мономеров составляет  $5290\text{ cm}^{-1}$ , а полосы  $J$ -агрегатов —  $1290\text{ cm}^{-1}$ . Сравнение этих параметров для двух типов агрегатов позволяет сделать предположение о том, что молекулы красителя в составе  $H^*$ -агрегатов взаимодействуют сильнее. Поскольку молекулы красителя обладают протяженной системой  $\pi$ -электронов, в водной среде они склонны к сильным гидрофобным и дисперсионным взаимодействиям [53]. Вероятно, именно эти взаимодействия управляют самоорганизацией  $H^*$ -агрегатов и обуславливают низкую пороговую концентрацию их образования, большой спектральный сдвиг их максимума поглощения (относительно мономеров) и их стабильность. Путем поочередного введения в раствор отдельных компонент ФСБ — NaCl, KCl,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (в концентрациях, не превышающих их содержание в составе ФСБ) — установлено, что  $J$ -агрегаты образуются только при одновременном присутствии фосфорсодержащих анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Увеличение концентрации гидрофосфат-ионов приводит к повышению pH ФСБ, а также к стабилизации  $J$ -агрегатов. Гидрофосфат-ионы, обладающие большим по модулю электрическим зарядом, наиболее сильно влияют на процесс  $J$ -агрегации исследованного красителя.

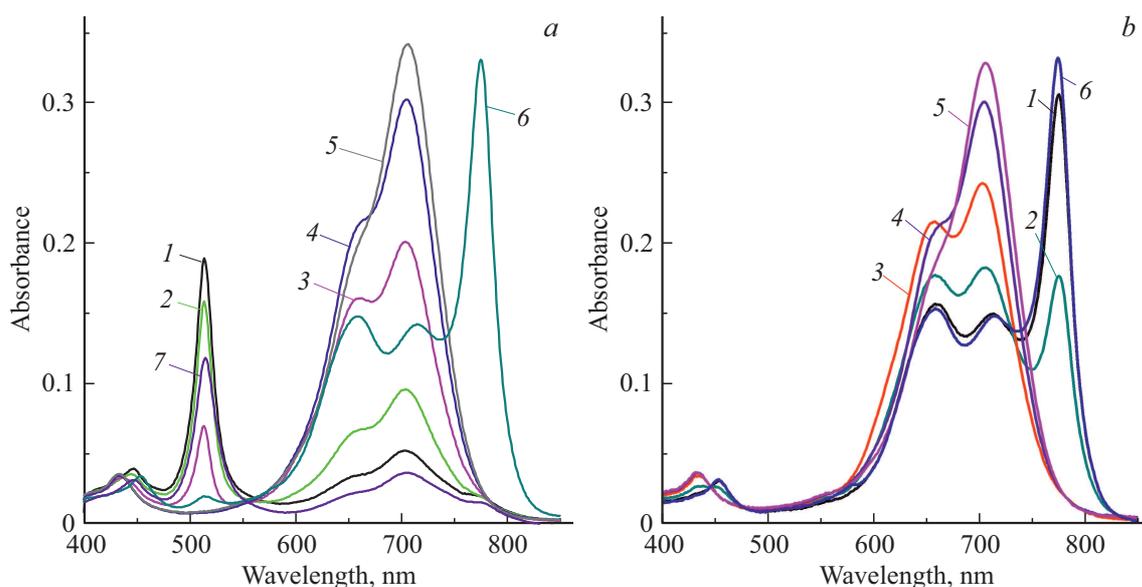
Дополнительная информация о взаимодействии молекул красителя в составе агрегатов получена путем изучения их стабильности при нагревании. Приготовление растворов осуществляли при  $20^\circ\text{C}$ , а повышение температуры производили после окончания процесса самоорганизации и установления стабильной формы спектров поглощения. В качестве среды использован ФСБ с разными pH, но одинаковой ионной силой (170 mM). Как установлено выше, при pH 7.0 в ФСБ преобладают  $H^*$ -агрегаты, а  $J$ -агрегаты практически отсутствуют. При

pH 7.4, напротив,  $J$ -агрегаты стабильны и присутствуют в высокой концентрации, а  $H^*$ -агрегаты не образуются.

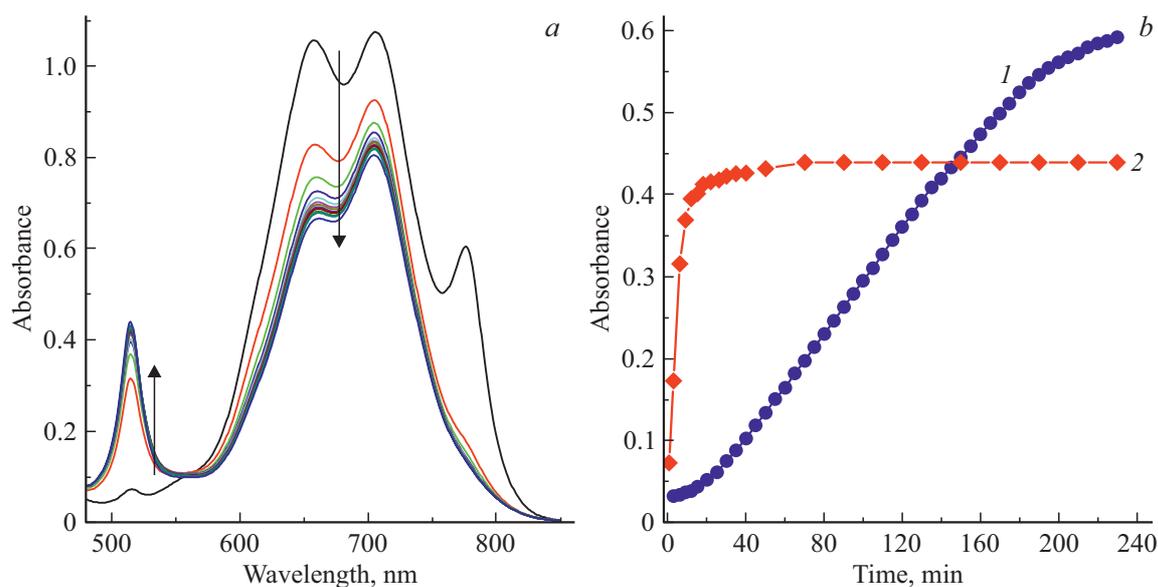
В результате установлено, что повышение температуры растворов в диапазоне  $10\text{--}80^\circ\text{C}$  приводит к распаду как  $H^*$ - (рис. 4, *a*), так и  $J$ -агрегатов (рис. 4, *b*). Уменьшение интенсивности поглощения в  $H^*$ -полосе (при pH 7.0) происходит в диапазоне температур  $30\text{--}50^\circ\text{C}$ , а в  $J$ -полосе (при pH 7.4) — в диапазоне  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ . Температура, при которой оптическая плотность в максимуме  $H^*$ -полосы уменьшается вдвое, составляет  $37^\circ\text{C}$ , а в максимуме  $J$ -полосы —  $32^\circ\text{C}$ . Так как  $H^*$ -агрегаты стабильны при более высокой температуре, то именно в них реализуется более сильное взаимодействие молекул красителя. В начале процесса распада  $H^*$ - и  $J$ -агрегатов с повышением температуры наблюдается рост оптической плотности в полосах поглощения мономеров и димеров красителя. При дальнейшем нагревании за счет распада димеров дополнительно возрастает оптическая плотность в полосе поглощения мономеров красителя.

Отдельного внимания заслуживает поведение красителя по завершении температурных измерений. После нагревания раствора красителя в ФСБ с pH 7.4 до  $80^\circ\text{C}$  и охлаждения до  $10^\circ\text{C}$  происходит практически полное восстановление той формы спектра поглощения, которая наблюдалась до нагревания (рис. 4, *b*). Об обратимом распаде молекулярных агрегатов с повышением температуры сообщается для ряда ионных полиметиновых красителей [17,19,21,70,73,87]. При проведении аналогичного процесса с раствором красителя при pH 7.0 поглощение в полосе  $H^*$ -агрегатов не восстанавливается (рис. 4, *a*). Вместо нее в спектре проявляется интенсивная  $J$ -полоса, а форма спектра аналогична той, что наблюдается при pH 7.4. Через 20 h после нагревания и охлаждения спектр раствора становится таким, каким он был до проведения температурных измерений. В течение этого времени происходит постепенный распад  $J$ - и образование  $H^*$ -агрегатов.

Обращает на себя внимание деформация спектра поглощения в диапазоне 400–480 nm при изменении температуры. При нагревании раствора красителя в ФСБ с pH 7.4 с 10 до  $80^\circ\text{C}$  происходит гипсохромное смещение максимума коротковолновой полосы с 454 до 433 nm (на  $969\text{ cm}^{-1}$ ; рис. 4, *b*). Точно такое же смещение ( $969\text{ cm}^{-1}$ ) указанной полосы поглощения наблюдается при охлаждении раствора красителя с pH 7.0 с 80 до  $10^\circ\text{C}$ . При этом для раствора красителя с pH 7.4 при  $10^\circ\text{C}$  и с pH 7.0 после охлаждения от 80 до  $10^\circ\text{C}$ , в которых присутствуют преимущественно  $J$ -агрегаты, практически совпадают формы спектров в диапазоне 310–850 nm. Смещение полосы поглощения при 454 nm, коррелирующее с изменением доли присутствующих в растворе  $J$ -агрегатов, а также совпадение формы спектров растворов красителя, в которых присутствуют преимущественно  $J$ -агрегаты, свидетельствует о возможности отнесения рассматриваемой коротковолновой полосы поглощения на счет  $J$ -агрегатов. Указанное отнесение с учетом того, что в коротковолновой спектральной



**Рис. 4.** (а) Спектры поглощения индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ с рН 7.0 и ионной силой 170 мМ при 10 (1), 30 (2), 40 (3), 60 (4) и 80°C (5), при 10°C сразу после нагревания и охлаждения (6). (b) Спектры поглощения индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ с рН 7.4 и ионной силой 170 мМ при 10 (1), 30 (2), 40 (3), 60 (4) и 80°C (5), при 10°C сразу после нагревания и охлаждения (6), при 10°C через 20 h после нагревания и охлаждения (7). Концентрация красителя 25  $\mu\text{M}$ , толщина слоя 1 мм.

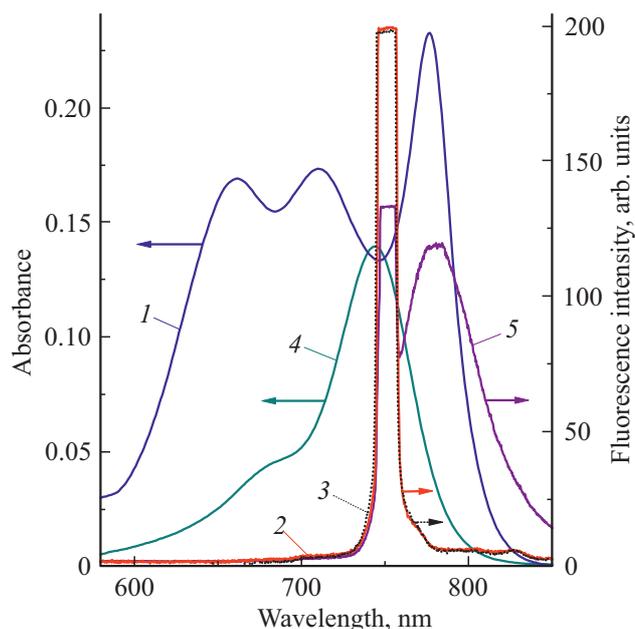


**Рис. 5.** (а) Спектры поглощения индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ с рН 7.2 и ионной силой 170 мМ в течение 80 min после приготовления при температуре 31°C, интервал между регистрацией спектров 3 min. (b) Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения  $H^*$ -агрегатов (514 nm) при 20 (1) и 31°C (2). Концентрация красителя 25  $\mu\text{M}$ , толщина слоя 5 мм.

области проявляются полосы поглощения, соответствующие переходам в высокие электронно-возбужденные состояния молекул индотрикарбоцианиновых красителей [91], свидетельствует о проявлении таких состояний и для  $J$ -агрегатов красителя.

Для установления влияния температуры на самоорганизацию молекул красителя проведены исследования этого процесса при температуре растворов 31°C. Сра-

зу после приготовления раствора красителя в ФСБ с рН 7.2 и ионной силой 170 мМ в спектре поглощения проявляются полосы мономеров, димеров и  $J$ -агрегатов (рис. 5, а). Затем с течением времени происходит убывание оптической плотности в этих полосах с симбатным ростом  $H^*$ -полосы. Состав поглощающих центров в растворе аналогичен тому, что наблюдается при 20°C, однако повышение температуры до 31°C сокращает вре-



**Рис. 6.** Спектры исследованного индотрикарбоцианинового красителя в ФСБ с рН 7.2 и ионной силой 170 мМ: поглощения (1) и фотолуминесценции (2) при возбуждении излучением 750 нм; концентрация красителя 25 мМ, толщина слоя 1 мм. Спектр испускания чистого растворителя (3). Спектр поглощения (4) и флуоресценции (5) красителя НПС в этаноле. Интенсивный сигнал при 750 нм в спектрах 2, 3, 5 соответствует рассеянному возбуждающему излучению, попадающему в полихроматор.

ма образования  $H^*$ -агрегатов в 25 раз (рис. 5, *b*). Кроме того, от температуры зависят относительные интенсивности полос поглощения в спектре после стабилизации его формы во времени. При 31 °С доля  $H^*$ -агрегатов в растворе меньше, а доля мономеров и димеров — больше, чем при 20 °С. Это согласуется с тем, что молекулярные агрегаты красителя склонны к распаду с повышением температуры.

В водном растворе момеры исследованного красителя обладают флуоресценцией в отличие от димеров и  $H^*$ -агрегатов [64]. Эффективность люминесценции  $J$ -агрегатов красителя исследована в ФСБ при рН 7.4 и ионной силе 170 мМ, т.е. в среде, где в спектре поглощения проявляется интенсивная и стабильная во времени  $J$ -полоса (рис. 6, кривая 1). При воздействии лазерным излучением с длиной волны 750 нм  $J$ -агрегаты возбуждаются эффективно, а момеры незначительно. Оказалось, что при таком возбуждении свечение раствора в диапазоне 780–850 нм практически не отличается от фонового сигнала кюветы с чистым растворителем (рис. 6, кривые 2 и 3). В результате измерений относительным методом установлено, что квантовый выход флуоресценции не превышает  $10^{-6}$ . Полученное низкое значение квантового выхода флуоресценции не характерно для  $J$ -агрегатов полиметиновых красителей [23,32,34,68–71].

$H^*$ -агрегаты красителя состоят из большого количества молекул и представляют собой наноструктурированные стержнеобразные объекты с высотой 10 нм, шириной 100 нм и длиной  $\sim 1 \mu\text{m}$  [64]. Морфология  $J$ -агрегатов красителя пока не установлена. Стабилизация  $J$ -агрегатов наблюдается в буферной среде с большой ионной силой, а при нанесении таких растворов на подложки происходит кристаллизация неорганических солей в процессе выпаривания растворителя, что приводит к распаду агрегатов. Поэтому не представляется возможным изучить особенности строения  $J$ -агрегатов с помощью распространенных микроскопических методов. Возможно, в дальнейшем морфология  $J$ -агрегатов исследованного красителя будет изучена с помощью криогенной просвечивающей электронной микроскопии [92], не требующей выпаривания растворителя.

## Заключение

Показано, что в водной среде может происходить самоорганизация как  $H^*$ -, так и  $J$ -агрегатов катионного индотрикарбоцианинового красителя. Путем изменения рН и ионной силы водной среды с помощью неорганических солей можно управлять процессом агрегации красителя и получать стабильные  $H^*$ - или  $J$ -агрегаты. Скорость агрегации зависит от состава водной среды и температуры. Максимум поглощения  $H^*$ -агрегатов расположен при 514 нм, а  $J$ -агрегатов — при 777 нм. Такой большой спектральный сдвиг ( $6580 \text{ cm}^{-1}$ ) между максимумами поглощения разных агрегатов одного и того же красителя позволяет покрыть почти всю видимую спектральную область, что важно для практических применений. Кроме того,  $J$ -агрегаты, поглощающие в дальней красной области, встречаются крайне редко [55].

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Химические технологии и материалы“ (задание 5.23), Государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Фотоника, опто- и микроэлектроника“ (задание 1.2.10).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Mujumdar R.B., Ernst L.A., Mujumdar S.R., Lewis C.J., Waggoner A.S. // *Bioconjugate Chem.* 1993. V. 4. N 2. P. 105. doi 10.1021/bc00020a001
- [2] Mooi S.M., Heyne B. // *Langmuir.* 2012. V. 28. N 48. P. 16524. doi 10.1021/la3034885
- [3] Sheng Z., Hu D., Xue M., He M., Gong P., Cai L. // *Nano-Micro Lett.* 2013. V. 5. N 3. P. 145. doi 10.1007/BF03353743

- [4] Sano K., Nakajima T., Ali T., Bartlett D.W., Wu A.M., Kim I., Paik C.H., Choyke P.L., Kobayashi H.J. // *Biomed. Opt.* 2013. V. 18. N 10. P. 103041. doi 10.1117/1.JBO.18.10.101304
- [5] Watanabe R., Sato K., Hanaoka H., Harada T., Nakajima T., Kim I., Paik C.H., Wu A.M., Choyke P.L., Kobayashi H. // *ACS Med. Chem. Lett.* 2014. V. 5. N 4. P. 411. doi 10.1021/ml400533y
- [6] Istomin Y.P., Alexandrova E.N., Zhavrid E.A., Voropay E.S., Samtsov M.P., Kaplevsky K.N., Lugovsky A.P., Lugovsky A.A. // *Exp. Oncology.* 2006. V. 28. N 1. P. 80.
- [7] Yuan A., Wu J., Tang X., Zhao L., Xu F., Hu Y. // *J. Pharm. Sci.* 2013. V. 102. N 1. P. 6. doi 10.1002/jps.23356
- [8] Yi X., Wang F., Qin W., Yang X., Yuan J. // *Int. J. Nanomedicine.* 2014. V. 9. P. 1347.
- [9] Lugovskii A.A., Samtsov M.P., Kaplevsky K.N., Tarasau D., Voropay E.S., Petrov P.T., Istomin Yu.P. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016. V. 316. P. 31. doi 10.1016/j.jphotochem.2015.10.008
- [10] Самцов М.П., Тарасов Д.С., Горященко А.С., Казачкина Н.И., Жердева В.В., Савицкий А.П., Меерович И.Г. // *Журн. Бел. гос. ун-та. Физика.* 2018. № 1. С. 33.
- [11] Самцов М.П., Тарасов Д.С., Воронай Е.С., Ляшенко Л.С., Петров П.Т., Насек В.М., Савин А.О., Зильберман Р.Д. // *Журн. Бел. гос. ун-та. Физика.* 2019. № 1. С. 19.
- [12] Würthner F., Wortmann R., Meerholz K. // *ChemPhysChem.* 2002. V. 3. N 1. P. 17. doi 10.1002/1439-7641(20020118)3:1<17::AID-CPHC17>3.0.CO;2-N
- [13] Tolmachev O.I., Pilipchuk N.V., Kachkovsky O.D., Slominski Yu.L., Gayvoronky V.Ya., Shepelyavyy E.V., Yakunin S.V., Brodyn M.S. // *Dyes and Pigments.* 2007. V. 74. N 1. P. 195. doi 10.1016/j.dyepig.2006.01.048
- [14] Barlow S., Bredas J.L., Getmanenko Yu.A., Gieseking R.L., Hales J.M., Kim H., Marder S.R., Perry J.W., Risko C., Zhang Y. // *Mater. Horiz.* 2014. V. 1. N 6. P. 577. doi 10.1039/C4MH00068D
- [15] Herz H. // *Adv. Coll. Interface Sci.* 1977. V. 8. N 3. P. 237. doi 10.1016/0001-8686(77)80011-0
- [16] Parton R.L., Lenhard J.R. // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. N 3. P. 49. doi 10.1021/jo00288a011
- [17] Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.P. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 6. P. 1973. doi 10.1021/cr990402t
- [18] Chibisov A.K. // *High Energy Chem.* 2007. V. 41. N 3. P. 200. doi 10.1134/S0018143907030071
- [19] Shklyarevskiy I.O., Christiansen P.C.M., Aret E., Meekes H., Vlieg E., Deroover G., Callant P., Van Meervelt L., Maan J.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. N 42. P. 16386. doi 10.1021/jp049945j
- [20] Dietze D.R., Mathies R.A. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. N 18. P. 9980. doi 10.1021/acs.jpcc.5b02686
- [21] Ishchenko A.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1991. V. 60. N 80. P. 865. doi 10.1070/RC1991v060n08ABEH001116
- [22] Yuzhakov V.I. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. V. 61. N 6. P. 613. doi 10.1070/RC1992v061n06ABEH000988
- [23] Chibisov A.K., Görner H., Slavnova T.D. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 309. N 1–3. P. 240. doi 10.1021/jp058014k
- [24] Didraga C., Pugzlys A., Hania P.R., Von Berlepsch H., Duppen K., Knoester J. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. N 39. P. 14976. doi 10.1021/jp048288s
- [25] Pugzlys A., Augulis R., Van Loosdrecht P.H.M., Didraga C., Malyshev V.A., Knoester J. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 41. P. 20268. doi 10.1021/jp062983d
- [26] Von Berlepsch H., Kirstein S., Hania R., Pugzlys A., Boettcher C. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 11. N 7. P. 1701. doi 10.1021/jp065826n
- [27] Shapiro B.I., Belonozhkina E.A., Kuz'min V.A. // *Nanotechnol. Russia.* 2009. V. 4. N 1–2. P. 38. doi 10.1134/S1995078009010042
- [28] Spano F.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. N 12. P. 4267. doi 10.1021/ja806853v
- [29] Eisele D.M., Knoester J., Kirstein S., Rabe J.P., Vanden Bout D.A. // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. N 10. P. 658. doi 10.1038/nnano.2009.227
- [30] Khouri S.J., Buss V. // *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. N 1. P. 121. doi 10.1007/s10953-009-9476-2
- [31] Spano F.C. // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. N 3. P. 429. doi 10.1021/ar900233v
- [32] Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möller C.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 15. P. 3376. doi 10.1002/anie.201002307
- [33] Eisele D.M., Cone C.W., Bloemsma E.A., Vlaming S.M., Van der Kwaak C.G.F., Silbey R.J., Bawendi M.G., Knoester J., Rabe J.P., Vanden Bout D.A. // *Nat. Chem.* 2012. V. 4. N 8. P. 655. doi 10.1038/nchem.1380
- [34] Von Berlepsch H., Böttcher C. // *Langmuir.* 2013. V. 29. N 16. P. 4948. doi 10.1021/la400417d
- [35] Clark K.A., Krueger E.L., Vanden Bout D.A. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. N 42. P. 24325. doi 10.1021/jp507791q
- [36] Sato N., Fujimura T., Shimada T., Tani T., Takagi S. // *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 22. P. 2902. doi 10.1016/j.tetlet.2015.04.084
- [37] Megow J., Röhr M.I.S., Schmidt am Busch M., Renger T., Mitric R., Kirstein S., Rabe J.P., May V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. N 10. P. 6741. doi 10.1039/C4CP05945J
- [38] Caram J.R., Doria S., Eisele D.M., Freyria F.S., Sinclair T.S., Rebstrost P., Lloyd S., Bawendi M.G. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. N 11. P. 6808. doi 10.1021/acs.nanolett.6b02529
- [39] Milota F., Prokhorenko V.I., Mancal T., Von Berlepsch H., Bixner O., Kauffmann H.F., Hauer J. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. N 29. P. 6007. doi 10.1021/jp3119605
- [40] Von Berlepsch H., Böttcher C. // *J. Chem. Phys. B.* 2015. V. 119. N 35. P. 11900. doi 10.1021/acs.jpcc.5b05576
- [41] Takazawa K., Kitahama Y., Kimura Y. // *Chem. Commun.* 2004. V. 20. P. 2272. doi 10.1039/B409690H
- [42] Takazawa K., Kitahama Y., Kimura Y., Kido G. // *Nano Lett.* 2005. V. 5. N 7. P. 1293. doi 10.1021/nl050469y
- [43] Qiao Y., Polzer F., Kirmse H., Steeg E., Kirstein S., Rabe J.P. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. N 43. P. 9141. doi 10.1039/C4TC01724B
- [44] Qiao Y., Polzer F., Kirmse H., Steeg E., Kühn S., Friede S., Kirstein S., Rabe J.P. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. N 2. P. 1552. doi 10.1021/nn506095g
- [45] Qiao Y., Polzer F., Kirmse H., Kirstein S., Rabe J.P. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. N 60. P. 11980. doi 10.1039/C5CC00901D
- [46] Kawasaki M., Aoyama S. // *Chem. Commun.* 2004. V. 8. P. 988. doi 10.1039/B400071D
- [47] Ma X., Hua J., Wu W., Jin Y., Meng F., Zhan W., Tian H. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. N 2. P. 345. doi 10.1016/j.tet.2007.10.094
- [48] Jordan A.N., Das S., Siraj N., De Rooy S.L., Li M., El-Zahab B., Chandler L., Baker G.A., Warner I.M. // *Nanoscale.* 2012. V. 4. N 16. P. 5031. doi 10.1039/C2NR30432E

- [49] Yoshida A., Uchida N., Noritsugu K. // *Langmuir*. 2009. V. 25. N 19. P. 11802. doi 10.1021/la901431r
- [50] Achyuthan K.E., Achyuthan A.M., Brozik S.M., Dirk S.M., Lujan T.R., Romero J.M., Harper J.C. // *Anal. Sci.* 2012. V. 28. N 5. P. 433. doi 10.2116/analsci.28.433
- [51] Toropov N.A., Parfenov P.S., Vartanyan T.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. N 31. P. 18010. doi 10.1021/jp505234j
- [52] Moll J., Daehne S., Durrant J.R., Wiersma D.A. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. N 16. P. 6362. doi 10.1063/1.1703017
- [53] Birkan B., Gulen D., Ozcelik S. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 22. P. 10805. doi 10.1021/jp0573846
- [54] Walker B.J., Dorn A., Bulovic V., Bawendi M.G. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 7. P. 2655. doi 10.1021/nl200679n
- [55] Von Berlepsch H., Böttcher C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. N 28. P. 18969. doi 10.1039/C8CP03378A
- [56] Kasha M., Rawls H.R., Ashraf El-Bayoumi M. // *Pure Appl. Chem.* 1965. V. 11. N 3–4. P. 371. doi 10.1002/anie.201002307
- [57] Rösch U., Yao S., Wortmann R., Würthner F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. N 42. P. 7026. doi 10.1002/anie.200602286
- [58] Fang Q., Wang F., Zhao H., Liu X., Tu R., Wang D., Zhang Z. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. N 10. P. 2837. doi 10.1021/jp710262q
- [59] Ryu N., Okazaki Y., Pouget E., Takafuji M., Nagaoka S., Ihara H., Oda R. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 63. P. 8870. doi 10.1039/C7CC04484D
- [60] Ruban A.V., Horton P., Young A.J. // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1993. V. 21. N 2–3. P. 229. doi 10.1016/1011-1344(93)80188-F
- [61] Asanuma H., Shirasuka K., Takarada T., Kashida H., Komiyama M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. N 8. P. 2217. doi 10.1021/ja021153k
- [62] Egorov V.V. // *AIP Advances*. 2014. V. 4. N 7. P. 077111. doi 10.1063/1.4889897
- [63] Egorov V.V. // *Royal Soc. Open Sci.* 2017. V. 4. N 5. P. 160550. doi 10.1098/rsos.160550
- [64] Белько Н.В., Самцов М.П., Гусаков Г.А., Тарасов Д.С., Луговский А.А., Воронай Е.С. // *Журн. прикл. спектр.* 2018. Т. 85. № 6. С. 868–878; Belko N.V., Samtsov M.P., Gusakov G.A., Tarasov D.S., Lugovskii A.A., Voronay E.S. // *J. Appl. Spectr.* 2019. V. 85. N 6. P. 997–1005. doi 10.1007/s10812-019-00753-0
- [65] Jolley E.E. // *Nature*. 1936. V. 138. N 3502. P. 1009. doi 10.1038/1381009a0
- [66] Jolley E.E. // *Nature*. 1937. V. 139. N 3519. P. 631. doi 10.1038/139631b0
- [67] Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1937. V. 50. N 11. P. 212–219. doi 10.1002/ange.19370501103
- [68] De Boer S., Wiersma D.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 165. N 1. P. 45. doi 10.1016/0009-2614(90)87010-O
- [69] Kamalov V.F., Struganova I.A., Tani T., Yoshihara K. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 220. N 3–5. P. 257. doi 10.1016/0009-2614(94)00169-3
- [70] Struganova I.A., Lim H., Morgan S.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. N 42. P. 11047. doi 10.1021/jp013511w
- [71] Ермолаева Г.М., Маслов В.Г., Орлова А.О., Панфутова А.С., Розанов Н.Н., Файнберг Б.Д., Шахвердов Т.А., Шилов В.Б. // *Опт. и спектр.* 2011. Т. 110. № 6. С. 923–931; Ermolaeva G.M., Maslov V.G., Orlova A.O., Panfutova A.S., Rosanov N.N., Fainberg B.D., Shakhverdov T.A., Shilov V.B. // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 110. N 6. P. 871. doi 10.1134/S0030400X11060075
- [72] Renge I., Wild U.P. // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. N 43. P. 7977. doi 10.1021/jp971371d
- [73] Struganova I.A., Hazell M., Gaitor J., McNally-Carr D., Zivanovic S. // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. N 15. P. 2650–2656. doi 10.1021/jp0223004
- [74] Mooi S.M., Keller S.N., Heyne B. // *Langmuir*. 2014. V. 30. N 32. P. 9654. doi 10.1021/la502124b
- [75] Liu M., Kira A. // *Thin Solid Films*. 2000. V. 359. N 1. P. 104. doi 10.1016/S0040-6090(99)00728-2
- [76] Peyratout C., Daehne L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. N 13. P. 3032. doi 10.1039/B111581B
- [77] Peyratout C., Donath E., Daehne L. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002. V. 1. N 2. P. 87. doi 10.1039/B107199H
- [78] Misawa K., Ono H., Minoshima K., Kobayashi T. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. N 5. P. 577. doi 10.1063/1.109954
- [79] Scheblykin I.G., Lepnev L.S., Vitukhnovsky A.G., Van der Auweraer M. // *J. Lumin.* 2001. V. 94. P. 461. doi 10.1016/S0022-2313(01)00337-4
- [80] Zakharova G.V., Kombaev A.R., Chibisov A.K. // *High Energy Chem.* 2004. V. 38. N 3. P. 180. doi 10.1023/B:HIEC.0000027656.34492.e2
- [81] Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Görner H. // *Chem. Phys.* 1999. V. 250. N 1. P. 47. doi 10.1016/S0301-0104(99)00245-1
- [82] Von Berlepsch H., Böttcher C., Ouart A., Regenbrecht M., Akari S., Keiderling U., Schnablegger H., Dähne S., Kirstein S. // *Langmuir*. 2000. V. 16. N 14. P. 5908. doi 10.1021/la000014i
- [83] Tatikolov A.S., Costa S.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 346. N 3–4. P. 233–240. doi 10.1016/S0009-2614(01)00969-1
- [84] Хлудеев И.И., Самцов М.П., Белько Н.В., Дук С.К. // *Медэлектроника-2018. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии. Сб. науч. статей XI Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 5–6 декабря 2018 г. УО „Бел. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники“*, 2018. С. 215.
- [85] Yagai S., Seki T., Karatsu T., Kitamura A., Würthner F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. N 18. P. 3367. doi 10.1002/anie.200705385
- [86] Sarbu A., Biniek L., Guenet J.M., Mesini P.J., Brinkmann M. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. N 6. P. 1235. doi 10.1039/C4TC02444C
- [87] Khairutdinov R.F., Serpone N. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. N 14. P. 2602. doi 10.1021/jp9621134
- [88] Collins K.D., Neilson G.W., Enderby J.E. // *Biophys. Chem.* 2007. V. 128. N 2–3. P. 95–104. doi 10.1016/j.bpc.2007.03.009
- [89] Воронай Е.С., Самцов М.П., Ляшенко Л.С. // *Журн. Бел. гос. ун-та. Физика*. 2017. № 1. С. 28.
- [90] Rurack K., Spieles M. // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. N 4. P. 1232. doi 10.1021/ac101329h
- [91] Svetlichnyi V.A., Samtsov M.P., Bazyl' O.K., Smirnov O.V., Mel'nikov D.G., Lugovskii A.P. // *J. Appl. Spectr.* 2007. V. 74. N 4. P. 524–532. doi 10.1007/s10812-007-0083-y
- [92] Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. N 7. P. 1455. doi 10.1039/A809354G
- [92] Von Berlepsch H., Böttcher C., Dähne L. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. N 37. P. 8792. doi 10.1021/jp000085q