

УДК 535.37

О.В. СОРОКІН

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України  
пр. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна

**ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МОЛЕКУЛЯРНІ НАНОКЛАСТЕРИ:  
ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНІЧНІ  
ТА БІОМЕДИЧНІ ЗАСТОСУВАННЯ**

**За матеріалами наукового повідомлення  
молодого вченого на засіданні Президії НАН України  
30 березня 2011 року**

---

*Наведено результати досліджень люмінесцентних властивостей перспективного класу наночастинок — високпорядкованих молекулярних нанокластерів органічних барвників (J-агрегатів). Показано, що на формування люмінесценції в J-агрегатах істотно впливають два механізми: екситон-фононна взаємодія та екситонний транспорт. Продемонстровано можливість керування люмінесцентними властивостями J-агрегатів за умови використання молекулярних шаблонів. Наведено приклади технічних і біомедичних застосувань J-агрегатів.*

*Ключові слова: молекулярні нанокластери, люмінесценція, J-агрегати, ціанінові барвники, екситони.*

За останнє десятиріччя домінантною нотою в науковому розвитку можна без сумніву назвати нанотехнології. Їх бурхливий розвиток пов'язаний з можливостями надання традиційним матеріалам нових властивостей тільки завдяки зменшенню їхніх розмірів. Це відкриває настільки широкі перспективи, що захоплення всім, що пов'язано з магічним префіксоїдом «нано», захлеснуло не лише наукову спільноту, а й широкий загаль населення. Виробники відгукнулися на попит і пропонують усе більше «нанотоварів», які асоціюють із найсучаснішими розробками та найкориснішими властивостями. Втім, на наш погляд, нанорозмірні матеріали передусім потребують не повсюдного широкого використання, а докладного вивчення їхніх фундаментальних властивостей, на яке має спиратися прикладне застосування.

Серед різноманітних типів наноматеріалів високий інтерес становлять люмінесцентні наноматеріали, або нанолюмінофори, тобто матеріали, люмінесцентні властивості яких змінюються залежно від їхнього розміру. Це пов'язано з розробленням нових типів люмінесцентних зондів для біології й медицини, нових фотоелектричних систем та систем освітлення. Так, передбачається, що на основі одного з найвідоміших представників цього класу — квантових точок — можна створити сонячні елементи з коефіцієнтом перетворення сонячної енергії на електричну близько 90%.

В основному люмінесцентні наноматеріали представлені трьома класами речовин — це напівпровідникові наночастинок, або квантові точки, активовані й неактивовані діелектричні нанокристали та молекулярні наночастинок (нуклеїнові кислоти, вуглецеві наноструктури, дендримери та J-агрегати барвників) [1]. У цій статті йдеться про один

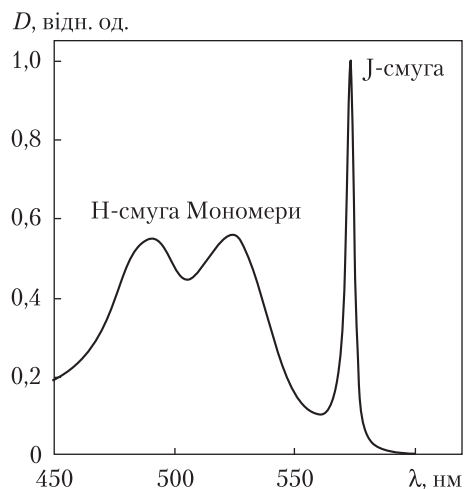


Рис. 1. Типовий спектр поглинання J-агрегатів ціанінових барвників

із представників молекулярних нанокластерів, а саме, про J-агрегати (так звані агрегати Джеллі) ціанінових барвників, що є високпорядкованими молекулярними ансамблями нековалентно сполучених люмінофорів [2, 3]. Їхня назва пов'язана з ім'ям Едварда Джеллі (E. Jelley) — вченого, що у 30-х роках ХХ ст. одним із перших відкрив

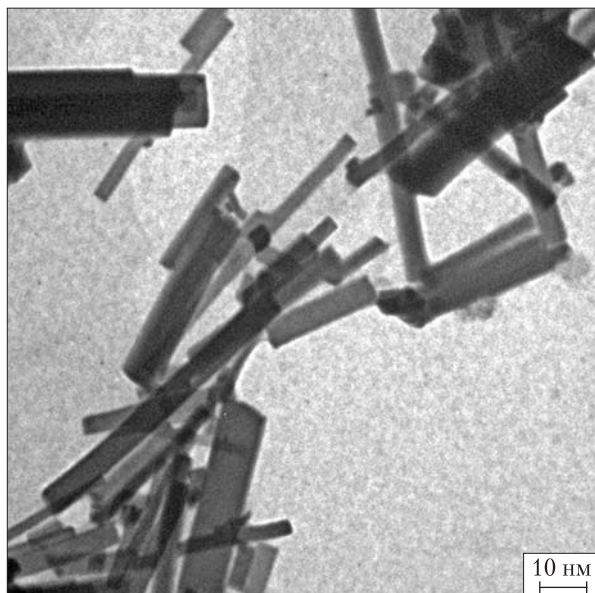


Рис. 2. Зображення J-агрегатів, виконане за допомогою електронного мікроскопа

J-агрегати. Завдяки впорядкуванню під час поглинання фотона електронне збудження не залишається на одній молекулі, а розподіляється на деякому сегменті молекулярного ланцюжка. При цьому утворюється новий колективний стан, який називають екситон Френкеля. Важливим є те, що екситон не залишається на місці, а може рухатися вздовж молекулярного ланцюжка [2–4]. Утворення екситону зумовлює появу у спектрі поглинання дуже вузької смуги (J-смуги), зміщеної в довгохвильову ділянку щодо смуги мономерів, і резонансної до J-смуги смуги люмінесценції (рис. 1).

Залежно від упакування молекул барвника в молекулярному ланцюжку екситонна смуга може бути зміщеною в короткохвильову ділянку (H-смуга, від *hypsochromic* — гіпсохромно зміщена) [2, 3]. У деяких випадках (кілька молекул в елементарній комірниці) у спектрах можна спостерігати обидві смуги (рис. 1) [2, 3]. Ці агрегати можуть мати різну будову, але однією з найпоширеніших є їх циліндрична структура (рис. 2).

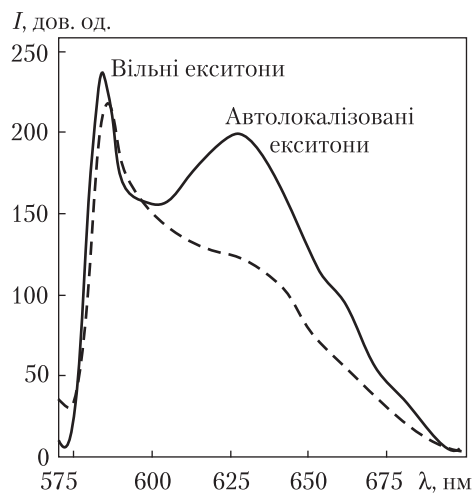
Одним із фундаментальних механізмів, що визначає формування люмінесценції у твердих тілах, є взаємодія електронів із кристалічними ґратками, так звана електрон-фононна взаємодія. Зазвичай приймали, що для J-агрегатів вона слабка, тому її не враховували. Однак у наших роботах показано, що в деяких J-агрегатах електрон-фононна взаємодія може бути досить значною [5]. Внаслідок цього рух екситону вздовж молекулярного ланцюжка спричинює зміщення ядер з їхнього положення (говорять, що екситон «одягнутий» у полярну шубу). Врешті-решт екситон виявляється захопленим у потенційній ямі, що утворюються внаслідок значної деформації ланцюжка, тобто він автолокалізується. Оскільки на деформації молекулярного ланцюжка витрачається енергія, то енергія автолокалізованого екситону зменшується і в спектрах люмінесценції можна спостерігати появу нової смуги, зміщеної в довгохвильову ділянку спектра відносно смуги люмінесценції вільних екситонів. Саме це вдалося спостерігати для

деяких J-агрегатів за низьких температур (рис. 3, суцільна крива) [5].

Обчисливши коефіцієнти електрон-фононної взаємодії для низки J-агрегатів, ми встановили, що вони можуть значною мірою відрізнятися для різних агрегатів. Було виявлено, що електрон-фононну взаємодію можна зменшувати у разі формування навколо J-агрегатів оболонки з поверхнево-активних речовин (ПАР). Це спричинює зменшення смуги світіння автолокалізованих екситонів, тобто зменшення ймовірності їх формування (рис. 3, пунктирна крива). Крім того, це зумовлює значне збільшення квантового виходу люмінесценції — параметра, що відображує ефективність світіння люмінесцентного матеріалу [6]. Отриманий результат відкриває широкі можливості для керування люмінесцентними властивостями J-агрегатів.

Ще одним важливим процесом з погляду практичного застосування J-агрегатів є міграція енергії, або екситонний транспорт. У літературі є досить суперечливі дані щодо ефективності такого процесу. Для дослідження екситонного транспорту в J-агрегатах ми використовували так звані екситонні пастки — молекули інших барвників, вбудованих у J-агрегат, які захоплюють екситони. Це дало нам можливість встановити, що екситонний транспорт у наших J-агрегатах досить ефективний і екситон може мігрувати на відстані у середньому до 50 нм. Більш того, у разі утворення навколо J-агрегатів оболонки з ПАР, про яку згадано вище, ефективність екситонного транспорту може бути збільшена, так що екситон може мігрувати на відстані у середньому до 100 нм [7]. Такий вплив на екситонний транспорт у J-агрегатах було продемонстровано вперше, і він має велике значення для створення люмінесцентних нанокластерів з керованими оптичними властивостями.

Завдяки своїм оптичним властивостям, якими можна керувати, J-агрегати широко використовують, зокрема як нові типи люмінесцентних зондів для біологічних застосувань. Наприклад, нами було показано, що один із ціанінових барвників агрегується на



**Рис. 3.** Спектри люмінесценції J-агрегатів amphi-PIC за відсутності (суцільна крива) та за наявності (пунктирна крива) ПАР;  $T = 80$  К

поверхні нуклеїнових кислот, причому в спектрі поглинання спостерігається три екситонні смуги, зміщені як у коротко-, так і довгохвильову ділянку відносно смуги номерів [8]. Люмінесценція ж спостерігається тільки з найбільш довгохвильової J-смуги. Виявилось, що ці J-агрегати чутливі до структури нуклеїнових кислот і дають можливість розділяти ДНК і РНК за перерозподілом інтенсивностей екситонних смуг, а також за інтенсивністю люмінесценції. Це пов'язане з різною структурою ДНК і РНК. Тому такі J-агрегати було запропоновано як нові ефективні люмінесцентні зонди для детекції нуклеїнових кислот у розчині.

Крім того, J-агрегати є перспективними у процесах створення різних оптичних пристроїв як фотосенсибілізатори, тобто матеріали, що ефективно поглинають світло й передають поглинену енергію на інший функціональний матеріал. Їх можна використовувати як сенсибілізатори у фотоелектрохімічних елементах Гретцеля, для перетворення сонячного світла на електричні заряди. Перші результати показали перспективність цього напрямку для створення дешевих перетворювачів сонячної енергії. Також J-агрегати можуть ефективно «накачувати» й такі популярні сьогодні наноматеріали, як квантові

точки, що зумовлює підвищення інтенсивності їхнього світіння.

На підставі цієї роботи можна зробити такі висновки:

- вперше для низки J-агрегатів визначено величину електрон-фононої взаємодії, показано можливість впливу на неї, завдяки чому можна керувати квантовим виходом їхньої люмінесценції;

- вперше показано можливість керування ефективністю екситонного транспорту в J-агрегатах;

- J-агрегати є перспективними нанодисперсними молекулярними системами для різноманітних біомедичних і технічних застосувань.

*Автор висловлює глибоку вдячність керівництву Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України та своїм колегам, зокрема академіку НАН України Б.В. Гриньову, науковому керівнику члену-кореспонденту НАН України Ю.В. Малюкіну, доктору фізико-математичних наук С.Л. Єфімовій та іншим за всебічну підтримку під час підготовки доповіді, яку було зроблено на засіданні Президії НАН України.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Prasad P.N. Nanophotonics. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. — 415 p.
2. Wurthner F., Kaiser T.E., Saha-Muller Ch.R. J-Aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2011. — V. 50. — P. 3376–3410.
3. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии.* — 2006. — Т. 75, № 5. — С. 484–510.
4. Agranovich V.M., Bassani G.F. Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. — V. 31. — Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2003. — 494 p.
5. Katrunov I.K., Sorokin A.V., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V. Manifestation of exciton-lattice interaction in J-aggregates // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2011. — V. 535. — P. 57–63.
6. Guralchuk G.Ya., Katrunov I.K., Grynyov R.S. et al. Anomalous surfactant-induced enhancement of luminescence quantum yield of cyanine dye J-aggregates // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112, N 38. — P. 14762–14768.

7. Sorokin A.V., Filimonova I.I., Grynyov R.S. et al. Control of exciton migration efficiency in disordered J-aggregates // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — V. 114, N 2. — P. 1299–1305.
8. Guralchuk G.Ya., Sorokin A.V., Katrunov I.K. et al. Specificity of cyanine dye L-21 aggregation in solutions with nucleic acids // *J. Fluorescence* — 2007. — V. 17, N 4. — P. 370–376.

*А.В. Сорокин*

Институт сцинтиляционных материалов  
Национальной академии наук Украины  
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ:  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА,  
ТЕХНИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ  
ПРИМЕНЕНИЯ

Приведены результаты исследований люминесцентных свойств перспективного класса наночастиц – высокоупорядоченных молекулярных нанокластеров органических люминофоров (J-агрегатов). Показано, что на формирование люминесценции в J-агрегатах существенно влияют два механизма: экситон-фононное взаимодействие и экситонный транспорт. Продемонстрирована возможность управления люминесцентными свойствами J-агрегатов при использовании молекулярных шаблонов. Приведены примеры технических и биомедицинских применений J-агрегатов.

*Ключевые слова:* молекулярные нанокластеры, люминесценция, J-агрегаты, цианиновые красители, экситоны.

*A.V. Sorokin*

Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine,  
60 Lenin ave., Kharkiv, 61001, Ukraine

LUMINESCENT MOLECULAR NANOCLUSTERS:  
FUNDAMENTAL PROPERTIES, TECHNICAL AND  
BIOMEDICAL APPLICATIONS

*It has been given the results of a luminescent properties investigation for a perspective class of nanoparticles, namely highly ordered molecular nanoclusters of organic luminophores (J-aggregates). It has been shown an influence of two mechanisms on the luminescence formation in the J-aggregates, which are exciton-phonon interaction and exciton transport. A possibility of luminescence properties control for the J-aggregates has been demonstrated. Examples of technical and biomedical applications of the J-aggregates have been provided.*

*Keywords:* molecular nanoclusters, luminescence, J-aggregates, cyanine dyes, excitons.



**ОЛЕКСАНДР СОРОКІН**

*Кандидат фізико-математичних наук,  
завідувач лабораторії наноструктурних органічних матеріалів,  
в.о. вченого секретаря Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.*

---

*У 2001 році закінчив з відзнакою фізичний факультет Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна і вступив до аспірантури Інституту монокристалів НАН України. 2006 року захистив кандидатську дисертацію на тему «Властивості екситонних збуджень J-агрегатів в умовах статичного та динамічного безладу (зв'язок із структурою)» (науковий керівник — член-кореспондент НАН України Ю.В. Малюкін).*

*Є співавтором 39 наукових статей. Індекс Хірша за базою даних Scopus становить 4. Лауреат премії Президента України для молодих учених 2008 р. (у співавторстві з к.ф.-м.н. А.О. Масаловим*

*і к.т.н. О.С. Крижанівською). У 2008 р. нагороджений також іменною стипендією Харківської обласної державної адміністрації для молодих учених у галузі фізики та астрономії ім. К.Д. Синельникова.*

*Коло наукових інтересів — люмінесцентні органічні нанокластери, J-агрегати ціанінових барвників, мічення люмінесцентними барвниками органічних та неорганічних наночастинок, динаміка екситонних збуджень у молекулярних нанокластерах, люмінесцентна мікроспектроскопія, піко-секундна лазерна спектроскопія, створення люмінесцентних зондів для біологічних об'єктів на основі органічних нанокластерів.*

---