

УДК 535.37. 538.931

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТРАНСПОРТА ЭНЕРГИИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРАХ (J-АГРЕГАТАХ)**Р.С. Гринев, А.В. Сорокин, Г.Я. Гуральчук, С.Л. Ефимова, И.А. Боровой, Ю.В. Малюкин***Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,**пр. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина**E-mail: grynyov@isma.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 2 октября 2008 г.

Принята 17 ноября 2008 г.

При помощи экситонной ловушки (полиметинового красителя DiD) исследована эффективность экситонного транспорта энергии в люминесцентных молекулярных нанокластерах (J-агрегатах) полиметинового красителя *amphi*-PIC. Было показано, что 50% люминесценции J-агрегатов тушится при соотношении *amphi*-PIC/DiD = 120, что указывает на эффективный транспорт энергии в данных J-агрегатах по сравнению с J-агрегатами других красителей. Было обнаружено, что введение поверхностно-активного вещества ЦПБ приводит к повышению эффективности транспорта энергии за счет блокирования процессов локализации экситонов в J-агрегатах. В присутствии ЦПБ 50% люминесценции J-агрегатов тушится при соотношении *amphi*-PIC/DiD = 160.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: молекулярные нанокластеры, J-агрегаты, экситонный транспорт, экситонная ловушка, тушение люминесценции, модифицированное уравнение Штерна-Фольмера.

Люминесцентные молекулярные нанокластеры, так называемые J-агрегаты, представляют собой упорядоченные ассоциаты нековалентно связанных органических люминофоров [1-3]. Благодаря упорядочению молекул в J-агрегатах образуются одномерные или квази-одномерные френкелевские экситоны, делокализованные на сегментах молекулярных цепочек (до нескольких десятков молекул). Экситонная природа электронных возбуждений в J-агрегатах обуславливает их уникальные оптические свойства: рекордно малая для органических материалов спектральная ширина J-полосы; гигантская сила осциллятора; гигантская величина кубической восприимчивости [1-3]. Недавно было показано, что J-агрегаты амфифильного красителя TDBC и его производных [4] являются наиболее близкими по своим характеристикам объектами, соответствующими природным комплексам, аккумулирующим и передающим свет (*light harvesting complexes*, LHC). LHC обеспечивают сверхбыстрый и эффективный транспорт энергии в фотохимический реакционный центр растений и фотосинтетических бактерий [5]. Развитие нанотехнологий требует создания подобных эффективных средств доставки энергии, свойствами которых можно управлять. Поэтому исследование эффективности транспорта энергии в наносистемах, в том числе и молекулярных, является актуальной задачей.

Одним из прямых методов, позволяющих исследовать экситонный транспорт в J-агрегатах, является внедрение энергетического акцептора в агрегаты, который служит ловушкой экситонных возбуждений [6-11]. В данном случае, одним из основных параметров, характеризующих эффективность миграции энергии в J-агрегате, является количество молекул (мономеров), составляющих J-агрегат, приходящихся на 1 молекулу ловушки, при котором люминесценция J-агрегата тушится на 50% ($N_{\text{мон/л}}$). В разных работах, в которых исследовался экситонный транспорт в J-агрегатах, получены разные величины $N_{\text{мон/л}}$ – от 100 в [10] до 10 000 в [8]. При этом, наибольшие значения $N_{\text{мон/л}}$ получены в случае внедрения ловушки в монослой, содержащий J-агрегаты

(10 000 [8]), если же ловушка встраивается в соседний монослой, то эффективность переноса значительно уменьшается (до 720 [8]). Высокая эффективность экситонного транспорта в тонких слоях связана с тем, что в образованных в них J-агрегатах экситоны являются двумерными [8]. В тоже время, экситоны в J-агрегатах, образованных в растворах, преимущественно являются одномерными или квази-одномерными [6,7,10]. Интересно, что в таком случае, эффективность миграции экситонов значительно уменьшается ($N_{\text{мон/л}} = 100$ [10]).

В данной работе мы исследовали экситонный транспорт в J-агрегатах амфифильного цианинового красителя *amphi-PIC* (Рис.1а). По своему строению J-агрегаты *amphi-PIC* представляют собой наноразмерные цилиндрические структуры [12], похожие по своим параметрам на J-агрегаты *TDBC* [4]. В качестве экситонной ловушки для данных J-агрегатов был выбран полиметиновый краситель *DiD* (Рис.1б). Данный краситель имеет полосы поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{погл}} = 650$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 675$ нм), смещенные в длинноволновую область относительно полос J-агрегатов *amphi-PIC* ($\lambda_{\text{погл}} = 580$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 585$ нм), и уже зарекомендовал себя в качестве экситонной ловушки для данных J-агрегатов [6,7].

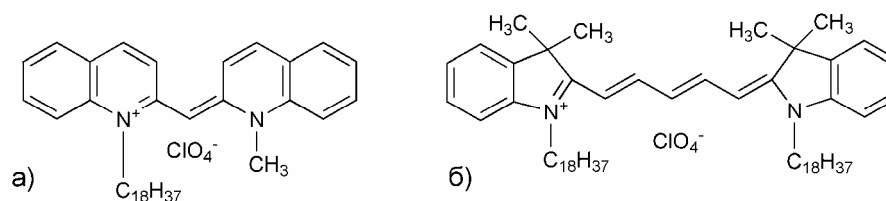


Рис.1 Структурные формулы красителей: а) *amphi-PIC*, б) *DiD*.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Краситель *amphi-PIC* был синтезирован к.х.н. Боровым И.А. (Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины). Его чистота контролировалась при помощи тонкослойной хроматографии. Краситель *DiD* и поверхностно-активное вещество (ПАВ) цетилпиридиний бромид (ЦПБ) были приобретены в фирме *Sigma Aldrich* (США) и использовались без дальнейшей очистки. J-агрегаты *amphi-PIC* образуются в бинарном растворе полярный растворитель – вода при содержании воды более 35%. Для введения ловушки в J-агрегаты оба красителя в необходимом соотношении растворялись в полярном растворителе диметилформамиде (ДМФА), затем добавлялась дважды дистиллированная вода, так чтобы ее содержание в полученном бинарном растворе составляло 90%. Концентрация *amphi-PIC* во всех растворах была $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (М). Для введения в раствор ПАВ ЦПБ, он добавлялся в исходную смесь красителей в ДМФА. Концентрация ЦПБ в растворе была 10^{-3} М.

Спектры люминесценции записывались при помощи спектрофлуориметра на базе двух решеточных монохроматоров МДР-23. Один из монохроматоров использовался для выделения требуемой длины волны возбуждения из спектра ксеноновой лампы (ширина линии на полувысоте, FWHM ~ 0.5 нм), а второй – для регистрации спектра люминесценции. Для регистрации спектров поглощения спектрофлуориметр был дополнен лампой накаливания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Краситель *DiD*, благодаря своим длинным углеводородным радикалам, в воде образует нелюминесцирующие ассоциаты [13]. Однако, при добавлении его в раствор, содержащий J-агрегаты *amphi-PIC*, данный краситель выявляет интенсивную сенсibilizированную люминесценцию (Рис. 2а). При этом, интенсивность свечения J-

агрегатов уменьшается (Рис. 2а). Это связано с тем, что экситон, мигрирующий вдоль молекулярной цепочки агрегатов, попадает в потенциальную яму, образованную красителем DiD, т.к. его уровни энергии намного ниже дна экситонной зоны в J-агрегатах [6,7]. Т.о., используя краситель DiD в качестве ловушки экситонных возбуждений, можно определить эффективность экситонного транспорта в J-агрегатах *amphi*-P1C. Для этого мы варьировали концентрацию ловушек в J-агрегатах в широких пределах (Рис. 2б). Оказалось, что сенсibilизированная люминесценция ловушки и тушение люминесценции J-агрегатов наблюдаются даже при таком малом соотношении *amphi*-P1C/DiD как 1000:1, что указывает на достаточно эффективный экситонный транспорт в данных J-агрегатах.

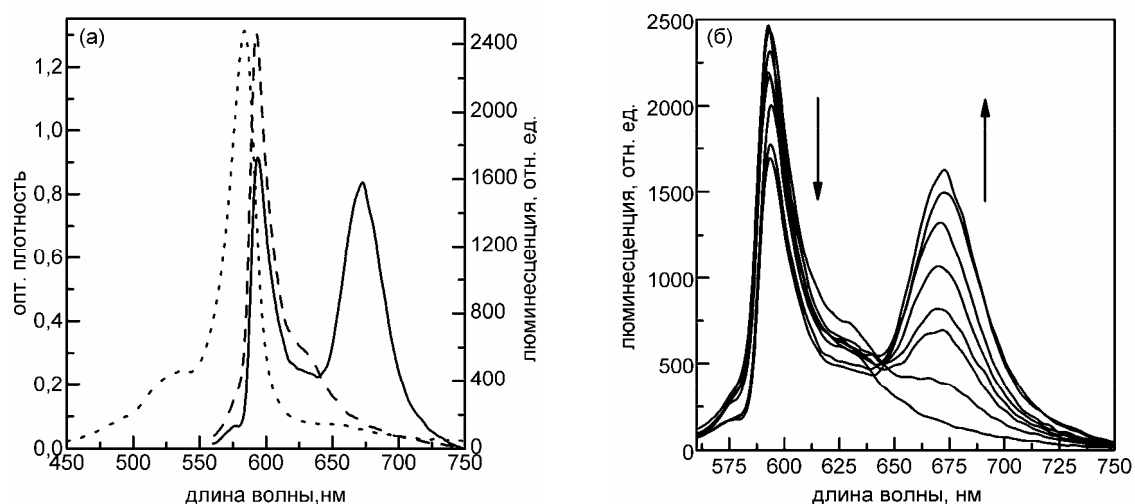


Рис.2 а) Спектры поглощения (линия из точек) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм) (сплошная линия) J-агрегатов *amphi*-P1C с DiD (*amphi*-P1C/DiD = 20:1) в растворе ДМФА/вода (1:9). Пунктирная линия – спектр люминесценции J-агрегатов в данном растворе в отсутствие DiD. б) Спектры люминесценции J-агрегатов *amphi*-P1C с ловушками DiD при различной концентрации ловушек: *amphi*-P1C/ловушка = 0:1, 1000:1, 500:1, 200:1, 100:1, 50:1, 20:1, 10:1.

Для количественного определения эффективности экситонного транспорта в J-агрегатах *amphi*-P1C было проанализировано тушение их люминесценции ловушками (Рис. 2б) при помощи известного уравнения Штерна-Фольмера [14]:

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q], \quad (1)$$

где F_0 и F – интенсивности люминесценции J-агрегатов в отсутствие и присутствии ловушек, соответственно, $[Q]$ – концентрация ловушек, K_{SV} константа Штерна-Фольмера. Отметим, что $1/K_{SV}$ указывает концентрацию ловушек, при которой тушится 50% люминесценции J-агрегатов. Отсюда, зная концентрацию *amphi*-P1C, мы можем определить параметр $N_{\text{мон/л}}$. Однако оказалось, что график Штерна-Фольмера для тушения люминесценции J-агрегатов *amphi*-P1C не является прямой, а заметно отклоняется к оси абсцисс (Рис. 3а).

Такое поведение графика Штерна-Фольмера является специфичным и связано с наличием молекул донора, не доступных тушению акцептором [14]. В таком случае используется модифицированное уравнение Штерна-Фольмера [14]:

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{1}{f_q \cdot K_{SV} \cdot [Q]} + \frac{1}{f_q}, \quad (2)$$

где вводится дополнительный параметр f_q – часть донора, доступная тушению. Если модифицированный график Штерна-Фольмера (в координатах $F_0/(F_0-F)$ от $1/[Q]$) является прямой, то ее пересечение с осью ординат дает значение $1/f_q$ (таким образом $(1 - f_q)$ определяет фракцию донора, которая люминесцирует в присутствии неограниченно большого числа акцепторов), а наклон – величину $1/(f_q \cdot K_{SV})$, из которой можно определить искомую константу Штерна-Фольмера.

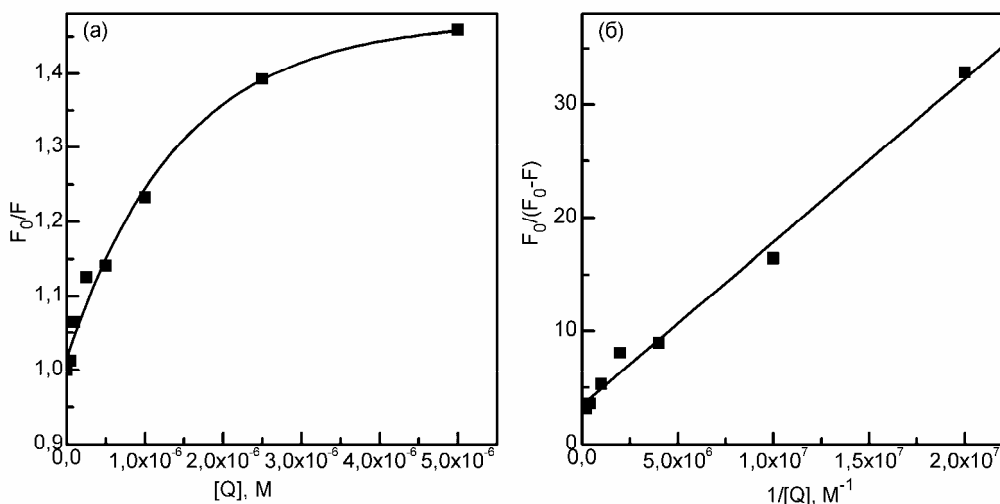


Рис.3 Графики Штерна-Фолмера тушения люминесценции J-агрегатов ловушками: а) обычный, б) модифицированный.

Действительно, модифицированный график Штерна-Фольмера для тушения люминесценции J-агрегатов *amphi*-PIC оказался прямой (Рис. 3б). Отсюда мы получили следующие величины: $f_q = 0.3$ и $K_{SV} = 2.4 \cdot 10^6 M^{-1}$. Как же можно интерпретировать величину f_q в случае экситонных возбуждений в J-агрегатах? Известно, что радиационные времена жизни для J-агрегатов крайне малы (сотни пикосекунд и меньше) [1-3]. Это значит, что скорость радиационной дезактивации становится сопоставимой со скоростью захвата экситонов ловушками [6]. А значит, есть вероятность, что часть экситонов релаксирует с излучением фотона ранее, чем они будут захвачены ловушкой, даже в случае если ловушка будет находиться в ближайшем окружении. Величина $(1 - f_q)$ (равная 0.7 для J-агрегатов *amphi*-PIC) и показывает такую вероятность.

Зная константу Штерна-Фольмера и концентрацию *amphi*-PIC в растворе, можно определить, что для J-агрегатов *amphi*-PIC $N_{\text{мон/л}} = 120$. Это сопоставимо со значением данного параметра ($N_{\text{мон/л}} = 100$) для J-агрегатов красителя JC-1-CDP, ковалентно связанного с молекулой полимера, в водном растворе [10]. Учтем, что, во-первых, агрегация JC-1-CDP управляется процессом полимеризации [10], в то время как агрегация *amphi*-PIC управляется процессом самоорганизации [6,7,12]. Более того, если проанализировать миграцию экситонов в 2D агрегатах, где $N_{\text{мон/л}} = 10\,000$ [8], то окажется, что для того, чтобы достичь ловушки экситон должен преодолеть расстояние около 100 мономеров, т.к. экситон проходит кратчайшее расстояние до ловушки равное $(N_{\text{мон/л}})^{1/d}$, где d – размерность системы [8].

Отметим, что J-агрегаты *amphi*-PIC отличаются значительной степенью беспорядка [7], что приводит к различным процессам локализации и автолокализации экситонов [7,15]. Возникает вопрос, можно ли улучшить характеристики транспорта энергии в J-агрегатах *amphi*-PIC, уменьшая степень беспорядка и блокируя процессы локализации экситонов. Недавно было показано, что для J-агрегатов ряда полиметиновых

красителей действительно удается подавить процессы автолокализации экситонов, если образовать вокруг них оболочку из молекул ПАВ ЦПБ [16]. Известно, что ПАВ ЦПБ приводит к более совершенной структуре J-агрегатов *amphi*-P1C [13].

Было записано семейство спектров люминесценции J-агрегатов с различным содержанием ловушки в присутствии ПАВ ЦПБ (Рис. 4а). Оказалось, что добавление ЦПБ улучшает эффективность экситонного транспорта в J-агрегатах *amphi*-P1C и сенсibilизированная люминесценция ловушки уже наблюдается при соотношении *amphi*-P1C/DiD = 2000:1 (Рис. 4а). Мы проанализировали тушение люминесценции J-агрегатов при помощи модифицированного (Ур. 2) уравнения Штерна-Фольмера (Рис. 4б) (как и ранее, обычное уравнение Штерна-Фольмера не давало линейной зависимости).

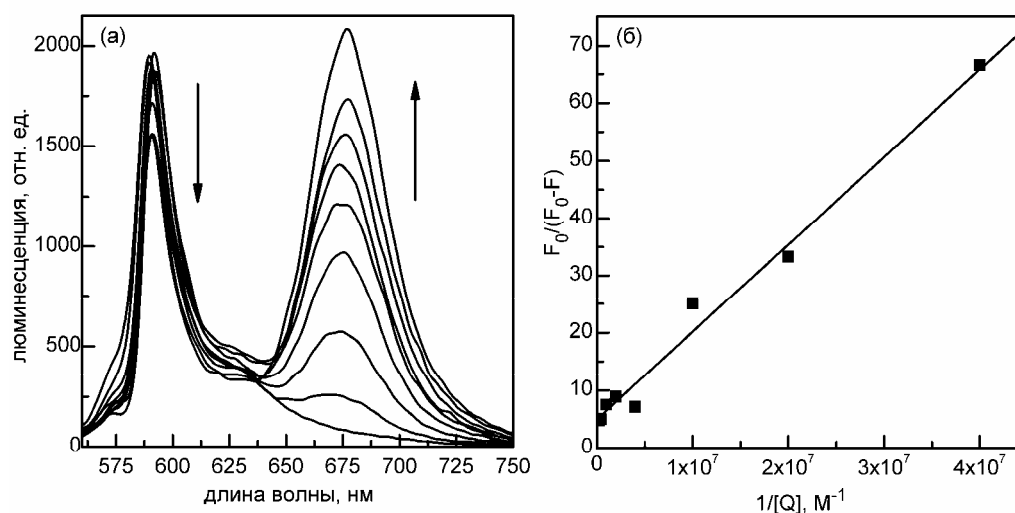


Рис.4 а) Спектры люминесценции J-агрегатов *amphi*-P1C с ловушками DiD в присутствии ЦПБ при различной концентрации ловушек: *amphi*-P1C/ловушка = 0:1, 2000:1, 1000:1, 500:1, 200:1, 100:1, 50:1, 20:1, 10:1. б) Модифицированный график Штерна-Фольмера тушения люминесценции J-агрегатов ловушками в присутствии ЦПБ.

Т.о. были получены следующие параметры: $f_q = 0.2$ и $K_{SV} = 3.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ($N_{\text{мон/л}} = 160$). Некоторое уменьшение значения f_q указывает на сокращение радиационного времени жизни экситонов [2], т.е. уменьшение беспорядка в J-агрегатах *amphi*-P1C, а значит и блокирование процессов локализации. Как и ожидалось, это привело к ощутимому увеличению эффективности экситонного транспорта в J-агрегатах *amphi*-P1C.

ВЫВОДЫ

В данной работе была изучена эффективность экситонного транспорта в J-агрегатах *amphi*-P1C при помощи ловушек экситонных возбуждений (красителя DiD). Для количественной оценки данной эффективности было использовано уравнение Штерна-Фольмера тушения люминесценции J-агрегатов ловушками. Оказалось, что классическое уравнение Штерна-Фольмера некорректно описывает тушение люминесценции J-агрегатов *amphi*-P1C и требуется применение его модифицированной формы с учетом доли донора энергии недоступного для тушения акцептором. Это связано с очень малым радиационным временем жизни экситонов в J-агрегатах сопоставимым со временем захвата экситона ловушкой. Было показано, что 50% люминесценции J-агрегатов тушится при соотношении *amphi*-P1C/DiD $N_{\text{мон/л}} = 120$, что сопоставимо с данными параметрами для других типов агрегатов и даже превышает их. Оказалось, что эффективность экситонного транспорта в J-агрегатах *amphi*-P1C можно

значительно повысить (до $N_{\text{мон/л}} = 160$), если препятствовать процессам локализации экситонов в данных J-агрегатах. Т.о. J-агрегаты amphi-PIC выявляют эффективный экситонный транспорт и могут быть предложены для создания искусственных наносистем доставки энергии, аналогичных ЛНС в растениях и фотосинтетических бактериях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mobius D. Scheibe Aggregates // *Adv. Matter.* – 1995. – Vol.7, №5. – P. 437–444.
2. Kobayashi T. (Ed.) *J-Aggregates*. Singapore: World Scientific Publishing. – 1996. – 230 p.
3. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии.* – 2006. – Т.75, №5. – С. 484–510.
4. Kirstein S., Dähne S. J-Aggregates of Amphiphilic Cyanine Dyes: Self-Organization of Artificial Light Harvesting Complexes // *Intern. J. Photoenergy.* – 2006. – Vol.2006. – article ID 20363, P. 1–21.
5. McDermott G., Prince S.M., Freer A.A. et al. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria // *Nature.* – 1995. – Vol.374. – P. 517–521.
6. Malyukin Yu.V., Tovmachenko O.G., Katrich G.S. et al. Exciton Trapping Mechanism in Quasi-ID Molecular Chains (J-aggregates) // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1998. – Vol.324. – P. 267–273.
7. Malyukin Yu.V., Sorokin A.V., Lebedenko A.N. et al. Features of exciton transport in J-aggregates of amphi-PIC // *Funct. Mater.* – 2005. – Vol.12, №1. – P. 64–68.
8. Tuszyński J.A., Jørgensen M.F., Möbius D. Mechanisms of exciton energy transfer in Scheibe aggregates // *Phys. Rev. E.* – 1999. – Vol.59, №4. – P. 4374–4383.
9. Yonezawa Y., Yamaguchi A., Kometani N. Exciton delocalization of the J-aggregate of oxacyanine dye and thiacyanine dye in LB films // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2005. – Vol.242, №4. – P. 803–806.
10. Lu L., Helgeson R., Jones R.M. et al. Superquenching in Cyanine Pendant Poly(L-lysine) Dyes: Dependence on Molecular Weight, Solvent, and Aggregation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol.124, №3. – P. 483–488.
11. Dai Z., Dähne L., Donath E., Möhwald H. Mimicking Photosynthetic Two-Step Energy Transfer in Cyanine Triads Assembled into Capsules // *Langmuir.* – 2002. – Vol.18, №12. – P. 4553–4555.
12. Lang E., Sorokin A., Drechsler M. et al. Optical Spectroscopy on Individual amphi-PIC J-Aggregates // *Nano Lett.* – 2005. – Vol.5, №12. – P. 2635–2640.
13. Malyukin Yu.V., Efimova S.L., Kemnitz K. Spectroscopy of intermolecular interaction in the system: Dye–sodium dodecylsulphate micelles // *J. Lumin.* – 2001. – Vol.94-95. – P. 239–242.
14. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. Москва: Мир. – 1986. – 496 с.
15. Malyukin Yu. Coexistence of free and self-trapped excitons in disordered J-aggregates // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2006. – Vol.3, №10. – P. 3386–3393.
16. 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. – Vol.112, №38. – P. 14762-14768.