

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ НОВОГО ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета.
Минск, Республика Беларусь. samthov@bsu.by

Исследованы спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя в процессе образования молекулярных агрегатов в растворе. Показано, что узкая коротковолновая полоса поглощения соответствует Н*-агрегатам красителя и обусловлена проявлением самоорганизованных наноструктурированных образований молекул красителя.

Полиметиновые красители (ПК) представляют собой класс органических соединений с широким диапазоном использования в качестве спектральных сенсбилизаторов, нелинейных сред, биологических флуоресцентных меток и пр. [1]. ПК могут образовывать молекулярные агрегаты, которые обладают отличными от мономеров свойствами, при этом различают J- и H-агрегаты [2]. J-агрегаты представляют собой поглощающие центры с узкой полосой поглощения, смещенной в длинноволновую область относительно спектра мономеров. Для них характерным является наличие резонансной люминесценции. H-агрегаты имеют полосы поглощения с гипсохромным спектральным сдвигом относительно полосы мономеров. H-агрегаты характеризуются люминесценцией с низким квантовым выходом либо полным ее отсутствием. Как правило, ширина полосы поглощения H-агрегатов достаточно велика и сопоставима с шириной полосы поглощения мономеров. В редких случаях обнаруживаются H-агрегаты с узкой полосой поглощения, называемые Н*-агрегатами [3].

В данной работе приведены результаты исследования свойств индотрикарбоцианинового красителя, синтезированного в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Оказалось, что в спектрах поглощения растворов индотрикарбоцианинового красителя в воде-этаноле наблюдается новая узкая полоса поглощения, которую можно отнести на счет Н*-агрегатов. Согласно литературным данным, в настоящее время отсутствует понимание природы и строения Н*-агрегатов. В связи с этим, данная работа посвящена изучению спектральных свойств индотрикарбоцианинового красителя и его молекулярных агрегатов в воде-этаноле.

Индотрикарбоцианиновый краситель является симметричным полиметиновым (цианиновым) красителем с молярной массой 765,5 г/моль. Краситель растворим в этаноле, но нерастворим в воде. Для приготовления растворов красителя в воде-этаноле концентрированный раствор красителя в этаноле добавляли в воду.

Абсорбционная спектроскопия растворов осуществлялась с помощью спектрофотометра SOLAR PV1251. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции растворов регистрировались на спектрофлуориметре Spex Fluorolog. Морфология молекулярных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя изучалась с помощью атомно-силового микроскопа HT-MDT Solver P47-PRO.

При введении этанольного раствора красителя в воду при концентрации этанола 5 % об. и концентрации красителя менее 2мкМ в спектре поглощения наблюдается характерная для полиметиновых красителей широкая полоса с коротковолновым плечом (Рис. 1) [4]. Максимум полосы расположен на 706 нм, а полуширина составляет 105 нм. При увеличении концентрации красителя в воде-этаноле наблюдается изменение формы спектра (Рис. 1). У длинноволновой полосы кроме максимума на 706 нм появляется дополнительный максимум на 658 нм, более того, возникает узкая полоса поглощения с максимумом на 514 нм и полушириной 30 нм. В спектре люминесценции наблюдается единственная полоса с максимумом на 738 нм, положение и форма которой не зависит от длины волны возбуждения (Рис. 1). Спектр возбуждения люминесценции при регистрации на 790 нм близок по форме и положе-

нию к спектру поглощения в случае низкой концентрации красителя, следовательно, люминесценцией в растворе обладают лишь центры с максимумом поглощения на 706 нм.

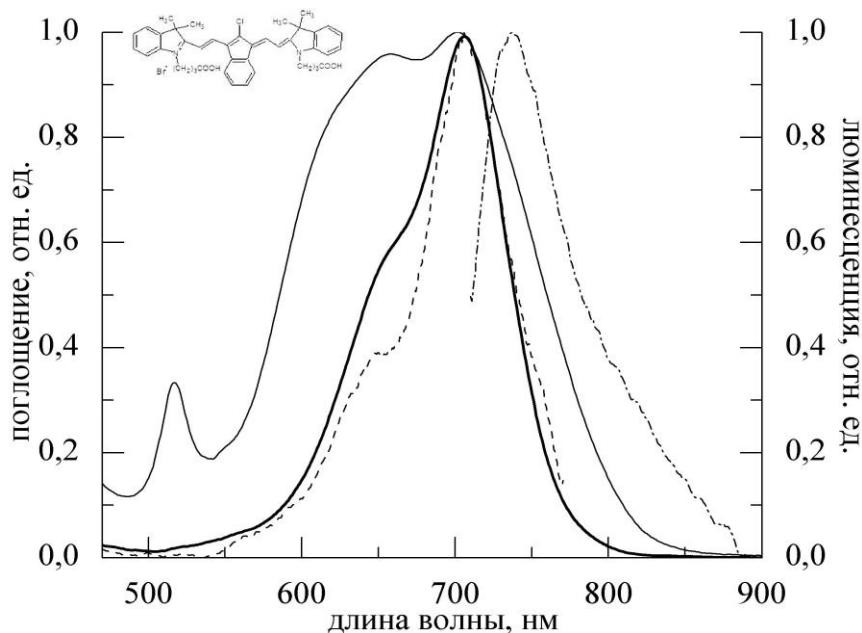


Рисунок 1 – Нормированные спектры поглощения при концентрациях красителя 0,5 мкМ (сплошная жирная линия) и 3,75 мкМ (сплошная тонкая линия); люминесценции при возбуждении на 700 нм (штрих-пунктирная линия) и возбуждения люминесценции при регистрации на 790 нм (штриховая линия) при концентрации красителя 3,75 мкМ; во всех случаях концентрация этанола 5% об. На вставке структурная формула красителя

Растворы красителя при концентрации более 2 мкМ в воде с 5 % об. этанола нестабильны. После введения этанольного раствора красителя в воду оптическая плотность в узкой коротковолновой полосе на 514 нм начинает возрастать, а поглощение в длинноволновой полосе с двумя максимумами уменьшается (Рис. 2). Полуширина коротковолновой полосы поглощения уменьшается от 30 нм до 21 нм. Изменения в спектре постепенно замедляются и останавливаются через 60-120 минут после приготовления смеси.

Для выяснения природы наблюдаемых полос поглощения и люминесценции произведены измерения спектральных свойств в зависимости от температуры в условиях выхода системы в стабильное состояние (через 120 мин после приготовления). Увеличение температуры приводит к уменьшению оптической плотности в коротковолновой полосе на 514 нм с одновременным увеличением оптической плотности в длинноволновой полосе. При температуре 60°C коротковолновая полоса отсутствует в спектре, а оптическая плотность в максимуме длинноволновой полосы на 706 нм увеличивается почти в 5 раз по сравнению с исходным значением, при этом наблюдается разгорание люминесценции на 738 нм.

Характер изменения спектра поглощения раствора и разгорание люминесценции с ростом температуры позволяют отнести полосу с максимумом поглощения на 706 нм к мономерной форме красителя. Известно, что молекулярные агрегаты распадаются на мономеры по мере роста температуры раствора [5]. Действительно, при нагревании как коротковолновая полоса поглощения на 514 нм, так и максимум на 658 нм становятся менее интенсивными, а поглощение в максимуме на 706 нм наоборот возрастает. С другой стороны, для симметричных катионных полиметиновых красителей характерно отсутствие люминесценции у Н-агрегатов [2]. Таким образом, полосу люминесценции красителя в растворе с максимумом на 738 нм и максимумом возбуждения люминесценции на 706 нм можно отнести на счет мономеров. Малый спектральный сдвиг максимума на 658 нм относительно спектра мономеров указывает на то, что поглощение в данном максимуме обусловлено Н-димерами [2]. Малая полуширина коротковолновой полосы поглощения на 514 нм позволяет отнести ее к Н*-агрегатам [4].

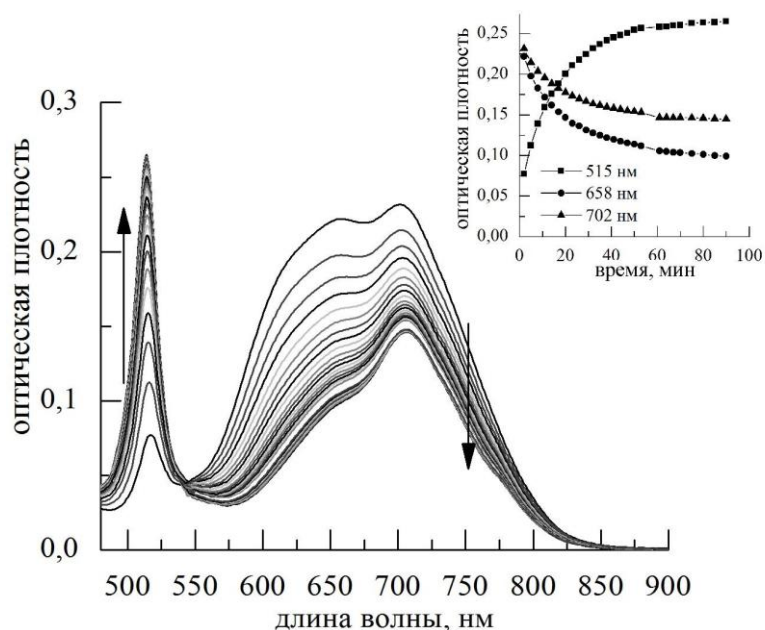


Рисунок 2 – Изменение спектра поглощения в течение 90 минут после приготовления раствора, 3,75 мкМ красителя, 5% об. этанола. На вставке кинетика изменения оптической плотности в полосах поглощения мономеров, Н-димеров и Н*-агрегатов

Для выяснения природы новой полосы поглощения растворы красителя в воде-этаноле нанесены на подложки и высушены при комнатной температуре. В спектрах поглощения и отражения таких образцов на подложках проявляются полосы поглощения мономеров, Н-димеров и Н*-агрегатов красителя. Исследования на атомно-силовой микроскопе показали, что Н*-агрегаты представляют собой наноструктурированные объекты с характерными размерами порядка 10 нм.

Таким образом, в результате исследования спектральных свойств индотрикарбонаинового красителя в растворах и на подложках установлено: При концентрациях выше 2 мкМ краситель образует Н-димеры и Н*-агрегаты; Мономеры красителя характеризуются максимумом поглощения на 706 нм, Н-димеры – максимумом на 658 нм, а Н*-агрегаты – узкой полосой поглощения с максимумом на 514 нм; В растворе люминесцируют лишь мономеры красителя; При повышении температуры Н-димеры и Н*-агрегаты распадаются; У нанесенного на подложки красителя проявляются полосы поглощения мономеров, Н-димеров и Н*-агрегатов с такими же параметрами как в растворах; Н*-агрегаты являются наноструктурированными объектами размером порядка 10 нм.

Список литературы

1. Cyanines during the 1990s: A Review / A. Mishra [et al.] // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – P. 1973-2011.
2. Hertz, A.H. Aggregation of Sensitizing Dyes in Solution and their Adsorption onto Silver Halides / A.H. Hertz // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 1977. – Vol. 8. – P. 237-298.
3. Egorov, V.V. Nature of the narrow optical band in Н*-aggregates: Dozy-chaos–exciton coupling / V.V. Egorov // *AIP Advances.* – 2014. – Vol. 4, № 077111. – P. 1-9.
4. Егоров, В.В. Алфимов, М.В. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда / В.В. Егоров // *Успехи физических наук.* – 2007. – Т. 177, № 10. – С. 1033-1081.
5. Wuerthner, F. Kaiser, T.E. Saha-Möller, C.R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials / F. Würthner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3376-3410.