

В.Ю. ПЕТРЕНКО,¹ Ю.Л. СЛОМІНСЬКИЙ,² Г.Л. СМІРНОВА,² І.А. МАЗАРЧУК,¹
О.П. ДІМІТРІЄВ¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки 41, Київ 03028)

² Інститут органічної хімії НАН України
(Вул. Мурманська 5, Київ 02094)

ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК CdTe НА УТВОРЕННЯ J-АГРЕГАТІВ ТІАМОНОМЕТИНЦІАНОВИХ БАРВНИКІВ

УДК 535, 538

Досліджено умови виникнення J-агрегатів для трьох типів тіамонометинціанінових барвників, структура яких відрізняється кінцевими групами, в залежності від їх концентрації та типу взаємодії з наночастинками CdTe розміром ~3 нм у водних дисперсіях. Виявлено вплив структури барвника на ефективність утворення J-агрегатів у розчинах та у плівках. Виявлено, що квантові точки (КТ) CdTe, стабілізовані тіогліколіевою кислотою, здатні адсорбувати J-агрегати барвника на своїй поверхні. Вперше показано, що гібридна структура барвник–CdTe може утворюватись за рахунок взаємодії від'ємно заряджених молекул барвника з від'ємно зарядженою поверхнею КТ через утворення нейтральних агрегатів. Не виявлено процесу переносу енергії із барвника на частинки CdTe ні для системи димер–CdTe, ні для системи J-агрегат–CdTe.

Ключові слова: тіамонометинціанін, тіогліколієва кислота, поліметин, псевдоізоціанін, флуколят, пептизація, редиспергування, механізм Ферстера.

1. Вступ

Поліметинові барвники виявляються унікальними перетворювачами світлової енергії у видимій та ближній інфрачервоній області спектра [1, 2], які здатні посилювати чи ослаблювати, змінювати довжину хвилі випромінювання залежно від умов, в яких вони знаходяться. Це дає можливість використовувати їх як активні середовища у лазерах, фоторезисторах тощо [3]. J-агрегати, що утворюються з таких барвників під дією зовнішніх чинників, мають вузьку смугу поглинання та люмінесценції, що, у свою чергу, дозволяє використовувати їх у фотографічних засобах та у виготовленні LED дисплеїв [4–6].

J-агрегати ціанінових барвників уже довгий час привертають увагу своїми незвичайними властивостями, такими як висока температурна стабільність [7], а також суттєве збільшення інтенсивності люмінесценції у бінарних сполуках [8] та у плівках полімерів [9].

У роботі [7] досліджено властивості формування J-агрегатів похідних карбоціанінів у розчинах зворотних міцел, досліджено структуру цих агрегатів, а також показано залежності спектрів фотолюмінесценції від температури. В результаті автори приходять до висновку, що при зменшенні температури розчину можна досягти звуження та збільшення інтенсивності J-смуги. З іншого боку, у роботі [8] показано результати взаємодії трьох типів ціанінових барвників у розчинах, які містять у собі поверхнево-активну речовину бромід n-цетилпіридину, що спричиняє підвищення агрегації цих барвників, більше того, таке підвищення

© В.Ю. ПЕТРЕНКО, Ю.Л. СЛОМІНСЬКИЙ,
Г.Л. СМІРНОВА, І.А. МАЗАРЧУК,
О.П. ДІМІТРІЄВ, 2013

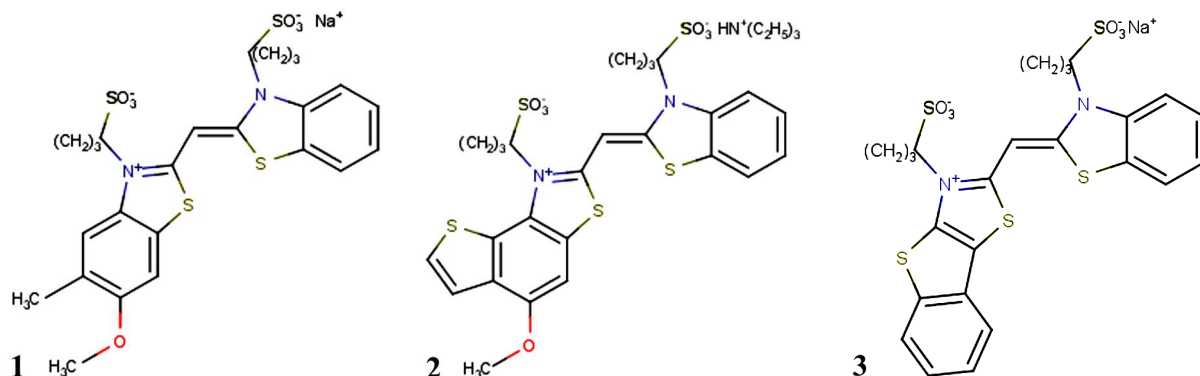


Рис. 1. Хімічна структура барвників

приводить до збільшення квантового виходу люмінесценції. Не менш цікаві результати отримали автори статті [9], де досліджено ефективність екситонного транспорту в J-агрегатах псевдоізоціаніну у тонких плівках полівінілового спирту (PVA) за допомогою екситонної пастки. А також показано, що у такій плівці 50% люмінесценції J-агрегатів гаситься.

Оскільки залежно від умов поліметинові барвники можуть утворювати різні молекулярні агрегати (димери, J-агрегати) [10–12] то і не менш цікавим є вивчення здатності цих органічних барвників до самоорганізації під час введення у розчин нанорозмірних домішок, що сприяють їх J-агрегації, що було показано у роботі [13], де розглядається вплив домішок глини у розчині на спектральні характеристики псевдоізоціаніну (PIC). Автори цієї статті показали легкість отримання J-агрегатів у таких розчинах, а також їх високу стабільність.

Останнім часом зростає інтерес до дослідження впливу дрібнодисперсних частинок, таких як CdSe, на J-агрегацію органічних барвників. У роботі [14] розглядається утворення сполук J-агрегатів з квантовими точками, що були отримані поєднанням позитивно або негативно заряджених агрегатів барвників та протилежно заряджених квантових точок. Цей ефект зумовлений силами електростатичної взаємодії між молекулами барвника і нанокристалом.

З іншого боку, взаємодія однаково заряджених частинок не досліджувалась, оскільки очікується їх електростатичне відштовхування і нездатність об'єднуватись у гібридний агрегат. У даній роботі було зроблено спробу отримати J-агрегацію

барвника на квантових точках CdTe, поверхня яких має заряд того самого знака, що і молекула барвника.

2. Експериментальна частина

2.1. Приготування зразків

Дисперсію нанокристалів CdTe у розчині води було отримано за такою методикою: синтез здійснювався за рахунок взаємодії CdI₂ та H₂Te, отриманої електрохімічним відновленням телуру на телуровому електроді у присутності тіогліколієвої кислоти (TGA). Отриманий розчин містив частинки CdTe розміром від 2 до 10 нм, після чого відділяли флуколяти 1-ї фракції на центрифuzі.

Осілі флуколяти виділеної фракції пептизували в деіонізованій воді. Встановлено [15], що додавання води до ізольованих осадів приводить до редиспергування з утворенням міцних колоїдних розчинів, які містять у собі квантові точки з вузьким розмірним розподілом.

Флуколяти, пептизовані у воді, характеризуються рН = 7,0. Розмір наночастинок CdTe визначали зі співвідношення діаметра частинки *D* і довжини хвилі поглинання першого екситонного максимуму [16]. За цими даними *D* = 3 нм, концентрація CdTe *c* = 8,5 · 10⁻⁶ М.

Для дослідження вибрано тіамонометинціаніни несиметричної будови (рис. 1, 1–3). Барвники (1–3) синтезовані стандартним методом [17] конденсацією 3-{2-[(3-сульфопропіл)тіо]-1,3-бензотіазолій-3-іл-3}пропан-1-сульфонату з четвертинними солями 3-[2,5-диметил-6-метокси-(1,3-бензотіазолій-3-іл-3)пропан-1-сульфонату, 3-[5-метокси-2-метил(тієно-[2,3-е] [1,3]бензотіазолій-3-іл-3)пропан-1-сульфонату або 3-[2-метил-(бензотіє-

но[2,3-d]тіазолі-3-іл-3)]пропан-1-сульфонату. Будова барвників підтверджена дослідженням ЯМР спектрів та даними елементного аналізу.

Початкові водні розчини барвників було приготовано у об'ємі 1,5 мл з концентрацією 10^{-3} моль/літр. Водні суміші барвників і наночастинок були приготовані таким чином: у кювету з водою додавався водний розчин барвника, а після цього у отриманий розчин додавався колоїдний розчин нанокристалів CdTe. Для порівняння поведінки спектрів у кювету з водою окремо додавали розчин CdTe. Для дослідження поведінки нанокристалів та барвників у водному розчині KCl концентрацією 0,1 М приготований розчин заливали у кювету, після чого барвники та CdTe додавали у таких же пропорціях, як і у водний розчин без KCl. У цьому процесі концентрація KCl у розчині зменшувалась від 0,1 М до 0,06 М (у подальшому будемо використовувати середнє значення концентрації 0,075 М). Впродовж усього циклу дослідів з окремим барвником кювета, в якій готувались розчини, була тією самою.

Композитні плівки були приготовані з кінцевих розчинів, що робилось шляхом нанесення даних розчинів на скляні пластинки за допомогою дозатора.

2.2. Методика досліджень

Для вимірювання спектрів поглинання та фотолюмінесценції використовувався спектрофотометр Avantes-2048, у ролі джерела збудження для вимірювання спектрів люмінесценції використовувався діодний лазер марки DPSS з довжиною випромінюваного світла 408 нм та потужністю 150 мВт, для вимірювання спектрів поглинання – галогенова лампа Ocean Optics LS-1.

Дослідження морфології плівок проводилось у поляризованому та неполяризованому світлі на біологічному мікроскопі дослідницького класу XY-B2. При розгляді зразків у поляризованому світлі поляризатор було встановлено між джерелом світла та зразком, а аналізатор – на окулярі мікроскопа.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Спектральні прояви агрегації барвників у водних розчинах

Мономери барвника у розбавленому розчині ДМФ виявляють смугу поглинання на 440 нм (рис. 2,

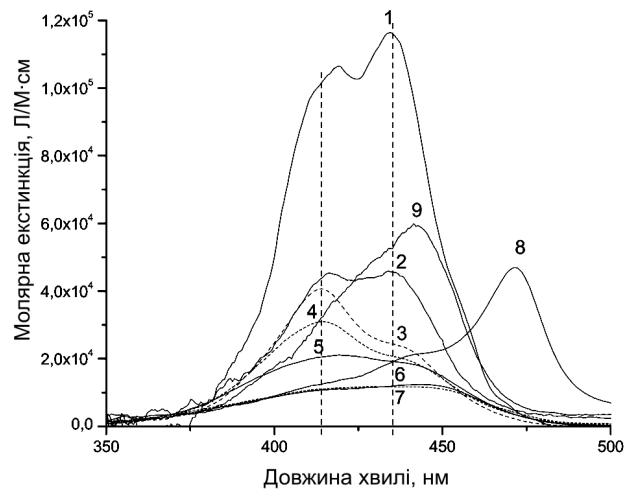


Рис. 2. Екстинкція барвника 1, перерахована на 1 моль речовини при різних концентраціях барвника: 1 – концентрація $4 \cdot 10^{-7}$ М; 2 – $9,1 \cdot 10^{-7}$ М, 3 – 10^{-5} М, 4 – $3,15 \cdot 10^{-5}$ М, 5 – $6,21 \cdot 10^{-5}$ М, 6 – 10^{-3} М, 7 – $1,09 \cdot 10^{-4}$ М, розчинник вода, 8 – концентрація 10^{-4} М у розчині електроліту, 9 – 10^{-5} М у ДМФ

крива 9), аналогічна смуга, але зсунута на 5 нм у короткохвильовий бік за рахунок сольватохромного ефекту спостерігається у розбавленому водному розчині (рис. 2, крива 1). При збільшенні концентрації барвника у водних розчинах було знайдено, що барвники утворюють асоціати двох типів. По-перше, смуга поглинання мономера на ~ 435 нм у розбавленому розчині поступово перетворюється у короткохвильову смугу на ~ 415 нм, що свідчить про утворення димерів барвника (рис. 2). Аналогічну закономірність було знайдено для барвників 2 та 3, але з їх спектрів поглинання можна зробити висновок, що молекули барвника 2 утворюють димери у воді не так ефективно, як 1 та 3.

По-друге, подальше збільшення концентрації барвника веде до падіння молярного коефіцієнта екстинкції та уширення смуги поглинання, що свідчить про утворення більш крупних асоціатів, ніж димери (рис. 2, криві 5, 6). З іншого боку, не спостерігалось чітко вираженого прояву J-агрегації барвників у спектрів поглинання водних розчинів.

Під час введення цього ж барвника (концентрація 10^{-4} М) у розчин електроліту (рис. 2, крива 8) спостерігається падіння інтенсивності смуги димерів та поява нового піка на 475 нм. Варто зауважити, що при такій самій концентрації у водному

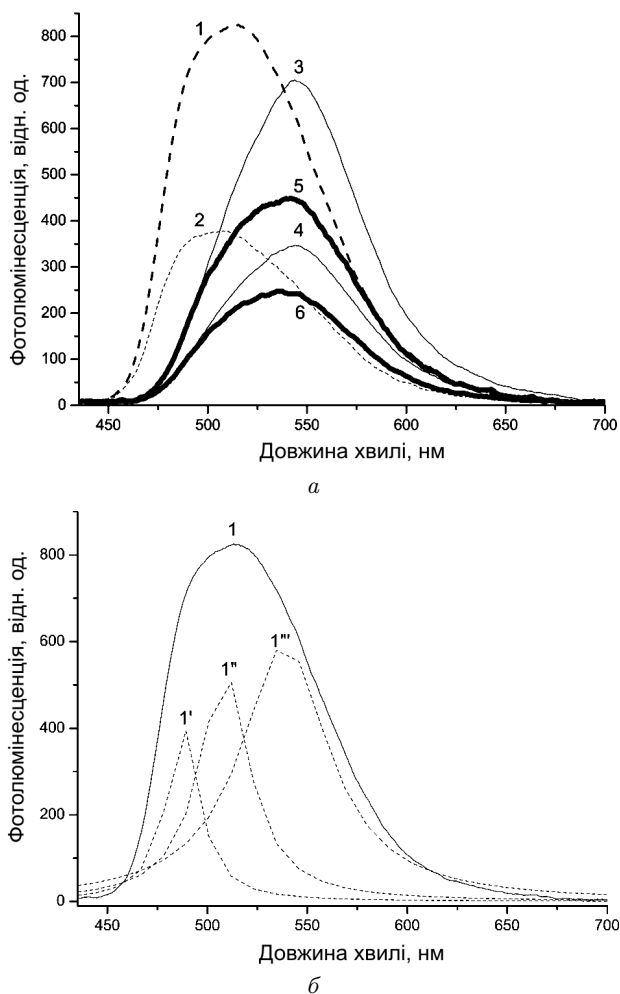


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції барвників **1, 2, 3** з концентраціями $3,15 \cdot 10^{-5}$ М (криві **1, 3, 5** відповідно) та 10^{-5} М (криві **2, 4, 6** відповідно), розчинених у воді, а та спектр фотолюмінесценції барвника **1** з концентрацією $3,15 \cdot 10^{-5}$ М, розкладений на лоренціани (**1', 1''** і **1'''**), (**б**)

розчині (крива **7**) у спектрі не спостерігається підвищення екстинкції у даній області.

Спектри фотолюмінесценції водних розчинів усіх барвників мають один чітко виражений пік; при збільшенні концентрації барвника зсуву у короткохвильову область спектра та звуження смуги не відбувається, що свідчить, на перший погляд, про відсутність утворення J-агрегатів цих барвників у воді. Але, треба зазначити, що спектр барвника **1** (рис. 3, *a* криві **1** і **2**) відрізняється від інших помітною асиметрією смуги фотолюмінесценції. Розклавши цю криву на лоренціани, мо-

жна отримати три піки (рис. 3, *б*), що відповідають довжинам хвиль 488, 511 та 536 нм. Довжина хвилі короткохвильової смуги ($\lambda = 488$ нм) та її півширина ($\Delta = 20$ нм) відповідають довжині хвилі фотолюмінесценції ($\lambda = 483$ нм) та півширині смуги ($\Delta = 19$ нм), відповідно, першого піка лоренціану цього ж барвника у електроліті, що буде розглянуто далі, який, у свою чергу, відповідає люмінесценції J-агрегатів. Внесок J-агрегатів у водному розчині барвника можна приблизно оцінити за допомогою співвідношення площі під лоренціанами кривої фотолюмінесценції, що відповідають фотолюмінесценції J-агрегатів до сукупної фотолюмінесценції мономерів та димерів (рис. 3, *б*), яке має співвідношення $\approx 1/3$, та квантового виходу J-агрегатів у розчині електроліту до квантового виходу мономерів та димерів у водному розчині при однакових концентраціях барвника, яке становить $\approx 2/1$. З цих даних не більше 15% молекул у такому розчині (рис. 3, *б*) мають становити J-агрегати.

3.2. Взаємодія барвників з нанокристаллами CdTe у водних розчинах

Додавання дисперсії CdTe у водний розчин барвника **1** не виявило будь-яких якісних змін у спектрах поглинання барвника. З рис. 4, *a* видно, що спектри поглинання CdTe з барвником є лише суперпозицією спектрів окремих складових розчину, і утворення J-агрегатів не спостерігається. У спектрах фотолюмінесценції (рис. 4, *б*) зсуву смуги випромінювання також не відбувається, а відносно менша інтенсивність фотолюмінесценції CdTe у присутності барвника порівняно з фотолюмінесценцією чистої дисперсії CdTe зумовлена поглинанням випромінювання джерела збудження молекулами барвника, оскільки це поглинання відбувається на довжині хвилі лазера (рис. 4, *a*), і тому ефективна інтенсивність збудження дисперсії CdTe буде меншою, ніж у відсутності барвника. Поведінка спектрів поглинання та люмінесценції двох інших барвників у воді принципово нічим не відрізняється від показаних вище, тому наведено тільки результати для першого з них.

Оскільки мономери барвника та нанокристали CdTe мають однаковий заряд і відштовхуються один від одного за рахунок електростатичної взаємодії, то і утворення J-агрегатів барвника на поверхні квантових точок не очікується, що підтвер-

джується спектрами фотолюмінесценції (рис. 4, б). Вихідна крива люмінесценції барвника зменшує свою інтенсивність при додаванні дисперсії CdTe, але не відбувається зміна її профілю, тобто мономер не перетворюється у будь-які асоціати. Гасіння люмінесценції барвника не пов'язано з переносом енергії до нанокристалів, оскільки не спостерігається збільшення фотолюмінесценції CdTe. Цей висновок узгоджується з тим, що молекули барвника і частинок CdTe мають однаковий заряд і відштовхуються один від одного, що не дозволяє їм наблизитися один до одного на відстань порядку кількох нанометрів, необхідну для переносу енергії по механізму Ферстера [18]. З додаткового спектра (рис. 5, а), де суцільною лінією позначено спектр поглинання CdTe з концентрацією $5 \cdot 10^{-6}$ М, а пунктирною – з концентрацією $8,5 \cdot 10^{-6}$ М видно, що у нанокристалів CdTe присутні два піки поглинання (415 та 530 нм), другий пік не так чітко виражений при концентрації $2,6 \cdot 10^{-6}$ М, але його присутність у попередніх спектрах дає нам підстави вважати, що відбувається перекривання смуги люмінесценції донора зі смугою поглинання акцептора.

3.3. Взаємодія барвників з нанокристалами CdTe у розчині електроліту

Розчинення барвників у електроліті приводить до появи вузької смуги поглинання, зсунутої відносно поглинання мономерів у червоний бік спектра на довжині хвилі $\lambda = 471$ нм (для барвника 1, рис. 5), що свідчить про формування J-агрегатів. Було знайдено, що додавання дисперсії CdTe у розчин барвника у електроліті може впливати на перебудову його асоціатів, що, в свою чергу, залежить від структури самого барвника. Так, додавання дисперсії CdTe у розчин барвника 1 не виявило значних змін у спектрах поглинання. З рис. 5, а видно, що спектри поглинання CdTe з барвником є майже суперпозицією спектрів окремих складових розчину, і з цих даних не можна зробити висновок щодо впливу CdTe на барвник. Але у спектрах фотолюмінесценції барвника у присутності CdTe спостерігається підвищення інтенсивності фотолюмінесценції J-агрегатів (крива 4, рис. 5, б).

Різницю у змінах спектрів поглинання і люмінесценції можна пояснити тим, що квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів є помітно більшим по-

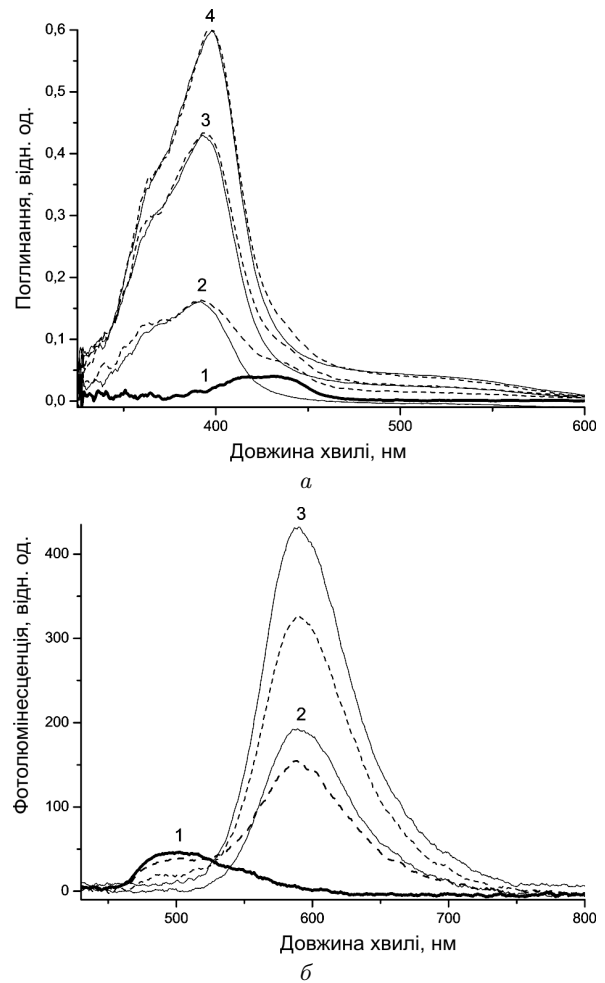


Рис. 4. Зміна спектрів поглинання (а) та фотолюмінесценції (б) при додаванні у водний розчин барвника 1 з концентрацією са. 1, $1 \cdot 10^{-6}$ М (крива 1) дисперсії CdTe (пунктирні криві) у порівнянні зі спектрами чистої дисперсії CdTe (суцільні криві) з концентрацією CdTe: 2 – $9,3 \cdot 10^{-8}$ М; 3 – $2,7 \cdot 10^{-7}$ М; 4 – $4,4 \cdot 10^{-7}$ М

рівняно з квантовим виходом люмінесценції мономерів барвника, в той час, як коефіцієнти екстинкції мономерів і J-агрегатів є близькими (рис. 6), тому ефекти перебудови J-агрегатів будуть краще помітні у спектрах люмінесценції, але майже непомітні у спектрах поглинання. Таким чином, можна відзначити тенденцію до зростання кількості J-агрегатів 1 під дією CdTe. Але, як і у випадку мономерів, взаємодія J-агрегатів барвника і CdTe не приводить до ефектів переносу енергії.

Більш чітка картина впливу частинок CdTe на барвник спостерігається у випадку барвника 2.

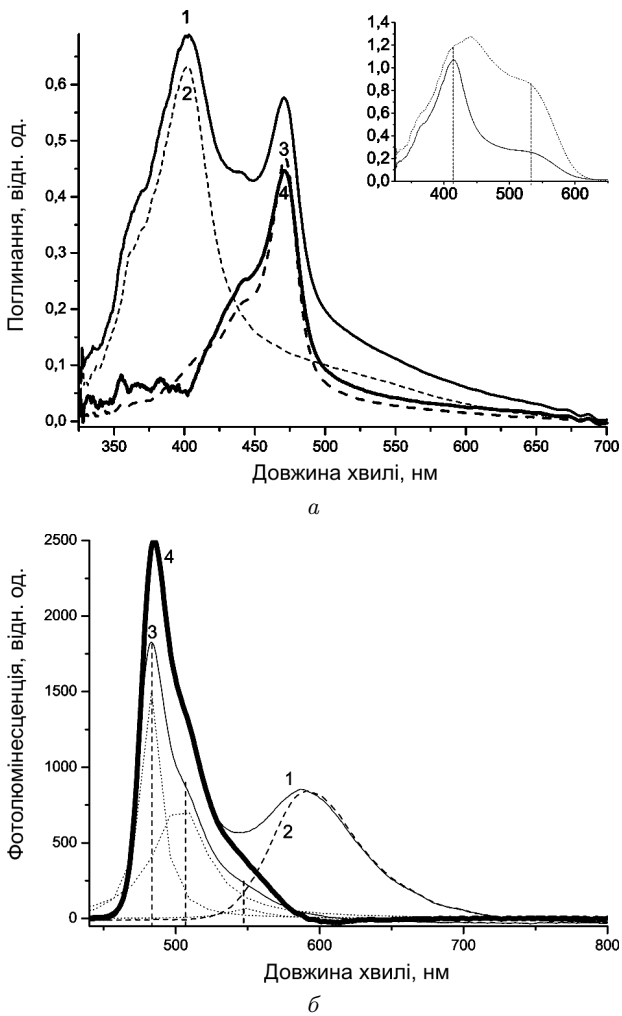


Рис. 5. Спектри поглинання (а) і фотолюмінесценції (б) при додаванні дисперсії CdTe до розчину барвника **1** у електроліті: **1** – суміш CdTe ($2,6 \cdot 10^{-6}$ М) та барвника (10^{-4} М); **2** – CdTe ($2,6 \cdot 10^{-6}$ М) у відсутності барвника; **3** – барвник (10^{-4} М) у відсутності CdTe; **4** – різниця спектрів **1** та **2**. Показано розклад кривої фотолюмінесценції барвника на лоренціани. Товщина кювети 1 мм. На вставці суцільною лінією позначено спектр поглинання CdTe з концентрацією $5 \cdot 10^{-6}$ М, а пунктирною з концентрацією $8,5 \cdot 10^{-6}$ М

Спектр поглинання барвника у розчині електроліту має три піки на довжинах хвиль 426, 453, 475 нм (рис. 7, а). Перший відповідає поглинанню димерів барвника, другий – мономерів. Положення максимумів цих смуг збігається з відповідними смугами мономерів та димерів, отриманих у водних розчинах (рис. 2). На відміну від водних розчинів, в електроліті спостерігається додаткова смуга, яка зсу-

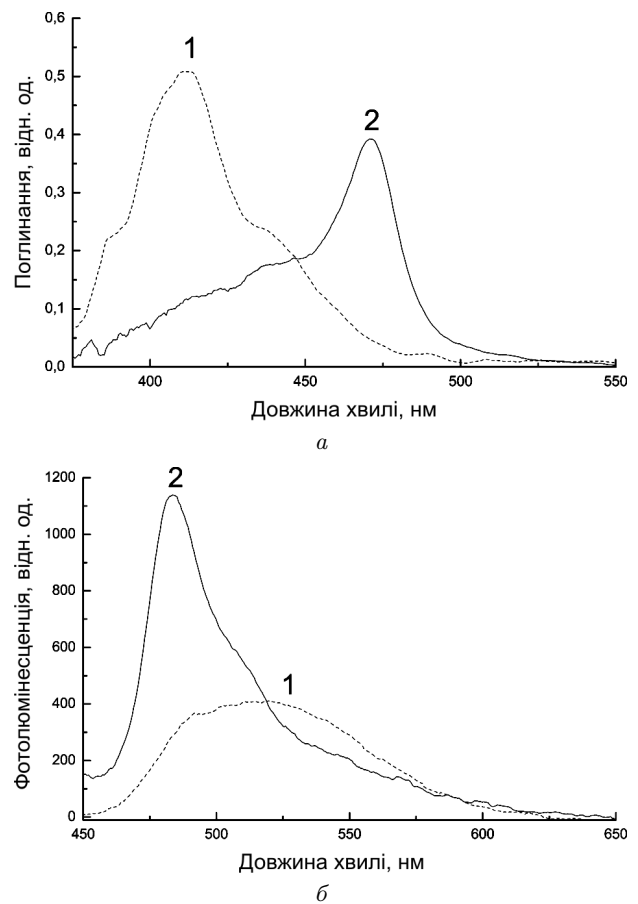


Рис. 6. Спектри поглинання (а) та фотолюмінесценції (б) барвника **1** з концентрацією $ca. 10^{-4}$ М у водному розчині (**1**) та водному розчині електроліту KCl з концентрацією $\sim 0,1$ М (**2**). Товщина кювети 1 мм

нута у червоний бік спектра на 475 нм. Це відповідає формуванню J-агрегатів. Слід відзначити, що роль електроліту у формуванні J-агрегатів полягає у тому, що іони електроліту відповідного знака здатні стабілізувати структуру ланцюга хромофорів з однаковим знаком заряду.

При додаванні CdTe у розчин **2** спостерігається помітне підвищення інтенсивності смуги поглинання J-агрегатів, що, звісно, свідчить про їх інтенсивне утворення завдяки квантовим точкам CdTe. Одночасно спостерігалось поступове випадіння осаду у кюветі за рахунок формування нерозчиненої фракції з компонентів суміші. З різниці спектрів **2** та **3** на рис. 7, а видно, що крива набуває від'ємних значень, оскільки поглинання CdTe у суміші з барвником зменшилось. Такий ефект

спричинений випадінням осаду у кюветі, оскільки при коагуляції частинок CdTe та барвника частина матеріалу віддаляється із зони вимірювання.

Пік фотолюмінесценції барвника при додаванні CdTe з 530 нм змістився у короткохвильову область спектра на 502 нм і змінив свою форму на більш вузьку смугу (рис. 7, б), що підтверджує зазначений вище висновок щодо посилення формування J-агрегатів у присутності нанокристалів CdTe. Необхідно зазначити, що спектр люмінесценції CdTe у присутності барвника також змінюється і стає менш інтенсивним (рис. 7, б). Цей факт не можна пояснити поглинанням барвником світла на 408 нм, яке є джерелом збудження люмінесценції нанокристалів, оскільки поглинання J-агрегатів у цій області не є значним (рис. 7, а). Можливим механізмом гасіння люмінесценції нанокристалів може бути безпроменева релаксація збудженого електрона в результаті переносу заряду з поверхні CdTe на J-агрегат. Слід зазначити, що і в цьому випадку потрібен безпосередній контакт між нанокристалом і молекулами барвника.

Зміна форми смуги барвника в спектрах люмінесценції і поглинання при додаванні нанокристалів, а також випадіння в осад суміші дають додаткові факти про те, що відбувається взаємодія молекул барвника з наночастинами. Однаковий електричний заряд компонентів (молекули барвника і нанокристалів CdTe) свідчить про те, що взаємодія не є електростатичною. На наш погляд, формування електрично нейтральних J-агрегатів за допомогою іонів електроліту є критичною умовою взаємодії. Агрегат здатний адсорбуватися на поверхні нанокристала; таким чином, змінюється рівновага у розчині між вільними і зв'язаними з наночастинами агрегатами. Формування зв'язаних агрегатів веде до появи нових J-агрегатів з мономерів і димерів у розчині, які знову адсорбуються на поверхні CdTe. Гібридна частинка CdTe/J-агрегат барвника є нерозчинною і випадає в осад. Подальший доказ специфіки утворення композитного матеріалу дає структура плівок.

3.4. Формування композитних плівок

Осадження молекул барвника з розчину у плівку природно веде до їх асоціації і утворення агрегатів. Навіть у плівках, утворених з водних розчинів барвників, спостерігається J-агрегація їх молекул. Найбільш чітко це проявляється у плівці барвни-

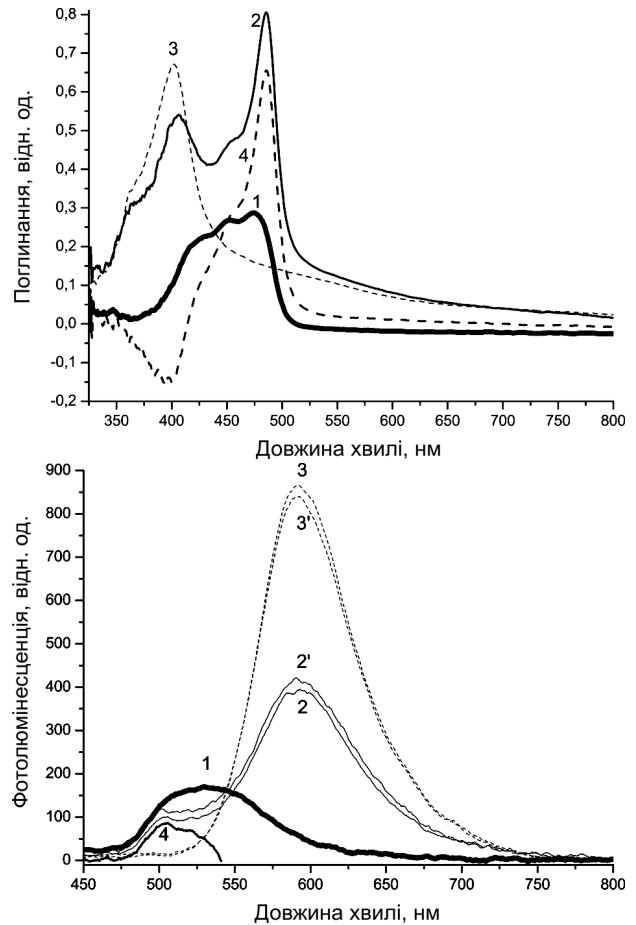


Рис. 7. Спектри поглинання (а) та фотолюмінесценції (б) барвника 2 з концентрацією $\text{ca. } 10^{-4}$ М (крива 1) у водному розчині електроліту KCl (са. 0,075 М) та його суміші з дисперсією CdTe концентрацією $2,6 \cdot 10^{-6}$ М (крива 2) та $1,5 \cdot 10^{-6}$ М (крива 2'). Криві 3 і 3' – відповідні спектри CdTe у відсутності барвника; 4 – різниця спектрів 2 та 3

ка 3 (рис. 8, а), де агрегати утворюють структуру у вигляді ланцюжка. Ланцюжок можна було спостерігати за допомогою поляризаційної мікроскопії (рис. 8, б), це означає, що така структура повертає кут поляризації і є кристалічною.

Спектри поглинання плівки 3 (рис. 9) показують вузьку смугу з максимумом на 487 нм, притаманну J-агрегатам, що підтверджує, що у плівці вони дійсно створюються. Видно, що у спектрі поглинання майже відсутні піки мономерів та димерів, це дає нам підстави вважати, що на фотографіях зображено ланцюжок з J-агрегатів, які кристалізувалися на поверхні скла. З іншого боку, морфології



a



б



в

Рис. 8. Зображення плівки барвника **3** (*a*), (*б*) з водного розчину і (*в*) гібридної плівки барвник **3** – нанокристали CdTe з розчину електроліту, лінійне збільшення $\Gamma = 200$: *a*, *в* – у неполяризованому світлі; *б* – у схрещених поляризаторах

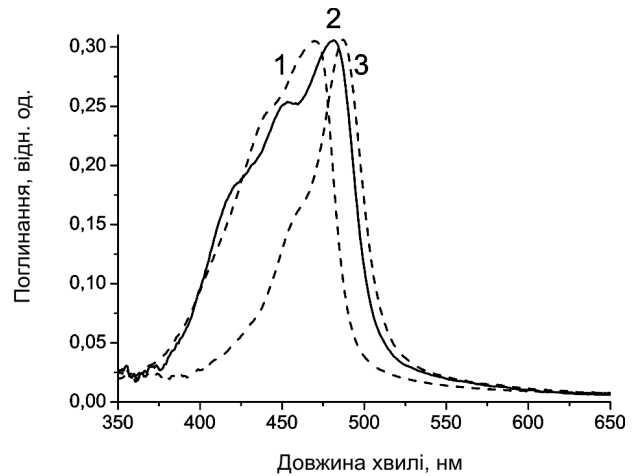


Рис. 9. Спектри поглинання плівок барвників, отриманих з водних розчинів: 1 – **1**; 2 – **2**; 3 – **3**

плівок **1** і **2** з водних розчинів (не показано) та їх спектри поглинання відповідно (рис. 9), показують менш чітко виражену тенденцію до формування J-агрегатів.

Додавання дисперсії CdTe і формування гібридної структури змінює морфологію плівки. Порівнявши рис. 8, *a* та *в*, бачимо суттєву відмінність між морфологією плівок: нанокристали CdTe у суміші з барвником **3** утворюють чітку гілкоподібну структуру. Аналогічна морфологія спостерігалась для гібридних плівок на основі двох інших барвників. Щоб з'ясувати механізм утворення даних структур, було зроблено розрахунок фрактальних розмірностей для структур, зображених на рис. 8, *в*. Фрактальна розмірність розраховувалась за методом, наведеним у [19]. Для цього фотографія розбивалась на сітку з комірок, кожній з яких приписувалась, або заповнення, або пустий об'єм, та підраховувалась кількість заповнених комірок.

Зі співвідношення отримуємо розмірність фракталу D :

$$D = \frac{\ln N_1}{\ln(L/l_0)},$$

де N_1 – кількість заповнених комірок, L – розмір об'єкта на фотографії, l_0 – розмір комірки. Для барвника **2** отримано $D \approx 1,76$, а для **3** – $D \approx 1,74$. Згідно з [19], ці значення відповідають моделі агрегації кластерів (cluster-cluster aggregation. CCA), тобто спочатку формуються кластери з вихідних

частинок, які після цього злипаються. Така модель відповідає зробленому висновку щодо адсорбції J-агрегатів на поверхні наночастинок CdTe, які формують гібридні кластери, що і випадають в осад у вигляді фрактальної структури.

4. Висновки

На основі дослідження поведінки трьох типів тіамонометинціанінових барвників у водному розчині, розчині електроліту та плівках показана різна здатність утворювати J-агрегати залежно від структури барвника. Відсутність кінцевих груп у фенольного кільця молекули **3** веде до більш чітко вираженого формування J-агрегатів у плівках. Але два інших барвника показали кращу здатність формувати J-агрегати у розчині електроліту. Формування J-агрегатів у всіх типів молекул проходить через формування димерів як проміжного кроку.

Барвники показали також різну здатність до взаємодії з нанокристалом CdTe. У водних розчинах, де формування J-агрегатів ще не відбувається, сили електростатичного відштовхування однаково заряджених молекул барвника і частинок CdTe не приводять до формування будь-яких гібридних структур. У розчині електроліту нейтральні J-агрегати здатні адсорбуватись на поверхні CdTe і формувати таким чином гібридну структуру, яка випадає в осад. Зсув рівноваги у розчині за рахунок віддалення гібридних частинок веде до подальшого формування J-агрегатів з молекул у розчині. Найбільш ефективні процеси утворення J-агрегатів у присутності частинок CdTe показав барвник **3**. Таким чином, наявність кінцевих груп у фенольного кільця тіамонометинціанінової молекули є досить критичною умовою формування J-агрегатів як у присутності, так й у відсутності сторонніх частинок.

1. A.I. Tolmachev, Yu.L. Slominskii, and A.A. Ishchenko, *NATO ASI Series 3, Eds. S. Daehne, U. Resch-Genger, O.S. Wolfbeis* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1998), vol. 52, p. 385.
2. Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский, *Фотоника молекулярных полупроводниковых композиций на основе органических красителей* (Наукова Думка, Киев, 2005).
3. A.A. Ishchenko, *Specialty Polymers Materials and Applications*, edited by F. Mohammad, (I.K. Intern. Publ. House, New Delhi, 2007), p. 301.

4. B.H. Soffer and B.V. McFarland, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 266 (1967).
5. P.P. Sorokin and J.R. Lankard, *IBM J. Res. Develop.* **10**, 162 (1966).
6. *Лазеры на красителях*, под. ред. Ф.П. Шефера (Мир, Москва, 1976).
7. I.I. Filimonova, S.L. Yefimova, and A.V. Sorokin, *Functional Materials* **19**, 348 (2012).
8. G.Ya. Guralchuk, I.K. Katrunov, R.S. Grynyov, A.V. Sorokin, S.L. Efimova, I.A. Borovoy and Y.V. Malyukin, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14762 (2008).
9. A.V. Sorokin, B.A. Gnap, I.I. Fylymonova, and S.L. Yefimova, *Functional Materials* **19**, 70 (2012).
10. М.Г. Рева, Л.В. Левшин, Б.Д. Рыжиков, *ЖПС* **33**, 668 (1980).
11. А.К. Чиби́сов, *Химия высоких энергий* **41**, 239 (2007).
12. Р.С. Гринев, А.В. Сорокин, Г.Я. Гуральчук, С.Л. Ефимова, И.А. Боровой, Ю.В. Малюкин, *Биофизический вестник* **21(2)**, 101 (2008).
13. A. Dixon, C. Duncan, and H. Samha, *American journal of undergraduate research* **3**, 29 (2005).
14. J.E. Halpert, J.R. Tisher, G. Nair, B.J. Walker, W. Liu, V. Bulovik, M.G. Bavendi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 9986 (2009).
15. M.V. Kovalenko, M.I. Bodnarcyuk, A.L. Strouk and S.Ya. Kuchmii, *Theoretical and Experimental chemistry* **40**, 220 (2004).
16. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003).
17. F.M. Hamer, *The Cyanine Dyes and Related Compounds* (Intersci. Publ., NY, London 1964).
18. V.M. Agranovich, Yu.N. Gartstein, and M. Litinskaya, *Chem. Rev.* **111**, 5179 (2011).
19. Б.М. Смирнов, *УФН* **161**, 171 (1991).

Одержано 14.06.12

В.Ю. Петренко, Ю.Л. Сломинский,
Г.Л. Смирнова, И.А. Мазарчук, А.П. Димитриев

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdTe НА ОБРАЗОВАНИЕ J-АГРЕГАТОВ ТИАМОНОМЕТИНЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Резюме

Исследованы условия возникновения J-агрегатов для трех типов тиамонометинцианиновых красителей, структура которых отличается концевыми группами, в зависимости от их концентрации и типа взаимодействия с наночастицами CdTe размером ~3 нм в водных дисперсиях. Обнаружено влияние структуры красителя на эффективность образования J-агрегатов в растворах и в пленках. Выявлено, что квантовые точки (КТ) CdTe, стабилизированные тиогликолевой кислотой, способны адсорбировать J-агрегаты красителя на своей поверхности. Впервые показано, что гибридная структура краситель-CdTe может образовываться за счет взаимодействия отрицательно заряженных молекул красителя с отрицательно заряженной поверхностью

КТ через образование нейтральных агрегатов. Не выявлено процесса переноса энергии от красителя на частицы CdTe ни для системы димер–CdTe, ни для системы J-агрегат–CdTe.

*V.Yu. Petrenko, Yu.L. Slominskii,
G.L. Smirnova, I.A. Mazarchuk, O.P. Dimitriev*

INFLUENCE OF CdTe NANOPARTICLES
ON THE FORMATION OF J-AGGREGATES
OF THIAMONOMETHINECYANINE DYES

S u m m a r y

Conditions of J-aggregate formation have been studied for three types of thiamonomethinecyanine dyes, the structures of

which differ from one another by their end groups, and the dependences of those conditions on the dye concentration and the type of dye interaction with CdTe nanoparticles with diameter of 3 nm in aqueous dispersions have been analyzed. The dye structure is found to influence the efficiency of the J-aggregate formation in solutions and films. It is also found that CdTe quantum dots (QDs) stabilized by thioglycolic acid can adsorb J-aggregates of dye molecules on their surface. It is shown for the first time that the hybrid structure dye–CdTe can emerge owing to the interaction between the negatively charged dye molecules and the negatively charged surface of QDs forming neutral aggregates. No process of energy transfer from the dye to a CdTe particle was detected in the dimer–CdTe and J-aggregate–CdTe systems.