



СОРОКІН

Олександр Васильович – член-кореспондент НАН України, заступник директора з наукової роботи Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

КЕРУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАНОКРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ ЦІАΝІНОВИХ БАРВНИКІВ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 2 жовтня 2024 року

У доповіді наведено результати фундаментальних досліджень, проведених в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України і спрямованих на створення нових люмінесцентних наноматеріалів, зокрема на основі молекулярних агрегатів та галогенідних перовскітних нанокристалів. Досліджено можливість керування люмінесцентними властивостями таких екситонних наноматеріалів, що особливо важливо для їх практичного застосування як матеріалів зі швидким люмінесцентним відгуком у фотоніці, оптоелектроніці, сонячній енергетиці тощо.

Добрий день, шановні колеги!

Мою доповідь присвячено окремим фундаментальним питанням, пов'язаним із керуванням люмінесцентними властивостями молекулярних нанокристалів на основі ціанінових барвників, та деяким аспектам застосування екситонних наноматеріалів.

Спочатку я хотів би коротко зупинитися на тому, що таке молекулярні нанокристали і чому вони не лише є цікавими об'єктами для фундаментальних наукових досліджень і здобуття нових знань, а й мають широкі перспективи практичного застосування, зокрема при розробленні нових оптико-електронних приладів, таких як сонячні батареї, світловипромінювальні пристрої, біосенсори тощо.

До люмінесцентних наноматеріалів, або нанолюмінофорів, належать такі класи речовин, як квантові точки, активовані й неактивовані діелектричні нанокристали та молекулярні наночастинки – нуклеїнові кислоти, вуглецеві наноструктури, дендримери та J-агрегати деяких барвників. Сьогодні ми зосередимо увагу саме на високопорядкованих молекулярних агрегатах ціанінових барвників, які ще називають J-агрегатами на честь їх першовідкривача Едварда Желлі (E. Jelley). Це наноклас-терні форми нековалентно зв'язаних органічних люмінофорів,

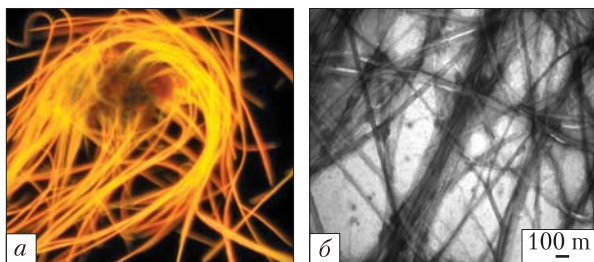


Рис. 1. Люмінесцентне (а) і ПЕМ-зображення (б) J-агрегатів ціанінового барвника PIC

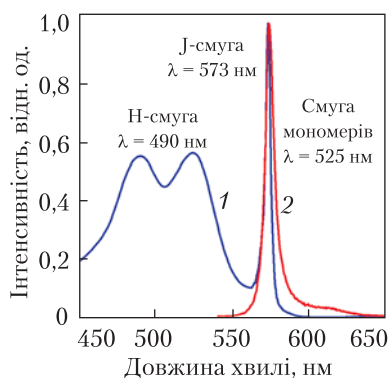


Рис. 2. Спектри поглинання (1) і люмінесценції (2) J-агрегатів барвника PIC у водному розчині

що мають вигляд лінійних і замкнених молекулярних ланцюжків (рис. 1). Такі J-агрегати характеризуються дуже щільним упакуванням і можуть утворювати досить складні структури низьковимірних, найчастіше одновимірних, молекулярних нанокристалів.

Особливістю J-агрегатів є те, що вони мають екситонні властивості, які, на відміну від подібних властивостей класичних тривимірних молекулярних кристалів, залежать від багатьох факторів, зокрема від особливостей впорядкування ланцюжків молекул у таких структурах. Як наслідок, для J-агрегатів дуже важливим є поняття довжини когерентності, або довжини делокалізації екситонів, оскільки екситонні стани утворюються лише на окремих сегментах і можуть вільно рухатися вздовж молекулярного ланцюжка. Саме цим і пояснюються унікальні люмінесцентні властивості J-агрегатів, які так приваблюють вчених.

Утворення екситона пов'язане з появою у спектрі поглинання вузької J-смуги, зсунутої

відносно смуги мономерів у бік довгохвильової ділянки спектра, і майже резонансної смуги люмінесценції (рис. 2). Зокрема, було показано, що положення цієї екситонної смуги, а також її ширина значною мірою залежать від особливостей пакування ланцюжків молекул і ступеня безладу всередині утвореної ними структури. Відповідно, впливаючи на екситонні властивості J-агрегатів, можна впливати і на їхні оптичні властивості.

У відділі наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України було показано особливості екситон-фононної взаємодії в J-агрегатах. Це явище так званої автолокалізації екситонів – утворення поляронних станів, тобто екситонів, «запертих» у потенціальних ямах, які виникають під час руху екситонів через сильну екситон-фононну взаємодію. Слід зазначити, що поняття «полярон» було введено в роботах С.І. Пекара і надалі детально вивчено представниками київської теоретичної школи діелектричних і напівпровідникових кристалів. У нашому відділі вперше було продемонстровано бар'єрну автолокалізацію екситонів у J-агрегатах ціанінових барвників, зокрема під час їх формування в тонких полімерних плівках. Встановлено, що внаслідок їхньої двовимірної структури в умовах сильної взаємодії з локальним оточенням відбувається поляронна релаксація з утворенням бар'єра автолокалізації. Проаналізовано причини аномального співіснування вільних та автолокалізованих екситонів у J-агрегатах. Продемонстровано, що, змінюючи величини екситон-фононної взаємодії, можна керувати ефективністю автолокалізації екситонів у J-агрегатах, що принципово неможливо для об'ємних кристалів.

Завдяки своїм унікальним властивостям J-агрегати ціанінових барвників дуже швидко знайшли практичне застосування як найкращі фотосенсибілізатори для фотоматеріалів. Останнім часом J-агрегати, внаслідок того, що вони мають дуже високі коефіцієнти поглинання і характеризуються ефективною люмінесценцією, почали широко використовувати як люмінесцентні зонди для біологічних зразків.

Ці високовпорядковані молекулярні агрегати є також перспективними матеріалами для оптоелектроніки та сонячної енергетики, але на їх основі можна створювати фотодетектори лише з вузьким спектром, для більш широкого діапазону необхідні комплекси таких агрегатів.

Наша наукова група вивчає особливості впливу різних факторів на екситонні властивості J-агрегатів. Як уже було зазначено, можливість впливати на екситонні властивості — це одна з переваг цих об'єктів порівняно з класичними нанокристаллами, як молекулярними, так і неорганічними. Ми показали, що одним зі способів впливу на люмінесцентні властивості J-агрегатів є утворення навколо них молекулярної оболонки, яка може складатися з поверхнево-активних речовин [1, 2] або з молекул сироваткового альбуміну [3], який є основним білковим компонентом плазми крові.

Подальші наші дослідження стосувалися формування молекулярних оболонок навколо J-агрегатів у реальних препаратах крові. Отримані результати засвідчили утворення комплексів J-агрегатів барвника amphі-РІС з молекулами сироваткового альбуміну і підвищену стабільність люмінесцентного сигналу таких J-агрегатів при довготривалому збудженні (рис. 3) [4].

Ми також уперше отримали J-агрегати у рідкокристалічних матрицях і показали їх підвищену фотостабільність (рис. 4) [5]. Це дуже важливі експерименти, оскільки останнім часом активізувалися спроби створення нанолазерів на основі рідких кристалів, до яких введено люмінофори. У цьому аспекті особливу увагу приділяють матеріалам з високою поляризацією випромінювання, а цій умові якраз і відповідають J-агрегати ціанінових барвників.

Ми вперше продемонстрували бар'єрну автолокалізацію екситонів у J-агрегатах ціанінових барвників під час їх формування в тонких полімерних LbL-плівках [6]. Такі твердотільні агрегати є перспективними об'єктами для розвитку оптоелектроніки та фотовольтаїки, оскільки вони можуть змінювати свою структуру, а отже, і екситонні властивості. До того ж у такій системі додатково можуть виникати

Рис. 3. Часова залежність інтенсивності світіння при максимумі смуги $\lambda_{\text{рег}} = 595$ нм J-агрегатів amphі-РІС у буфері (1) та сироватці крові (2)

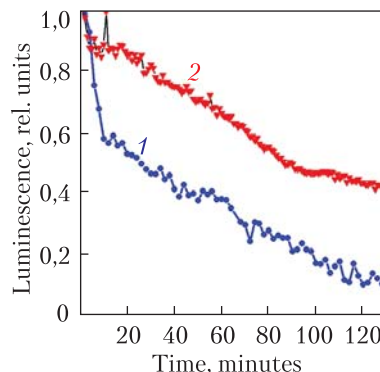


Рис. 4. Фотостабільність J-агрегатів у розчині (1) та в рідкокристалічній матриці (2)

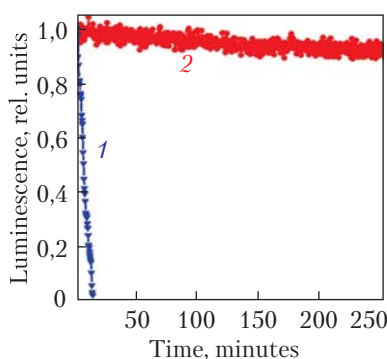
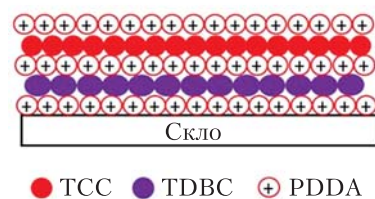


Рис. 5. Взаємодія між різними молекулярними J-агрегатами (TCC і TDVC) в тонких полікатіонних плівках, шари яких розділено полікатіонними плівками (PDDA)



● TCC ● TDVC ⊕ PDDA

певні цікаві явища, такі як утворення поверхневих екситонних поляритонів, що зумовлює підсилення флуоресценції барвників [7, 8]. У разі поєднання таких тонких шарів з чергово нанесених J-агрегатів різного класу, розділених полікатіонною плівкою (рис. 5), можна досягти високоефективного перенесення енергії між ними [9]. Це і є шлях до створення оптоелектронних матеріалів з широким спектральним діапазоном відгуку, про що йшлося вище.

Такий підхід спрацює не лише для полімерних матеріалів, а й, наприклад, для J-аг-

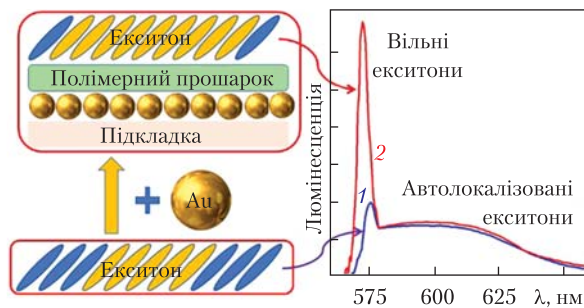


Рис. 6. Вплив екситон-плазмонної взаємодії на автолокалізацію екситонів у J-агрегатах барвника PIC

регатів у високопористих нанокристалічних матрицях діоксиду титану, які мають різні поверхневі заряди [10]. Відомо, що пористий TiO_2 завдяки його високій стабільності та поліпшеним властивостям транспорту заряду широко застосовують у сонячних комітках Гретцеля як матеріал, що здатен добре розділяти дірки та електрони і дозволяє створювати замкнені електричні ланцюжки.

Зазначені вище ефекти локалізації і автолокалізації екситонів у J-агрегатах істотно обмежують їх використання у вигляді тонкоплівкових матеріалів з інтенсивною люмінесценцією, а тому важливим завданням є поліпшення їхніх оптичних властивостей. Одним із підходів, що дозволяють впливати на оптичні властивості різних люмінофорів у наноматеріалах, є використання плазмонного резонансу металевих наночастинок. Це зумовлено тим, що металеві наночастинок концентрують поблизу своєї поверхні електромагнітне поле, але цей ефект повністю зникає при віддаленні від поверхні наночастинок. Якщо підібрати оптимальні умови розташування наночастинок золота і люмінофорів, зокрема J-агрегатів, можна значно посилити їхню люмінесценцію. Ми першими експериментально довели ефект плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів і показали, що існує ціла низка відмінностей між впливом плазмонних резонансів на екситонні молекулярні системи і «класичні» мономерні люмінофори [11].

У разі екситон-плазмонної взаємодії J-агрегатів і наночастинок золота за низьких темпе-

ратур зростає довжина делокалізації екситонів, унаслідок чого зменшується екситон-фононна взаємодія і пригнічується автолокалізація екситонів. Вплив екситон-плазмонної взаємодії на автолокалізацію екситонів у J-агрегатах наведено на рис. 6 [12].

Загалом дослідження ефекту плазмонного підсилення люмінесценції в екситонних системах мають переважно фундаментальний характер, але науковці, які працюють у цьому напрямі, роблять спроби застосування отриманих нових знань у практичній площині. Ми також використали наші фундаментальні результати для розроблення нових сцинтиляційних матеріалів зі швидким відгуком, створених на основі такого екситонного напівпровідникового матеріалу, як перовскітні нанокристали. Протягом останнього десятиліття значно посилився інтерес дослідників до перовскітних нанокристалів, їх почали активно вивчати, і в одній з публікацій [13] було показано можливість використання перовскітів для створення високочутливих сцинтиляційних рентгеновських детекторів.

У липні цього року в Італії відбулася XVII Міжнародна конференція зі сцинтиляційних матеріалів і їхніх застосувань (SCINT 2024), яка була присвячена розробленню різноманітних сцинтиляційних матеріалів, зокрема використанню наноматеріалів для створення нових типів детекторів. Зазначу, що одна з тематичних секцій конференції працювала під головуванням Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Загалом наш Інститут добре відомий у світовій фаховій спільноті з цього наукового напрямку і має хорошу репутацію. Спільно з ЦЕРН ми виконуємо проект програми «Горизонт Європа» з розроблення швидких сцинтиляційних детекторів для застосування їх в експериментах на Великому адронному колайдері.

На конференції SCINT 2024 одним із п'яти запрошених доповідачів був відомий швейцарський вчений українського походження професор Вищої політехнічної школи Цюриха, керівник лабораторії функціональних неорганічних матеріалів Максим Коваленко.

Починав він свій шлях з хімічного факультету Чернівецького національного університету і на сьогодні є одним із корифеїв розвитку перовскітних наноматеріалів. Запрошення професора Коваленка підкреслює інтерес до сцинтиляційних застосувань перовскітних нанокристалів. Дійсно, цій тематиці було присвячено низку доповідей, серед яких була і доповідь представника нашої групи, і всі вони викликали жваву дискусію.

Досліджуючи оптичні, фотолюмінесцентні та сцинтиляційні властивості нанокристалів галогенідних перовскітів, ми отримали низку цікавих результатів [14, 15]. Зокрема, було відпрацьовано умови синтезу таких нанокристалів, показано, що при введенні до різних полімерних плівок вони мають досить короткі часи загасання, які залежать від їхнього складу. Продемонстровано, що середній час загасання сцинтиляції CsPbBr₃ у плівці ПММА (товщина 200 мкм) при збудженні α -випромінюванням становить менш як 1 нс. Це дуже хороший результат, оскільки найшвидші неорганічні сцинтилятори, які сьогодні використовують на практиці, мають час загасання сцинтиляції приблизно 20–30 нс. При цьому ми сподіваємося, що подальше застосування ефектів плазмонного підсилення фотолюмінесценції

дозволить нам ще скоротити цей час. Тобто ми маємо матеріал на основі галогенідних перовскітних наночастинок, який є дуже перспективним для створення сцинтиляційних детекторів зі швидким сцинтиляційним відгуком.

Напряма з керування люмінесцентними властивостями молекулярних нанокристалів на основі ціанінових барвників започаткував в Україні мій науковий керівник член-кореспондент НАН України Юрій Вікторович Малюкін, який, на жаль, дуже рано пішов з життя. Але його учні продовжують справу. Ми опублікували 104 статті, з яких 92 — у базі даних Scopus, три розділи в колективних монографіях, 153 тези доповідей на конференціях, отримали два патенти. За цим напрямом захищено дві кандидатські дисертації, одну — доктора філософії, а також дві докторські дисертації — мою і моєї колеги Ірини Беспалової.

На завершення хотів би висловити вдячність Президії НАН України за допомогу і німецькій компанії Carl Zeiss за подарований нам універсальний конфокальний мікроскоп ZEISS LSM 900 для вдосконаленої візуалізації і дослідження топографії поверхні.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

- Guralchuk G.Ya., Katrunov I.K., Grynyov R.S., Sorokin A.V., Yefimova S.L., Borovoy I.A., Malyukin Yu.V. Anomalous Surfactant-Induced Enhancement of Luminescence Quantum Yield of Cyanine Dye J-Aggregates. *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**(38): 14762. <https://doi.org/10.1021/jp802933n>
- Sorokin A.V., Fylymonova I.I., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V. Exciton transport in amphi-PIC J-aggregates formed in polymer films. *Opt. Mater.* 2012. **32**(12): 2091–2094. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.003>
- Grankina I.I., Borovoy I.A., Petrushenko S.I., Hrankina S.S., Semynozhenko V.P., Yefimova S.L., Sorokin A.V. Fluorescent properties of amphi-PIC J-aggregates in the complexes with bovine serum albumin. *J. Molecular Liquids*. 2022. **368**: 120755. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120755>
- Sorokin A., Prokopiuk V., Grankina I., Borovoy I., Tkachenko A., Yefimova S. Amphi-PIC J-Aggregate — Protein Complexes: Stability in Blood and Toxicity to Cell Cultures. In: *Nanomaterials: Applications & Properties*: Proc. IEEE 12th Int. Conf. (IEEE NAP-2022), September 11–16, 2022, Kraków, Poland. P. NRA08.
- Grankina I.I., Samoilov O.M., Kasian N.A., Ropakova I.Yu., Hrankina S.S., Yefimova S.L., Lisetski L.N., Sorokin O.V. Spectral features of the dispersion of carbocyanine dye J-aggregates in a liquid crystal matrix. *Opt. Mater. Express*. 2023. **13**(6): 1741–1751. <https://doi.org/10.1364/OME.491678>
- Sorokin A.V., Pereverzev N.V., Grankina I.I., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V. Evidence of Exciton Self-Trapping in Pseudoisocyanine J-Aggregates Formed in Layered Polymer Films. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119**(49): 27865–27873. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09940>

7. Sorokin A.V., Ropakova I.Yu., Grankina I.I., Borovoy I.A., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V. Unusual enhancement of dye luminescence by exciton resonance of J-Aggregates. *Opt. Mater.* 2019. **96**: 109263. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109263>
8. Sorokin A.V., Ropakova I.Yu., Wolter S., Lange R., Barke I., Speller S., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V., Lochbrunner S. Exciton Dynamics and Self-Trapping of Carbocyanine J-Aggregates in Polymer Films. *J. Phys. Chem. C* 2019. **123**(14): 9428–9444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09338>
9. Pisklova P.V., Ropakova I.Y., Bespalova I.I., Yefimova S.L., Sorokin A.V. Interaction between molecular aggregates placed into thin layered films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2023. **753**(1): 61–72. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2090058>
10. Pisklova P., Ropakova I., Bespalova I., Kryvonogov S., Viagin O., Yefimova S., Sorokin A. Features of cyanine dyes aggregation on differently charged TiO₂ matrices. *Chemical Physics Impact*. 2023. **6**: 100176. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100176>
11. Sorokin A.V., Zabolotskii A.A., Pereverzev N.V., Bespalova I.I., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V., Plekhanov A.I. Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in layer-by-layer assembled films. *J. Phys. Chem. C* 2015. **119**(5): 2743–2751. <https://doi.org/10.1021/jp5102626>
12. Sorokin A.V., Grankina I.I., Bespalova I.I., Aslanov A.V., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V. Plasmon-Induced Suppression of Exciton Self-Trapping in Polymer-Bound Pseudoisocyanine J-Aggregates. *J. Phys. Chem. C* 2020. **124**(18): 10167–10174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00583>
13. Chen Q., Wu J., Ou X. et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators. *Nature*. 2018. **561**: 88–93. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0451-1>
14. Vasylykovskiy V., Skrypnyk T., Zholudov Yu., Bespalova I., Sorokin A., Snizhko D., Slipchenko O., Chichkov B., Slipchenko M. Electrochemiluminescence and stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals. *Journal of Luminescence*. 2023. **261**: 119932. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2023.119932>
15. Skrypnyk T., Viahin O., Bespalova I., Zelenskaya O., Tarasov V., Alekseev V., Yefimova S., Sorokin O. Scintillation properties of composite films based on CsPbBr₃ nanocrystals embedded in PMMA. *Radiation Measurements*. 2023. **169**: 107028. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2023.107028>

Alexander V. Sorokin

Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5990-4416>

CONTROL OF LUMINESCENT PROPERTIES OF MOLECULAR NANOCRYSTALS BASED ON CYANINE DYES

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, October 2, 2024

The report presents the results of fundamental research conducted at the Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine. These works aim to create new luminescent nanomaterials, particularly based on molecular aggregates and halide perovskite nanocrystals. The possibility of controlling the luminescent properties of such excitonic nanomaterials is investigated, which is especially important for their practical use as materials with fast luminescence response in photonics, optoelectronics, solar energy, etc.

Cite this article: Sorokin A.V. Control of luminescent properties of molecular nanocrystals based on cyanine dyes. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (11): 69–74. <https://doi.org/10.15407/visn2024.11.069>