

ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГРАНКІНА СВІТЛАНА СЕМЕНІВНА

УДК 535.373.2: 667.287 –022.532

ДИСЕРТАЦІЯ

**СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОСТАБІЛЬНІСТЬ АГРЕГАТИВ
ЦΙΑНІНОВИХ БАРВНИКІВ У БІОЛОГІЧНИХ І РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ
СЕРЕДОВИЩАХ**

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь знань 10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



С.С. Гранкіна

Науковий керівник

Сорокін Олександр Васильович,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2026

АНОТАЦІЯ

Гранкіна С.С. Спектральні властивості та фотостабільність агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (галузь знань 10 – Природничі науки). – Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, Харків, 2026.

J-агрегати – це нанокристали нековалентно зв’язаних органічних люмінофорів, у яких високоупорядковане розташування молекул зумовлює формування екситонних станів і характерної вузької батохромно зсунутої J-смуги. J-агрегати ціанінових барвників перспективні для застосування як люмінесцентні зонди та функціональні матеріали для оптоелектроніки й фотоніки. Однак їх практичне використання обмежене недостатньою фотостабільністю у водних середовищах та руйнуванням агрегатів під час взаємодії з біологічними компонентами. Водночас формування J-агрегатів у рідкокристалічних матрицях залишається недостатньо дослідженим.

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування агрегатних станів ціанінових барвників *amphi*-PIC, PIC та TDVC у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначення їхніх спектральних характеристик і фотостабільності залежно від умов агрегації.

Перший розділ «Оптичні властивості агрегатів ціанінових барвників. Огляд літератури» є оглядом і містить літературні дані щодо структурних і оптичних характеристик ціанінових барвників, особливостей екситонних станів і спектральних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників, ролі наноструктурованого середовища у формуванні оптичних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників і біологічного застосування J-агрегатів ціанінових барвників.

У *другому розділі* «Експериментальна техніка і методики дослідження» наведено опис методик дослідження, особливостей реєстрації спектрів поглинання

і люмінесцентних спектрів, вимірювання квантового виходу люмінесценції, вимірювання кривих загасання люмінесценції, отримання люмінесцентних мікрофотографій, а також методик приготування зразків.

Третій розділ «Спектральні характеристики J-агрегатів ціанінових барвників при їх взаємодії з біологічними речовинами» присвячений дослідженню взаємодії амфіфільного катіонного барвника amphi-RIC з молекулами сироваткового альбуміну, а також особливостям його агрегації у біологічних середовищах на основі крові та її компонентів. Досліджено взаємодію J-агрегатів амфіфільного катіонного барвника amphi-RIC із бичачим сироватковим альбуміном (БСА) та компонентами крові. Встановлено, що взаємодія з БСА не руйнує J-агрегати, а, навпаки, покращує їхні спектральні та екситонні характеристики. Довжина когерентності екситонів зростає від 4 до 7 молекул, квантовий вихід люмінесценції — від 1,4 до 2,5 %, а час життя — від 40 до 65 пс. У присутності БСА час половинного фотознебарвлення збільшується більш ніж у 5 разів. Показано, що БСА стабілізує J-агрегати, формуючи навколо них білкову оболонку, яка перешкоджає їхній агломерації. J-агрегати amphi-RIC зберігають характерні спектральні властивості у крові, сироватці та плазмі, а їхня фотостабільність перевищує таку у буферному розчині. Методами проточної цитометрії та конфокальної мікроскопії встановлено, що агрегати практично не взаємодіють з еритроцитами та лейкоцитами і переважно залишаються у плазмі крові. Це свідчить про перспективність їх використання для люмінесцентної візуалізації кровоносних судин.

Четвертий розділ «Спектральні властивості J-агрегатів TDBC і RIC при їх формуванні у рідкокристалічних матрицях» присвячений встановленню особливостей агрегації катіонного барвника RIC та аніонного барвника у нематичній рідкокристалічній матриці 5CB. Для TDBC встановлено зменшення довжини когерентності екситонів порівняно з водним розчином, що свідчить про підвищення статичного безладу, але одночасно спостерігається збільшення квантового виходу та часу життя люмінесценції внаслідок пригнічення безвипромінювальних каналів релаксації.

Для PIC показано, що спосіб введення барвника у матрицю 5CB визначає характер агрегованих станів. При безпосередньому диспергуванні утворюються димери з довжиною когерентності, що відповідає двом молекулам, тоді як введення барвника через розчин у хлороформі дає змогу отримати рівномірно розподілений PIC у концентраціях до 10^{-2} М. У цьому випадку в спектрах збудження люмінесценції виявлено додаткові J- та H-смуги, що свідчать про формування ексимерів. Для димерів та ексимерів встановлено конфігурацію похилого димеру J-типу. Показано, що анізотропна організація матриці 5CB зумовлює високий ступінь орієнтаційного впорядкування молекул PIC та їх агрегованих станів. Анізотропія люмінесценції становить 0,42, а під дією електричного поля вище порога Фредерікса відбувається переорієнтація агрегатів разом із директором рідкого кристалу.

Встановлено суттєве підвищення фотостабільності агрегованих станів у матриці 5CB. Час досягнення 10% фотознебарвлення J-агрегатів TDBC та димерів PIC збільшується більш ніж на два порядки порівняно з водними розчинами. Показано також, що агрегати ціанінових барвників впливають на електрооптичні властивості рідкокристалічної матриці: перехід Фредерікса стає більш різким, а його поріг зміщується приблизно на 1 В у бік вищих напруг.

Таким чином, встановлено закономірності формування та стабілізації агрегованих станів ціанінових барвників *amphi*-PIC, PIC і TDBC у біологічних та рідкокристалічних середовищах, визначено їхні спектральні, екситонні та люмінесцентні характеристики, а також вплив середовища на фотостабільність. Отримані результати визначають перспективи практичного використання J-агрегатів як люмінесцентних зондів для візуалізації кровоносних судин і функціональних компонентів оптоелектронних та електрооптичних систем.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Встановлено, що бичачий сироватковий альбумін є ефективним стабілізатором J-агрегатів амфіфільного барвника *amphi*-PIC у водних буферних розчинах. Показано, що за присутності білка агрегати зберігають свою структуру в

широкому діапазоні концентрацій та характеризуються покращеними спектральними властивостями, зокрема збільшеною довжиною екситонної когерентності (у 1,75 рази), квантовим виходом (у приблизно 1,8 рази) і часом життя (у 1.6 рази) люмінесценції та фотостабільністю (час половинного фотознебарвлення зростає більш ніж у 5 разів).

2. Виявлено утворення комплексів між молекулами бичачого сироваткового альбуміну та J-агрегатами *amphi*-PIC, які перешкоджають агломерації агрегатів у розчинах. Показано, що комплексоутворення є основним чинником підвищення стабільності J-агрегатів та покращення їхніх оптичних характеристик.

3. Визначено, що J-агрегати *amphi*-PIC за низьких концентрацій, достатніх для формування агрегатів (порядку 10^{-6} М) зберігають свої спектральні властивості у біологічних середовищах і при цьому виявляють низький ступінь взаємодії з клітинами крові. Це показує перспективність їхнього використання як люмінесцентних зондів для візуалізації кровоносних судин і дослідження кровоносного русла.

4. Встановлено можливість формування та стабілізації агрегатних станів ціанінових барвників TDBC і PIC у нематичній рідкокристалічній матриці 5CB. Показано, що рідкокристалічне середовище забезпечує суттєве підвищення фотостабільності агрегатів (час фотознебарвлення на 10% зростає більш ніж на 2 порядки), а також сприяє зростанню ефективності люмінесцентних процесів завдяки пригніченню безвипромінювальної релаксації.

5. Для барвника PIC у матриці 5CB встановлено утворення димерів та ексимерів із геометрією похилих димерів J-типу й визначено їхні структурні параметри в рамках екситонної моделі Каша. Показано, що як мономерні, так і агрегатні форми барвника характеризуються високим ступенем орієнтаційного впорядкування вздовж директора рідкого кристалу та здатністю до керованої переорієнтації під дією зовнішнього електричного поля.

6. Визначено вплив агрегатних станів ціанінових барвників на властивості рідкокристалічної матриці 5СВ. Показано, що введення агрегатів суттєво змінює електрооптичний відгук системи, зокрема характер переходу Фредерікса, який стає більш різким, хоча й зсувається приблизно на 1 В у область більших напруг, що відкриває можливості створення нових фотостабільних люмінесцентних матеріалів з електрично керованими оптичними характеристиками.

Ключові слова: ціаніновий барвник, J-агрегат, рідкий кристал, альбумін, димер, ексимер, люмінесценція, спектр поглинання, спектроскопія, екситон, фотостабільність.

ABSTRACT

S. S. Hrankina. Spectral Properties and Photostability of Cyanine Dye Aggregates in Biological and Liquid-Crystal Media. – Qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105 – Applied Physics and Nanomaterials (Field of Study – 10 Natural Sciences). – Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2026.

J-aggregates are nanocrystals of noncovalently bound organic luminophores in which the highly ordered arrangement of molecules results in the formation of excitonic states and a characteristic narrow bathochromically shifted J-band. J-aggregates of cyanine dyes are promising for use as luminescent probes and functional materials for optoelectronics and photonics. However, their practical application is limited by insufficient photostability in aqueous media and aggregate degradation upon interaction with biological components. At the same time, the formation of J-aggregates in liquid-crystal matrices remains insufficiently studied.

The aim of the dissertation is to establish the regularities governing the formation of aggregate states of the cyanine dyes amphi-PIC, PIC, and TDBC in biological and liquid-crystal media and to determine their spectral characteristics and photostability depending on the aggregation conditions.

Chapter 1, “Optical Properties of Cyanine Dye Aggregates. Literature Review,” provides a review of the literature data on the structural and optical characteristics of cyanine dyes, the features of excitonic states and spectral properties of cyanine-dye J-aggregates, the role of nanostructured media in determining the optical properties of J-aggregates, and the biological applications of cyanine-dye J-aggregates.

Chapter 2, “Experimental Techniques and Research Methods,” describes the experimental methods used in the study, including the acquisition of absorption and luminescence spectra, measurements of luminescence quantum yields and luminescence decay curves, luminescence microscopy, and sample preparation procedures.

Chapter 3, “Spectral Characteristics of Cyanine-Dye J-Aggregates upon Interaction with Biological Substances,” is devoted to the interaction of the amphiphilic cationic dye amphi-PIC with serum albumin molecules and to the features of its aggregation in biological media based on blood and its components. The interaction of amphi-PIC J-aggregates with bovine serum albumin (BSA) and blood components was investigated. It was established that interaction with BSA does not destroy the J-aggregates but, conversely, improves their spectral and excitonic characteristics. The exciton coherence length increases from 4 to 7 molecules, the luminescence quantum yield from 1.4 to 2.5%, and the lifetime from 40 to 65 ps. In the presence of BSA, the photobleaching half-time increases by more than fivefold. BSA was shown to stabilize the J-aggregates by forming a protein shell around them, thereby preventing their agglomeration. Amphi-PIC J-aggregates retain their characteristic spectral properties in blood, serum, and plasma, while their photostability is higher than that in buffer solution. Flow cytometry and confocal microscopy demonstrated that the aggregates interact only weakly with erythrocytes and leukocytes and remain predominantly in the blood plasma. These findings indicate the potential of amphi-PIC J-aggregates for luminescent imaging of blood vessels.

Chapter 4, “Spectral Properties of TDBC and PIC J-Aggregates Formed in Liquid-Crystal Matrices,” is devoted to the aggregation of the cationic dye PIC and the anionic dye TDBC in the nematic liquid-crystal matrix 5CB. For TDBC, a decrease in the exciton coherence length compared with that in aqueous solution was established, indicating an increase in static disorder, while an increase in the luminescence quantum yield and lifetime was observed due to suppression of nonradiative relaxation channels.

For PIC, it was shown that the method of dye incorporation into the 5CB matrix determines the nature of the resulting aggregate states. Direct dispersion of the dye leads to the formation of dimers with a coherence length corresponding to two molecules, whereas incorporation of the dye through a chloroform solution enables a uniform distribution of PIC at concentrations of up to 10^{-2} M. In this case, additional J- and H-bands were detected in the luminescence excitation spectra, indicating the formation of excimers. Both dimers and excimers were found to have an oblique J-type dimer

configuration. The anisotropic organization of the 5CB matrix was shown to result in a high degree of orientational ordering of PIC molecules and their aggregate states. The luminescence anisotropy was 0.42, while application of an electric field above the Fredericksz threshold resulted in reorientation of the aggregates together with the liquid-crystal director.

A substantial increase in the photostability of the aggregate states in the 5CB matrix was established. The time required to reach 10% photobleaching of TDBC J-aggregates and PIC dimers increases by more than two orders of magnitude compared with aqueous solutions. It was also shown that cyanine-dye aggregates affect the electro-optical properties of the liquid-crystal matrix: the Fredericksz transition becomes sharper, while its threshold shifts by approximately 1 V toward higher voltages.

Thus, the regularities governing the formation and stabilization of the aggregate states of the cyanine dyes amphi-PIC, PIC, and TDBC in biological and liquid-crystal media were established. Their spectral, excitonic, and luminescence characteristics, as well as the effect of the surrounding medium on their photostability, were determined. The results demonstrate the potential of J-aggregates for practical applications as luminescent probes for blood-vessel imaging and as functional components of optoelectronic and electro-optical systems.

Main scientific and practical results

1. Bovine serum albumin was established to be an effective stabilizer of J-aggregates of the amphiphilic dye amphi-PIC in aqueous buffer solutions. In the presence of the protein, the aggregates retain their structure over a broad concentration range and exhibit improved spectral properties, including an increase in the exciton coherence length by a factor of 1.75, the luminescence quantum yield by approximately 1.8-fold, the luminescence lifetime by 1.6-fold, and photostability, with the photobleaching half-time increasing by more than fivefold.
2. The formation of complexes between BSA molecules and amphi-PIC J-aggregates was demonstrated. These complexes prevent aggregate agglomeration in solution. Complex formation was shown to be the main factor responsible for increasing the stability of the J-aggregates and improving their optical properties.

3. It was established that amphi-PIC J-aggregates retain their spectral properties in biological media at low dye concentrations sufficient for aggregate formation (of the order of 10^{-6} M) and exhibit weak interactions with blood cells. This demonstrates their potential as luminescent probes for blood-vessel imaging and the investigation of the vascular system.
4. The formation and stabilization of aggregate states of the cyanine dyes TDBC and PIC in the nematic liquid-crystal matrix 5CB were demonstrated. The liquid-crystal medium provides a substantial increase in aggregate photostability, with the time required to reach 10% photobleaching increasing by more than two orders of magnitude, and promotes enhanced luminescence efficiency through suppression of nonradiative relaxation.
5. For PIC in the 5CB matrix, the formation of dimers and excimers with an oblique J-type dimer geometry was established, and their structural parameters were determined within the framework of Kasha's exciton model. Both monomeric and aggregate forms of the dye exhibit a high degree of orientational ordering along the liquid-crystal director and the ability to undergo controlled reorientation under an external electric field.
6. The effect of cyanine-dye aggregate states on the properties of the 5CB liquid-crystal matrix was determined. The incorporation of aggregates substantially modifies the electro-optical response of the system, particularly the character of the Fredericksz transition, which becomes sharper while shifting by approximately 1 V toward higher voltages. This opens up prospects for the development of new photostable luminescent materials with electrically tunable optical properties.

Keywords: cyanine dye, J-aggregate, liquid crystal, albumin, dimer, excimer, luminescence, absorption spectrum, spectroscopy, exciton, photostability.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. Fluorescent properties of amphi-PIC J-aggregates in the complexes with bovine serum albumin / I.I. Grankina, I.A. Borovoy, S.I. Petrushenko, **S.S. Hrankina**, V.P. Semynozhenko, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // J. Molecular Liquids. – 2022. – v. 368. – P. 120755. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120755> (SCImago: Q1)
2. Spectral features of the dispersion of carbocyanine dye J-aggregates in a liquid crystal matrix / I.I. Grankina, O.M. Samoilov, N.A. Kasian, I.Yu. Ropakova, **S.S. Hrankina**, S.L. Yefimova, L.N. Lisetski, and O.V. Sorokin // Optical Materials Express. – 2023. – v. 13, № 6. – P. 1741-1751. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.491678> (SCImago: Q2)
3. Amphiphilic Cyanine Dye J-Aggregates as Promising Luminescent Probes for Vascular Imaging / **S.S. Hrankina**, V.Yu. Prokopiuk, I.I. Grankina, I.A. Borovoy, S.L. Yefimova, O.V. Sorokin // Funct. Mater. – 2026. – v. 33, № 2 – P. 178-187. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm33.02.178> (SCImago: Q4).

Наукові праці, в яких опубліковано додаткові наукові результати дисертації

4. Influence of Dispersion in Liquid Crystal on Optical Properties of Cyanine Dye J-Aggregates / O. Sorokin, I. Grankina, O. Samoilov, N. Kasian, **S. Hrankina**, L. Lisetski, S. Yefimova // Proceedings of 2023 IEEE 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023). – 2023. – P. NP01. DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310901>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

5. Formation of TDBC J-aggregates in a nematic liquid crystal matrix / **S. S. Hrankina**, I. I. Grankina, S. L. Yefimova, O. V. Sorokin, O. M. Samoilov, N. A. Kasian, I. Yu. Ropakova, L. N. Lisetski // Book of Abstracts of International workshop for young

scientists «Functional materials for technical and biomedical applications». – Kharkiv (Ukraine), 2023. – P .20-21.

6. Luminescent J-aggregates in liquid crystal matrices: Towards novel nanostructured materials / I.Yu. Ropakova, **S.S. Hrankina**, I.I. Grankina, S.L. Yefimova, O.V. Sorokin, O.M. Samoilov, N.A. Kasian, L.N. Lisetski // Book of Abstracts of the 17th International Conference on Scintillating Materials and their Application (SCINT 2024). – Milan (Italy), 2024. – P. 194.

7. Peculiarities of J-aggregate formation in liquid crystal matrices: Enhancing stability and optoelectronic characteristics / I. Yu. Ropakova, O. M. Samoilov, I. I. Grankina, S. L. Yefimova, O. V. Sorokin, N. A. Kasian, **S. S. Hrankina**, L. N. Lisetski // Book of abstract of IV International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2024). – Kharkiv (Ukraine), 2024. – P. 104.

8. Amphi-PIC J-aggregate interaction with cells studied by laser confocal microscopy / **S.S. Hrankina**, I.I. Grankina, I.F. Kovalenko, V.Yu. Prokopiuk, I.A. Borovoy, S.L. Yefimova, O.V. Sorokin // Book of Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2024). – Uzhhorod (Ukraine), 2024. – P. 521.

9. Effect of dispersion in various liquid crystal matrices on the excitonic properties of cyanine dye J-aggregates / **S. S. Hrankina**, O. M. Samoilov, I. I. Grankina, L. N. Lisetski, S. L. Yefimova, O. V. Sorokin // Book of abstract of V International Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2025). – Kharkiv (Ukraine), 2025. – P. 182.

10. Luminescent Liquid Crystals Incorporating Cyanine Dye Molecular Aggregates / O.V. Sorokin, **S.S. Hrankina**, O.M. Samoilov, I.Yu. Ropakova, I.I. Grankina, L.M. Lisetski, S.L. Yefimova // Book of Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2025). – Bukovel (Ukraine), 2025. – P. 23.

11. Features of cyanine dye TDBC aggregation in a liquid crystal system / O.M. Samoilov, I.Yu. Ropakova, O.V. Sorokin, L.N. Lisetski, S.L. Yefimova, **S.S. Hrankina**, I.I. Grankina // Book of Abstracts of International Workshop “Functional Materials for Technical and Biomedical Applications”. – Lviv (Ukraine), 2025. – P. 17.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АГРЕГАТІВ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 Структурні й оптичні характеристики ціанінових барвників.	11
1.2 Особливості екситонних станів і спектральних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників	19
1.3 Роль наноструктурованого середовища у формуванні оптичних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників..	24
1.4. Біологічне застосування J-агрегатів ціанінових барвників	28
Постановка завдання до дисертаційної роботи.....	32
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	33
2.1. Експериментальне обладнання і методи дослідження.....	33
2.1.1. Реєстрація спектрів поглинання.....	33
2.1.2. Реєстрація люмінесцентних спектрів.....	34
2.1.3 Вимірювання квантового виходу люмінесценції	39
2.1.4. Вимірювання кривих загасання люмінесценції.....	40
2.1.5 Отримання люмінесцентних мікрофотографій	42
2.1.6. Вимірювання інших характеристик.....	43
2.2. Об'єкти дослідження та методи приготування зразків.....	44
2.2.1. Ціанінові барвники	44
2.2.2. Наноструктурні середовища.....	46
Висновки до розділу 2	49
РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ J-АГРЕГАТІВ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ ПРИ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З БІОЛОГІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ....	51
3.1. Люмінесцентні властивості J-агрегатів amphi-PIС у комплексах з бичачим сироватковим альбуміном	51

3.2. Перспективність використання J-агрегатів amphі-РІС як люмінесцентних зондів для візуалізації кровоносних судин.....	70
Висновки до розділу 3	81
РОЗДІЛ 4. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ J-АГРЕГАТИВ TDVC І РІС ПРИ ЇХ ФОРМУВАННІ У РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ МАТРИЦЯХ.....	82
4.1. Спектральні особливості утворення J-агрегатів аніонного ціанінового барвника TDVC у матриці нематичного рідкого кристала 5CB.....	83
4.2. Спектральні особливості агрегації катіонного ціанінового барвника РІС у матриці нематичного рідкого кристала 5CB	94
4.2.1. Агрегація РІС у РК-матриці при прямому диспергуванні барвника	102
4.2.2. Особливості агрегації РІС у РК-матриці 5CB при однорідному розподіленні барвника.....	113
Висновки до розділу 4	132
ВИСНОВКИ.....	134
ПРИМІТКИ	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	137
ДОДАТОК 1. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	162

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЦБ	Ціанінові барвники
PIC	1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодид, псевдоізоціанін
Amphi-PIC	1-метил-1'-октадецил-2,2'-ціаніну перхлорат
TDBC	1,1'-дисульфобутил-3,3'-діетил-5,5',6,6'-тетра-хлоробензімідазолілкарбоціанін натрію
PK	рідкі кристали
DMCO	диметилсульфоксид
DMFA	диметилформамід
SEM	скануюча електрона мікроскопія
TEM	трансмісійна електрона мікроскопія
IRF	апаратна функція приладу
FRET	безвипромінювальне перенесення енергії електронного збудження
TRES	спектри люмінесценції з часовим розділенням
KKM	критична концентрація міцелоутворення
ПАР	поверхнево-активна речовина
БІЧ	близький інфрачервоний діапазон
DLS	динамічне розсіювання світла

ВСТУП

Актуальність теми. Ціанінові барвники характеризуються високою здатністю до спонтанної самоорганізації у високовпорядковані супрамолекулярні асоціати, так звані J-агрегати, у розчинах і на поверхнях. J-агрегати являють собою низьковимірні (найчастіше одновимірні) молекулярні кристали. Завдяки трансляційній симетрії розташування молекул у вигляді ланцюжків електронні збудження окремих молекул у J-агрегатах когерентно делокалізуються на значну кількість молекул у формі екситонів Френкеля. Внаслідок цього J-агрегати демонструють високі коефіцієнти поглинання світла, вузькі та інтенсивні смуги люмінесценції з дуже малими стоксовими зсувами і значними квантовими виходами (до 50 %). Крім того, J-агрегати проявляють екситонне надвипромінювання, високу оптичну активність, обумовлену виникненням спонтанної хіральності під час агрегації, рекордні значення кубічної нелінійної оптичної сприйнятливості, ефективну міграцію екситонів та низку інших ефектів, які можуть бути використані для створення нових типів багатофункціональних оптичних матеріалів.

Одним із важливих напрямів застосування J-агрегатів є їх використання як оптичних наноантен, тобто систем, здатних ефективно поглинати фотони та передавати енергію у вигляді електронних (екситонних) збуджень до приймальних структур. Інтерес до таких систем значною мірою зумовлений можливістю формування тонких плівок J-агрегатів із високими коефіцієнтами екстинкції.

Разом із тим, низка досліджень, у тому числі виконаних в Україні, показала, що в наноструктурованих матеріалах через зростання статичного безладу люмінесценція J-агрегатів може суттєво пригнічуватися. Крім того, у водних розчинах J-агрегати зазвичай характеризуються невисокою фотостабільністю, що пов'язано з локалізацією екситонних збуджень на структурних дефектах.

Водночас попередні дослідження утворення J-агрегатів деяких ціанінових барвників у рідкокристалічних матрицях продемонстрували істотне підвищення їх фотостабільності в таких композитах. Незважаючи на це, кількість публікацій,

присвячених рідкокристалічним дисперсіям J-агрегатів, у світовій літературі залишається вкрай обмеженою.

Ще одним перспективним напрямом застосування J-агрегатів є створення нових люмінесцентних зондів для біологічних досліджень. Однак і в цьому випадку їх використання значною мірою обмежується недостатньою фотостабільністю.

Таким чином, дослідження, спрямовані на встановлення механізмів керування оптичними властивостями J-агрегатів та підвищення їх фотостабільності в рідкокристалічних матеріалах і біологічних системах, є надзвичайно актуальними як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до індивідуального плану аспіранта та тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Створення багатофункціональних наноматеріалів з керованими властивостями для біомедичних та технічних застосувань» (шифр «Іммортель», 2022-2024 рр., № держреєстрації 0122U002636) та «Розроблення наноструктурних матеріалів з покращеними люмінесцентними, електро-фізичними та редокс властивостями для сучасних технічних та медичних застосувань» (шифр «Сплінтер», 2025-2027 рр., № держреєстрації 0125U000937). У виконанні вказаних вище НДР здобувач брала участь як аспірант.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування агрегатних станів ціанінових барвників *amphi*-PIC, PIC та TDBC у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначення їхніх спектральних характеристик і фотостабільності залежно від умов агрегації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі конкретні завдання:

1. Підібрати умови агрегації ціанінових барвників *amphi*-PIC, PIC та TDBC у середовищах на основі біологічних речовин та рідкокристалічних матриць.

2. Встановити вплив взаємодії з бичачим сироватковим альбуміном, компонентами крові та клітинами крові на спектральні властивості й фотостабільність J-агрегатів amphі-РІС.
3. Оцінити можливість використання J-агрегатів amphі-РІС як люмінесцентних зондів для біологічних рідин на основі крові.
4. Встановити особливості агрегації барвника РІС залежно від способу його диспергування в нематичних рідкокристалічних матрицях.
5. З'ясувати вплив диспергування в рідкокристалічних матрицях на люмінесцентні властивості J-агрегатів ТDBC.
6. Визначити вплив агрегації барвників РІС і ТDBC у нематичній рідкокристалічній матриці 5СВ на її електрооптичні властивості.

Об'єкт дослідження – механізми формування оптичних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників, міжмолекулярна взаємодія ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах.

Предмет дослідження – люмінесцентні властивості J-агрегатів ціанінових барвників у біологічних і рідкокристалічних середовищах.

Методи дослідження – спектрофотометрія, стаціонарна люмінесцентна спектроскопія, лазерна спектроскопія з часовим розділенням, низькотемпературна спектроскопія, люмінесцентна мікроскопія та мікроспектроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, динамічне розсіювання світла, електрооптичні вимірювання, диференційна скануюча калориметрія, проточна цитометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що **вперше**:

1. Показано, що у буферних водних розчинах за присутності бичачого сироваткового альбуміну в концентраціях, які перевищують концентрацію барвника, J-агрегати amphі-РІС зберігають свою структуру.
2. Встановлено утворення комплексів між бичачим сироватковим альбуміном та J-агрегатами amphі-РІС, що запобігають агломерації агрегатів, покращують їхні спектральні характеристики та сприяють підвищенню фотостабільності.

3. Продemonстровано відсутність суттєвої взаємодії J-агрегатів *amphi-PIC* з клітинами крові, що відкриває можливість їхнього використання як люмінесцентних зондів для кровоносних судин.
4. Показано, що формування агрегатів ціанінових барвників *TDBC* і *PIC* у нематичній рідкокристалічній матриці *5CB* забезпечує істотне підвищення їхньої фотостабільності.
5. Встановлено утворення в матриці *5CB* димерів та ексимерів *PIC* із конфігураціями похилих димерів J-типу, а також орієнтацію перехідних дипольних моментів мономерних і агрегатних форм барвника вздовж директора рідкого кристалу.
6. Визначено вплив агрегації ціанінових барвників *TDBC* і *PIC* у нематичній рідкокристалічній матриці *5CB* на її електрооптичні властивості, а значить, і на молекулярне впорядкування рідкокристалічної структури.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що встановлені закономірності формування, стабілізації та модифікації оптичних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників можуть бути використані для розробки нових люмінесцентних матеріалів, фотонних систем та оптоелектронних пристроїв. Отримані результати можуть бути використані при розробці нових люмінесцентних матеріалів із керованими оптичними характеристиками, а також у подальших фундаментальних дослідженнях екситонних процесів у супрамолекулярних структурах та анізотропних середовищах. Показано можливості для створення біосумісних люмінесцентних нанозондів на основі J-агрегатів *amphi-PIC*, зокрема для візуалізації кровоносних судин, що є перспективним для розробки нових люмінесцентних агентів для біомедициної діагностики та дослідження судинних систем. Отримані результати щодо істотного підвищення фотостабільності J-агрегатів ціанінових барвників та можливості керування їхніми спектральними й анізотропними властивостями у рідкокристалічних матрицях можуть бути використані при створенні нових типів

люмінесцентних рідкокристалічних матеріалів, фотонних структур, оптичних сенсорів та електрокерованих випромінювальних систем.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлені власні ідеї дисертанта. Використані в дисертації ідеї, гіпотези, дані чи інші матеріали інших авторів мають посилання на першоджерело та використовуються у тексті для обґрунтування ідей дисертанта. Усі результати, представлені в дисертації, отримані за безпосередньої участі автора. Вибір теми, визначення об'єктів дослідження і постановка завдань дослідження здійснювалися спільно з науковим керівником. Автор самостійно виконувала підготовку експериментальних зразків, проводила дослідні вимірювання, брала участь у розробці методик, опрацюванні експериментальних даних та інтерпретації отриманих результатів, а також у підготовці наукових публікацій. Проведення експериментів з біологічними зразками проводилося разом з д.б.н. В.Ю. Прокопюком (Інститут проблем кріобіології та кріомедицини НАН України). Разом з науковим керівником та співавторами проводилися обговорення та інтерпретація отриманих результатів. Написання статей та підготовка доповідей на наукових конференціях, опублікованих у наукових працях [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], відбувалися за безпосередньої участі автора. У роботі [1] вперше було показано утворення стабільних комплексів J-агрегати *amphi*-PIC – бичачий сироватковий альбумін. У роботах [2], [4], [5], [6], [7], [9], [10], [11] було показано вплив формування агрегатів ціанінових барвників TDBC і PIC у нематичній матриці 5CB на їх спектральні характеристики. У роботах [3], [8] було визначено особливості взаємодії J-агрегатів *amphi*-PIC з клітинами крові.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені та обговорені на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях:

13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023), Bratislava, Slovakia, September 10 – 15, 2023; International workshop for

young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications», Kharkiv, Ukraine, September 18 – 20, 2023; 17th International Conference on Scintillating Materials and their Application (SCINT 2024), Milano, Italy, July 8 – 12, 2024; IV International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2024), Kharkiv, Ukraine, June 3 – 7, 2024; International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2024), Uzhhorod, Ukraine, August 21 – 24, 2024; V International Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2025), Kharkiv, Ukraine, June 2 – 6, 2025; International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2025), Bukovel, Ukraine, August 20 – 23, 2025; International Workshop “Functional Materials for Technical and Biomedical Applications”, Lviv, Ukraine, October 14 – 16, 2025.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 11 наукових працях у наукових фахових виданнях, у тому числі: 3 статтях у міжнародних та вітчизняних фахових наукових журналах (з яких 1 – у журналі з квантилем Q1, 1 – з квантилем Q2 і 1 – з квантилем Q4 згідно бази даних SCOPUS), 1 статті у матеріалах конференції, що реферуються базою даних SCOPUS, та 7 тезах доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 164 сторінки. Дисертація містить 68 рисунків та 4 таблиці. Список використаних джерел складається з 263 найменувань.

РОЗДІЛ 1.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АГРЕГАТИВ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Структурні й оптичні характеристики ціанінових барвників

Поліметинові барвники [12], [13], [14] характеризуються як донорно-акцепторні системи, у яких донорні та акцепторні групи сполучені ланцюгом спряжених подвійних зв'язків, а електронодонорні та електроноакцепторні групи розташовані на кінцевих положеннях молекули. Якщо обидві кінцеві групи є гетероциклічними, такі барвники називають ціаніновими [15], [16], [17], [18], [19]. Перший синтезований барвник цього класу мав блакитно-зелене (ціанове) забарвлення, що зрештою й дало назву всій групі барвників. Загалом ціанінові барвники (ЦБ) складаються з поліметинового ланцюга, який з'єднує два кінцеві гетероциклічні фрагменти, кожен з яких містить атом нітрогену, спряжений із поліметиновим ланцюгом [15], [16], [17], [18], [19]. Якщо обидва кінцеві гетероцикли однакові, такі барвники називають симетричними ЦБ, а якщо вони відрізняються — несиметричними ЦБ [15], [16], [17], [18], [19].

ЦБ характеризуються непарною кількістю π -центрів, що дорівнює $2n + 3$, та кількістю π -електронів $2n + 4$ (де n — число вінільних груп $-\text{CH}=\text{CH}-$) [15], [16], [17], [18], [19]. Ця особливість суттєво впливає на їхню електронну структуру і, відповідно, на рівноважну будову в основному електронному стані. Для всіх ЦБ характерний розподіл π -зарядової густини, що чергується вздовж атомів карбону поліметинового ланцюга [15], [16], [17], [18], [19]. Особливо у симетричних ЦБ різниця між рівноважними довжинами зв'язків $\text{C}-\text{C}$ є незначною, що зумовлює появу вузьких смуг поглинання в електронних спектрах [15], [16], [17], [18], [19].

ЦБ характеризуються довжинами хвиль поглинання в діапазоні від 380 до 700 нм, який у деяких випадках може поширюватися і на ближню інфрачервону область спектра. Вони також мають високі молярні коефіцієнти екстинкції порядку 10^5

$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [15], [16], [17], [18], [19]. Сильне поглинання у видимій області спектра в поєднанні з достатньо високим квантовим виходом люмінесценції агрегатів робить ЦБ перспективними кандидатами для створення різноманітних оптичних пристроїв [15], [16], [17], [18], [19]. Вони знаходять застосування у фотографічній промисловості, матеріалах для зберігання інформації, фотосенсибілізаторах, лазерних системах, фотодинамічній терапії, напівпровідникових перемикачах та медичній діагностиці на основі люмінесцентного зондування [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28].

ЦБ містять поліметиновий ланцюг, сполучений із гетероциклічними або негетероциклічними фрагментами [15], [16], [17], [18], [19]. Як кінцеві групи найчастіше виступають гетероароматичні молекули, такі як пірол, імідазол, тiazол, піридин, хінолін, індол, бензотіазол та інші [15], [16], [17], [18], [19].

Залежно від природи кінцевих груп ці барвники додатково поділяють на замкнено-ланцюгові ціаніни, геміціаніни, стрептоціаніни, мероціаніни та інші [17] (Рис. 1.1). Замкнено-ланцюгові ціаніни містять два гетероциклічні фрагменти на кінцях метинового ланцюга (структура 1 на Рис. 1.1) [17]. Сполуки, у яких поліметиновий ланцюг з'єднує один гетероциклічний та один негетероциклічний фрагмент, називаються геміціанінами (структура 2 на Рис. 1.1). Якщо обидві кінцеві групи є негетероциклічними ароматичними фрагментами, такі барвники відносять до стрептоціанінів (структура 3 на Рис. 1.1) [17]. Для мероціанінових барвників характерна наявність аміногрупи та карбонільної групи на протилежних кінцях полієнового ланцюга (структура 4 на Рис. 1.1) [17]. Такі сполуки зазвичай існують у нейтральній та цвітеріонній резонансних формах.

Поліметиновий ланцюг складається з атомів карбону у стані sp^2 -гібридизації, які утворюють протяжну спряжену систему. Позитивний заряд локалізується на атомі нітрогену внаслідок перерозподілу π -електронів [15], [16], [17], [18], [19].

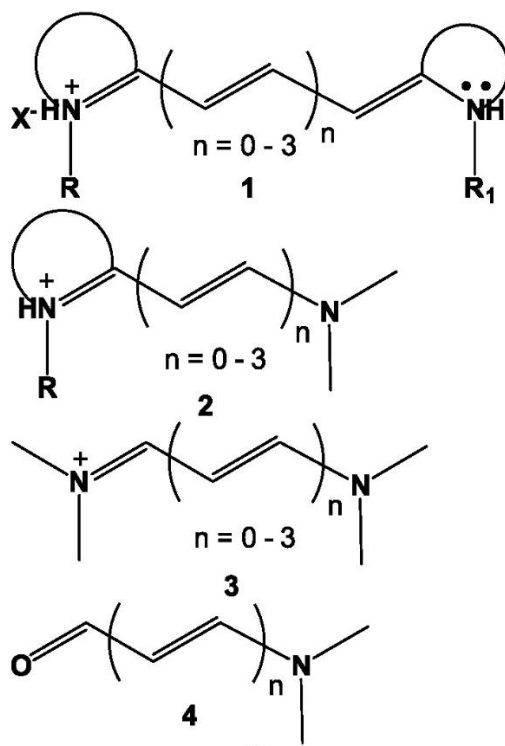


Рис. 1.1. Структури різних ціанінових барвників: 1 – замкнено-ланцюгові ціаніни, 2 – геміціаніни, 3 – стрептоціаніни, 4 – мероціаніни. Рисунок взятий з роботи [17].

У формалізмі теорії валентних зв'язків (Valence Bond, VB) вважається, що електронна структура бензену може бути описана лінійною комбінацією двох резонансних кекулевських структур. Цю просту модель із двома резонансними структурами було перенесено на ЦБ (Рис. 1.2) [16].

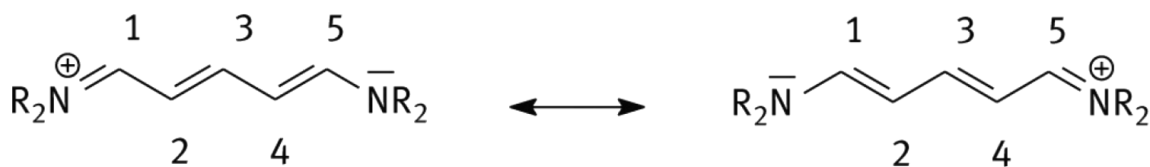


Рис. 1.2. Лінійна комбінація двох граничних структур *L* (з позитивним зарядом з лівого боку молекули) та *R* (з позитивним зарядом з правого боку молекули), яка описує резонансний гібрид у рамках теорії валентних зв'язків. Рисунок взятий з роботи [16].

Резонансний гібрид двох граничних структур L і R приводить до того, що всі вуглець–вуглецеві зв'язки в поліметиновому ланцюзі мають однакову довжину, позитивний заряд розподіляється лише між двома атомами нітрогену, а π -електронна густина на всіх метинових групах є однаковою [16].

ЦБ також класифікують за кількістю метинових груп у поліметиновому ланцюзі (Рис. 1.3). Розрізняють: монометинові ціаніни (одна метинова група, Рис. 1.3а); триметинові ціаніни (три метинові групи, Рис. 1.3б); пентаметинові ціаніни або дикарбоціаніни (п'ять метинових груп, Рис. 1.3в); гептаметинові ціаніни або трикарбоціаніни (сім метинових груп, Рис. 1.3г) [15], [16], [17], [18], [19].

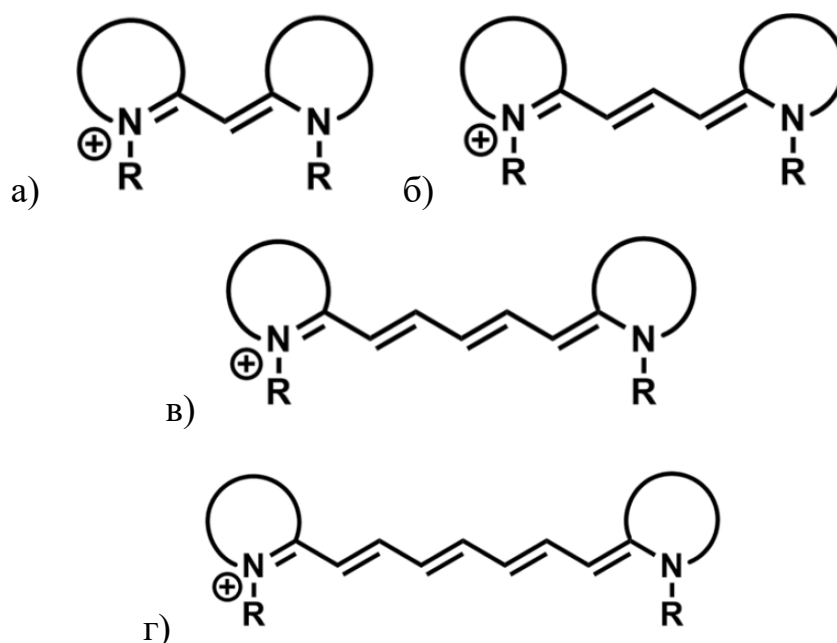


Рис. 1.3. Типи ціанінових барвників: а) монометиновий, б) триметиновий, в) пентаметиновий, г) гептаметиновий. Рисунок взятий з роботи [23].

Зі збільшенням довжини поліметинового ланцюга спектри поглинання та люмінесценції ЦБ закономірно зміщуються в довгохвильову область (Рис. 1.4), що дає змогу цілеспрямовано керувати їхніми оптичними властивостями [15], [16], [17], [18], [19]. Електронні спектри більшості симетричних ЦБ характеризуються чітко вираженою тонкою структурою (Рис. 1.4), при цьому енергетичний інтервал між двома першими підсмурами становить приблизно $1200 \pm 200 \text{ см}^{-1}$ [15], [16],

[17], [18], [19]. Електронний перехід S_0-S_1 у ЦБ переважно відповідає переходу електрона з найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) на найнижчу вакантну молекулярну орбіталь (LUMO). Орбіталь НОМО має зв'язуючий характер, тоді як орбіталь LUMO — розпушувальний (антизв'язуючий) [16].

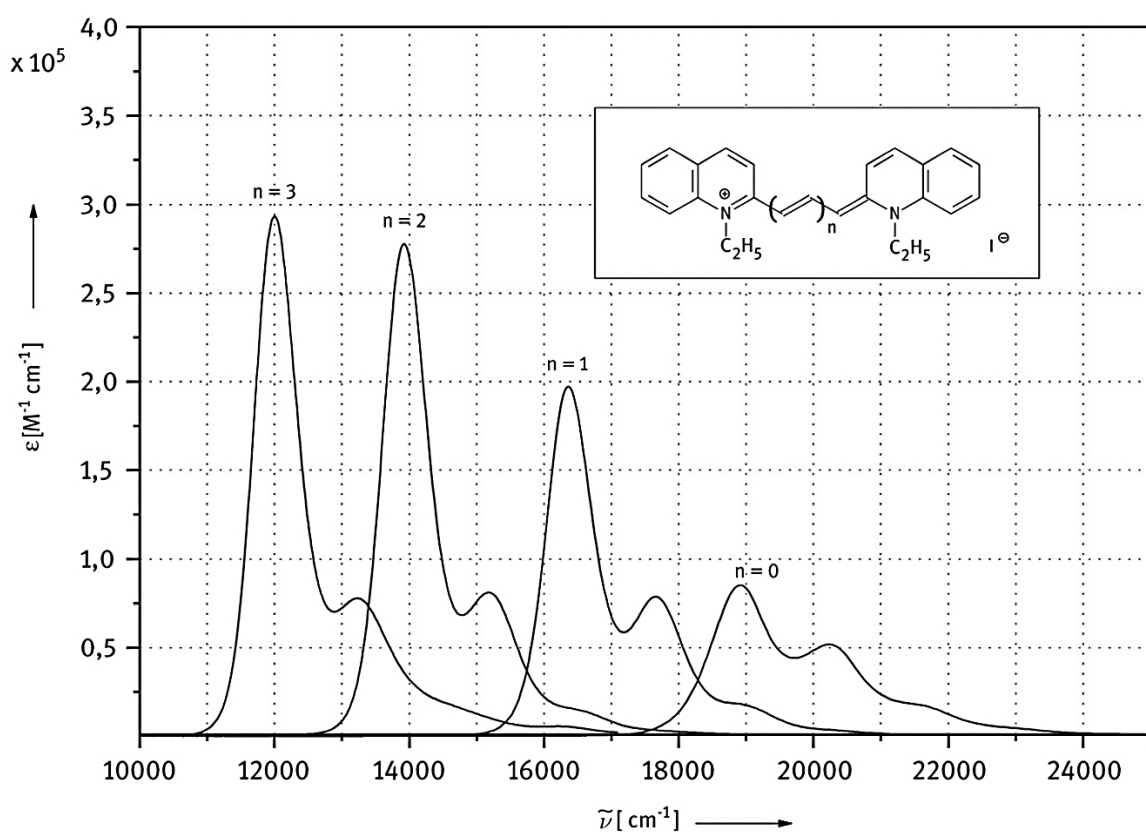


Рис. 1.4. Електронні спектри поглинання серії карбоціанінових барвників у розчині дихлорметану, що показують вплив довжини поліметинового ланцюга n . Рисунок взятий з роботи [16].

У структурній формулі, наведеній на Рис. 1.4, n означає кількість вініленових груп у поліметиновому ланцюзі ($n = 0, 1, 2$ тощо). Зі збільшенням значення n на одиницю максимум 0–0 вібронального переходу зазнає батохромного зсуву приблизно на 100 нм (так званий вініленовий зсув) [16]. Експериментальні дані демонструють загальну закономірність: зі збільшенням довжини поліметинового ланцюга максимум поглинання 0–0 підсмуги зміщується в довгохвильову область, а молярний коефіцієнт поглинання ϵ зростає [16]. Однак починаючи з $n = 4$, а

особливо для ланцюгів із $n > 4$, смуга поглинання стає дедалі ширшою, а значення ϵ зменшується. Причиною цього є утворення складної суміші геометричних ізомерів і втрата планарності молекули, що вже не може бути адекватно описано простими теоретичними моделями [16].

На основі теорії молекулярних орбіталей збурення (Perturbational Molecular Orbital, PMO) Дьюар сформулював набір правил для прогнозування впливу структурних змін на енергію 0–0 вібронного переходу в непарно-альтернантних спряжених системах [16], [29]. Він позначив кінцеві атоми поліметинового ланцюга зірочкою та аналогічно позначив кожний другий атом між ними. Таким чином, для непарно-альтернантних спряжених систем характерною є наявність на один «позначений зірочкою» атом більше, ніж «непозначених» атомів (Рис. 1.5) [16], [29].

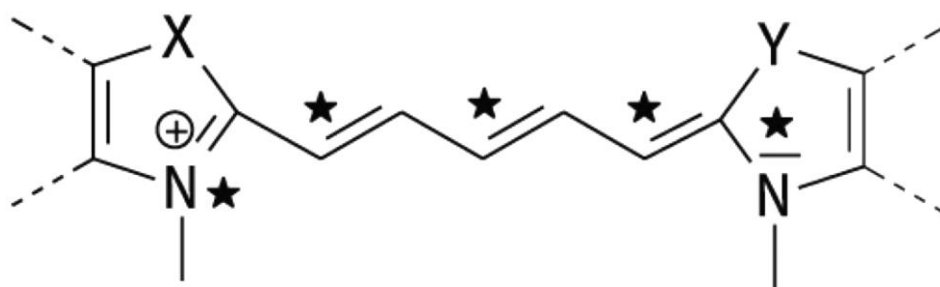


Рис. 1.5. Ілюстрація правил Дьюара для ціанінових барвників. Рисунок взятий з роботи [16].

Правила Дьюара передбачають почерговий вплив замісників у поліметиновому ланцюзі або гетероатомів на енергію 0–0 вібронного переходу залежно від їхніх електронних властивостей. У стислому вигляді вони формулюються так [16]:

1. Заміна атома Карбону в «позначеній зірочкою» позиції на більш електронегативний гетероатом або введення в таку позицію електроноакцепторного замісника спричиняє гіпсохромний зсув (зміщення спектра

в короткохвильову область). Навпаки, введення такого замісника в «непозначену» позицію викликає батохромний зсув.

2. Введення електродонорного замісника в «позначену зірочкою» позицію призводить до батохромного зсуву, тоді як його введення в «непозначену» позицію викликає гіпсохромний зсув.

Ці правила широко використовуються для прогнозування та цілеспрямованого керування спектральними властивостями ЦБ шляхом зміни їхньої молекулярної структури.

Крім того, стеричні ефекти, які призводять до втрати планарності молекули, зумовлюють зниження інтенсивності поглинання і спричиняють батохромний зсув, що вперше було виявлено Брунінгсом і Корвіном [16], [30]. Зокрема, вони встановили, що барвник N,N'-диметильного похідного 2 поглинає світло на довших хвилях, ніж відповідний барвник 1, який містить дві NH-групи [16], [30] (Рис. 1.6).

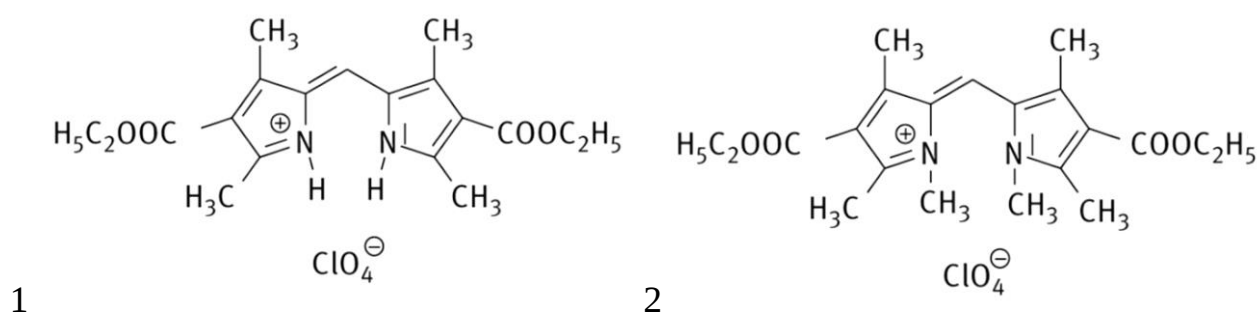


Рис. 1.6. Демонстрація ефекту Брунінгса-Корвіна: для барвника 1 – $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 150000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), для похідної 2 – $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 85000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Рисунок взятий з роботи [16].

Планарність поліметинового ланцюга барвника 2 є меншою порівняно з барвником 1, оскільки введення метильних груп створює стеричні перешкоди, що змушують молекулу відхилятися від плоскої конфігурації [16]. Унаслідок цього збільшення непланарності в непарно-альтернантній системі максимум поглинання зміщується в довгохвильову область спектра, а його інтенсивність зменшується.

Загальний характер цього ефекту був підтверджений численними подальшими експериментальними дослідженнями [16].

Невисока ефективність люмінесценції багатьох ЦБ обумовлена наявністю швидких безвипромінювальних каналів дезактивації збудженого стану, серед яких основну роль відіграють внутрішня конверсія та процеси фотоізомеризації, пов'язані з обертанням навколо зв'язків С–С поліметинового ланцюга [15], [16], [17], [18], [19]. За звичайних умов молекули барвника перебувають переважно в термодинамічно стабільній *транс*-конфігурації. Після поглинання фотона енергія збудження може релаксувати кількома конкуруючими шляхами: через випромінювання світла, безвипромінювальну внутрішню конверсію або структурну перебудову молекули з утворенням фотоізомеру [15], [16], [17], [18], [19]. Фотоізомеризація відбувається через проміжний частково скручений стан (t), з якого система швидко переходить в основний електронний стан. При цьому можливі два варіанти подальшої еволюції: формування метастабільного *цис*-ізомеру або відновлення вихідної *транс*-форми, що є енергетично вигіднішою [15], [16], [17], [18], [19]. Утворений *цис*-ізомер характеризується значно нижчим квантовим виходом люмінесценції та з часом повертається до стабільної *транс*-конфігурації внаслідок термічно активованої зворотної ізомеризації [15], [16], [17], [18], [19]. Встановлено, що найбільш суттєвий вплив на швидкість і ймовірність фотоізомеризації чинить в'язкість середовища, тоді як зміна його полярності позначається на цьому процесі значно слабше [15], [16], [17], [18], [19]. Фотоіндукована ізомеризація особливо характерна для коротколанцюгових ЦБ, зокрема монометинових сполук ($n = 1$) [15], [16], [17], [18], [19].

Оптичні властивості ЦБ можуть бути ефективно модифіковані, оскільки в розчинах вони здатні зазнавати різноманітних складних фізико-хімічних перетворень. Незважаючи на високі коефіцієнти поглинання, суттєвою проблемою залишається їхня хімічна та фотохімічна нестабільність. Для підвищення стабільності та покращення люмінесцентних характеристик широко застосовують хімічну модифікацію структури ціанінів, а також їх інкапсуляцію в дендримери, циклодекстрини або наночастинки [15], [16], [17], [18], [19].

1.2. Особливості екситонних станів і спектральних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників

Молекули ЦБ характеризуються вираженою здатністю до асоціації, що зумовлює формування в розчинах або на поверхнях агрегатів різного складу та просторової організації — від димерних структур до супрамолекулярних утворень типу H- і J-агрегатів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Особливу наукову увагу привертають саме J-агрегати, які вирізняються високим ступенем упорядкованості та характерними оптичними властивостями [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37].

J-агрегати належать до високовпорядкованих супрамолекулярних систем, що формуються внаслідок самозбирання органічних люмінофорів, пов'язаних міжмолекулярними нековалентними взаємодіями — переважно π - π -стекінгом і диполь-дипольною взаємодією [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Такі агрегати є молекулярними нанокристалами, у яких оптичні властивості суттєво відрізняються від характеристик окремих мономерів або об'ємних кристалів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], що робить їх одними з найяскравіших прикладів нанофотонних супрамолекулярних структур [39], [40], [41].

Перші згадки про незвичайні спектральні властивості ціанінових барвників належать Е. Джеллі (E. Jelley), який у 1936 році описав появу надзвичайно вузької й інтенсивної смуги поглинання при високій концентрації монометинових барвників у водних розчинах [42], [43]. Цю смугу — різко відмінну від характеристик окремих молекул — він назвав «аномальною». У той самий період незалежні дослідження Г. Шайбе (G. Scheibe) також засвідчив формування специфічних спектральних особливостей у концентрованих розчинах ціанінових барвників [44], [45], [46]. Ці особливості були пов'язані із формуванням агрегатів барвників, які отримали назву J-агрегати, тобто агрегати Jelley (найбільш поширена назва) або Scheibe-агрегати [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Вузьку довгохвильову смугу їх поглинання називають J-смугою, а іноді — смугою Шайбе [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Крім ціанінових барвників, до цього класу

впорядкованих наноструктур належать і інші органічні сполуки, наприклад, порфірини, фталоціаніни, перілені тощо [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37].

Вже у перших теоретичних роботах було висунуто припущення, що природа збуджених станів у J-агрегатах є екситонною [47]. Подальші дослідження підтвердили, що завдяки високій регулярності просторового розташування молекул у ланцюжках J-агрегатів їх електронні збудження делокалізуються, утворюючи квазічастинки — екситони Френкеля [38].

Екситонна природа [48], [49], [50], [51], [52], [53] визначає унікальні оптичні властивості J-агрегатів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Вони характеризуються рекордно малою шириною J-смуги (до десятків см^{-1}), великою силою осцилятора (до 0,83), надзвичайно високою кубічною сприйнятливістю (до 10^{-5} СГС) і феноменом екситонного надвипромінювання [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [54], [55], [56]. Завдяки цим властивостям J-агрегати активно досліджуються у контексті створення вискоєфективних фотонних, лазерних та сенсорних матеріалів. Важливо, що структурна впорядкованість та мікрооточення J-агрегатів безпосередньо впливають на їх спектральні характеристики [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [57].

Після фундаментальних робіт Т. Френкеля (1931) та F. Förster, у 1950–1960-х саме М. [58], [59], запропонував та експериментально підтвердив модель, яка пояснює розщеплення енергетичних рівнів у димері барвників залежно від орієнтації їхніх перехідних диполів (Рис. 1.7). Він увів поняття: H-агрегатів (антипаралельна орієнтація диполів → синє зміщення), та J-агрегатів (паралельна або «голова-до-хвоста» → червоне зміщення). Ідеї Kasha спиралися на роботу О.С. Давидова [60], який розвинув загальну теорію френкелівських екситонів у молекулярних кристалах, а також на динамічне розщеплення енергетичних рівнів у впорядкованих хромофорних системах. Орієнтація молекул у межах агрегату визначає тип оптичної смуги: довгохвильову (J-смугу), короткохвильову (H-смугу) або їх комбінацію [58], [59]. J-смуга є оптично дозволеним найнижчим екситонним рівнем, інтенсивність якого збільшується через колективну делокалізацію

збудження. Хоча останнім часом з'явилися більш розширені моделі [61], [62], [63], модель Kasha продовжує широко використовуватися.

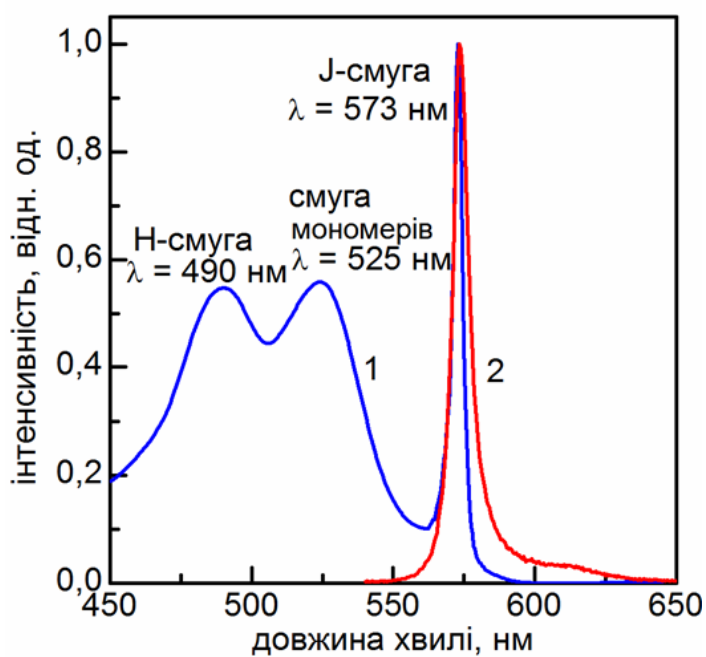
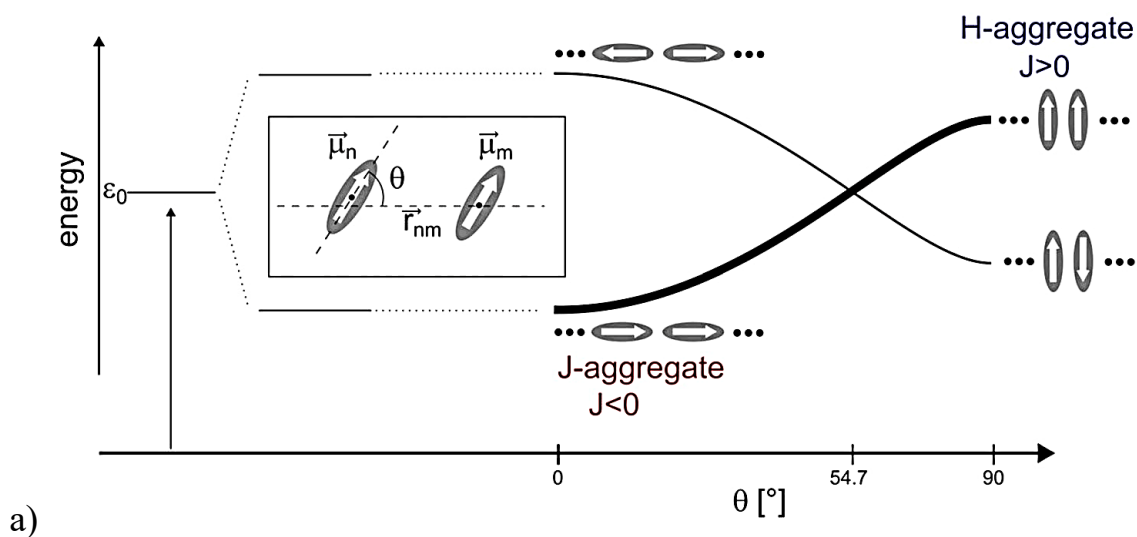


Рис. 1.7. а) Схема формування Н- та J-агрегатів (рисунок взятий з роботи [36]), б) спектри поглинання і люмінесценції агрегатів псевдоізоціаніну (PIC), для яких показані смуги поглинання мономерів і Н- та J-агрегатів (рисунок взятий з роботи [37]).

У 1960–80-х роках було з'ясовано, що J-агрегати можуть мати різну структуру і морфологію і формувати: лінійні одномірні ланцюжки, двовимірні плівки, нанопластинчасті структури, циліндричні надмолекулярні комплекси (Рис. 1.8) [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Рентгенівські та електронно-мікроскопічні дослідження підтвердили, що характерна «голова-до-хвоста» орієнтація переходів є загальною для практично всіх J-агрегатів, незалежно від типу розчинника чи матриці [64], [65], [66]. З огляду на такі унікальні властивості J-агрегатів, стає можливою цілеспрямована модифікація їхніх спектральних характеристик [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [57], [67], що є недосяжним для об'ємних молекулярних кристалів.

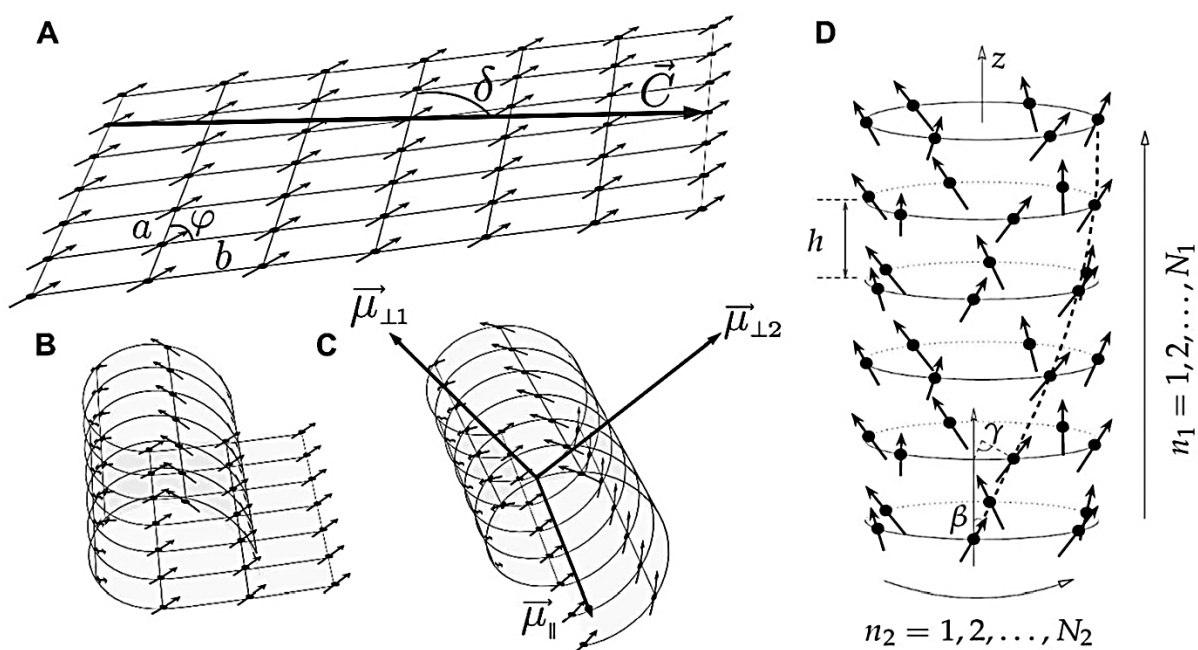


Рис. 1.8. Схема формування циліндричних J-агрегатів при скручуванні двовірної структури. Рисунок взятий з роботи [36].

Енергетичний безлад (флуктуації енергії окремих молекул) та топологічний безлад (варіації просторових орієнтацій і відстаней між ними) істотно впливають на спектральні характеристики J-агрегатів [38], [68]. При цьому J-смуга набуває асиметричної форми: низькочастотний край описується контуром Гауса, тоді як

високочастотний — контуром Лоренца [38], [68]. Експериментально подібна зміна спостерігалася для J-агрегатів *amphi*-P1C у склоподібних матрицях на основі диметилформаміду та води [67]. Зменшення вмісту води призводило до зростання топологічного безладу, що проявлялося у переході від гаусової до лоренцевої форми J-смуги (Рис. 1.9) [67], [69].

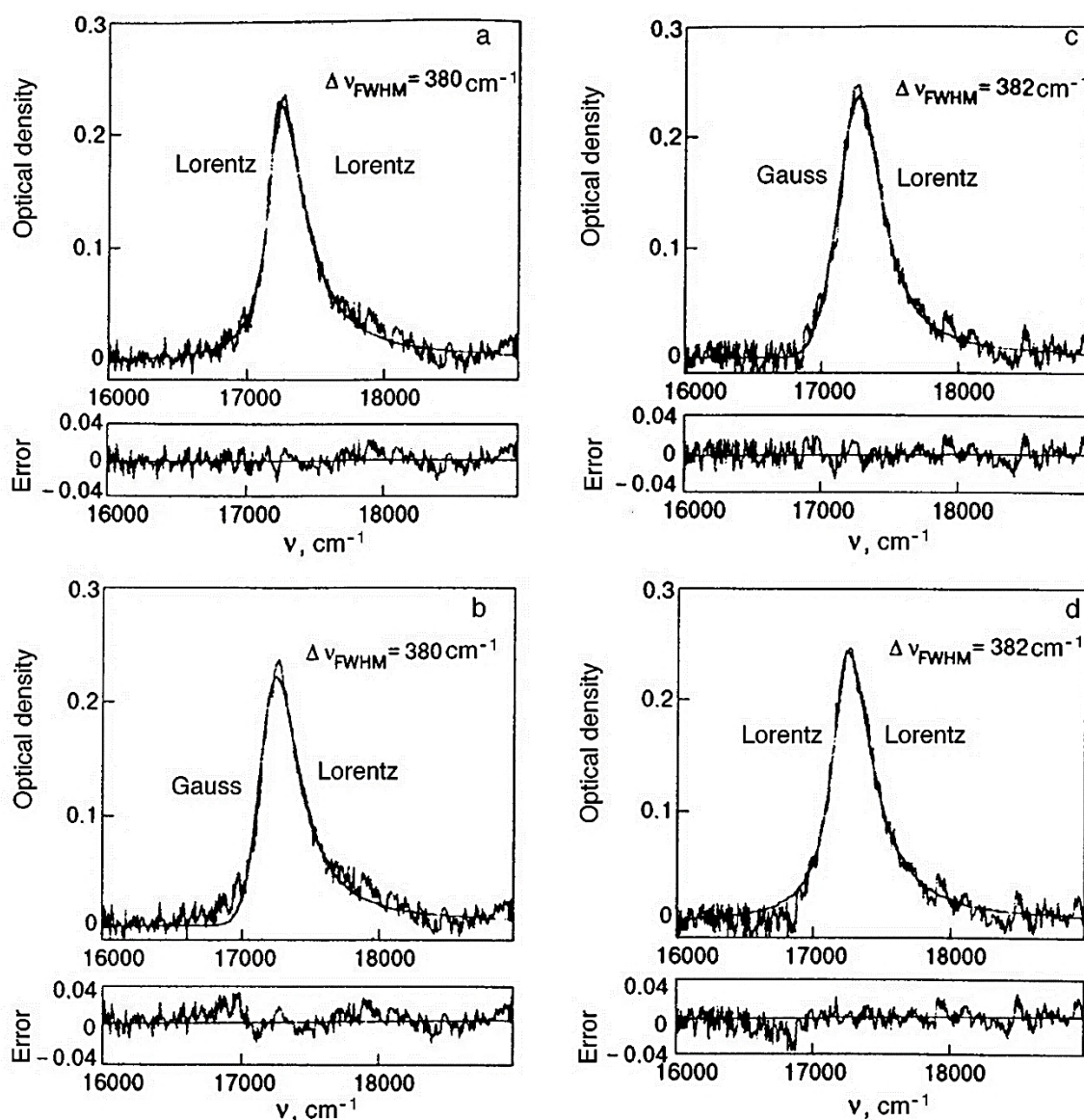


Рис. 1.9. Смуга поглинання для J-агрегатів S120 при $T = 1,5$ К у скляній матриці ДМФА:В = 1:1, апроксимованій асиметричним контуром Лоренца (а) та складеним контуром Гауса-Лоренца (b); у скляній матриці ДМФА:В = 1:2.5, апроксимованій складеним контуром Гауса-Лоренца (с) та асиметричним контуром Лоренца (d). Рисунок взятий з роботи [67].

Крім статичного безладу, важливу роль у поведінці J-агрегатів відіграє динамічний безлад, обумовлений екситон-фононою взаємодією [38], [52]. Вона виникає внаслідок зміщення атомів із рівноважних положень, що порушує періодичність потенційного поля та викликає локальні зміни екситонних станів [38], [52]. Екситон-фононна взаємодія призводить до таких явищ, як поляронний ефект, розсіяння екситонів на фононах і формування фононних крил у спектрах поглинання [52], [70]. Зі зростанням температури інтенсивність цих ефектів посилюється, спричиняючи уширення екситонних смуг і зменшення когерентності екситонів [52], [70], оскільки ширина J-смуги визначається довжиною когерентності (або делокалізації) екситонів. Таким чином, екситон-фононна взаємодія є ключовим чинником, що визначає оптичну поведінку J-агрегатів і впливає на їх фотонні властивості [71], [72], [73], [74], [75].

Сьогодні J-агрегати розглядаються не лише як хімічні системи, а й як модельні платформи для дослідження колективних квантових явищ у молекулярних ансамблях.

1.3. Роль наноструктурованого середовища у формуванні оптичних властивостей J-агрегатів ціанінових барвників

Оскільки J-агрегати стабілізуються нековалентними взаємодіями, їхнє середовище може значно впливати на ступінь їхньої агрегації, структурну організацію та когерентність екситонів, тим самим модулюючи їхні оптичні властивості [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37].

Присутність солей змінює діелектричну проникність води, що, у свою чергу, впливає на міжмолекулярні взаємодії та сприяє агрегації барвника [76]. Наприклад, це явище призводить до утворення J-агрегатів для барвника ТСС [77] та H агрегатів для метил-мезозаміщеного барвника у присутності неорганічних солей [77], [78], [79]. Іншою стратегією стимулювання J-агрегації є регулювання рН водних розчинів шляхом додавання кислот або основ [76], [80], [81], [82], [83], [84]. У

кислому середовищі протонування барвника, як правило, зміщує рівновагу в бік утворення J-агрегатів, навіть якщо спочатку присутні H-агрегати [76], [81], [82], [83], [84]. Наприклад, сульфонатні барвники можуть перетворюватися на сульфонові кислоти під дією сильних кислот, таких як HCl, тоді як слабші кислоти мають незначний вплив на агрегацію, незважаючи на утворення розчинів з подібним рН [82]. Примітно, що в певних системах, включаючи агрегати порфірину, утворення J-агрегатів у кислих умовах супроводжується вираженим гасінням люмінесценції [83].

Більше того, агломерація окремих J-агрегатів також впливає на їхню оптичну поведінку. Наприклад, добре вивчені J-агрегати PIS демонструють волокнисту морфологію з діаметром агрегату приблизно 2,3 нм [85]. Однак у водних розчинах електролітів вони додатково збираються в набагато більші пучки [64], [86], [87]. Аналогічно, різні похідні барвника TDC утворюють пучки волокнистих агрегатів, які, у свою чергу, можуть приймати трубчасту структуру [88], [89], [90], [91]. Для J-агрегатів *amphi*-PIS агломерація призводить до уширення смуги люмінесценції, що супроводжується скороченням часу її загасання [92]. Така поведінка пояснюється ефективним гасінням локальними пастками, що утворюються в місцях контакту між окремими J-агрегатами.

Однак процес агломерації важко контролювати, а використання добавок, що сприяють J-агрегації, рідко призводить до нових спектральних особливостей J-агрегатів. Тому для отримання J-агрегатів зі специфічними спектральними властивостями використання наноструктурованих матеріалів може бути більш доцільним.

Наприклад, значний інтерес викликає взаємодія J-агрегатів з нуклеїновими кислотами, зокрема їх вбудовування у малу борозенку ДНК [93], [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100]. J-агрегати можуть використовуватися як селективні люмінесцентні зонди для нуклеїнових кислот, тоді як внутрішня спіральна структура ДНК забезпечує універсальний каркас для створення оптично активних композитів на основі J-агрегатів [93], [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100]. Крім

того, такі композити мають перспективне застосування у розробці нелінійних оптичних пристроїв [33].

Крім того, взаємодія між J-агрегатами та полімерами також може призводити до утворення спіральних структур у розчині, що часто супроводжується вираженою реакцією кругового дихроїзму [101], [102]. Така супрамолекулярна структура може імітувати природні фотосинтетичні комплекси [102]. У цій системі J-агрегати барвника тіаціанін (ТС) були організовані вздовж спірального каркасу карбоксиметиламілози, функціонуючи як світлозбиральна антена для пари донор-акцептор електронів, розташованої всередині спіральної порожнини [101], [102].

Як ще один приклад впливу наноструктур, поверхнево-активні речовини (ПАР) мають виражений вплив на утворення J-агрегатів у розчині [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115], [116], [117], [118]. При концентраціях нижче критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) вони можуть сприяти агрегації [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115], [116] і навіть змінювати морфологію агрегатів [104], [113]. Вище ККМ утворення міцел зазвичай призводить до руйнування J-агрегатів через сольобілізацію, оскільки молекули барвника включаються в міцели в їхній мономерній формі [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115].

Однак, у деяких випадках було виявлено, що міцели ПАР посилюють, а не пригнічують агрегацію ціанінових барвників [105], [106], [107], [116]. Наприклад, агрегація PIS зберігалася навіть при концентраціях деяких аніонних ПАР, що значно перевищують ККМ, тоді як такого ефекту не спостерігалось з неіоногенними ПАР [105]. В іншому дослідженні було виявлено, що додавання цвітеріонної ПАР в концентрації, що перевищує КМК, до водних розчинів, які містять J-агрегати TDBC, покращує їхні спектральні властивості: J-смуга стала вужчою та інтенсивнішою, а квантовий вихід люмінесценції збільшився [106]. Натомість катіонні ПАР призводили до руйнування J-агрегатів TDBC [106].

Для J-агрегатів amphiphilic PIS взаємодія з аніонними та катіонними ПАР також приводила до різних результатів залежно від типу ПАР. Міцели аніонної ПАР

додецилсульфат натрію призводила до руйнування агрегатів, тоді як міцели катіонної ПАР цетилпіридинію броміду посилювали J-смугу, що приводило до збільшення інтенсивності та звуження спектра [107]. Подібні ефекти міцел ПАР також були зареєстровані для J-агрегатів інших катіонних ціанінових барвників, включаючи L-21, JC-1 та P1C (Рис. 1.10) [116], [117].

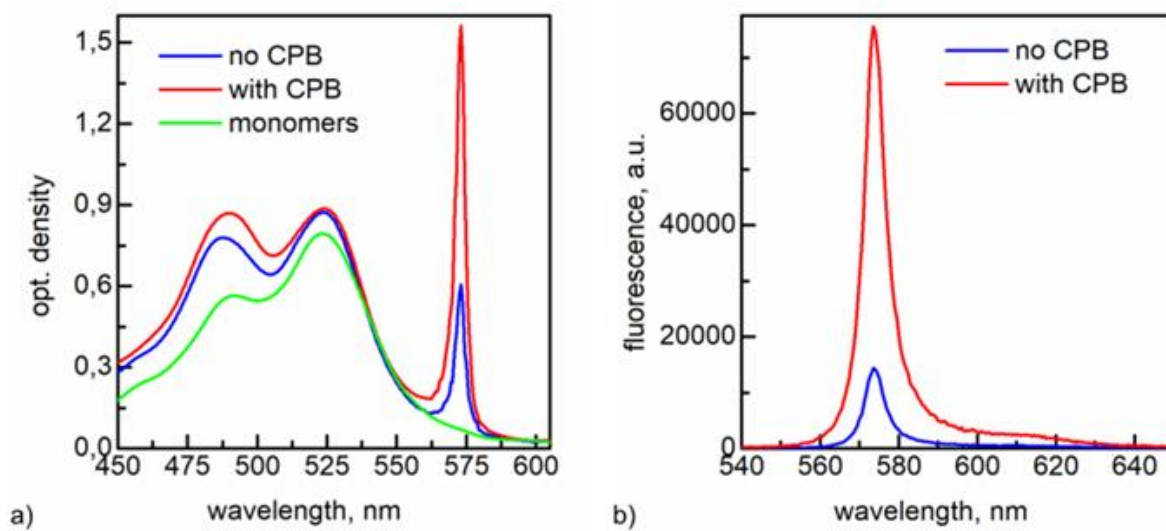


Рис. 1.10. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) J-агрегатів P1C ($C = 2,5 \times 10^{-4}$ М) у водному розчині з NaCl ($C = 0,2$ М) за відсутності та при наявності поверхнево-активної речовини (ПАР). Крива 3 представляє спектр поглинання мономерів P1C у тому ж розчині ($C = 1 \times 10^{-6}$ М). Рисунок взятий з роботи [117].

Для отримання високовпорядкованих тонких плівок J-агрегатів часто використовується метод моношарового осадження Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на гідрофобних підкладках [119]. Цей підхід дозволяє готувати тонкоплівкові тверді зразки J-агрегатів з чудовими спектральними характеристиками [31], [32], [33], [35], [120], [121], [122], [123], [124], [125], [126], [127], [128], [129], [130], [131], [132], [133], [134], [135], [136], [137], що досягається головним чином завдяки дуже щільному упаковуванню молекул, що утворюють J-агрегат, на поверхні підкладки. В результаті J-агрегати в ЛБ-плівках набувають двовимірної цегляної кладки, що підтверджено дослідженнями з високою роздільною здатністю [125]. Перевагою

ЛБ-плівок є здатність утворювати J-агрегати навіть із барвників, які зазвичай не утворюють впорядкованих структур через просторові перешкоди, таких як DiO [135] та DiI [136]. З іншого боку, фотостабільність J-агрегатів у таких плівках може бути недостатньою; проте, як нещодавно було показано, її можна покращити шляхом створення багатошарових плівок [137]. J-агрегати ціанінових барвників, утворені в ЛБ-плівках, широко використовуються для дослідження міграції екситонів та процесів перенесення енергії [123], [124], [125], [126], [127], [128], [129], [130], [131], [132], [133], [134], [135].

Зокрема, цей підхід дозволив отримати змішані J-агрегати з екситонними властивостями, що відрізняються від властивостей окремих агрегатів, з яких вони складаються [126], [127], [128], [129], [130], [131], [132]. Крім того, дослідження [123], [124] продемонстрували, що швидкість перенесення енергії від J-агрегатів до іншого барвника, що діє як пастка для екситонів, зменшується на порядок, коли пастку вводять у окремий моношар, нанесений поверх плівки J-агрегатів, порівняно з випадком, коли пастку вбудовують безпосередньо в шар J-агрегатів.

1.4. Біологічне застосування J-агрегатів ціанінових барвників

J-агрегати можуть утворюватися не лише в розчині, а й на біологічних об'єктах, які виступають у ролі матриць [35], [138]. Оскільки асоціація цих малих молекул призводить до кардинальних змін їхніх спектральних властивостей, це явище в принципі можна використовувати для виявлення біологічних структур, що індукують агрегацію [35], [138], [139].

Таким чином, люмінесцентні J-агрегати барвників можуть утворюватися на широкому спектрі біологічних структур, включаючи нуклеїнові кислоти, білки та мембрани [35], [138], [139]. Спектри поглинання та люмінесценції агрегатів суттєво відрізняються від таких у мономеру, що є позитивним фактом для виявлення агрегатів та структур, до яких вони прикріплюються [35], [138], [139]. З іншого боку, негативним аспектом застосування J-агрегатів у рутинному

люмінесцентному виявленні є той факт, що утворення агрегатів на певних біологічних структурах набагато чутливіше до умов експерименту (тобто конформації біологічної молекули, фази мембрани, концентрацій біологічного об'єкта та барвника, іонної сили тощо), ніж зв'язування мономеру барвника з тими самими видами [35], [138], [139]. Саме тому єдиними барвниками, які застосовуються завдяки їхній властивості до агрегації, є чутливі до мембран JC-1 та JC-9, оскільки їхня реакція в мітохондріях ґрунтується на збільшенні концентрації внаслідок електростатичного притягання, а збільшення концентрації у водному середовищі зрештою призводить до агрегації [35], [138], [140], [141], [142]. Водночас, завдяки специфіці їхнього утворення, J-агрегати можуть використовуватися для деяких спеціальних досліджень, що вимагають виявлення специфічних структур біологічних об'єктів (наприклад, АТ-регіонів дволанцюгової ДНК, гелевої фази ліпідного бішару тощо) [35], [138], [139].

Багато органічних барвників, наприклад, ціанінові, широко використовуються для люмінесцентного детектування ДНК [35], [138]. Такі барвники зв'язуються з ДНК, або інтеркалюючи між парами нуклеотидних основ, або шляхом зв'язування з канавкою. Вони можуть значно підвищити інтенсивність люмінесценції внаслідок фіксації своєї структури. Молекули барвника часто зв'язуються з ДНК близько одна до одної, утворюючи таким чином агрегат [35], [138]. Отже, оскільки цукрово-фосфатний ланцюг ДНК у водному розчині має негативний заряд, агрегація позитивно заряджених молекул барвника на негативно зарядженій ДНК (а також на інших заряджених поверхнях) супроводжується екрануванням позитивних зарядів барвника, що сприяє утворенню агрегатів [35], [138]. Таким чином, якщо молекула барвника має структуру, що дозволяє її агрегату прилягати до молекули ДНК, агрегат може утворитися [35], [138], [143], [144], [145], [146], [147]. Роль кулонівської взаємодії в агрегації на ДНК пояснює той факт, що, на відміну від агрегації в розчині, збільшення іонної сили призводить до руйнування агрегатів, утворених на ДНК [35], [138].

Розвиток методів неінвазивної оптичної діагностики та прецизійної фототерапії в онкології безпосередньо залежить від створення нових функціональних наноматеріалів із керованими фотофізичними властивостями. Серед великого різноманіття органічних флуорофорів особливу увагу привертають супрамолекулярні системи на основі J-агрегатів органічних барвників, що здатні поглинати та випромінювати світло в ближньому інфрачервоному (БІЧ) діапазоні спектра [148]. Органічні наноструктури на основі БІЧ J-агрегатів поєднують переваги високої молярної екстинкції, підвищеної фотостабільності та здатності забезпечувати глибоке проникнення випромінювання в біологічні тканини з мінімальним рівнем автолюмінесценції фону (Рис. 1.11) [21], [148], [149], [150], [151]. Це дозволяє ефективно використовувати їх як контрастні агенти для біовізуалізації (люмінесцентної або фотоакустичної) та терапевтичних засобів (фотодинамічної або фототермальної терапії) для високоякісної діагностики та лікування раку *in vivo* [21], [148], [149], [150], [151].

Головним викликом для застосування БІЧ J-агрегатів у медицині є їхня структурна лабільність. У біологічних середовищах їх стабільність порушується через взаємодію з ліпопротеїнами, вільним холестерином та фосфоліпідами [148]. Тому сучасні дослідження спрямовані на хімічну модифікацію мономерів та використання наноносіїв (ліпосом, міцел, полімерних матриць) для їх стабілізації.

Багатофункціональність БІЧ J-агрегатів дозволяє реалізувати концепцію «тераностики» — одночасного встановлення діагнозу та терапевтичного впливу в межах однієї наноплатформи [148], [151]. Висока інтенсивність сигналу використовується для висококонтрастної люмінесцентної та фотоакустичної візуалізації границь пухлин та метастатичних лімфатичних вузлів *in vivo* [148]. Залежно від балансу випромінювальних і безвипромінювальних процесів релаксації збудженого стану, J-агрегати виступають або ефективними фотосенсибілізаторами для фотодинамічної терапії, або агентами для фототермальної абляції пухлин (генерування локальної гіпертермії під дією лазерного опромінення) [148]. Основним обмежувальним фактором практичного

впровадження таких супрамолекулярних систем є їх руйнування біологічними компонентами крові (альбумінами, ліпопротеїнами високої щільності) [148].

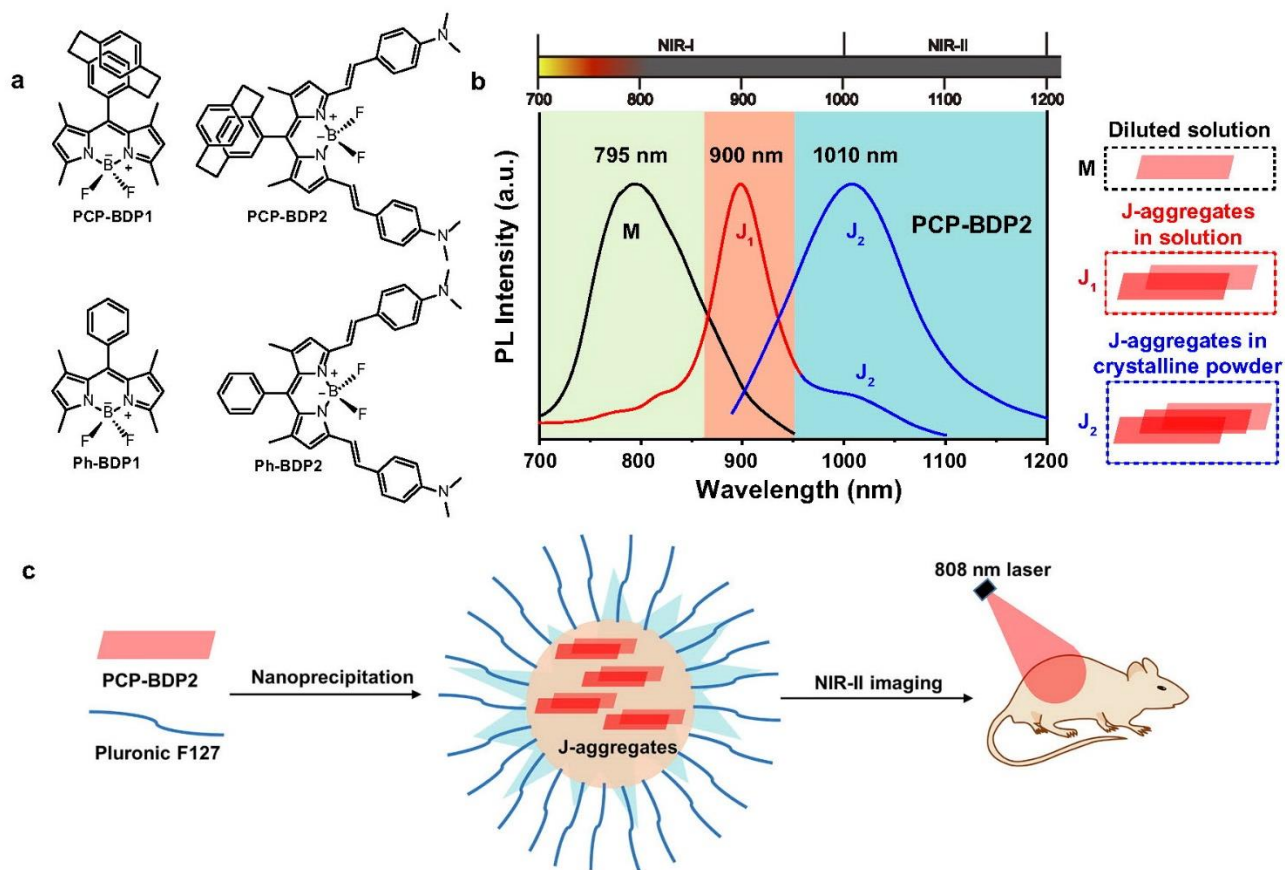


Рис. 1.11. а) Хімічні структури PCP-BDP1, PCP-BDP2, Ph-BDP1 та Ph-BDP2, б) Спектри люмінесценції PCP-BDP2 у розбавленому розчині дихлорметану (10 мкМ) (чорна лінія; «М» позначає мономер), у бінарній суміші розчинників ТГФ–вода (10 мкМ, 1:9, об./об.) (червона лінія, смуга J1) та у кристалічному порошку (синя лінія, смуга J2). Червоним паралелограмом позначено окрему молекулу PCP-BDP2. в) Схематичне зображення формування наночастинок PCP-BDP2 для візуалізації у другому ближньому інфрачервоному діапазоні (БІЧ-II). Рисунок взятий з роботи [149].

Незважаючи на значний прогрес у розробці J-агрегатів у БІЧ для візуалізації *in vivo* або лікування раку, їх застосування все ще перебуває на початковому етапі та потребує подальшого вдосконалення [148]. Існує лише кілька органічних

барвників, які можуть самоорганізовуватися у J-агрегати в ультракороткому інфрачервоному діапазоні у водних розчинах [21], [148], [149], [150], [151], [152].

Постановка завдання до дисертаційної роботи

Аналіз наявних літературних джерел свідчить про доцільність комплексного дослідження спектральних характеристик J-агрегатів ціанінових барвників, зокрема фотостабільності, при їх формуванні у наноструктурованих середовищах.

У зв'язку з викладеним вище, метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування агрегатних станів ціанінових барвників *amphi*-PIC, PIC та TDBC у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначення їхніх спектральних характеристик і фотостабільності залежно від умов агрегації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі конкретні завдання:

- Підібрати умови агрегації ціанінових барвників *amphi*-PIC, PIC та TDBC у середовищах на основі біологічних речовин та рідкокристалічних матриць.
- Встановити вплив взаємодії з бичачим сироватковим альбуміном, компонентами крові та клітинами крові на спектральні властивості й фотостабільність J-агрегатів *amphi*-PIC.
- Оцінити можливість використання J-агрегатів *amphi*-PIC як люмінесцентних зондів для біологічних рідин на основі крові.
- Встановити особливості агрегації барвника PIC залежно від способу його диспергування в нематичних рідкокристалічних матрицях.
- З'ясувати вплив диспергування в рідкокристалічних матрицях на люмінесцентні властивості J-агрегатів TDBC.
- Визначити вплив агрегації барвників PIC і TDBC у нематичній рідкокристалічній матриці 5CB на її електрооптичні властивості.

РОЗДІЛ 2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Експериментальне обладнання і методи дослідження

2.1.1 Реєстрація спектрів поглинання. Спектри поглинання реєстрували з використанням двопробного спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Німеччина), який забезпечує вимірювання в спектральному діапазоні 190–1100 нм та оснащений системою регульованих входних щілин зі спектральною роздільною здатністю 1–4 нм. Конструкція приладу передбачає наявність універсального тримача зразків, що забезпечує можливість дослідження як твердих зразків, так і розчинів у кюветах з оптичною довжиною шляху до 1 см.

Додатково спектри поглинання реєстрували з використанням люмінесцентного мікроскопу Мікмед-2, варіант 11 (ЛОМО), який працював у режимі прохідного світла, сполученого через оптоволоконний адаптер для окуляра 20^x з оптоволоконним мікроспектрометром USB4000 (Ocean Optics, США) (Рис. 2.1). Прилад забезпечує одночасну реєстрацію спектра в діапазоні 200–850 нм завдяки застосуванню високочутливої лінійної CCD-матриці (Toshiba TCD1304AP) як світлочутливого елемента. Час інтегрування сигналу варіювали в межах 3,8 мс–10 с залежно від інтенсивності випромінювання, при цьому співвідношення сигнал/шум становило не менше ніж 300:1. Додатково мікроскоп був сполучений з цифровою камерою 10 Мп для мікроскопів МЗСМОС 10000 (SIGETA, Україна) для отримання зображень. Використання мікроскопу для вимірювання спектрів поглинання дозволяє отримувати достатньо якісні дані навіть для дуже тонких зразків.



Рис. 2.1. Люмінесцентний мікроскоп Мікмед-2 (1) сполучений з мікроспектрометром USB4000 і цифровою камерою SIGETA. 4 – оптоволоконний адаптер для окуляра.

2.1.2 Реєстрація люмінесцентних спектрів. Дослідження люмінесцентних характеристик J-агрегатів ціанінових барвників проводили з використанням спектрофлуориметра Lumina (Thermo Scientific, США) (Рис. 2.2), який забезпечує реєстрацію стаціонарних спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції в широкому спектральному діапазоні. Прилад функціонує в області

довжин хвиль 190–900 нм і використовує два високороздільних монохроматори з шириною входних щілин 0,5–20 нм. Як джерело випромінювання використовується ксенонова лампа потужністю 150 Вт. Спектрофлуориметр оснащений двома тримачами для зразків: для рідких зразків, що працює у геометрії збудження під 90° (кювета 10x10 мм) та для твердих зразків, що працює у фронтальній геометрії.

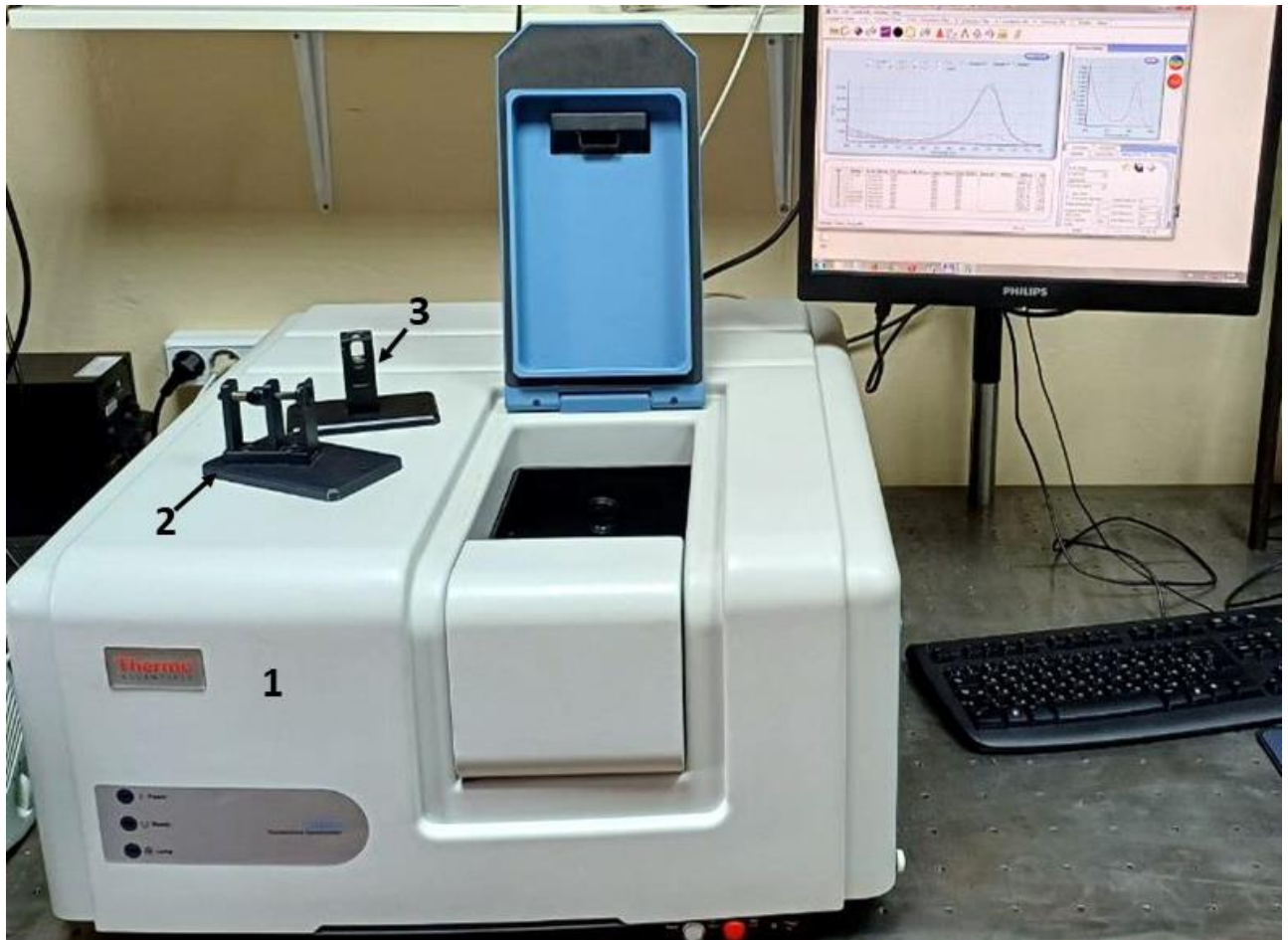


Рис. 2.2. Спектрофлуориметр Lumina (1). 2 – тримач для твердих зразків, 3 – тримач для рідких зразків.

Вимірювання спектрів люмінесценції зразків за низьких температур здійснювалося з використанням вакуумного азотного кріостату (Рис. 2.3). Для проведення вимірювань невелику краплю розчину поміщали між двома скляними пластинками, краї яких герметизували для запобігання випаровуванню зразка. У результаті утворювався дуже тонкий шар розчину завтовшки кілька мікрометрів.

Завдяки високому коефіцієнту екстинкції J-агрегатів їхні оптичні властивості можна впевнено досліджувати навіть у розчинах, які не утворюють прозорих склоподібних матриць.

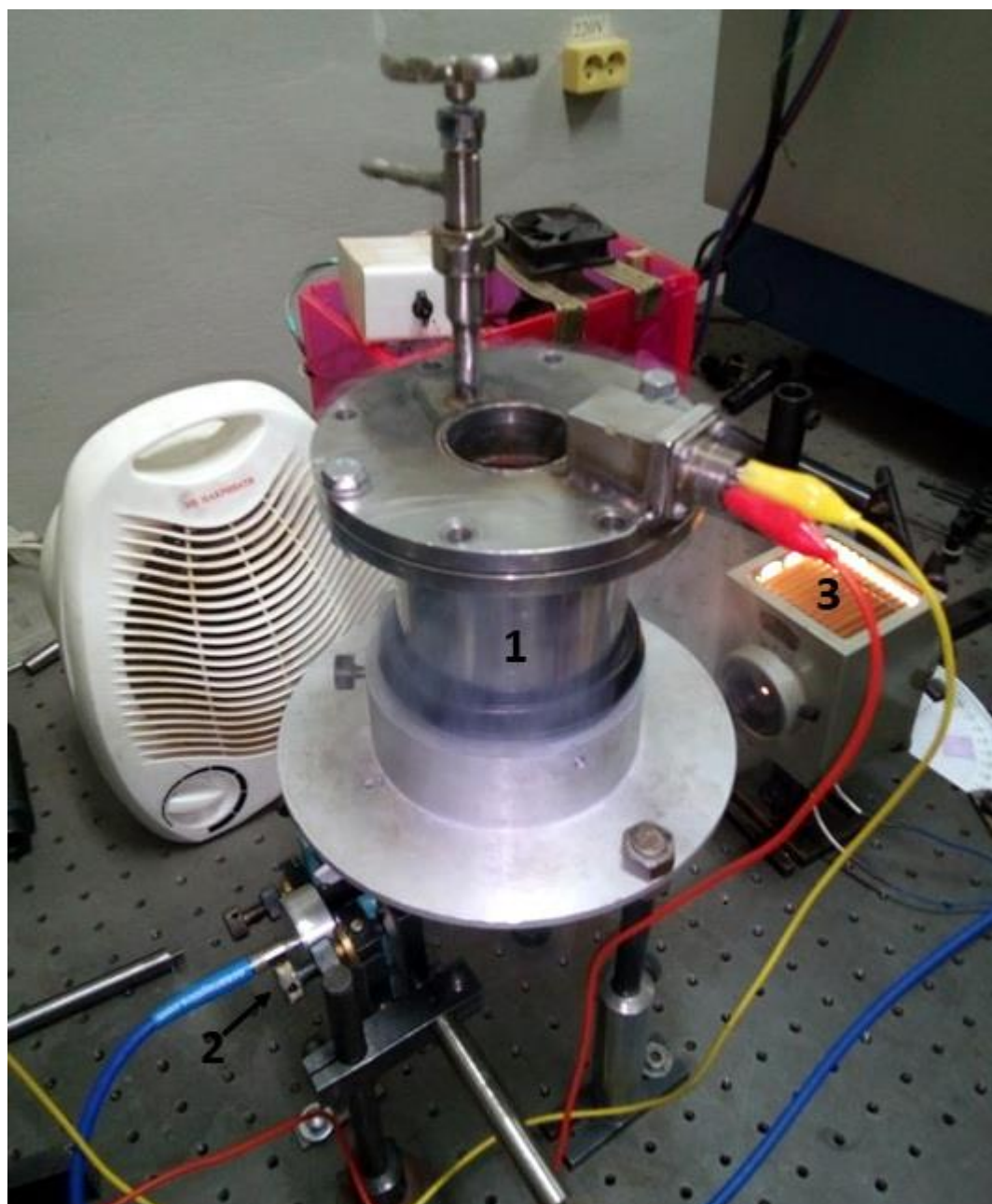


Рис. 2.3. Реєстрація спектрів при низьких температурах. 1 – кріостат, 2 – оптоволоконний адаптер для окуляра для передачі сигналу до мікроспектрометра, 3 – галогенова лампа (для спектрів поглинання).

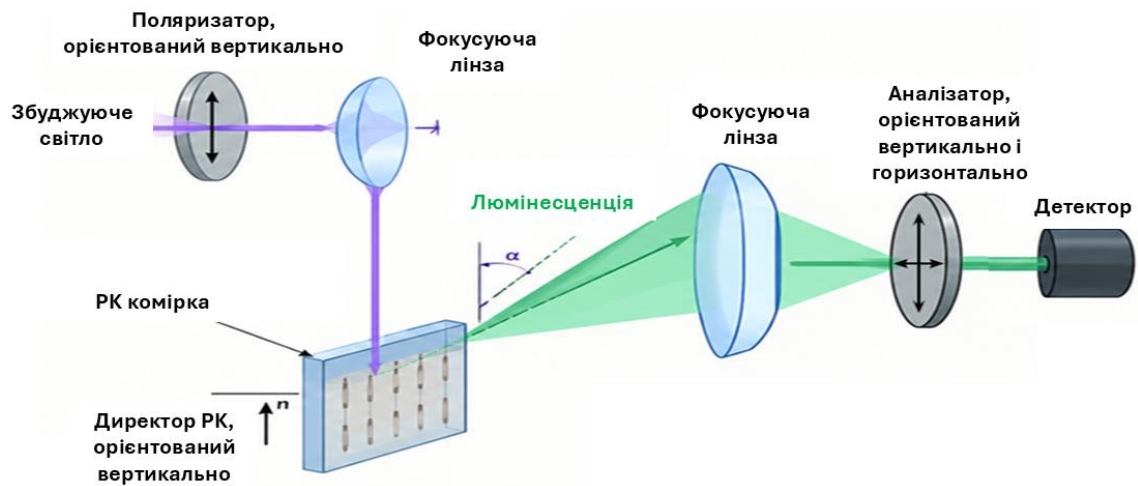
Спектри люмінесценції за низьких температур записували з використанням мікроспектрометра USB4000 (Ocean Optics, США), оснащеного об'єктивом QIL-UV (Ocean Optics, США) і оптичним фільтром ОС-12, а збудження здійснювалося з використанням багатолінійного аргон-іонного лазера Stellar-PRO 150 mW (Modu-Laser, США). Лінію лазера з довжиною хвилі $\lambda = 514,5$ нм виділяли з використанням малогабаритного дифракційного монохроматора МУМ (ЛОМО, СРСР). Калібрування спектральної чутливості здійснювали з використанням сертифікованого еталонного джерела випромінювання HL-2000-CAL (Ocean Optics, США). Для реєстрації спектрів поглинання у схему додавалася галогенова лампа.

Вимірювання анізотропії люмінесценції здійснювалося з використанням мікроспектрометра USB4000 і аргон-іонного лазера Stellar-PRO 150 mW з довжиною хвилі $\lambda = 514,5$ нм, як описано вище. Поляризатором слугувала 15-міліметрова призма Глана-Томпсона («UV Grade», 220–900 нм), а аналізатором – тонкоплівковий модуль аналізу Pol ACR P&C (Carl Zeiss, Німеччина), вставлений у тримач, що обертається (Рис. 2.4). Використовували РК-комірки сендвіч-типу (товщиною 20 мкм), а зразок вводили між стінками комірок за допомогою капілярних сил. Для електрооптичних досліджень використовували цифровий вимірювач іммітансу E7-12 (Калібр) і електрооптичну комірку сендвіч-типу з товщиною 9 мкм.

Спектри люмінесценції і фотостабільність тонких зразків вимірювали з використанням люмінесцентного мікроскопу Мікмед-2, варіант 11 (Рис. 2.1), який працював у режимі люмінесценції, з'єднаного з мікроспектрометром USB4000 і цифровою камерою SIGETA (див. пп. 2.1.1). Збудження від ртутної лампи, відфільтроване фільтром смуги 450-480 нм потрапляло через об'єktiv 40^x на зразок, а люмінесценцію збирали в спектральному діапазоні 520-700 нм.



а)



б)

Рис. 2.4. Реєстрація анізотропії люмінесценції: а) фотографія обладнання: 1 – аргон-іонний лазер Stellar-PRO 150 mW, 2 – монохроматор МУМ, 3 – діафрагма, 4 – дзеркало, 5 – фокусуюча лінза, 6 – поляризатор, 7 – тримач зразку, 8 – конденсор, 9 – аналізатор, 10 – оптичний фільтр ОС-12, 11 – об'єктив QIL-UV для передачі сигналу до мікроспектрометра через оптичне волокно, 12 – контакти цифрового вимірювачу іммітансу Е7-12 для електрооптичної комірки, 13 – інтегруюча сфера; б) схема проведення експерименту (створено за допомогою OpenAI ChatGPT).

2.1.3. Вимірювання квантового виходу люмінесценції. Абсолютний квантовий вихід люмінесценції визначали із застосуванням інтегруючої сфери діаметром 100 мм (ФТІНТ НАН України), внутрішню поверхню якої покрито дифузно-відбивальним шаром на основі сульфату барію з коефіцієнтом відбиття, близьким до одиниці, у спектральному інтервалі 300–900 нм (Рис. 2.4). Збудження здійснювалося довжиною хвилі $\lambda = 514,5$ нм аргон-іонного лазера Stellar-PRO 150 mW, а реєстрація люмінесценції – відповідно мікроспектрометра USB4000, як описано у пп. 2.1.2.

Методика вимірювання ґрунтувалася на схемі з двома вимірюваннями [153], яка характеризується нижчою складністю порівняно з тривимірними підходами, описаними в працях [154], і при цьому забезпечує відносну похибку визначення не більше ніж 5% [153].

Квантовий вихід люмінесценції визначається як відношення кількості випромінених фотонів до числа фотонів, поглинутих зразком [155]. Відповідно до методики з двома вимірюваннями, для його експериментального визначення достатньо зареєструвати спектральні розподіли збуджувального випромінювання та люмінесцентного сигналу як за відсутності досліджуваного зразка, так і за його наявності в оптичному тракті збуджувального пучка [153].

$$\eta = \frac{Ph(\text{випр})}{Ph(\text{погл})} = \frac{\int \frac{\lambda}{hc} [I_{\text{випр}}^{\text{зр}}(\lambda) - I_{\text{випр}}^0(\lambda)] d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc} [I_{\text{зр}}^0(\lambda) - I_{\text{зр}}^{\text{зр}}(\lambda)] d\lambda} = \frac{\int \lambda [I_{\text{випр}}^{\text{зр}}(\lambda) - I_{\text{випр}}^0(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda [I_{\text{зр}}^0(\lambda) - I_{\text{зр}}^{\text{зр}}(\lambda)] d\lambda}, \quad (2.1)$$

де $I_{\text{випр}}^{\text{зр}}(\lambda)$ і $I_{\text{випр}}^0(\lambda)$ – інтегровані інтенсивності випромінювання у присутності і відсутності зразку, відповідно, а $I_{\text{зр}}^{\text{зр}}(\lambda)$ і $I_{\text{зр}}^0(\lambda)$ – інтегровані інтенсивності збудження у присутності і відсутності зразку, відповідно. Коефіцієнт $\frac{\lambda}{hc}$ вводиться для врахування кількості фотонів, яка є різною для різних довжин хвиль [156].

Характерною особливістю J-агрегатів є майже резонансний характер люмінесцентного випромінювання, що зумовлює істотний вклад процесів

самопоглинання у зразку. Зазначений ефект необхідно обов'язково враховувати при визначенні квантового виходу люмінесценції з використанням інтегруючої сфери [157]. Показано, що корекція впливу самопоглинання може бути здійснена шляхом введення параметра самопоглинання a [157]:

$$\eta = \frac{\eta_{\text{спост}}}{1 - a + a\eta_{\text{спост}}}, \quad (2.2)$$

де $\eta_{\text{спост}}$ – квантовий вихід люмінесценції, отриманий в експерименті згідно (2.1). Параметр a можна отримати при порівнянні спектру люмінесценції зразку, що отриманий у інтегруючій сфері, зі спектром люмінесценції зразку, що отриманий в умовах відсутності (максимального пригнічення) ефекту самопоглинання [157]:

$$1 - a = \frac{\int I_{\text{спост}}(\lambda) d\lambda}{\int I'(\lambda) d\lambda}, \quad (2.3)$$

де $I_{\text{спост}}(\lambda)$ – спектр люмінесценції зразку, що отриманий у інтегруючій сфері, $I'(\lambda)$ – спектр люмінесценції зразку, що отриманий в умовах відсутності ефекту самопоглинання. Спектр $I'(\lambda)$ необхідно масштабувати таким чином, щоби його довгохвильовий край, на який ефект самопоглинання не впливає, співпадав з довгохвильовим краєм спектру $I_{\text{спост}}(\lambda)$ [157].

Дана методика була апробована для розчину родаміну 6Ж у етанолі ($C = 10^{-6}$ М). Отримане значення абсолютного квантового виходу люмінесценції ($\eta = 0,94$) відповідає літературним даним [155].

2.1.4. Вимірювання кривих загасання люмінесценції. Криві загасання люмінесценції реєстрували з використанням пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина) (Рис. 2.5), оснащеного пікосекундними лазерними модулями з довжинами хвиль збудження 379, 439 та 531 нм. Підвищення якості спектрального аналізу випромінювання забезпечували шляхом використання відсічних оптичних фільтрів HQ460LP та HQ560LP (Chroma, США).

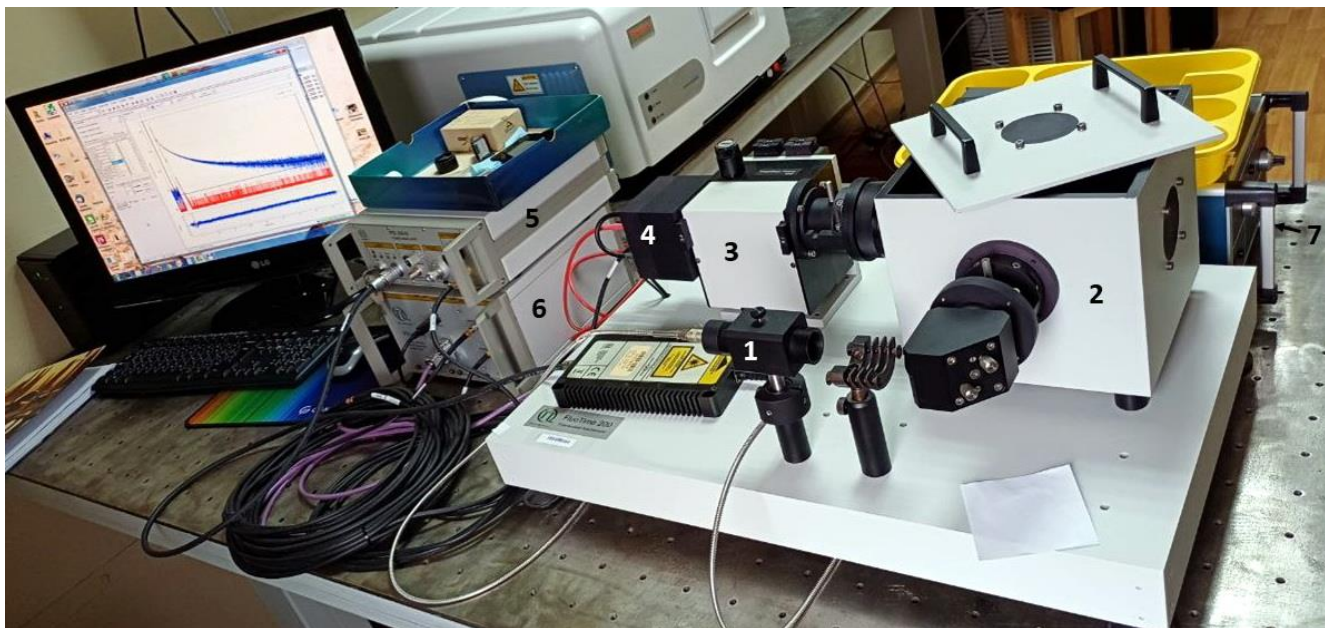


Рис. 2.5. Пікосекундний спектрофлуориметр Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина). 1 – лазерний випромінювач, 2 – камера для зразку, 3 – монохроматор, 4 – мікроканальний фотоелектронний помножувач (ФЕП), 5 – драйвер діодних лазерів для пікосекундних імпульсів PDL 800-D, 6 – модуль обробки сигналів PicoHarp 300E, 7 – джерело живлення високої напруги для ФЕП.

Апаратна функція (IRF) вимірної системи становила близько 100 пс. Оптична схема приладу реалізована у стандартній L-геометрії реєстрації випромінювання. Експериментальне визначення IRF здійснювали з використанням нелюмінесцентного розсіювального стандарту Ludox. Для визначення характерних часів загасання проводили процедуру деконволюції експериментальних кривих із апаратною функцією комплексу із застосуванням спеціалізованого програмного забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина). Для формування спектрів люмінесценції з часовим розділенням (TRES) реєстрували серії кривих загасання в діапазоні 562–700 нм із кроком 2 нм (для довжини хвилі збудження 531 нм) із застосуванням програмного модуля PicoHarp. Обробку даних та виділення TRES виконували за допомогою пакета FluoPlot (PicoQuant, Німеччина).

2.1.5. Отримання люмінесцентних мікрофотографій. Для дослідження морфології і взаємодії люмінесцентних об'єктів використовувався конфокальний лазерний скануючий мікроскоп ZEISS LSM 900 for Materials (Carl Zeiss, Німеччина) (Рис. 2.6). Прилад належить до сучасних оптичних конфокальних систем високої роздільної здатності та забезпечує отримання двовимірних і тривимірних зображень поверхні зразків із високою точністю.



Рис. 2.6. Конфокальний лазерний скануючий мікроскоп ZEISS LSM 900.

Мікроскоп оснащений системою лазерів з довжинами хвиль 405, 488, 561 та 640 нм, що дозволяє проводити дослідження як у режимі відбитого світла, так і у люмінесцентному режимі. Детектування відбувалося у спектральному діапазоні 400–700 нм, який можна було розділяти на 2 канали (400–X і X–700), де X — будь-яка задана довжина хвилі. Також мікроскоп може працювати у режимі прохідного світла зі збудженням від світлодіодної лампи і режимах відбитого світла і люмінесценції зі збудженням від ртутної лампи HXP 120V. У даних режимах для отримання зображення використовується цифрова камера Axioscam 712. Керування приладом, реєстрація та обробка даних виконувалися за допомогою програмного забезпечення ZEISS ZEN, яке забезпечує автоматизоване сканування, цифрову обробку зображень, побудову висотних профілів та кількісний аналіз поверхневих характеристик.

2.1.6. Вимірювання інших характеристик. Для аналізу люмінесцентних характеристик зразків та кількісної оцінки параметрів окремих клітин і частинок застосовували проточний цитометр BD FACSCanto II (BD Biosciences, США). Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) були отримані за допомогою мікроскопа PEM-125K (Selmi, Україна). Для TEM-зображень як негативний барвник використовували 2% водний розчин уранілацетату. Гідродинамічні діаметри визначали методом динамічного розсіювання світла за допомогою аналізатора ZetaPALS (Брукгейвен, США). Оптичне пропускання вимірювали за допомогою спектрофотометра UV-2450 (Shimadzu, Японія) у спектральному діапазоні 190–1100 нм. Значення пропускання при довжині хвилі $\lambda = 800$ нм вважали такими, що достатньо віддалені від смуг селективного відбиття та поглинання рідкокристалічних матриць. Температуру зразка стабілізували за допомогою проточного водяного термостата з точністю $\pm 0,1$ °C. Температури фазових переходів визначали методом диференціальної сканувальної калориметрії з використанням приладу DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцарія) за положенням максимумів калориметричних піків. Вимірювання проводили в режимі нагрівання зі швидкістю 2 °C/хв при масі зразка 20 мг.

2.2. Об'єкти дослідження і методи приготування зразків

2.2.1. Ціанінові барвники. Предметом дослідження в межах даної дисертаційної роботи були ціанінові барвники, які характеризуються здатністю до самоорганізації з утворенням J-агрегатів, зокрема: катіонні барвники PIC (1,1'-діетил-2,2'-ціаніну йодид, псевдоізоціанін, Рис. 2.7а) і його амфифільний аналог amphi-PIC (1-метил-1'-октадецил-2,2'-ціаніну перхлорат, Рис. 2.7б), а також аніонний барвник TDBC (Рис. 2.7в). Барвник PIC був придбаний у компанії Sigma-Aldrich (США), а барвник TDBC – у компанії Few Chemicals GmbH (Німеччина). Вони використовувалися без подальшого очищення. Барвник amphi-PIC був синтезований д.х.н. І.А. Боровим (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України) з контролем чистоти за допомогою тонкошарової хроматографії.

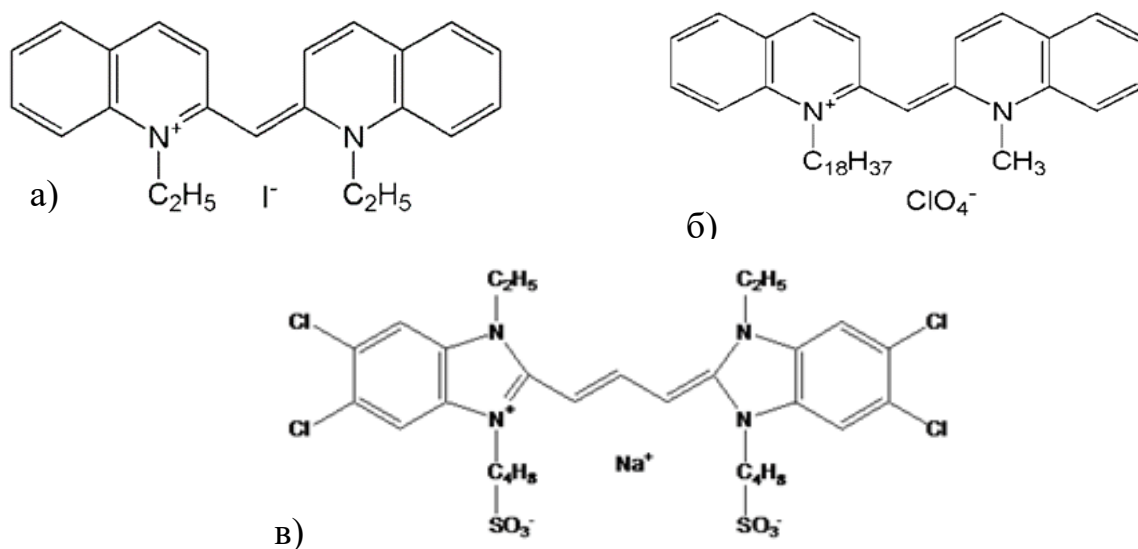


Рис. 2.7. Структурні формули барвників, що формують J-агрегати: а) PIC;
б) amphi-PIC, в) TDBC.

У водних середовищах барвник PIC здатний до формування J-агрегатів за відносно високих концентрацій порядку 10^{-2} М. Як показано в літературних джерелах, введення у водний розчин домішок, що індують агрегацію, зокрема

електролітів або лужних агентів, сприяє зменшенню граничної концентрації, необхідної для утворення агрегатів [158]. У цій роботі процес агрегації PIS ініціювали шляхом додавання натрій хлориду до водного розчину барвника до концентрації 0,2 моль/л. Як вихідний використовували розчин PIS у хлороформі з концентраціями в інтервалі 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Після відбору необхідного об'єму вихідного розчину органічний розчинник видаляли методом випаровування, після чого до сухого залишку додавали водний розчин NaCl у кількості, що у 10 разів перевищувала об'єм початкового розчину. Формування J-агрегатів PIS контролювали за допомогою спектральних вимірювань, зокрема за появою вузької довгохвильової смуги поглинання з максимумом при $\lambda_{\text{погл}} = 572,5$ нм та майже резонансної до неї смуги люмінесценції з максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 578$ нм (Рис. 2.8а). J-агрегати amphi-PIS (Рис. 2.8б) отримували шляхом розчинення барвника в диметилсульфоксид (ДМСО) з подальшим приготуванням вихідного розчину з концентрацією 5×10^{-3} М. До одержаного розчину поступово додавали бідистильовану воду до формування бінарної системи ДМСО:водний розчин з об'ємною часткою води не менше 90%. За таких умов концентрація amphi-PIS в експериментальних розчинах становила 5×10^{-4} – 10^{-6} М.

Барвник TDBC розчиняється у воді через наявність сульфопропільних груп (Рис. 2.7в), причому J-смуга у барвника присутня навіть при досить малих концентраціях до 10^{-7} М. На Рис. 2.9 представлені спектри поглинання і люмінесценції J-агрегатів TDBC при концентрації барвника в розчині 10^{-3} М.

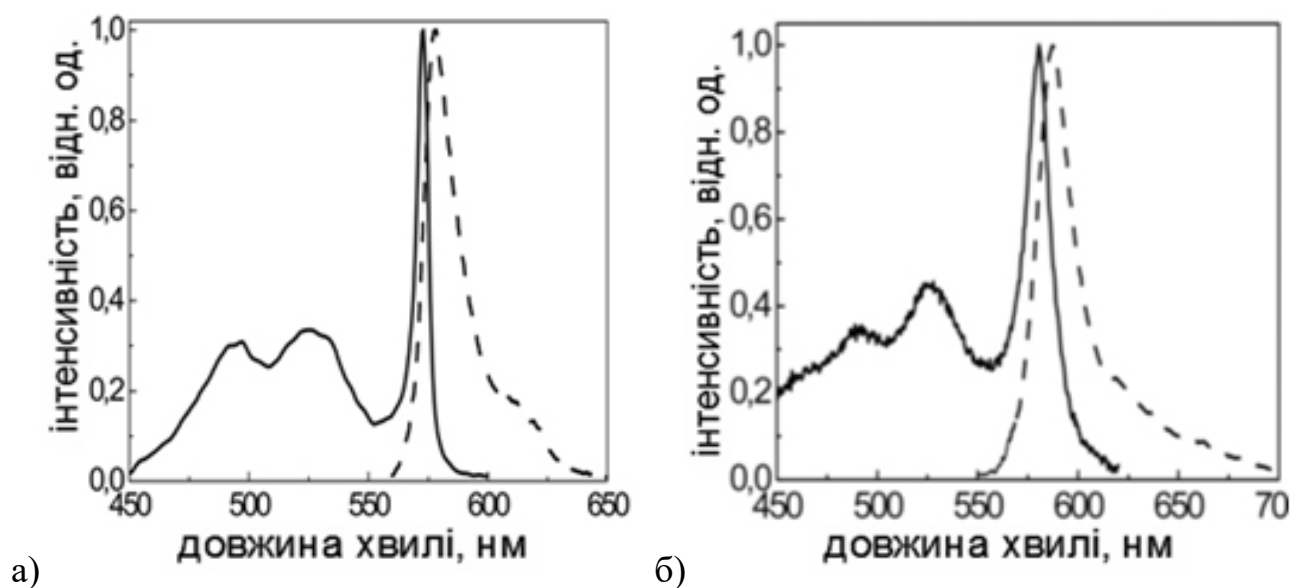


Рис. 2.8. Спектри поглинання (суцільна лінія) і люмінесценції (пунктирна лінія) J-агрегатів а) PIS в водно-сольовому розчині та б) amph-PIS в бінарному розчині (ДМСО:вода = 1:9).

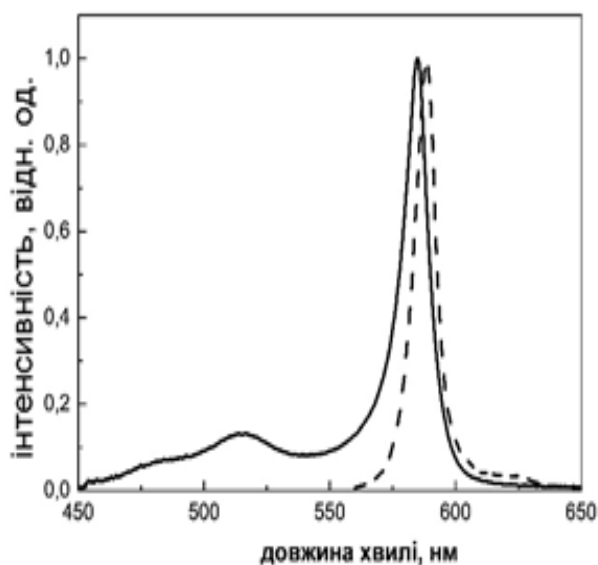


Рис. 2.9. Спектри поглинання (суцільна лінія) і люмінесценції (пунктирна лінія) J-агрегатів TDBC у водному розчині.

2.2.2 Наноструктурні середовища. Як наноструктуровані матеріали було використано: біологічні середовища – бичачий сироватковий альбумін (БСА) (Рис.

2.10), кров, плазма, сироватка, розчини клітин еритроцитів, лейкоцитів і L-929; а також рідкокристалічна матриця 5CB (4-аміл-4'-ціанобіфеніл) (Рис. 2.11).

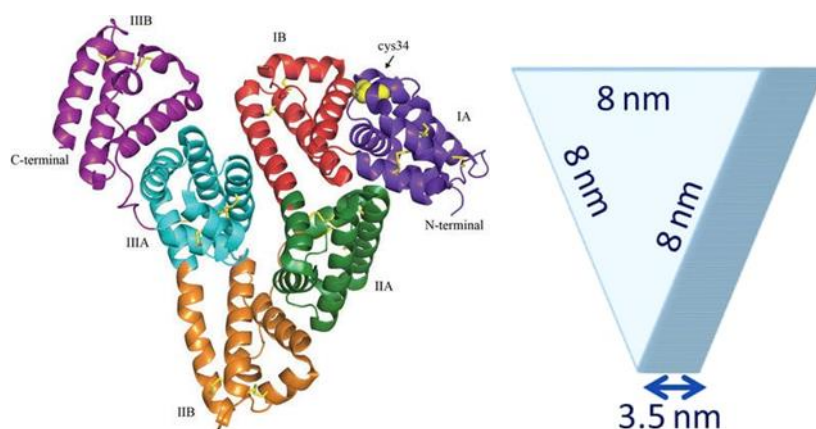


Рис. 2.10. Структура та розміри бичачого сироваткового альбуміну (БСА)

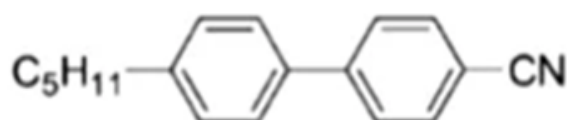


Рис. 2.11. Структурна формула 5СВ.

При дослідженні взаємодії J-агрегатів amphi-PC з бичачим сироватковим альбуміном (БСА) до вихідного розчину барвника з концентрацією 5×10^{-3} М додавали водний буфер трис(гідроксиметил)амінометан гідрохлорид (Tris-HCl) у співвідношенні 1:9, що забезпечувало кінцеву концентрацію барвника amphi-PC 5×10^{-4} М. Для підтримання значення рН на рівні 7,4, моделювання середовища біологічних рідин організму людини та досягнення максимальної чутливості використовували буферний розчин Tris-HCl (0,1 М), що містив NaCl (0,1 М). Бичачий сироватковий альбумін (БСА, чистота > 99%) розчиняли у водному буферному розчині Tris-HCl. Робочий розчин БСА готували безпосередньо перед використанням шляхом розведення маточного розчину в буфері Tris-HCl. Кінцева концентрація БСА становила 40 мг/мл ($\sim 6 \times 10^{-4}$ М), що відповідає вмісту альбуміну в крові людини [159]. Для покращення розчинення компонентів використовували

ультразвукову обробку в ультразвуковій ванні (Elmasonic Model S 30 H). На всіх етапах приготування розчинів застосовували бідистильовану воду. Спектроскопічні вимірювання проводили через 10 хв після приготування розчину, що містив J-агрегати *amphi-PIC* та БСА.

Зразки крові відбирали у 6 здорових самок щурів лінії WAG віком 5–6 місяців у стерильні вакуумні пробірки K2EDTA Vacutainer (Guangzhou, Китай) для отримання плазми крові. Плазму відокремлювали центрифугуванням протягом 30 хв при швидкості 1500 об/хв. Сироватку отримували шляхом інкубації крові, зібраної у стерильні пробірки без антикоагулянтів, при кімнатній температурі протягом 3 годин.

Для отримання еритроцитів зразки крові збирали у клінічно здорових самок щурів породи WAG віком 5–6 місяців у стерильні пробірки Vacutainer з K2EDTA (Гуанчжоу, Китай). Лейкоцити виділяли з селезінки тих самих тварин за допомогою стандартного методу дисоціації клітин. Для отримання зразків до аліквот вихідного розчину *amphi-PIC* додавали відповідні об'єми біологічних рідин для досягнення 200-кратного розведення. Як еталон замість біологічних рідин використовували буферний розчин Tris–HCl (0,1 М, рН 7,4), що містив NaCl (0,1 М). За цих умов кінцева концентрація барвника становила $2,5 \times 10^{-5}$ М, а вміст ДМСО — 0,5 % у всіх зразках, включаючи як біологічні рідини, так і буфер. Після інкубації барвника з біологічними середовищами принаймні 30 хвилин за умов навколишнього середовища зразки промивали розчином Рінгера. Для цього до зразків додавали відповідний об'єм розчину Рінгера, після чого проводили центрифугування при 1500 об/хв протягом 3 хвилин. Потім супернатант видаляли, а осад зразка ресуспендували у свіжому буфері.

5CB є стандартним нематиком, за номенклатурою виробника – рідкий кристал (Д–205), чистота 99,5%, виробництва Харківського заводу хімічних реактивів (Україна). Для приготування дисперсій J-агрегатів TDVC у матриці 5CB вихідний розчин барвника ретельно змішували з рідким кристалом у співвідношенні 1:99 за об'ємом, отримуючи кінцеву концентрацію барвника C_{TDVC}

= 10^{-5} М і забезпечуючи стабільну та однорідно забарвлену композицію. Більші концентрації барвника в РК призводили до осадження, тоді як менші були занадто низькими для ефективного утворення J-агрегації з інтенсивною J-смугою. Для диспергування барвника PIS у матриці 5CB було застосовано два підходи. У першому підході необхідну кількість сухого порошку барвника додавали до 0,5 мл 5CB і інтенсивно перемішували протягом 15 хв, після чого проводили ультразвукову обробку при кімнатній температурі протягом 30 хв. Концентрацію барвника обмежували до 2×10^{-4} М, оскільки вищі концентрації призводили до осадження барвника. У другому підході, подібному до запропонованого в [160], хлороформний розчин PIS (5×10^{-3} М) у необхідній кількості додавали до 0,5 мл 5CB і ретельно перемішували. Отриманий ізотропний розчин потім поміщали в сушильну шафу при 60 °С і тримали там до повного випаровування хлороформу. Про успішну підготовку зразка свідчило відновлення анізотропного рідкокристалічного стану, що супроводжувалося сильним розсіюванням світла. Цей метод дозволив отримати стабільні зразки зі значно вищими концентраціями PIS, до 10^{-2} М.

Висновки до розділу 2

1. Відпрацьовано методику отримання спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції J-агрегатів ціанінових барвників PIS, amphi-PIS та TDBC при різних температурах, а також реєстрації кривих загасання люмінесценції та визначення квантового виходу та анізотропії люмінесценції.

2. Відпрацьовано методи люмінесцентної мікроспектриметрії, що дозволяють отримувати люмінесцентні зображення і спектри люмінесценції окремих агрегатів.

3. Підібрані умови формування J-агрегатів ціанінових барвників PIC, amph-PIC та TDVC у середовищах на основі біологічних речовин та рідкокристалічної матриці 5CB.

Вищезгадані методики використані у публікаціях [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11].

РОЗДІЛ 3.

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ J-АГРЕГАТИВ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ ПРИ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З БІОЛОГІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

3.1. Люмінесцентні властивості J-агрегатів *amphi-RIC* у комплексах з бичачим сироватковим альбуміном

Сьогодні значний інтерес до J-агрегатів пов'язаний з використанням сильного батохромного зсуву J-смуги для створення люмінесцентних зондів, які ефективно поглинають та випромінюють світло в ближньому інфрачервоному діапазоні (БІЧ) [161], [162], [163], [164], [165], [166], [167]. Важливо, що деякі J-агрегати демонструють високе поглинання та люмінесценцію не лише в області БІЧ-I (700–900 нм), а й в області БІЧ-II (1000–1500 нм), де глибина проникнення світла в тканини значно більша [161], [163], [166]. Одна з проблем використання БІЧ J-агрегатів у природних умовах пов'язана з їх типовим введенням у кровоносну систему, наприклад, у хвостову вену [161], [162], [163], [164], [165], [166], [167]. Взаємодія природних білків крові, таких як сироватковий альбумін, з J-агрегатами часто призводить до їх деагрегації та зв'язування мономерів ціаніну з молекулами альбуміну [165], [168], [169]. ЦБ у мономерній формі зазвичай добре взаємодіють з альбумінами, що полегшує їх проникнення в живі клітини та органи або ракові клітини [21], [170], [171].

Тому у даній роботі було вивчено особливості взаємодії J-агрегатів катіонного ціанінового барвника *amphi-RIC* з молекулами бичачого сироваткового альбуміну (БСА) [1]. БСА був обраний як модельний білок через його структурну схожість з людським сироватковим альбуміном (76%), а також низьку вартість і широку доступність [159]. Було обрано достатньо високу концентрацію *amphi-RIC* у водному буферному розчині (ДМСО:буферний розчин Tris-HCl = 1:9) – 5×10^{-4} М, до якого додавався БСА у концентрації 40 мг/мл. ($\sim 6 \times 10^{-4}$ М), що відповідає концентрації білку, що міститься в крові людини [159]. Таким чином, концентрація

БСА у розчині перевищувала концентрацію барвника, а значить, ймовірність деагрегації J-агрегатів amphi-РІС була дуже високою.

Обрана концентрація БСА була набагато вища за ту, що зазвичай використовується в експериментах [21], [170], [171], [172], [173]. При таких високих концентраціях альбумін починає агломерувати, часто з утворенням фібрил [174], [175], [176]. Щоб виключити вплив агрегатів альбуміну на спектральні властивості J-агрегатів amphi-РІС, ми виміряли спектри поглинання та люмінесценції чистого БСА в буферному розчині при робочій концентрації 40 мг/мл (Рис. 3.1).

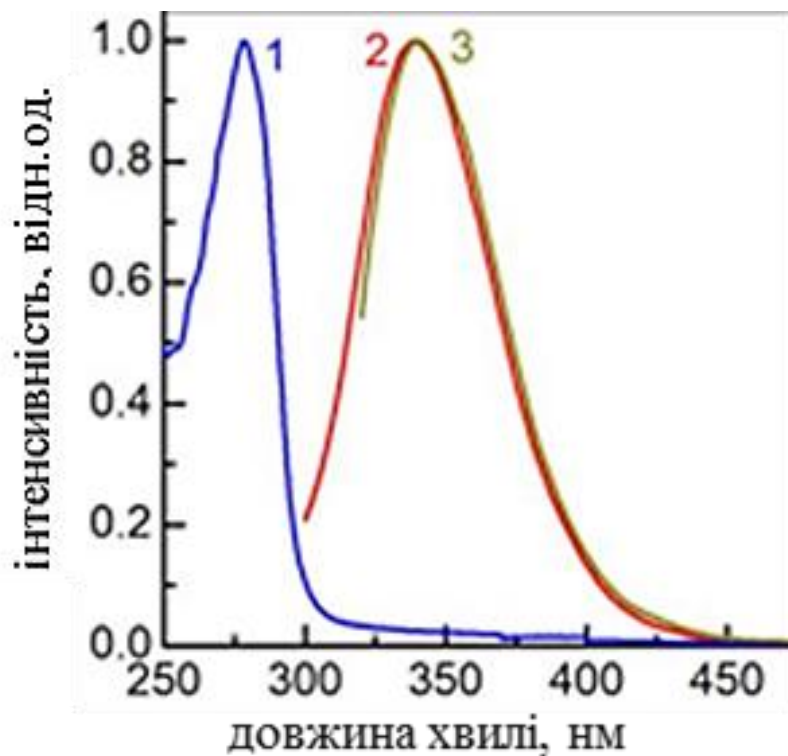


Рис. 3.1. Спектри поглинання (1) та люмінесценції (2 - $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм, 3 - $\lambda_{\text{exc}} = 300$ нм) БСА в буферному розчині.

Як видно з Рис. 3.1, незважаючи на високу концентрацію БСА, його спектри нагадують спектри низькоконцентрованих розчинів сироваткових альбумінів [159], [174]. Можна припустити, що агрегація БСА сприяє формуванню довгохвильового

краю смуги поглинання з $\lambda > 300$ нм (Рис. 3.1, крива 1). Однак, смуга люмінесценції, збуджена при $\lambda_{\text{exc}} = 300$ нм (Рис. 3.1, крива 3) має таку ж форму, як і смуга люмінесценції, збуджена в максимумі смуги поглинання ($\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм) (Рис. 3.1, крива 2). Якщо агрегація БСА призводить до зростання Н-смуги, важко очікувати її впливу на люмінесценцію. Таким чином, аналізуючи спектри J-агрегатів *amphi*-PIC у спектральній області з $\lambda > 450$ нм, ми нехтуватимемо жодним внеском спектрів БСА.

Через довгий (октадецильний) гідрофобний хвіст барвник *amphi*-PIC має деякі особливості у формуванні J-агрегатів [71], [92], [177], [178]. З одного боку, він не розчиняється у чистій воді і потребує попереднього розчинення в деяких полярних розчинниках, таких як диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) та інші. Тому слід приготувати вихідний розчин барвника в цих розчинниках. З іншого боку, використовуючи вихідний розчин барвника, легко приготувати J-агрегати *amphi*-PIC, просто додавши воду (50% або більше) [71], [92], [177], [178]. При більшому вмісті води спектроскопічні властивості отриманих J-агрегатів є кращими (вужча J-смуга та більший квантовий вихід люмінесценції). Крім того, у таких розчинах концентрація J-агрегатів *amphi*-PIC може бути дуже малою, що робить їх придатними для застосування у люмінесцентній мікроскопії [71], [92], [177], [178].

Раніше було вивчено оптичні властивості J-агрегатів *amphi*-PIC, утворених у розчинах ДМФА:вода [71], [92], [177], [178]. Відомо, що зміни в складі розчину можуть впливати на утворення J-агрегатів та їх оптичні властивості [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [158]. Особливо це стосується застосування солей, основ або деяких інших добавок. Таким чином, спочатку треба було вивчити оптичні властивості J-агрегатів *amphi*-PIC у бінарному розчині ДМСО:водний буфер Tris-HCl (Рис 3.2).

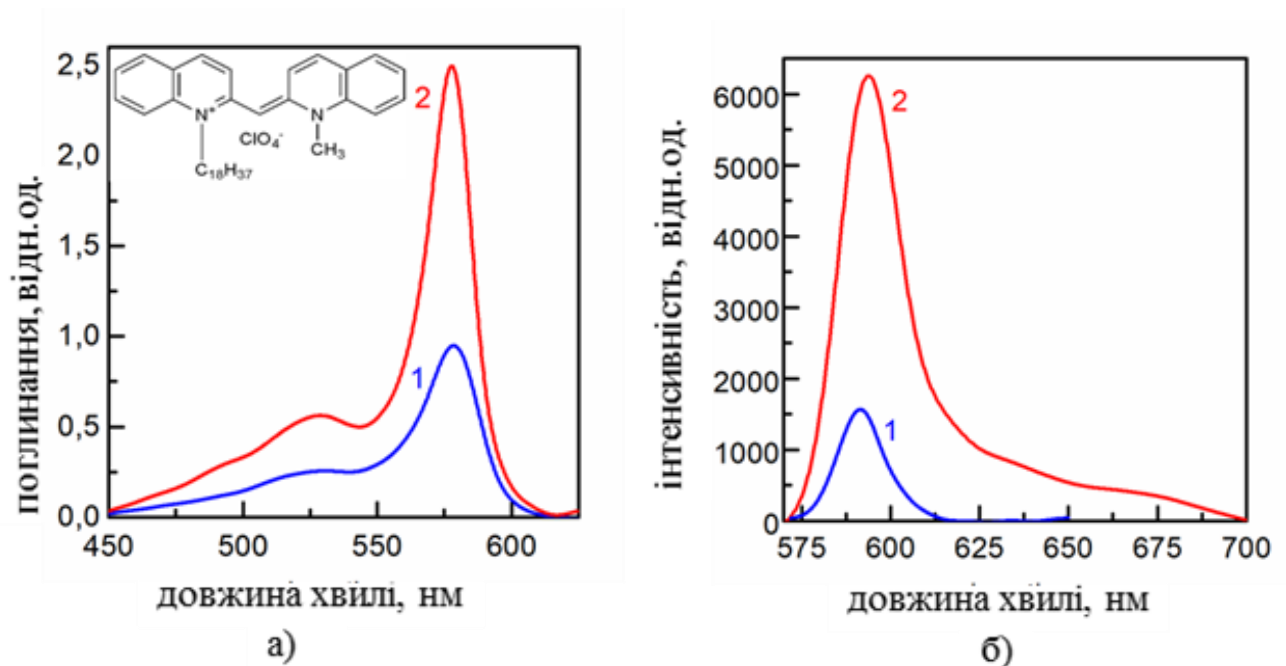


Рис. 3.2. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм) J-агрегатів amphi-PIC у бінарному розчині ДМСО:водний буфер Tris-HCl за відсутності (1) та присутності (2) BSA.

Спектри поглинання та люмінесценції (Рис. 3.2, криві 1) типові для J-агрегатів amphi-PIC [71], [92], [177], [178]. У спектрі поглинання (Рис. 3.2а, крива 1) можна побачити широку J-смугу з $\lambda_{\text{max}}^J = 578,5$ нм і менш інтенсивну мономерну смугу з $\lambda_{\text{max}}^{\text{mon}} = 528,5$ нм. Хоча положення мономерної смуги таке ж, як і в розчині ДМФА:вода, у розчині ДМСО:буфер J-смуга виявилася дещо гіпсохромно зміщеною порівняно з положенням у розчині ДМФА/вода ($\lambda_{\text{max}}^J = 583$ нм згідно з [178]). Зсув екситонної смуги відносно мономерної смуги залежить від сили диполь–дипольної взаємодії J , яку з урахуванням дальньої взаємодії можна знайти як [38]:

$$J = \frac{\nu_{\text{mon}} - \nu_J}{2.4}, \quad (3.1)$$

де ν_{mon} і ν_J – максимуми мономерної смуги і J-смуги, виражені в cm^{-1} , відповідно. Таким чином, у системі ДМСО:буферний водний розчин $J^{\text{DMSO}} \sim 680$ cm^{-1} , а в

системі ДМФА:вода $J^{DMF} \sim 735 \text{ см}^{-1}$. Однією з причин слабшої диполь-дипольної взаємодії може бути більша статична неупорядкованість молекулярних ланцюгів [38]. На відміну від положення J-смуги, її ширина $\Delta\nu_{FWHM} = 640 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 3.2а, крива 1) така ж, як і в попередніх експериментах ($\Delta\nu_{FWHM} = 650 \text{ см}^{-1}$) [178]. Ширина J-смуги залежить від довжини когерентності екситону, яку можна обчислити за формулою [38]:

$$N_c = \frac{3 \cdot (\Delta\nu_{FWHM}^{mon})^2}{2 \cdot (\Delta\nu_{FWHM}^J)^2} - 1, \quad (3.2)$$

де $\Delta\nu_{FWHM}^{mon}$ і $\Delta\nu_{FWHM}^J$ – повна ширина на півмаксимумі (FWHM) смуги мономера і J-смуги, відповідно. Використовуючи $\Delta\nu_{FWHM}^{mon} = 1200 \text{ см}^{-1}$ для мономерної смуги amphi-PIС [178] отримуємо $N_c \sim 4$. Показано, що така мала довжина когерентності і, отже, широка J-смуга J-агрегатів amphi-PIС є наслідком сильного статичного безладу та ефективної автолокалізації екситонів [71] через циліндричну структуру агрегатів, подібну до міцел ПАР, що зумовлено амфіфільною природою барвника amphi-PIС.

Спектр люмінесценції (Рис. 3.2б, крива 1) також подібний до типових спектрів J-агрегатів amphi-PIС [71], [92], [177], [178] і виявляє єдину смугу випромінювання з $\lambda_{max}^{em} = 591,5 \text{ нм}$. Як наслідок, стоксівський зсув є досить великим $\Delta\nu_{Stokes} = 380 \text{ см}^{-1}$, що пов'язано з сильним екситон-фононним зв'язком та ефективною автолокалізацією екситонів [71]. Зсув Стокса виявився більшим, ніж для J-агрегатів у розчині ДМФА:вода $\Delta\nu_{Stokes}^{DMF} = 275 \text{ см}^{-1}$ (з урахуванням $\lambda_{max}^{em} = 592,5 \text{ нм}$ з роботи [178]). Це також можна пояснити сильним екситон-фононним зв'язком і ефективною автолокалізацією екситонів, які зазвичай спричиняють сильне гасіння люмінесценції і, як наслідок, короткий час життя і малий квантовий виходом люмінесценції [71]. Дійсно, у водному розчині ДМСО:буферний розчин J-агрегати amphi-PIС демонструють дуже короткий час життя $\tau_{av} \sim 40 \text{ пс}$ (Рис. 3.3, крива 1), як і у попередніх результатах [71]. На жаль, таке мале значення

знаходиться на межі роздільної здатності нашої установки, і ми не можемо проаналізувати його більш ретельно.

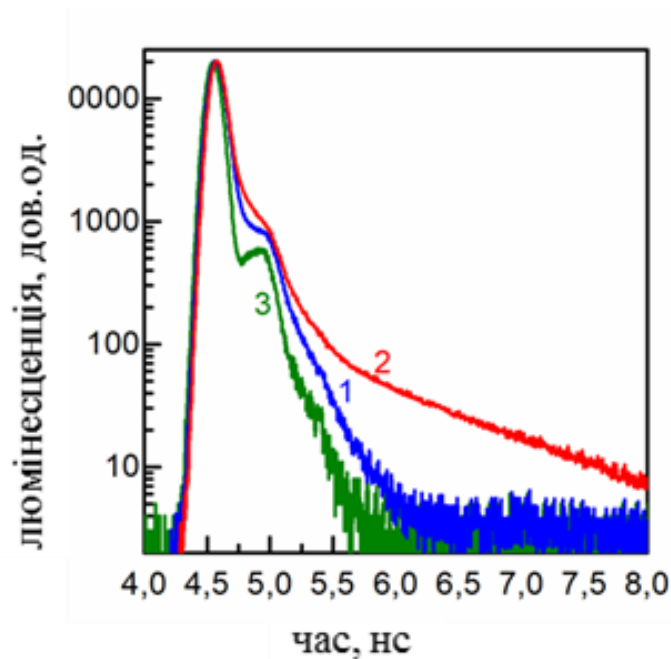


Рис. 3.3. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{exc} = 531$ нм) J-агрегатів amphi-PIC ($\lambda_{reg} = 595$ нм) за відсутності (1) та присутності (2) БСА. Крива 3 – IRF.

Тим не менш, у розчині ДМСО:буферний розчин квантовий вихід люмінесценції для J-агрегатів amphi-PIC виявився $\eta^{DMSO} \sim 1,4$ %, що більше ніж для J-агрегатів, отриманих у розчині ДМФА:вода ($\eta^{DMF} \sim 0,3\text{--}0,5$ % згідно з [71], [178]). Враховуючи слабшу силу дипольно-дипольної взаємодії та більший зсув Стокса для J-агрегатів, утворених у розчині ДМСО:буферний розчин, ми очікували, що значення квантового виходу люмінесценції у цьому випадку буде порівняним із значеннями для розчинів ДМФА:вода. Така зміна пов'язана із впливом як полярного ДМСО, так і водного буферного розчину.

Визначивши оптичні властивості J-агрегатів amphi-PIC у водному розчині ДМСО:буфер, ми можемо проаналізувати, як вони зміняться в присутності БСА. Незважаючи на те, що концентрація БСА перевищувала концентрацію барвника, для J-агрегатів amphi-PIC у розчині ДМФА:водний буферу Tris-HCl з БСА було виявлено зростання інтенсивності як смуги поглинання, так і смуги люмінесценції

J-агрегатів (Рис. 3.2, криві 2). Хоча спектральне положення J-смуги майже не змінилося ($\lambda_{\max}^J = 578$ нм), її ширина звузилася (Рис. 3.2а, крива 2) до $\Delta\nu_{FWHM} = 530$ см⁻¹, що, згідно з рівнянням 3.2, є свідченням зростання довжини когерентності екситонів до $N_c^{BSA} \sim 7$. Зростання довжини когерентності екситонів зазвичай пов'язане зі зменшенням статичного безладу [38]. Однак смуга люмінесценції ($\lambda_{\max}^{BSA} = 594$ нм) виявилася дещо зсунутою в батохромному напрямку (Рис. 3.2б, крива 2), що вказує на збільшення зсуву Стокса ($\Delta\nu_{Stokes}^{BSA} = 465$ см⁻¹). Останнє зазвичай є результатом сильнішого зв'язку екситонів з фононами [71]. У цьому випадку можна очікувати збільшення ступеня статичного безладу. Водночас, виходячи із зростання довжини когерентності екситонів, ми спостерігаємо протилежну тенденцію.

Збільшення інтенсивності люмінесценції J-агрегатів у присутності БСА (Рис. 3.2б, крива 2) обумовлено не тільки підвищенням інтенсивності J-смуги (Рис. 3.2а, крива 2), але й зростанням квантового виходу люмінесценції. Дійсно, він виявився більшим, показуючи значення $\eta^{BSA} \sim 2,5$ % (тобто приблизно в 1,8 рази більше, ніж для J-агрегатів у розчині без БСА), як і час життя $\tau_{av}^{BSA} \sim 65$ пс (Рис. 3.3, крива 2). Це може бути ознакою зміни швидкості нерадіаційного розпаду ($k_{nr} = (1-\eta)/\tau$) згідно з [155]). Дійсно, якщо в розчині без БСА $k_{nr} \sim 2,5 \times 10^{10}$ с⁻¹, то в присутності БСА $k_{nr}^{BSA} \sim 1,5 \times 10^{10}$ с⁻¹. Таке зменшення скоріше підтверджує ослаблення статичного безладу, яке було припущено на основі зростання довжини когерентності екситону, і суперечить збільшенню зсуву Стокса [71]. Зміни у характеристиках J-агрегатів amphi-РІС при взаємодії з БСА підсумовано у Таблиці 3.1

Щоб зрозуміти зміну оптичних властивостей J-агрегатів amphi-РІС у присутності БСА, треба вивчити їхню поведінку на рівні окремих агрегатів. Тому ми отримали прямі зображення агрегатів з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (Рис. 3.4).

Табл. 3.1. Фотофізичні характеристики J-агрегатів TDBC за відсутності та присутності БСА.

Назва характеристики	немає БСА	БСА
Довжина когерентності (N_c)	4	7
Квантовий вихід люмінесценції (η), %	1,4	2,5
Середній час життя для J-агрегатів ($\tau_{\text{сер}}$), пс	40	65
Швидкість нерадіаційної релаксації ($k_{nr} = (1-\eta)/\tau$), с^{-1}	$2,5 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{10}$

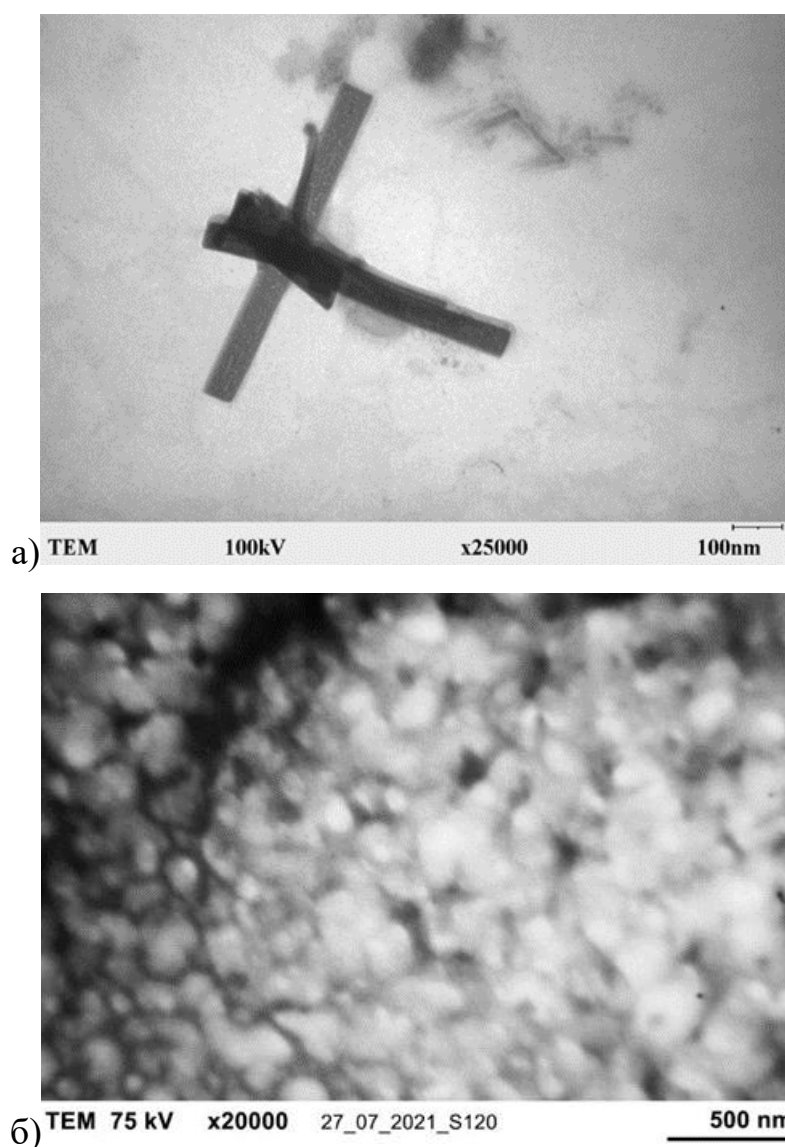


Рис. 3.4. TEM-зображення J-агрегатів amphi-PIL за відсутності (а) та присутності (б) БСА.

ТЕМ-зображення J-агрегатів amphі-РІС у розчині без БСА (Рис. 3.4а) показують типові циліндричні структури [177], [179], які агломеруються [92]. Слід зазначити, що для отримання зображення концентрація барвника була зменшена в 50 разів, як і в [179].

На жаль, спроби розрізнити окремі об'єкти в розчині, що містив як amphі-РІС, так і БСА в робочих концентраціях, були невдалими (Рис. 3.4б). Ми можемо лише припустити, що він складається з частинок, розмір яких менше 150 нм. Подальша характеристика взаємодії J-агрегатів amphі-РІС з БСА шляхом прямого зображення повинна бути проведена при значно нижчих концентраціях барвника та альбуміну з одночасним контролем оптичних властивостей. Але така суттєва зміна концентрацій може призвести до інших особливостей взаємодії J-агрегатів і БСА і тому не обов'язково буде описувати взаємодію, що вивчалася у даній роботі.

Через неможливість використання прямих методів візуалізації, було оцінено розмір частинок у розчині за допомогою методу динамічного розсіювання світла (DLS), який дозволяє визначити гідродинамічний діаметр [180]. Згідно з отриманими результатами, середній гідродинамічний діаметр чистих J-агрегатів amphі-РІС у розчині ДМСО:буфер становить близько 2500 нм. Враховуючи довжину окремих J-агрегатів до 1000 нм (Рис. 3.4а), можна зробити висновок, що основний внесок у великий гідродинамічний діаметр зробили агломерати окремих J-агрегатів [92]. На відміну від розчину з чистими агрегатами, у розчині, що містив як amphі-РІС, так і БСА, середній гідродинамічний діаметр об'єктів становив 130 нм. З огляду на значно менші розміри БСА [159], [180], можна припустити, що основний внесок у результати зробили невеликі окремі J-агрегати. Таким чином, можна зробити висновок, що молекули БСА утворюють комплекси з окремими агрегатами і запобігають їх агломерації.

Дійсно, раніше було показано, що для агломерованих J-агрегатів amphі-РІС гасіння люмінесценції відбувається за рахунок локалізації екситонів на пастках, що утворюються на межі між окремими агрегатами [92]. Також деякі ПАР можуть взаємодіяти з J-агрегатами ціанінових барвників, утворюючи навколо них

оболонку [57], [71], [178], при цьому зазвичай така взаємодія призводить до деагрегації та сольватації мономерних барвників міцелами ПАР [57], як і у випадку білків. Утворення оболонки ПАР приводить до зростання довжини когерентності екситонів та підвищення квантового виходу люмінесценції для J-агрегатів [57], [71], [178]. Подібні спектральні зміни були виявлені у випадку взаємодії J-агрегатів *amphi*-PIC з БСА в даній роботі. Крім того, відомо про утворення білкової оболонки навколо деяких наночастинок у разі їх взаємодії з сироватковими альбумінами *in vivo* та *in vitro* [181], [182], [183], [184]. Часто утворення білкової оболонки призводить до підвищення стабільності та ефективності різних наночастинок, у тому числі й органічних [181], [182], [183], [184]. Тому ми можемо розглядати утворення білкової оболонки навколо J-агрегатів *amphi*-PIC як модель, що може обґрунтовано пояснити більшість спостережуваних спектральних властивостей.

Беручи до уваги середній розмір видів у розчинах J-агрегатів за відсутності та присутності БСА, ми можемо пояснити значне збільшення оптичної густини для розчинів з БСА (Рис. 3.2а, крива 2). По-перше, нам потрібно врахувати специфічність J-агрегатів порівняно з окремими мономерами. Оптичні властивості J-агрегатів тісно пов'язані з довжиною когерентності екситонів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Довжина таких сегментів зазвичай набагато менша порівняно з фізичною довжиною J-агрегатів, тому кожен агрегат може одночасно підтримувати кілька активних оптичних ділянок [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Збільшення довжини когерентності екситонів приводить до посилення інтенсивності поглинання J-смуги [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Таким чином, зі збільшенням довжини когерентності екситонів для J-агрегатів *amphi*-PIC у комплексі з БСА інтенсивність їх J-смуги зростає. Це додатково підтверджується збільшенням співвідношення між інтенсивностями J-смуги та мономерної смуги при утворенні комплексу (Рис. 3.2а). Однак, ми також повинні враховувати різні розміри J-агрегатів у чистому розчині та в комплексах з БСА, виявлені з використанням DLS. У чистому розчині відбувається агломерація J-агрегатів, що призводить до утворення частинок розміром 2500 нм, тому необхідно враховувати

сильне розсіювання світла. Це впливає на виміряне пропускання світла і, отже, зменшує розраховану оптичну густину зразка [185]. Навпаки, у випадку утворення комплексів J-агрегати – БСА, середній розмір частинок у розчині становить приблизно 130 нм, тобто менший за довжину хвилі світла. Таким чином, розсіювання має набагато менший вплив на виміряну оптичну густину [185]. В результаті, оптична густина більша для менших об'єктів, незважаючи на однакові концентрації барвника. Враховуючи обидва фактори, ми отримуємо набагато вищу оптичну густину для J-агрегатів *amphi*-PIC у розчинах з БСА порівняно з тими, що не містять БСА (Рис. 3.2а).

Щоб оцінити, як утворення комплексів J-агрегатів *amphi*-PIC – БСА впливає на фотостабільність J-агрегатів, яка є дуже важливою характеристикою для їх можливого застосування, було зареєстровано залежність інтенсивності люмінесценції від часу для невеликої ділянки зразка при безперервному збудженні з використанням люмінесцентного мікроскопа (Рис. 3.5).

Можна бачити, що в обох випадках (відсутності та присутності БСА) криві фотознебарвлення J-агрегату мають нелінійний характер (Рис. 3.5), що є типовим для фотознебарвлення органічних флуорофорів [186]. Для обох кривих можна виділити початкове швидке фотознебарвлення, яке становить приблизно 10 хвилин експозиції для чистих J-агрегатів (Рис. 3.5, крива 1) і близько 30 хвилин для комплексу J-агрегат – БСА (Рис. 3.5, крива 2). Завдяки нашому досвіду візуалізації J-агрегатів з використанням люмінесцентного мікроскопа можемо припустити, що таке швидке падіння інтенсивності люмінесценції пов'язане із фотознебарвленням рухомих частинок, тоді як частинки, адсорбовані на підкладці або покривному склі, є більш стабільними. Криві не можуть бути описані експоненціальним законом, що вказує на те, що фотознебарвлення не є одноступеневим процесом [186].

Оскільки нам не відомі всі процеси фотознебарвлення, які відбуваються у даному випадку, ми застосували дуже спрощений підхід для оцінки відносної швидкості фотознебарвлення за часом половинного фотознебарвлення, який є

часом, необхідним для зменшення початкової інтенсивності люмінесценції вдвічі [186].

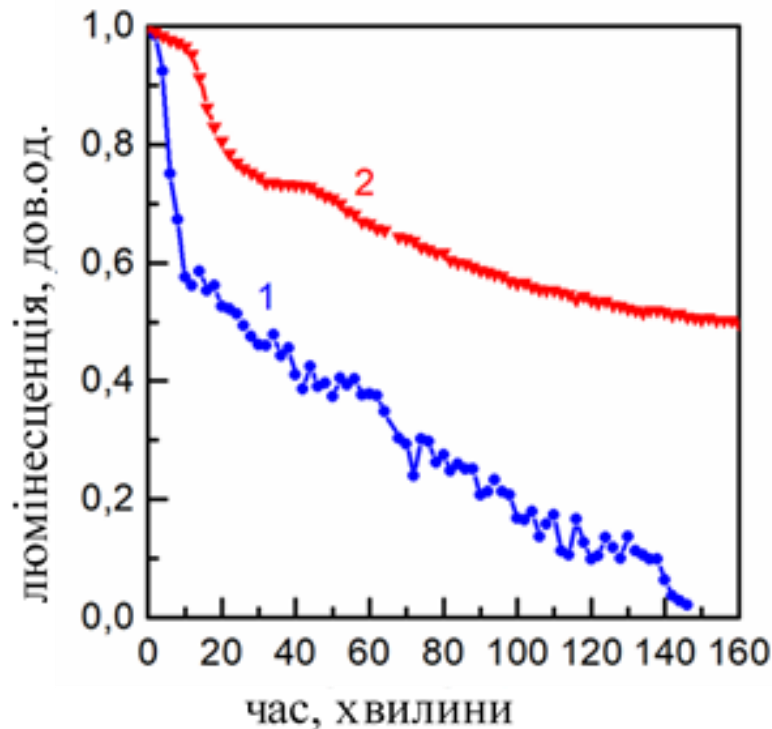


Рис. 3.5. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу в максимумі смуги ($\lambda_{\text{рег}} = 595$ нм) J-агрегатів amphi-PEG за відсутності (1) та присутності (2) БСА при безперервному опроміненні. Для наочності залежності нормалізовано до початкового значення.

Для чистих J-агрегатів amphi-PEG час половинного фотознебарвлення становить приблизно 26 хв, тоді як для комплексу J-агрегат – БСА він становить приблизно 150 хв, тобто більший ніж у 5 разів (Рис. 3.5). Таким чином, можна зробити висновок, що утворення комплексів між J-агрегатами amphi-PEG та БСА значно підвищує їхню фотостабільність.

Беручи до уваги всі результати, можна зробити висновок, що утворення комплексів J-агрегати amphi-PEG – БСА приводить до покращення їхніх спектральних властивостей, що включає звуження J-смуги та зростання інтенсивності, а також підвищення квантового виходу люмінесценції та

фотостабільності. Однією з причин таких покращень є запобігання агломерації J-агрегатів, а отже, появи додаткових екситонних станів. Однак збільшення стоксового зсуву, що спостерігається для J-агрегатів у комплексах з БСА, не може бути пояснене в рамках такої моделі. Для уточнення спостережуваних спектральних особливостей ми дослідили оптичні властивості як J-агрегатів *amphi*-PIS, так і комплексу J-агрегати *amphi*-PIS – БСА при низькій температурі (80 К).

Отримані спектри виявляють деякі цікаві особливості (Рис. 3.6). У випадку чистих J-агрегатів *amphi*-PIS у розчині ДМСО:буферний розчин, спектр поглинання (Рис. 3.6 а, крива 1) схожий на спектр J-агрегатів у розчині ДМФА:вода [71]. Однак, спектр люмінесценції (Рис. 3.6 б, крива 1) у даному випадку сильно відрізняється від спектру J-агрегатів у розчині ДМФА:вода [71] через відсутність випромінювання автолокалізованих екситонів (Рис. 3.6 б, вставка).

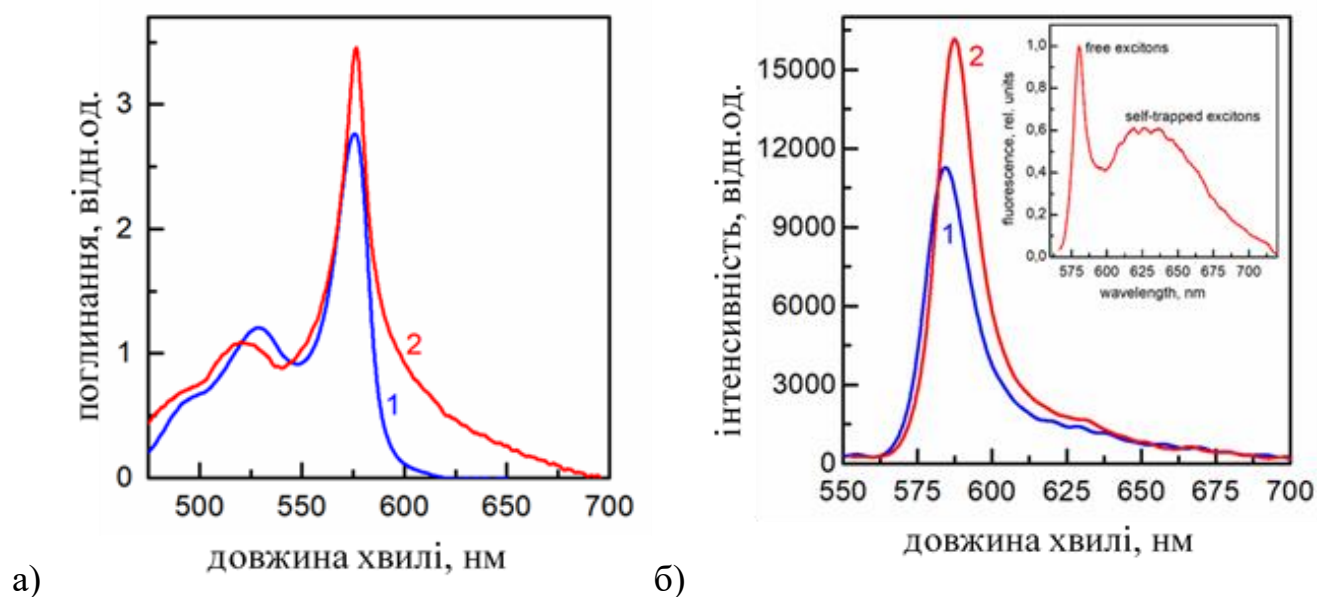


Рис. 3.6. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б, $\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ нм) J-агрегатів *amphi*-PIS у бінарному розчині ДМСО:водний буферний розчин Tris-HCl за відсутності (1) та присутності (2) BSA при 80 К. Вставка представляє спектр люмінесценції J-агрегатів *amphi*-PIS у бінарному розчині ДМФА:вода при 80 К, взятий з роботи [71].

Автолокалізація екситонів є добре відомим явищем [52], [70], [71]. Теорія передбачає пороговий характер самозахоплення екситонів для дво- та тривимірних решіток залежно від константи екситон-фононного зв'язку. Якщо остання більша за 1, існують як вільні, так і автолокалізовані екситонні стани, які розділені бар'єром самозахоплення і проявляються у вигляді двох люмінесцентних смуг [52], [70], [71], [72]. Вузька смуга, резонансна до смуги поглинання екситонів, відповідає вільним екситонам, а широка смуга з великим зсувом Стокса відповідає автолокалізованим екситонам [52], [70], [71]. Для одновимірної решітки поріг зазвичай відсутній, і всі екситони автолокалізуються при будь-яких константах екситон-фононного зв'язку [52], [70], [71]. Безбар'єрна автолокалізація екситонів проявляється у вигляді збільшення зсуву Стокса та уширення смуги люмінесценції вільних екситонів [52], [70], [71]. Незважаючи на те, що J-агрегати *amphi*-P1C мають квазі-одновимірну структуру і, отже, повинні виявляти безбар'єрну автолокалізацію екситонів, було виявлено, що співіснування вільних і автолокалізованих екситонів з двома смугами люмінесценції є типовою особливістю цих J-агрегатів [71], [72] (вставка на Рис. 3.6б). Схематичне зображення кривих адіабатичного потенціалу, показаних на Рис. 3.7 може допомогти зрозуміти емісійні властивості J-агрегатів при автолокалізації екситонів.

У випадку J-агрегатів *amphi*-P1C у водному розчині ДМСО:буферний розчин за низької температури, спектр люмінесценції J-агрегатів виявляє лише одну смугу з $\lambda_{max}=584,5$ нм, зсунуту відносно J-смуги ($\lambda_{max}^J=575,5$ нм) на $\Delta\nu_{\text{Стокса}} = 265$ см⁻¹. Це відповідає схемі автолокалізації екситонів безбар'єрного типу, показаній на Рис. 3.7а. Оскільки J-смуга (Рис. 3.6а, крива 1) все ще досить широка ($\Delta\nu_{FWHM} = 450$ см⁻¹), що відповідає $N_c \sim 10$ згідно з рівнянням 3.2, статичний безлад можна вважати досить великим. Як наслідок, екситон-фононний зв'язок також можна вважати досить сильним [52], [70], [71]. Таким чином, можна припустити реалізацію безбар'єрної автолокалізації екситонів в J-агрегатах *amphi*-P1C, а не наявність поляронів великого радіуса [52], [70], [71]. Як наслідок, сольватна оболонка агрегатів у випадку водного розчину ДМСО:буферний розчин впливає набагато

менше на структуру агрегатів і динаміку їхніх екситонних збуджень, ніж у випадку розчину ДМФА:вода [71], [72].

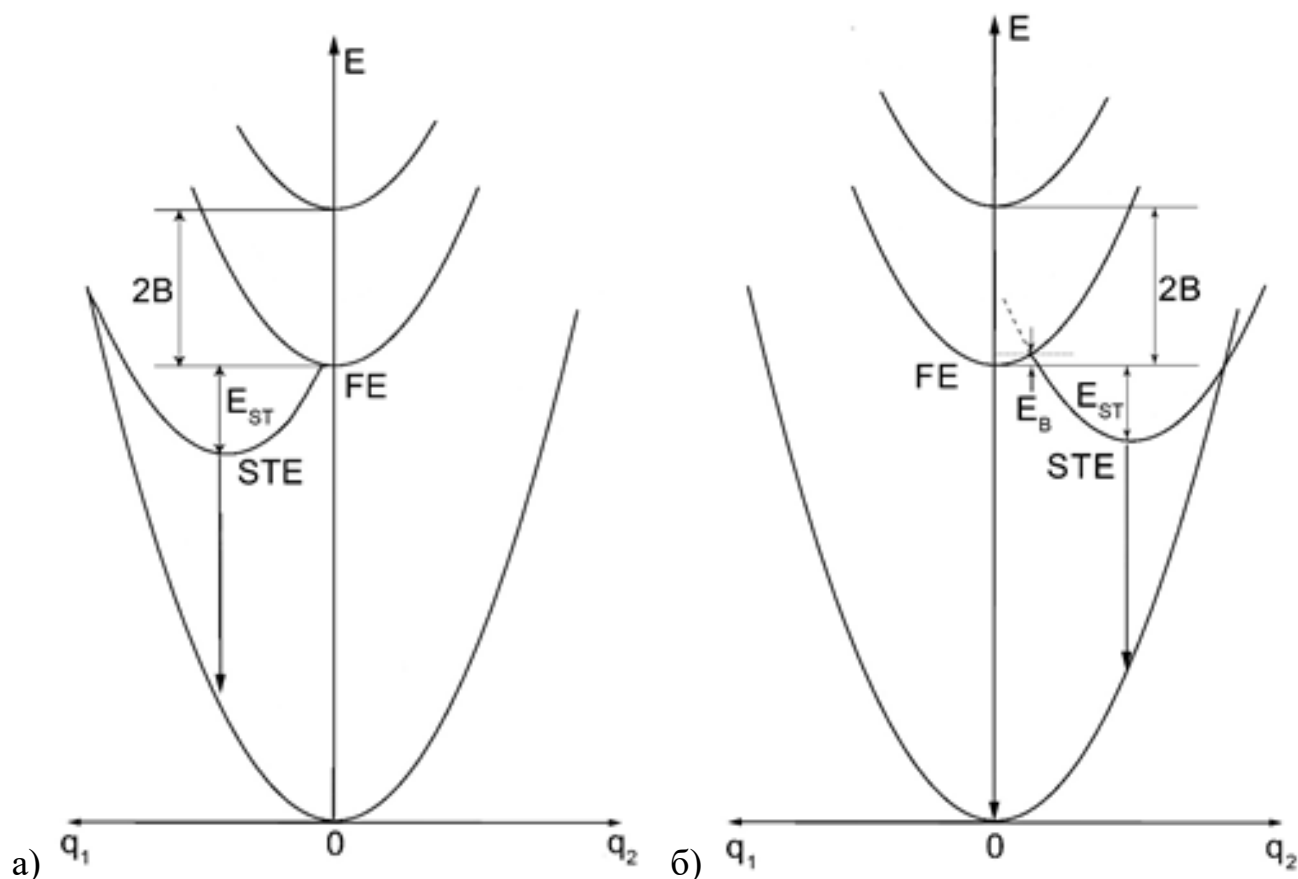


Рис. 3.7. Схеми автолокалізації екситонів безбар'єрного (а) та бар'єрного типу (б) у вигляді адіабатичних потенціальних енергетичних рівнів. FE – вільні екситони, STE – автолокалізовані екситони, B – напівширина екситонної смуги, E_{ST} – глибина автолокалізації, E_B – висота бар'єру автолокалізації.

Утворення комплексів між БСА та J-агрегатів *amphi*-PIC приводить до подальших змін їх оптичних спектрів при низьких температурах (Рис. 3.6, криві 2). Подібно до випадку кімнатної температури, інтенсивність поглинання та люмінесценції є більшою, ніж для чистих J-агрегатів. Однак J-смуга ($\lambda_{max}^{BSA} = 576.5$ нм) виявляє значний довгохвильовий (низькоенергетичний) хвіст (Рис. 3.6а, крива 2), що призводить до уширення J-смуги до $\Delta\nu_{FWHM}^{BSA} = 530$ cm^{-1} і, отже, меншої довжини когерентності екситонів $N_c^{BSA} \sim 7$, на відміну від ситуації при кімнатній температурі (Рис. 3.2а). Такий хвіст вказує на значний внесок позадіагонального

(топологічного) статичного безладу [67], [71], [72]. Контур низькоенергетичного хвоста J-смуги часто описують за допомогою α -стабільного розподілу Леві, для якого відомі гаусівський і лоренцівський розподіли є особливими випадками [187], [188]. У випадку великого топологічного статичного безладу низькоенергетичний хвіст J-смуги можна назвати важким хвостом і описати не тільки лоренцевим, але й проміжним розподілом [187], [188]. Великий топологічний статичний безлад часто зменшує довжину когерентності екситону та збільшує ефективність автолокалізації екситонів [71], [72]. Дійсно, єдина смуга люмінесценції (Рис. 3.6 б, крива 2) виявилася зсунутою у червону область спектру ($\lambda_{\max}^{BSA} = 587.5$ нм) відносно чистих J-агрегатів, і демонструє більший стоксівський зсув $\Delta\nu_{\text{стокса}}^{BSA} = 325 \text{ см}^{-1}$, що відповідає глибшій автолокалізації екситонів [52], [70], [71].

Найсуттєвіші зміни, зумовлені утворенням комплексу з БСА, виявлено для кривих загасання люмінесценції при низьких температурах (Рис. 3.8).

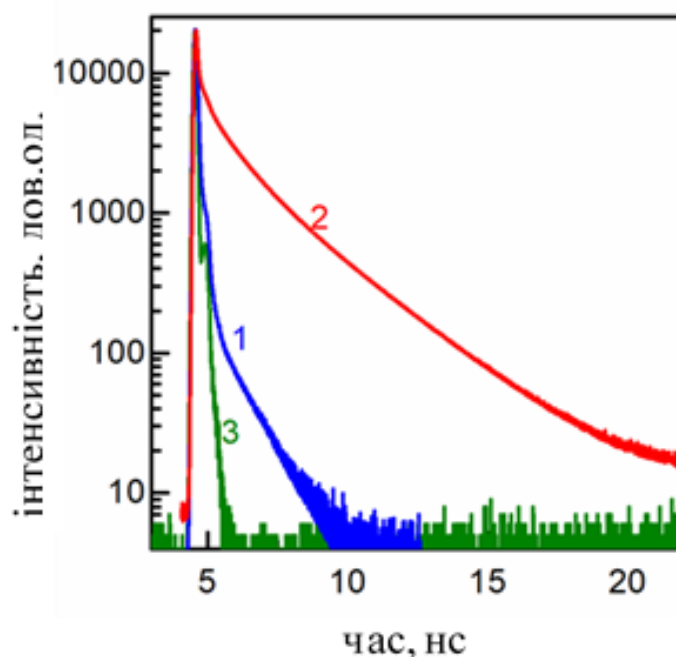


Рис. 3.8. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 531$ нм) J-агрегатів amphi-PIC ($\lambda_{\text{reg}} = 595$ нм) за відсутності (1) та присутності (2) БСА при 80 К. Крива 3 – IRF.

Для чистих J-агрегатів (Рис. 3.8, крива 1) спостерігається збільшення часу життя ($\tau_{av} \sim 95$ пс) порівняно з тим, що виміряно при кімнатній температурі ($\tau_{av} \sim 40$ пс, Рис. 3.3, крива 1). Як правило, час життя екситонів для J-агрегатів зменшується з пониженням температури внаслідок ефекту екситонного надвипромінювання [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Причинами збільшення часу життя в нашому випадку можна вважати дві основні можливості, а саме більш ефективну автолокалізацію екситонів [52], [70], [71] та менш ефективне гасіння люмінесценції екситонними пастками [178], [189]. Це не може бути пов'язано, наприклад, з емісією мономеру *amphi*-PIC ($\lambda_{max} = 560$ нм), оскільки вона не виявляється у спектрі люмінесценції (Рис. 3.6 б) як для чистих J-агрегатів, так і для комплексів з БСА. Зростання ефективності автолокалізації екситонів можна виключити, оскільки зсув Стокса при низькій температурі ($\Delta\nu_{Stokes} = 265$ см⁻¹) є меншим, ніж виміряний при кімнатній температурі ($\Delta\nu_{Stokes} = 380$ см⁻¹). Більше того, для J-агрегатів TDBC, сформованих у полімерній плівці, які виявили квазі-1D структуру і, отже, безбар'єрну автолокалізацію екситонів, час життя зменшується при низькій температурі, незважаючи на деяке збільшення зсуву Стокса [190]. Таким чином, найімовірнішою причиною зростання часу життя при зниженні температури може бути менш ефективне гасіння люмінесценції внаслідок захоплення екситонів. Якщо у великих агрегатах більшість дефектів, що слугують екситонними пастками, розташована на границях розділу агрегатів [92], то можна припустити, що більш імовірним механізмом потрапляння екситонів у пастки є некогерентний екситонний стрибок, а не когерентна дифузія екситонів [189], [191]. Якщо припустити велику концентрацію пасток на межі агрегатів в агрегатах, можна очікувати менш ефективного захоплення екситонів при низьких температурах через уповільнення швидкості переходу екситонів.

Запропонована модель гасіння екситонів дефектними станами на межі розділу агрегатів в агрегатах [92] підтверджується кривою загасання люмінесценції J-агрегатів у комплексі з БСА за низької температури (Рис. 3.8, крива 2). Він описується трьома експонентами: $\tau_1 \sim 180$ пс (45,6 %), $\tau_2 \sim 0,99$ нс

(32,7 %) і $\tau_3 \sim 2,77$ нс (21,7 %) із середнім часом життя $\tau_{av} \sim 1$ нс (з урахуванням амплітуд компонентів). Такий великий час життя для J-агрегатів *amphi*-PIS раніше був виявлений при температурі 1,5 К в умовах значної автолокалізації [71]. Однак у нашому випадку зсув Стокса для J-агрегатів у комплексі з БСА ($\Delta\nu_{Stokes}^{BSA} = 325$ см⁻¹) лише трохи більший, ніж для чистих J-агрегатів ($\Delta\nu_{Stokes} = 265$ см⁻¹), і навіть менший, ніж для чистих J-агрегатів при кімнатній температурі ($\Delta\nu_{Stokes} = 380$ см⁻¹). Таким чином, більший час життя J-агрегатів у комплексах з БСА при низьких температурах навряд чи можна пояснити більш ефективною автолокалізацією у квазі-1D структурі [52], [70], [71], [190]. Останнє можна вважати причиною гасіння люмінесценції при кімнатній температурі, що призводить до значно меншого часу життя (Рис. 3.3). Припускаємо, що більший час життя J-агрегатів *amphi*-PIS у комплексах з БСА пов'язаний у першу чергу із запобіганням агломерації окремих агрегатів і, як наслідок, із відсутністю пасток на межах агрегатів.

Узагальнюючи результати, отримані при кімнатній та низькій температурах, можна зробити висновок, що утворення комплексу J-агрегати *amphi*-PIS – БСА запобігає агломерації J-агрегатів. Це, своєю чергою, приводить до покращення їхніх спектральних властивостей, зокрема фотостабільності, що робить такі комплекси перспективними для досліджень методом люмінесцентної мікроскопії.

Слід зазначити, що загальна стабільність J-агрегатів у комплексах з БСА також виявилася суттєво вищою у порівнянні з чистими J-агрегатами. Зразок розчину, який містив J-агрегати у присутності БСА та зберігався у холодильнику понад 9 місяців, характеризувався значно кращою стабільністю порівняно зі зразком, що містив лише чисті J-агрегати (Рис. 3.9). У першому випадку спостерігалось формування лише незначної кількості осаду, тоді як у другому випадку J-агрегати розвалилися та випали в осад (Рис. 3.9а). Крім того, спектри розчину з комплексами, який зберігався протягом 9 місяців (Рис. 3.9б), виявилися дуже подібними до спектрів свіжоприготовленого зразка (Рис. 3.2, криві 2). J-смуга ($\lambda_{max} = 581,5$ нм) та смуга люмінесценції ($\lambda_{max} = 593,5$ нм) у старому розчині (Рис. 3.9б) зазнали незначного батохромного зсуву порівняно зі свіжоприготовленим

зразком (Рис. 3.2, криві 2). При цьому в розчині, що зберігався тривалий час, J-смуга є значно ширшою $\Delta\nu_{FWHM} = 845 \text{ см}^{-1}$, що відповідає дуже малій довжині екситонної когерентності $N_c \sim 2$, однак така особливість може також бути наслідком неоднорідного розподілу J-агрегатів у розчині. Отримані результати свідчать про задовільну довготривалу стабільність створеної системи.

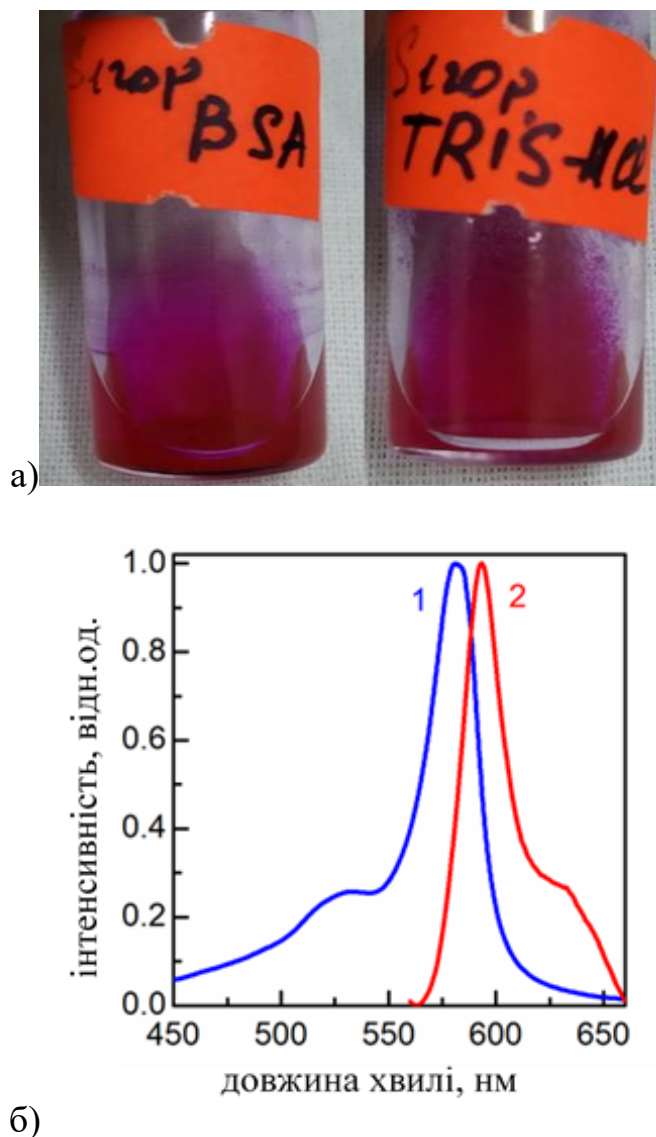


Рис. 3.9. а) Фото розчинів J-агрегатів amphi-PIC у присутності (ліворуч) та відсутності (праворуч) БСА після 9 місяців зберігання в холодильнику; б) спектри поглинання (1) та люмінесценції (2, $\lambda_{exc} = 530 \text{ нм}$) J-агрегатів amphi-PIC у присутності БСА після 9 місяців зберігання в холодильнику. Спектри нормалізовані для зручності.

3.2. Перспективність використання J-агрегатів amphi-PC як люмінесцентних зондів для візуалізації кровоносних судин

Таким чином, при взаємодії з БСА у буферному розчині J-агрегати amphi-PC залишаються стабільними, утворюючи з білками комплекси. Це може бути корисним для створення люмінесцентних зондів для візуалізації кровоносних судин на основі даних J-агрегатів або їх БЧ-аналогів. Але для визначення перспективності такого підходу необхідно було визначити, чи зберігаються властивості J-агрегатів amphi-PC у крові та її компонентах, наскільки вони є токсичними і чи вони взаємодіють з різними клітинами, зокрема клітинами крові.

Для відповіді на ці питання, на першому етапі було вивчено оптичні властивості J-агрегатів amphi-PC у крові та її компонентах [3], [192] (Рис. 3.10).

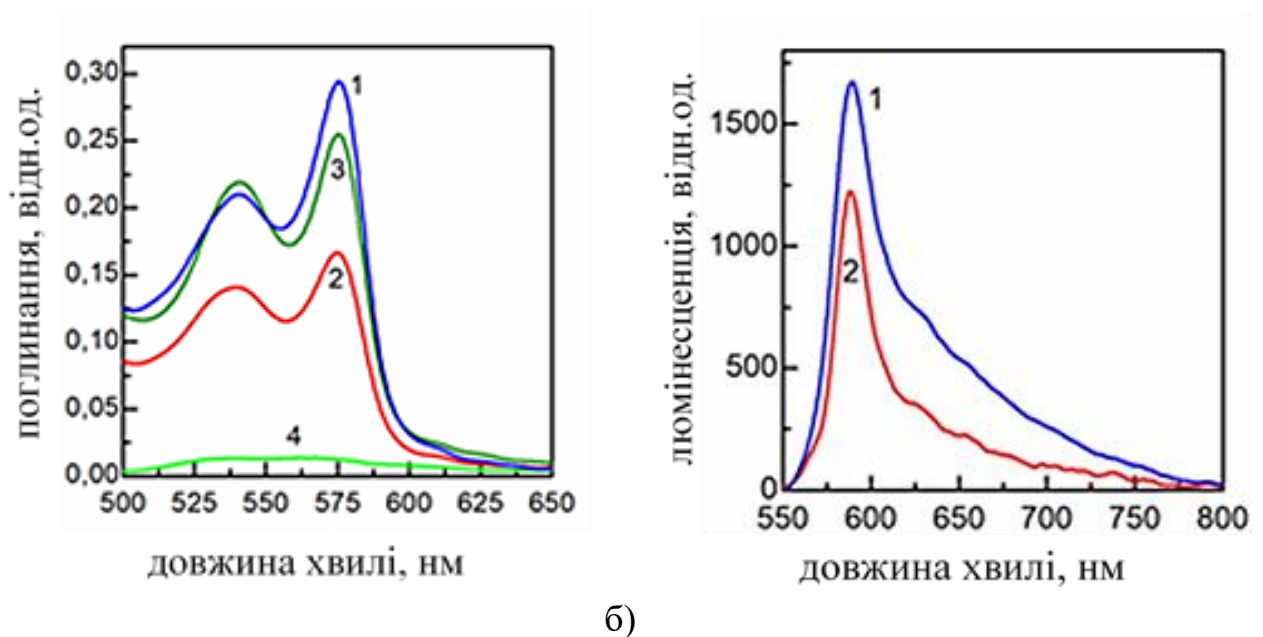


Рис. 3.10 Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм) J-агрегатів amphi-PC при концентрації барвника $2,5 \times 10^{-5}$ М і вмісті ДМСО 0,5% в різних розчинниках: 1 – кров, 2 – буфер, 3 – сироватка, 4 – згорнута кров.

У спектрі поглинання можна виявити деякі відмінності між зразками J-агрегатів у біологічних рідинах та буферному розчині (Рис. 3.10а). Інтенсивність

смуг та співвідношення між J-смугою ($\lambda_{\max} = 575$ нм) та смугою мономерів ($\lambda_{\max} = 540$ нм) є більшими у біологічних рідинах, ніж у буфері. Слід зазначити, що зразки плазми та крові дають дуже ідентичні результати, тому спектри зразка з плазмою не були представлені. Співвідношення між J-смугою та смугою мономерів відображає ступінь агрегації барвника та зростає з концентрацією барвника або деякими іншими факторами, що впливають на процес агрегації [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [158]. Якщо порівняти спектри J-агрегатів у буферному розчині та крові, різниця буде найбільш значною (Рис. 3.10а, криві 1 та 2). Аналогічно, інтенсивність люмінесценції є більш інтенсивною в зразку з кров'ю порівняно з буферним розчином (Рис. 3.10б), хоча різниця є менш вираженою. Таким чином, як і у випадку взаємодії J-агрегатів з БСА, можна припустити, що при введенні J-агрегатів amph-РІС до біологічних рідин на основі крові ми, найімовірніше, маємо справу з утворенням білкової оболонки навколо J-агрегатів, як це було показано у п. 3.1 для сироваткових альбумінів.

Цікаво, що в одному зі зразків кров згорнулася з утворенням кров'яного згустку перед проведенням спектральних вимірювань. У цьому випадку майже відсутні ознаки поглинання барвника як для J-смуги, так і для мономерної смуги (Рис. 3.10а, крива 4). Можна припустити, що барвник затримався в згустку крові і, отже, покинув розчин. Це вказує на перспективність використання J-агрегатів amph-РІС як люмінесцентних зондів для біологічних рідин, що додатково показують стан біологічних рідин.

Окрім деякого підсилення люмінесценції, найважливішим питанням є стабільність J-агрегатів у біологічних рідинах, оскільки це свідчить про можливість їх застосування як люмінесцентних зондів. Раніше ми досягли суттєвого підвищення фотостабільності для модельної системи з сироватковим альбуміном (Рис. 3.5). Однак у даному випадку ми маємо справу з набагато складнішим складом розчинника в порівнянні з модельним експериментом.

Дійсно, у випадку розчинення в крові фотостабільність J-агрегатів amphі-РІС виявилася меншою, ніж при взаємодії з БСА (Рис. 3.5), але все ще набагато кращою порівняно з буферним зразком (Рис. 3.11).

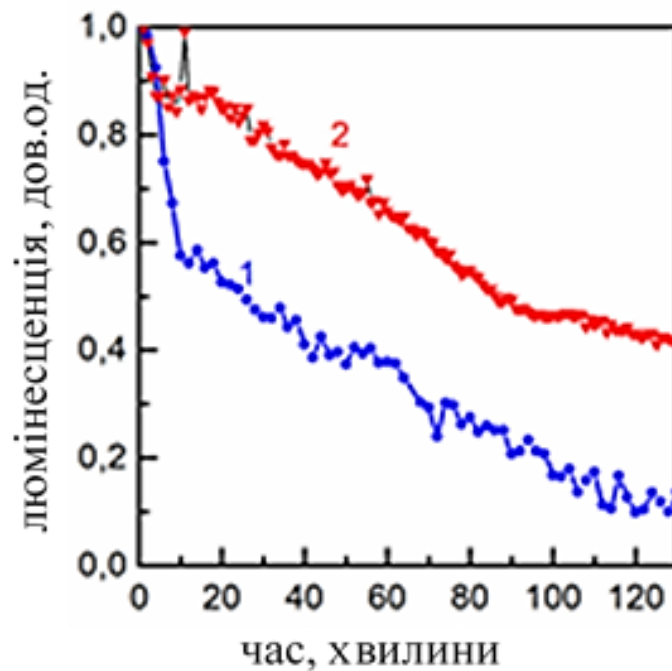


Рис. 3.11. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу при максимумі смуги ($\lambda_{\text{рег}} = 595 \text{ нм}$) J-агрегатів amphі-РІС у буфері (1) та сироватці (2) при безперервному опроміненні.

Оскільки криві фотознебарвлення, як і у випадку комплексів з БСА, не можна апроксимувати простими законами, такими, як одноекспоненційний, ми можемо порівняти час половинного фотознебарвлення або ступінь фотознебарвлення за певний час, наприклад, 120 хвилин [186]. 50% інтенсивності люмінесценції J-агрегатів внаслідок фотознебарвлення досягається за 85 хвилин для сироватки порівняно з 25 хвилинами для буферного розчину (Рис. 3.11). Після 120 хвилин експозиції інтенсивність люмінесценції для J-агрегатів у сироватці досягає 42% порівняно з 12% для J-агрегатів у буферному розчині. Тобто, незалежно від способу обробки кривих фотознебарвлення, ми отримуємо покращення майже у 3,5 рази у порівнянні з J-агрегатами у буферному розчині. Таким чином, незважаючи на

різницю між компонентом крові та розчином сироваткового альбуміну в буфері, фотостабільність J-агрегатів *amphi-RIC* вища для розчинів, що містять білок, порівняно з чистим буферним розчином. Як і у випадку з бичачим сироватковим альбуміном, можна вважати, що утворення білкової оболонки навколо J-агрегатів є основною причиною зростання фотостабільності.

На другому етапі було проведено оцінку токсичного впливу J-агрегатів на клітинні культури. Дані дослідження були проведені спільно з фахівцями Інституту проблем кріобіології та кріомедицини НАН України. Агрегати інкубували з культурами фібробластів у різних концентраціях. Також оцінювали можливий токсичний вплив розчинника (ДМСО). Проводили мікроскопічну оцінку форми та адгезії клітин, метаболічної активності (аналіз МТТ), піноцитозу (тест на поглинання нейтрального червоного), міграційної активності (тест на подряпину), генотоксичності (тест на мікроядра) та проліферації [3], [192].

Результати тестів на токсичність показали, що за підвищених концентрацій барвника, його агрегати демонструють виражену гостру токсичність, що призводить до загибелі клітин приблизно протягом однієї години [192]. Натомість за нижчих концентрацій вони демонструють мінімальну токсичність та задовільну біосумісність, що робить їх більш придатними для біологічного використання [192]. Внесок розчинника (ДМСО) у загальну токсичність є порівняно незначним [192]. Серед протестованих клітинних реакцій проліферативна активність виявилася найбільш чутливою до наявності агрегатів, тоді як піноцитоз зазнав найменшого впливу [192]. Загалом, J-агрегати *amphi-RIC* виглядають перспективними для біомедичних застосувань при концентраціях барвника нижче 10^{-4} М та вмісту ДМСО нижче 1% [192].

Одним із потенційних застосувань таких систем, а саме J-агрегатів барвника *amphi-RIC* або структурно споріднених БІЧ-барвників, є судинна візуалізація [139], [148], [149], [151], [193], [194], [195], [196], завдяки продемонстрованій ними стабільності в крові. Однак залишається незрозумілим, чи взаємодіють J-агрегати *amphi-RIC* з клітинами крові чи іншими клітинними компонентами, як це відомо

для J-агрегатів JC-1, які широко використовуються як люмінесцентні зонди для мітохондрій [35], [138], [140], [141], [142]. Такі взаємодії можуть суттєво змінити їхню поведінку *in vivo*, що призведе до швидкого клітинного поглинання та очищення, а не до затримки в позаклітинному (плазматичному) просторі. Тому на третьому етапі було досліджено взаємодію між J-агрегатами *amphi*-PIS та клітинами крові, зокрема еритроцитами та лейкоцитами [3], [8].

Спочатку, було вивчено спектральні властивості J-агрегатів *amphi*-PIS у водних розчинах, що містять еритроцити, лейкоцити та буфер (Рис. 3.12). Відомо, що взаємодія J-агрегатів з різними об'єктами може змінювати їхню структуру, тим самим впливаючи на їхні спектральні властивості [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Наприклад, J-агрегати *amphi*-PIS при взаємодії наночастинками CeO_2 , утворювали скручені структури «лице до лица» та похилу структуру «голова до хвоста» залежно від концентрації наночастинок [197]. Цей процес супроводжувався зростанням Н-смуги з максимумом при $\lambda = 496$ нм.

Однак, за наявності клітин крові така додаткова Н-смуга не спостерігалася (Рис. 3.12a). Усі спектри виглядають дуже схожими як для зразків, що містять клітини крові, так і для буферного розчину, і між ними спостерігаються лише незначні відмінності. Враховуючи процедуру промивання, застосовану до зразків з клітинами крові, концентрація барвника в цих зразках нижча, ніж у буферному розчині; тому процес агрегації може відрізнятись. В результаті, обидва спектри розчинів, що містять клітини крові, демонструють значно інтенсивнішу мономерну смугу при 535 нм, яка також дещо зміщена в червоний колір порівняно з буферним розчином, де мономерна смуга розташована при 525 нм через сольватохромний ефект [155] (Рис. 3.12a). Крім того, J-смуга J-агрегатів *amphi*-PIS у буферному розчині є ширшою ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 840 \text{ cm}^{-1}$), ніж у розчинах, що містять клітини крові (650 cm^{-1} для розчину еритроцитів та 685 cm^{-1} для розчину лейкоцитів) (Рис. 3.12a). Такий ефект зазвичай пов'язаний з більшим ступенем безладу у молекулярних ланцюгах J-агрегатів [37], [38]. Однією з можливих причин цього може бути

агломерація окремих агрегатів у буфері (Рис. 3.4), що має проявитися в характеристиках люмінесценції.

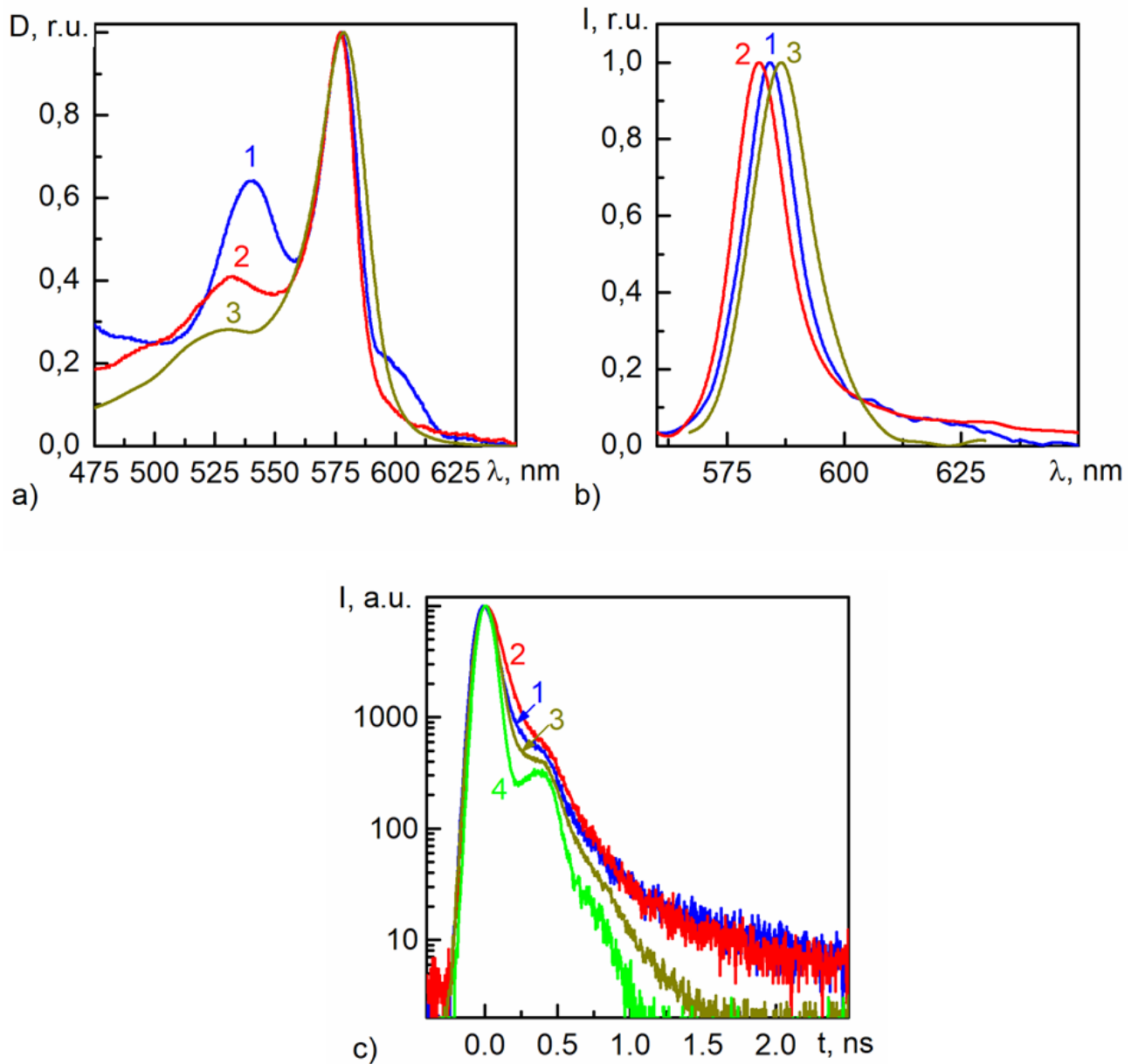


Рис. 3.12. Спектри поглинання (а) та люмінесценція (б, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм), а також криві загасання люмінесценції (в, $\lambda_{\text{exc}} = 531$ нм) J-агрегатів amphi-PIC у водних розчинах, що містять еритроцити (криві 1), лейкоцити (криві 2) та буфер (криві 3). Крива 4 на панелі (в) представляє функцію відгуку приладу (IRF). Спектри поглинання та люмінесценції нормалізовані для наочності.

Подібно до спектрів поглинання, спектри люмінесценції J-агрегатів amphi-RIC у досліджуваних розчинах демонструють лише незначні відмінності (Рис. 3.12б). Основна відмінність полягає в положенні максимумів люмінесценції та, як наслідок, у зсувах Стокса, які становлять 140 см^{-1} для розчину, що містить лейкоцити, 210 см^{-1} для розчину, що містить еритроцити, та 250 см^{-1} для буферного розчину (Рис. 3.12б). Крім того, смуга люмінесценції для буферного розчину знову ширша ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 450\text{ см}^{-1}$), ніж ті, що спостерігалися для розчинів, що містять клітини крові ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 40\text{ см}^{-1}$) (Рис. 3.12б).

Відповідно до спектрів люмінесценції, криві загасання люмінесценції також дуже схожі, з найдовшим середнім часом життя ($\tau_{\text{сер}} \sim 65\text{ пс}$), що спостерігається для розчину, що містить лейкоцити, коротший час життя ($\tau_{\text{сер}} \sim 55\text{ пс}$) для розчину, що містить еритроцити, та найкоротший час життя ($\tau_{\text{сер}} \sim 40\text{ пс}$) для буферного розчину (Рис. 3.12в).

Підсумовуючи спектроскопічні дані, можна зробити висновок, що вони переважно відображають особливості J-агрегації в розчині, а не взаємодію J-агрегатів з конкретними об'єктами. Дійсно, спектри J-агрегатів amphi-RIC у розчинах, що містять клітини крові, узгоджуються з впливом концентрації барвника на властивості його J-агрегатів [178]. Зниження концентрації нижче рівня, необхідного для стабільної агрегації, ініціює часткову деагрегацію J-агрегатів та збільшує неупорядкованість всередині агрегатів. Отже, спектри J-агрегатів amphi-RIC у розчині, що містить еритроцити, де процедура промивання, очевидно, призводить до нижчої концентрації барвника, демонструють дещо ширшу J-смугу, більший стоксівський зсув та коротший час життя люмінесценції порівняно з розчином, що містить лейкоцити (Рис. 3.12).

J-агрегати в буферному розчині також демонструють більший ступінь безладу, але з іншої причини. Раніше ми продемонстрували ефективну агломерацію J-агрегатів amphi-RIC у буферному розчині, якій запобігала взаємодія з альбумінами (див. п. 3.1). Відомо, що така агломерація призводить до утворення дефектних станів на межі розділу між різними агрегатами та впливає на їх

молекулярне впорядкування [92], [198]. Отже, ширшу J-смугу та смуги люмінесценції, більший стоксів зсув та найкоротший час життя люмінесценції, що спостерігаються для J-агрегатів *amphi*-PIC у буферному розчині (Рис. 3.12), можна пояснити агрегацією окремих агрегатів.

Спектроскопічний аналіз – це непрямий метод вивчення взаємодії люмінофорів з біологічними видами. Тому для підтвердження спектроскопічних результатів ми застосували проточну цитометрію та конфокальну мікроскопію.

Проточна цитометрія — це потужний лабораторний метод, що використовується для швидкого аналізу, підрахунку та сортування клітин або частинок, коли вони проходять у потоці рідини повз лазерний промінь [199], [200]. Проточні цитометри використовують лазери як джерела світла для генерації як розсіяних, так і люмінесцентних світлових сигналів, які реєструються фотодіодами або фотопомножувачами [200]. Популяції клітин потім можна аналізувати та/або розділяти на основі їх люмінесценції або характеристик розсіювання світла [200].

Було виявлено, що після взаємодії з агрегатами більшість еритроцитів та лейкоцитів залишилася непофарбованими (Рис. 3.13). Однак спостерігалася невелика частка клітин з різною інтенсивністю люмінесценції, що може свідчити про наявність залишкових агрегатів, адсорбованих на поверхні клітин.

Видно, що інтенсивність люмінесценції забарвленого зразка видається нижчою, ніж аутофлуоресценція незабарвленого контролю (Рис. 3.13). На перший погляд, такий результат може здатися парадоксальним; однак цей ефект добре задокументовано в проточній цитометрії [199], [200]. Якщо концентрація J-агрегатів у клітинах або в навколишньому середовищі достатньо висока, вони можуть діяти як оптичний фільтр, поглинаючи значну частину падаючого лазерного світла, перш ніж воно збудить клітинну аутофлуоресценцію, та/або реадсорбуючи випромінювану люмінесценцію.

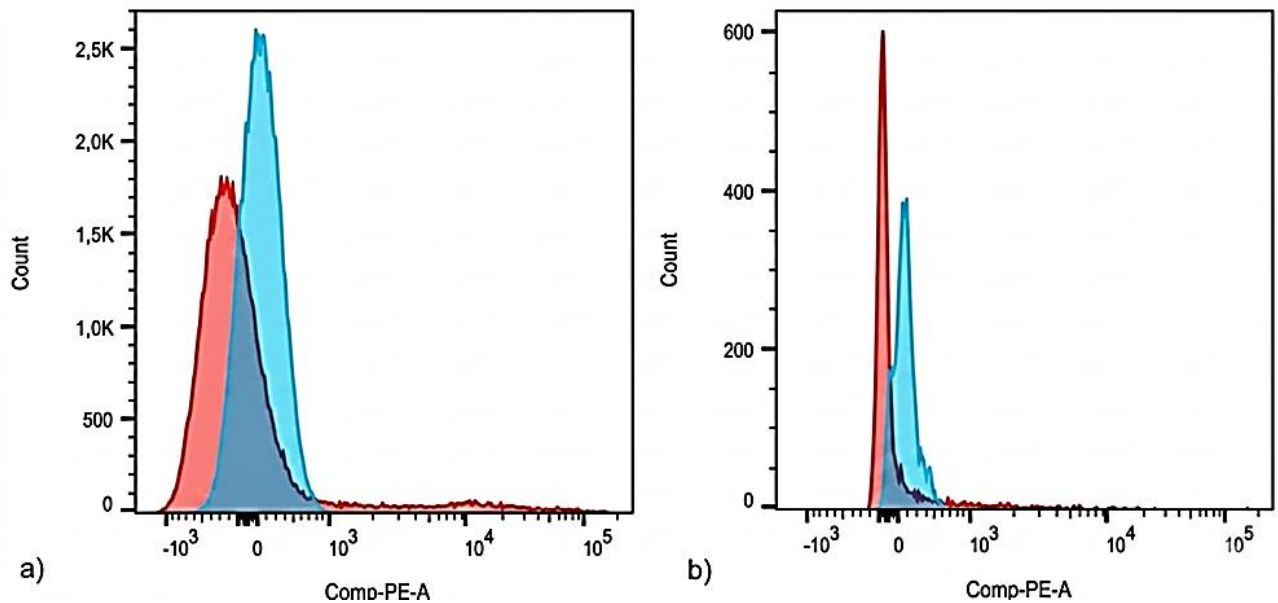


Рис. 3.13. Типові гістограми клітин: а) еритроцити; б) лейкоцити. Синій — інтактні клітини; червоний — клітини після взаємодії з J-агрегатами.

Оскільки J-агрегати *amphi*-PIS можна виявити з використанням люмінесцентної мікроскопії [92], їхню взаємодію з клітинами крові можна безпосередньо візуалізувати з використанням конфокальної лазерної скануючої мікроскопії. Для цього використовувалися дві довжини хвиль збудження та відповідні канали детектування: синій лазер ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ нм) з детектуванням у діапазоні 400–565 нм використовувався для отримання зображень у відбитому світлі, що показують клітини крові (Рис. 3.14 та 3.15, зображення а); та червоний лазер ($\lambda_{\text{exc}} = 561$ нм) з детектуванням у діапазоні 565–700 нм використовувався для збудження випромінювання J-агрегатів та запису зображень їх люмінесценції (Рис. 3.14 та 3.15, зображення б).

Еритроцити видно на зображенні у відбитому світлі (Рис. 3.14а) як маленькі темні круглі плями діаметром 6–8 мкм, що узгоджується з літературними даними [201]. Оскільки J-агрегати *amphi*-PIS набагато менші за 1 мкм [177], їх неможливо розрізнити за допомогою оптичної мікроскопії, і вони спостерігаються лише за сигналом їх люмінесценції (Рис. 3.14б).

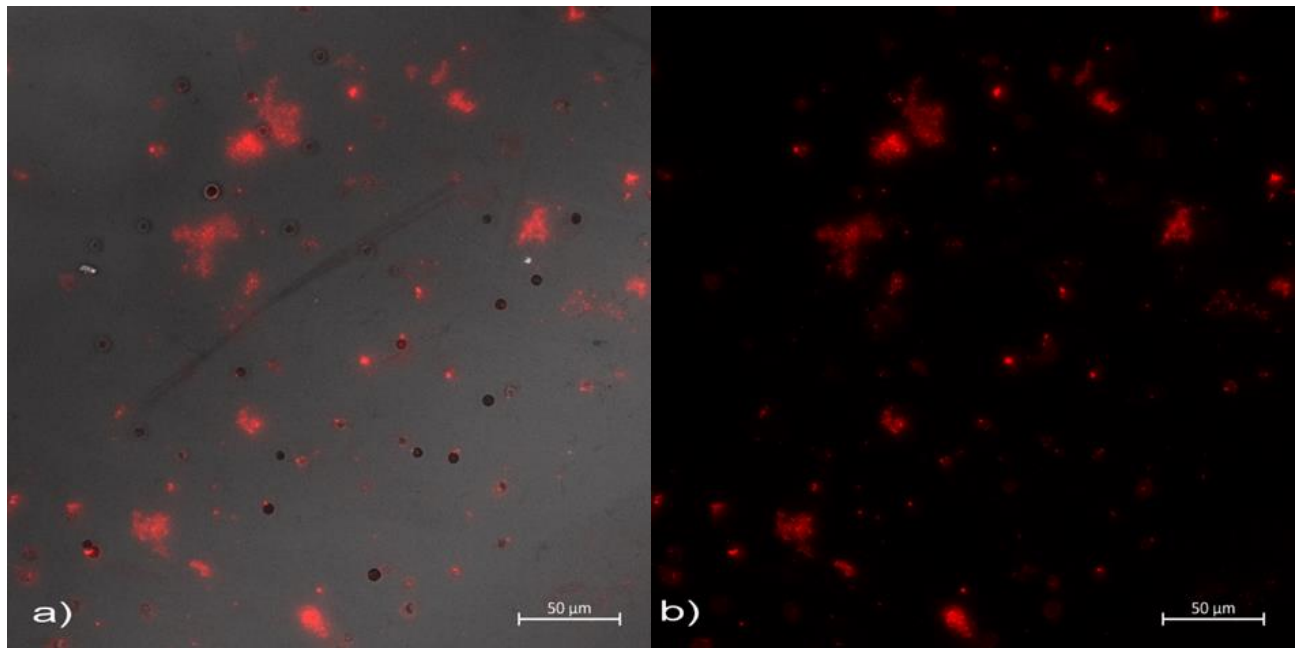


Рис. 3.14. Зображення J-агрегатів *amphi*-PIC у розчині, що містить еритроцити, отримані за допомогою конфокальної мікроскопії: (а) зображення, отримане з використанням обох каналів детектування; (б) зображення, отримане в діапазоні детектування 565–700 нм. Колір люмінесценції J-агрегату є штучним та використовується для наочності.

Цікаво, що, незважаючи на низьку концентрацію барвника та наявність природних білків у розчинах, які містять клітини крові, спостерігається виражена агломерація J-агрегатів у вигляді великих плям неправильної форми (Рис. 3.14б). Це спостереження підтверджує раніше припущене збільшення безладу всередині J-агрегатів у розчині, що містить еритроцити, і дає додаткове розуміння цього ефекту [92]. Можливі пояснення включають вплив розчину Рінгера, що використовується під час промивання, або наявність потенційних центрів агломерації, таких як еритроцити. Однак на зображенні, отриманому з використанням обох каналів детектування (Рис. 3.14а), очевидно, що окремі J-агрегати та їх агломерати переважно не колокалізуються з еритроцитами. Тому найбільш правдоподібним поясненням агломерації J-агрегатів є надмірно інтенсивна процедура промивання, яка, ймовірно, призводить до значного зниження концентрації барвника та значної частки залишкового промивного розчину.

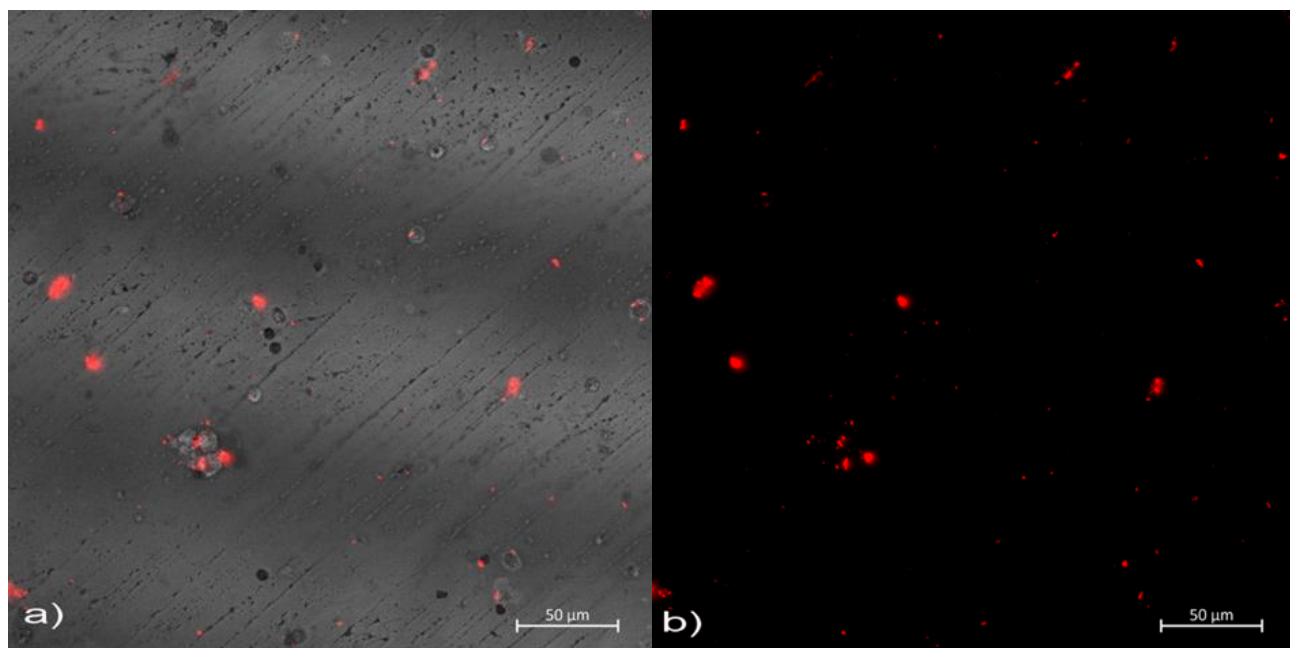


Рис. 3.15. Зображення J-агрегатів *amphi*-PIC у розчині, що містить лейкоцити, отримані за допомогою конфокальної мікроскопії: (а) зображення, отримане з використанням обох каналів детектування; (б) зображення, отримане в діапазоні детектування 565–700 нм. Колір люмінесценції J-агрегатів є штучним та використовується для наочності.

У випадку розчину, що містить лейкоцити, J-агрегати *amphi*-PIC виглядають як добре розділені дрібні плями, що вказує на суттєво зменшену агломерацію (Рис. 3.15б), що узгоджується зі спектроскопічними даними. Подібно до випадку з еритроцитами, на зображенні, отриманому з використанням обох каналів детектування, немає ознак колокалізації між J-агрегатами та лейкоцитами, які виглядають як світлі, круглі об'єкти діаметром 7–10 мкм [202] (Рис. 3.15а), за винятком невеликої частки клітин та їх агрегатів. Ця незначна популяція також відображається як слабкий хвіст на гістограмах проточної цитометрії (Рис. 3.13). Слід зазначити, що на зображенні розчину, що містить лейкоцити (Рис. 3.15а), присутня невелика кількість еритроцитів, що є типовим результатом через складність повного відділення лейкоцитів від еритроцитів у зразках крові.

Отримані результати вказують на незначну взаємодію між J-агрегатами amphі-РІС та клітинами крові, що підтверджено спектроскопічними даними, даними проточної цитометрії та конфокальної мікроскопії. Ці дані свідчать про те, що J-агрегати amphі-РІС стабільні в крові та демонструють обмежену клітинну взаємодію, що підкреслює їхній потенціал як люмінесцентних зондів для візуалізації судин.

Висновки до розділу 3

1. Установлено, що у присутності бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у водному буферному розчині J-агрегати amphі-РІС демонструють покращені спектроскопічні характеристики: вужчу J-смугу і, відповідно, більшу довжину екситонної когерентності, підвищений квантовий вихід люмінесценції, більший час життя, а також покращену фотостабільність і загальну стабільність.
2. Показано, що одержане покращення оптичних властивостей пов'язане з утворенням комплексів між БСА та J-агрегатами amphі-РІС. Встановлено, що таке комплексоутворення запобігає агрегації J-агрегатів, яка є типовим явищем у розчинах.
3. Визначено, що при концентраціях барвника нижче 10^{-4} М та вмісті ДМСО нижче 1% у розчинах J-агрегати amphі-РІС є малотоксичними для біологічних об'єктів. При цьому їхні покращені спектральні властивості, зокрема фотостабільність, зберігаються у крові та її компонентах.
4. Показано, що J-агрегати amphі-РІС характеризуються доброю стабільністю в біологічно релевантних середовищах та мінімальною спорідненістю до клітин, що робить їх перспективними кандидатами для застосування у люмінесцентній візуалізації судинної системи та кровоносного русла.

Отримані результати були опубліковані у [1], [3], [8].

РОЗДІЛ 4.

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ J-АГРЕГАТІВ TDVC І PIS ПРИ ЇХ ФОРМУВАННІ У РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ МАТРИЦЯХ

Останніми роками рідкі кристали все ширше застосовуються як матриці-носії для введення та диспергування різних неорганічних та органічних наночастинок – як у фундаментальних дослідженнях, так і для отримання нових композитних наноматеріалів [203], [204], [205], [206], [207], [208]. Зокрема, завдяки унікальному поєднанню оптичних та анізотропних властивостей люмінесцентні рідкі кристали (LLC) викликають великий інтерес з точки зору оптоелектронних застосувань [209], [210], [211], [212], [213], [214]. У конденсованих фазах вони можуть організовуватися з орієнтаційним порядком, що призводить, наприклад, до привабливих властивостей перенесення заряду, при цьому зберігаючи плинність, яка забезпечує здатність до самовідновлення та динамічні властивості.

Однак традиційні LLC часто страждають від гасіння люмінесценції, спричиненого агрегацією, що значно обмежує їх подальше використання [206]. Для подолання цієї проблеми використовуються спеціальні підходи до створення складних РК-систем. Серед інших можна виділити використання люмінесцентних агрегатів, які можуть забезпечити високу анізотропію і інтенсивність люмінесценції [215], [216], [217].

У даній роботі було досліджено можливість використання J-агрегатів ціанінових барвників для створення люмінесцентних рідких кристалів. Хоча рідкі кристали зазвичай не розглядаються як традиційні середовища для формування J-агрегатів, низка досліджень підтвердила, що такі супрамолекулярні структури дійсно можуть утворюватися в рідкокристалічному середовищі [160], [218], [219], [220].

4.1 Спектральні особливості утворення J-агрегатів аніонного ціанінового барвника TDBC у матриці нематичного рідкого кристала 5CB

J-агрегати TDBC є добре відомими представниками сімейства J-агрегатів, спектроскопічні властивості та динаміка екситонів для яких добре вивчені [190], [221], [222], [223], [224], [225], [226], [227], [228]. Саме через це ці J-агрегати було обрано для введення до РК-матриці [2], [5], [6], [7], [9], [11]. J-агрегати TDBC утворюються у водних розчинах навіть при досить низьких концентраціях барвника, таких як 10^{-6} М і виявляють єдину екситонну смугу – J-смугу [190], [221], [222], [223], [224], [225], [226], [227], [228]. Наприклад, при концентрації барвника 10^{-5} М у водному розчині можна спостерігати інтенсивну J-смугу з максимумом $\lambda_{\max} = 586$ нм і шириною $\Delta\nu_{FWHM} = 430$ см^{-1} та слабкоінтенсивну смугу мономеру з максимумом $\lambda_{\text{мон}} = 525$ нм (Рис. 4.1а, крива 1). Ще однією типовою особливістю J-агрегатів є майже резонансна вузька смуга люмінесценції ($\lambda_{\max} = 586,5$ нм), пов'язана з J-смугою, тоді як люмінесценція мономеру зазвичай не проявляється (Рис. 4.1а, крива 2) або має дуже низьку інтенсивність.

Введені до РК-матриці 5CB, J-агрегати TDBC демонструють подібні спектральні характеристики; однак J-смуга виявилася значно ширшою ($\Delta\nu_{FWHM} = 720$ см^{-1}), зберігаючи своє спектральне положення, а смуга мономеру є набагато інтенсивнішою та дещо батохромно зсунутою ($\lambda_{\text{мон}} = 530$ нм) (Рис. 4.1б, крива 1). Останнє можна пояснити ефектом сольватохромізму [155]. Смуга люмінесценції J-агрегатів TDBC у РК також дещо батохромно зсунута ($\lambda_{\max}^{\text{PK}} = 588$ нм), і можна виявити плече з коротшою довжиною хвилі з $\lambda_{\max} = 547$ нм (Рис. 4.1б, крива 2), яке може бути пов'язане з випромінюванням мономерів.

Хоча перерозподіл інтенсивностей J-смуги та смуги мономеру можна пов'язати з деякою деагрегацією J-агрегатів у матриці РК, збільшення ширини J-смуги є результатом зменшення довжини когерентності екситонів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Використовуючи $\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}} = 1140$ см^{-1} для TDBC у розчині етанолу [226], згідно з рівнянням 3.2 отримуємо $N_C^{\text{вода}} \sim 9$ та $N_C^{\text{PK}} \sim 3$, відповідно.

Таке значне скорочення довжини когерентності екситонів зазвичай свідчить про підвищений структурний безлад у J-агрегатах [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37].

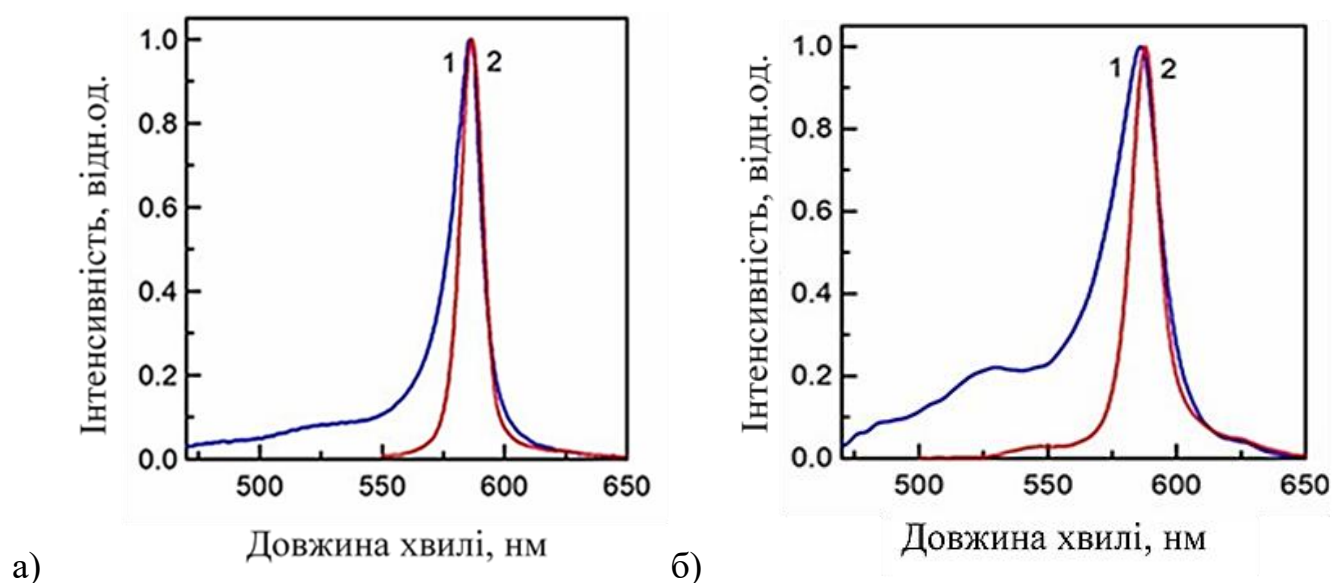


Рис. 4.1. Спектри поглинання (1) та люмінесценції (2, $\lambda_{\text{exc}} = 530$ нм) J-агрегатів TDVC у водному розчині (а) та РК-матриці (б). Концентрація барвника становить 10^{-5} М. Спектри нормалізовані для наочності.

Однак вимірювання квантового виходу люмінесценції свідчать про несподівану схожість значень для J-агрегатів TDVC у воді та РК, причому значення у воді ($\eta^{\text{вода}} \sim 9\%$) є навіть меншим, ніж у РК ($\eta^{\text{РК}} \sim 10\%$). Щоб з'ясувати причину такого зростання квантового виходу попри зменшення довжини когерентності екситонів, було зареєстровано криві загасання люмінесценції (Рис. 4.2). Крива загасання виявилася набагато довшою для J-агрегатів TDVC у РК (Рис. 4.2) і показує середній час життя $\tau_{\text{сер}}^{\text{РК}} \sim 1,19$ нс, що приблизно в 10 разів більше, ніж у воді ($\tau_{\text{сер}}^{\text{вода}} \sim 0,13$ нс). Люмінесценція мономеру ($\lambda_{\text{max}} = 547$ нм) дуже слабка і навряд чи може зробити значний внесок у сигнал, зареєстрований на довжині хвилі 590 нм. Таким чином, майже 10-кратна різниця в тривалості життя може бути пов'язана зі зміною динаміки екситонів для J-агрегатів TDVC у рідкому кристалі порівняно з водою. Основні фотофізичні властивості J-агрегатів TDVC,

досліджених у цій роботі, наведено у Таблиці 4.1 разом із порівняльними даними для води та матриці РК.

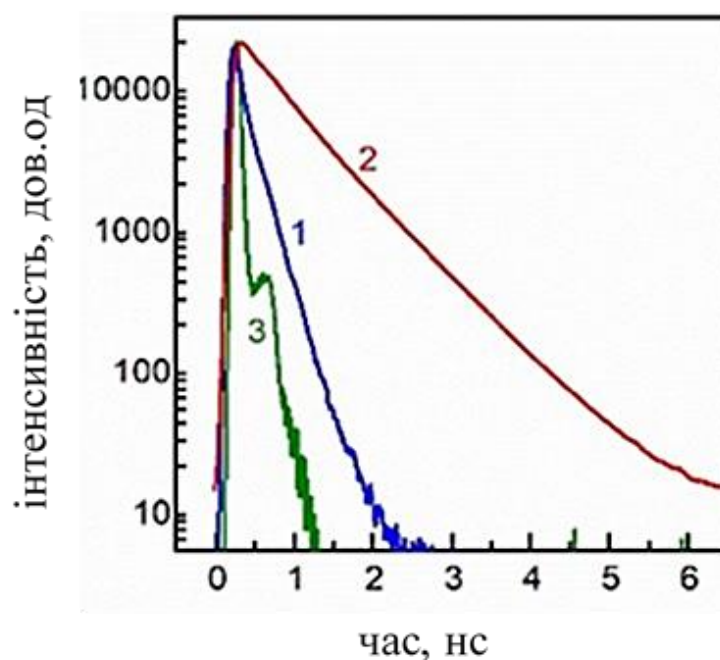


Рис. 4.2. Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{reg}} = 590$ нм) для J-агрегатів TDBC у воді (1) та РК (2). Крива 3 – IRF.

Табл. 4.1. Основні фотофізичні властивості J-агрегатів TDBC у воді та РК-матриці.

Назва характеристики	Вода	РК
Максимум смуги поглинання для мономерів (λ_{max}), нм	525	530
Максимум J-смуги (λ_{max}), нм	586	587,5
Максимум смуги люмінесценції для мономерів (λ_{max}), нм	-	547
Максимум смуги люмінесценції для J-агрегатів (λ_{max}), нм	586,5	588
Довжина когерентності (N_c)	9	3
Квантовий вихід люмінесценції (η), %	9	10
Середній час життя для J-агрегатів ($\tau_{\text{сер}}, \lambda_{\text{reg}} = 590$ нм), нс	0,13	1,19
Радіаційний (природний) час життя ($\tau_r = \tau/\eta$), нс	1,44	11,9
Швидкість нерадіаційної релаксації ($k_{nr} = (1-\eta)/\tau$), с^{-1}	7×10^9	$0,76 \times 10^9$

Оскільки квантові виходи є подібними, майже десятикратна різниця в тривалості життя відображається у такій самій різниці в тривалості радіаційного життя та швидкості нерадіаційної релаксації. Хоча значне збільшення тривалості радіаційного життя J-агрегатів у рідкому кристалі потребує ретельного вивчення для чіткого розуміння, зниження швидкості нерадіаційної релаксації зазвичай пов'язують із менш ефективним гасінням та захопленням екситонів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Останнє може призвести до підвищення фотостабільності J-агрегатів [186]. Дійсно, подібний ефект ми виявили для J-агрегатів барвника amphi-PC, стабілізованого сироватковими альбумінами у водному розчині (див. п. 3.1). Вимірюючи криві фотознебарвлення J-агрегатів TDBC у матриці РК, ми виявили їх значне зростання порівняно з кривими для J-агрегатів у воді (Рис. 4.3).

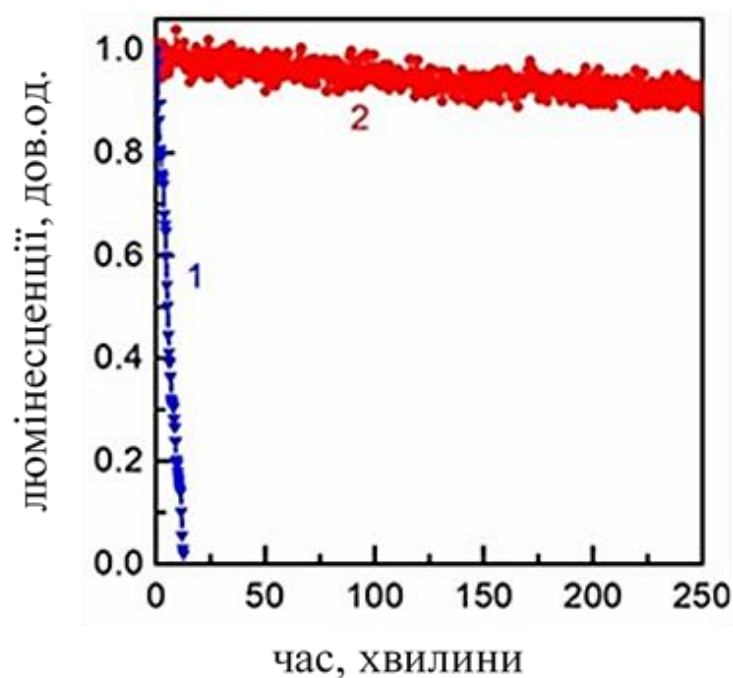


Рис. 4.3. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу в максимумі смуги ($\lambda_{\text{рег}} = 590$ нм) для J-агрегатів TDBC у воді (1) та РК (2) при безперервному опроміненні. Для наочності залежності нормовані до початкових значень.

У водному розчині люмінесценція J-агрегату майже повністю зникла вже після 12 хвилин безперервного опромінення, тоді як у матриці РК інтенсивність

зменшилася лише приблизно на 10% навіть після 250 хвилин збудження (Рис. 4.4). Порівнюючи час фотознебарвлення J-агрегатів TDBC у воді та РК-матриці на 10%, отримуємо його зростання у РК більш ніж на 2 порядки. Відповідно, можна казати про несподівано значне покращення фотостабільності J-агрегатів.

З одного боку, рідкокристалічна матриця відома своєю слабкою проникністю для молекулярного кисню [220], що є однією з головних причин фотодеградації органічних флуорофорів [186]. З іншого боку, J-агрегати майже не утворюють триплетних станів, і фотодеградація відбувається переважно з першого збудженого синглетного стану [229]. Отже, відсутність молекулярного кисню мала б мати менший вплив на покращення фотостабільності порівняно з мономерними флуорофорами [186]. Крім того, значне збільшення часу життя J-агрегатів у матриці РК (Рис. 4.2) мало б призвести до меншої фотостабільності та частково зменшити вплив слабого проникнення молекулярного кисню до РК [186].

З огляду на збільшення часу життя та квантового виходу, необхідно враховувати можливість агрегації J-агрегатів [87], [92], [191], [230], [231]. Дійсно, в деяких випадках агрегація призводить до збільшення часу життя та квантового виходу люмінесценції, а також до кращої міграції енергії [87], [191], [230], тоді як в інших випадках вона спричиняє сильнішу локалізацію екситонів, що має протилежний вплив [92], [231]. Для J-агрегатів TDBC у воді при значно більшій концентрації ($C_{\text{TDBC}} = 10^{-4}$ М), де можна очікувати набагато ефективнішої агрегації J-агрегатів, спостерігається вужча J-смуга ($\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 360$ см⁻¹), коротший час життя ($\tau_{\text{сер}} \sim 60$ пс) та більший квантовий вихід люмінесценції ($\eta \sim 31\%$) [226], порівняно з даним дослідженням. Отже, можна припустити, що агрегація J-агрегатів TDBC у матриці РК має досить невеликий внесок.

У роботі [232] були отримані дуже цікаві результати щодо збільшення часу життя та квантового виходу люмінесценції J-агрегатів TDBC у сумішевих розчинах води та алкіламінів. Ці зміни пояснювалися співіснуванням нанорозмірних водних та амінових доменів, які відповідно обмежують розмір J-агрегатів та розчиняють мономерні [232]. Однак у нашому випадку вміст води видається занадто малим, щоб спричинити подібні ефекти. Щоб якось пояснити значне підвищення тривалості

життя J-агрегатів TDBC та їх фотостабільності в матриці РК, ми можемо лише припустити, що матриця 5CB відіграє роль донора електронів для радикального катіону, пригнічуючи фотодеградацію, подібно до [229].

Щоби визначити морфологію J-агрегатів TDBC РК-матриці, було отримано їх люмінесцентне зображення (Рис. 4.4).

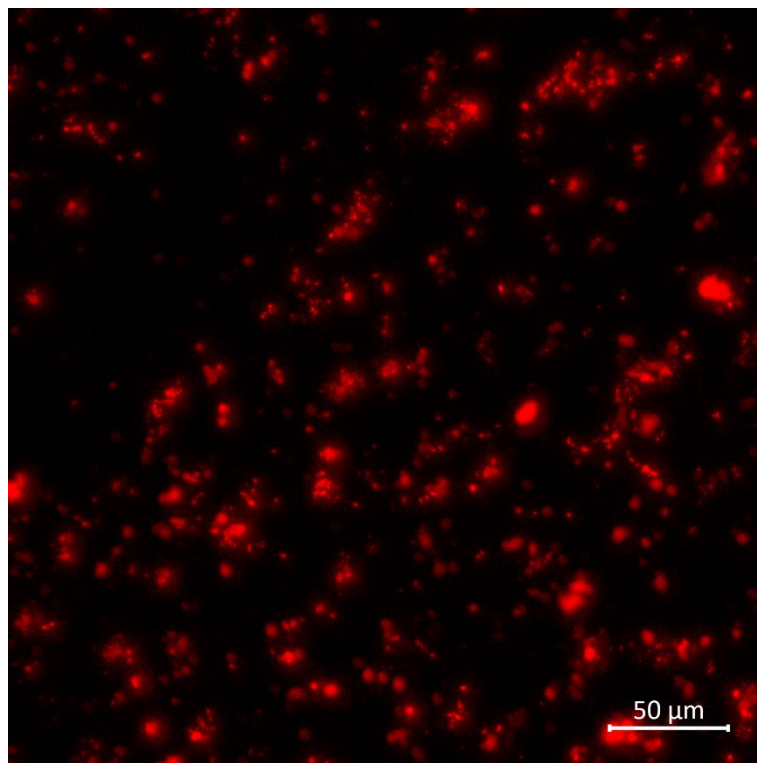


Рис. 4.4. Зображення (отримане в діапазоні детектування 565–700 нм) J-агрегатів TDBC у РК-матриці 5CB, отримане за допомогою конфокальної мікроскопії при збудженні лазером з довжиною хвилі 561 нм. Колір люмінесценції J-агрегатів є штучним та використовується для наочності.

Хоча конфокальна мікроскопія не дозволяє визначити розміри нанометрових J-агрегатів, аналізуючи отримане люмінесцентне зображення, можна припустити, що у РК-матриці J-агрегати зберігають свою стрижнеподібну морфологію, як це спостерігалось для J-агрегатів TDBC у полімерній матриці ПВС [190]. У такому випадку, важливим питанням є як саме орієнтовані J-агрегати TDBC у РК-матриці 5CB відносно її директора. Щоби в'яснити це питання, було зареєстровано спектри

люмінесценції з різною поляризацією для зразка з директором, орієнтованим паралельно поляризації збуджуючого світла (Рис. 4.5).

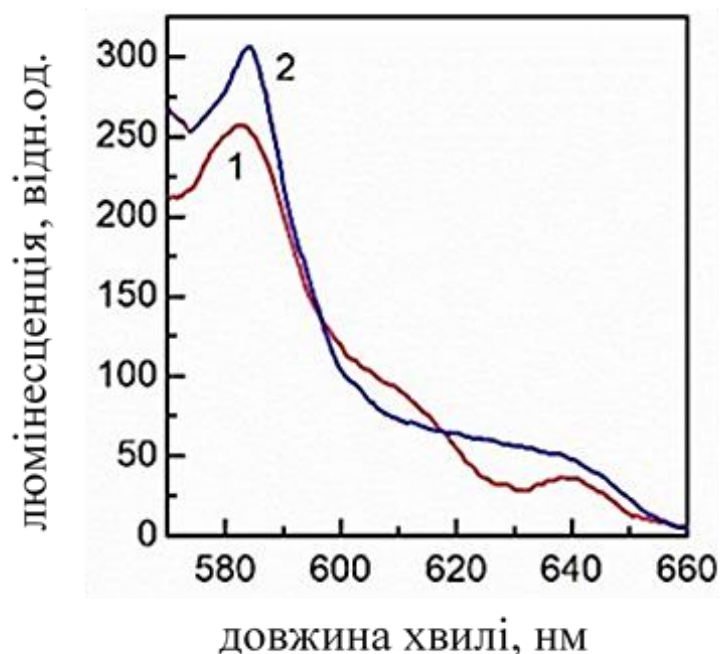


Рис. 4.5. Спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ нм) J-агрегатів TDBC у рідкому кристалі, поляризовані паралельно (1) та перпендикулярно (2) поляризації збуджуючого світла, яке поляризоване вздовж директора РК.

Несподівано, спектр люмінесценції з перпендикулярною поляризацією (Рис. 4.5, крива 2) виявився інтенсивнішим порівняно зі спектром з паралельною поляризацією (Рис. 4.5, крива 1), що дає анізотропію люмінесценції з максимальним значенням $r \sim -0,05$ [155]. Якщо припустити, що стрижні J-агрегатів орієнтовані вздовж директора РК, кут диполя випромінювання відносно осі агрегату можна оцінити як $\sim 56,6^\circ$ [155]. Така нетипова орієнтація диполя екситону, що не збігається з віссю агрегату, раніше була виявлена для деяких циліндричних J-агрегатів [34], [35]. Для більш чіткого розуміння орієнтації J-агрегатів у РК та їхньої структури необхідні подальші експерименти разом із моделюванням.

Таким чином, дисперсія J-агрегатів TDBC у рідкокристалічній матриці призводить до їхніх значних спектральних змін. Постає питання, чи впливає це також на оптичні та електрооптичні властивості РК-матриці. Дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC) показало наявність чітко виражених піків нематично-ізотропного переходу на термограмах. Слід відзначити помітне зниження температури нематично-ізотропного фазового переходу T_i для систем 5CB з J-агрегатами (Рис. 4.6), яке можна розглядати як свідчення інтенсивної взаємодії домішки з молекулами РК, що порушує орієнтаційний порядок.

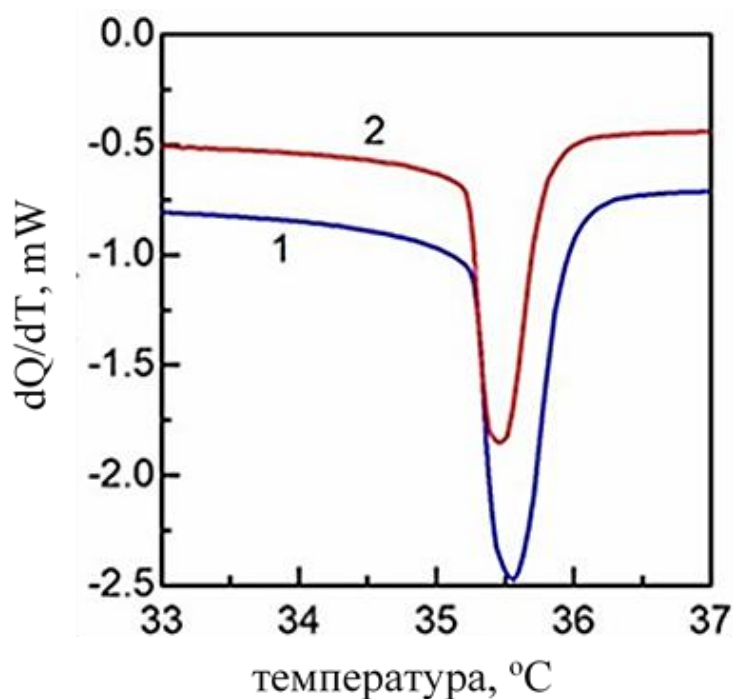


Рис. 4.6. Термограми, отримані методом диференційної скануючої калориметрії для 5CB (1) та 5CB + J-агрегати TDBC (2).

Спектри оптичного пропускання показують (Рис. 4.7а), що додавання J-агрегатів TDBC до 5CB знижує оптичне пропускання системи. Водночас ми бачимо J-смугу TDBC, що вказує на утворення J-агрегатів. Крім того, відносна різниця в оптичній проникності між легованими та нелегованими системами залишається незмінною в обох фізичних станах — нематичній мезофазі та ізотропній фазі.

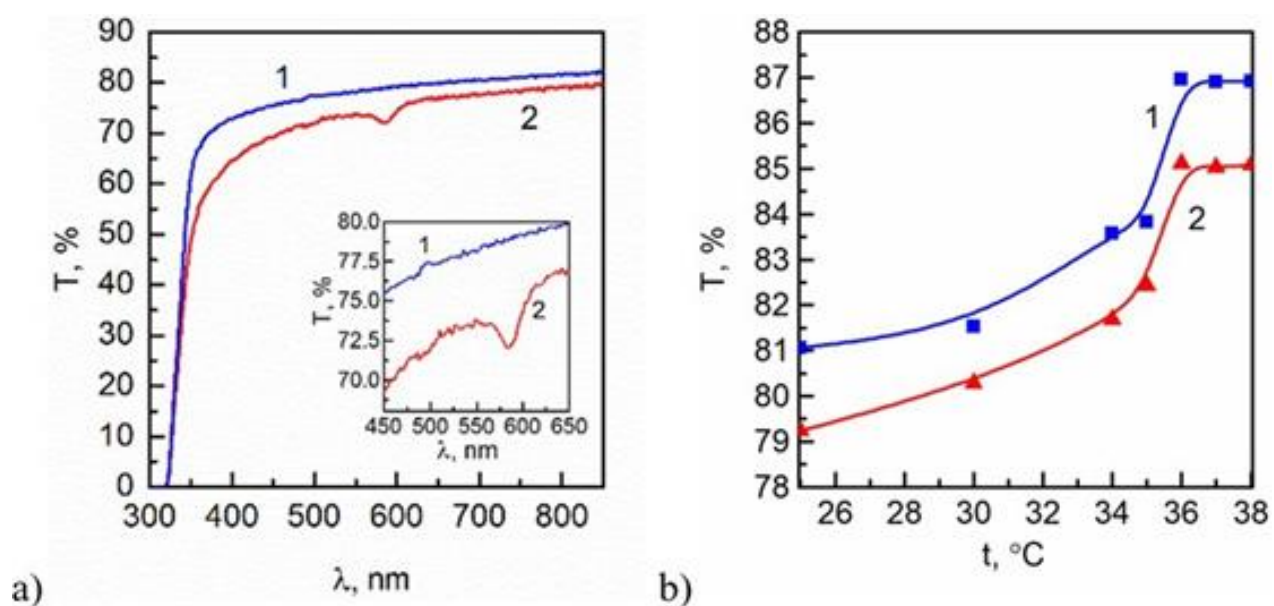


Рис. 4.7. Оптичне пропускання T як функція: а) від довжини хвилі λ для 5CB (1) та 5CB + J-агрегати TDBC (2) при 20 °C та б) від температури t для 5CB (1) та 5CB + J-агрегати TDBC (2) при 800 нм. На вставці (а) – збільшена частина спектра пропускання поблизу J-смуги.

J-смуга J-агрегатів TDBC присутня на спектрах оптичного пропускання (Рис. 4.7а, вставка), що свідчить про те, що J-агрегати не впливають на оптичне пропускання системи і, отже, мають мінімальний вплив на порядок рідких кристалів, оскільки додавання TDBC у концентрації 10^{-5} М призводить до загального зниження оптичного пропускання менше ніж на 2 % як в ізотропній, так і в нематичній фазах (Рис. 4.7б). Слід також зазначити, що введення J-агрегатів не призводить до істотного збільшення стрибка оптичної проникності при переході від нематичної до ізотропної фази, на відміну від багатьох інших типів наночастинок [233], [234].

Було проведено додаткову серію експериментів для вивчення залежності оптичних властивостей системи 5CB+TDBC від концентрації барвника. Щоб виключити можливі зовнішні впливи, пов'язані з водою, суспензії готувалися шляхом додавання барвника безпосередньо до матриці у вигляді сухого порошку. Результати наведено на Рис. 4.8. Можна відзначити, що при низьких концентраціях

TDVC спостерігається смуга Н-агрегатів, яка притаманна лише рідкокристалічній фазі (Рис. 4.8а) і повністю відсутня в ізотропній фазі (Рис. 4.8б). Зі збільшенням концентрації TDVC спостерігається смуга J-агрегатів. Ця смуга присутня як у мезофазі, так і в ізотропній фазі. Водночас смуга Н-агрегатів поступово зникає.

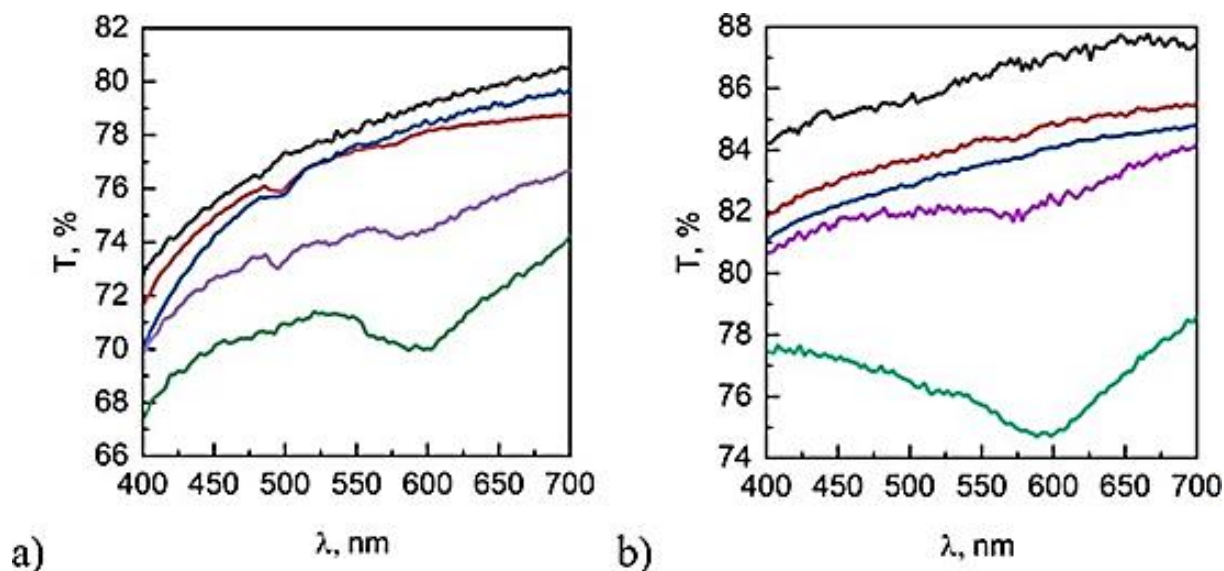


Рис. 4.8. Залежність оптичного пропускання (T) від довжини хвилі λ для матриць 5CB з барвником TDVC: а) при 20 °C (мезофаза) та б) при 38 °C (ізофаза); концентрація TDVC зверху вниз: чистий 5CB, 10^{-6} М TDVC, 5×10^{-6} М TDVC, 5×10^{-5} М TDVC, 2×10^{-5} М TDVC.

Дослідження електропровідності РК-матриць показали, що додавання TDVC призводить до збільшення напруги, необхідної для індукції переходу Фредерікса (Рис. 4.9 і 4.10). У той же час слід зазначити, що цей перехід є більш «різким», ніж у чистій матриці, що спостерігається як за допомогою оптичних (Рис. 4.9а), так і електрофізичних (Рис. 4.9б) методів дослідження.

Якщо порівняти обидва методи (Рис. 4.10а), можна побачити, що вже при напрузі 1,2 В у чистій РК-матриці починається процес підвищення електропровідності, що свідчить про певні локальні коливання орієнтації, проте оптична проникність залишається незмінною. Водночас для РК-матриць з TDVC (Рис. 4.10б) цей процес відбувається швидше через різке зростання

електропровідності, що потенційно може привести до підвищення контрастності в системах відображення інформації, які використовують електрооптичні ефекти рідких кристалів на основі переходу типу Фредерікса [235].

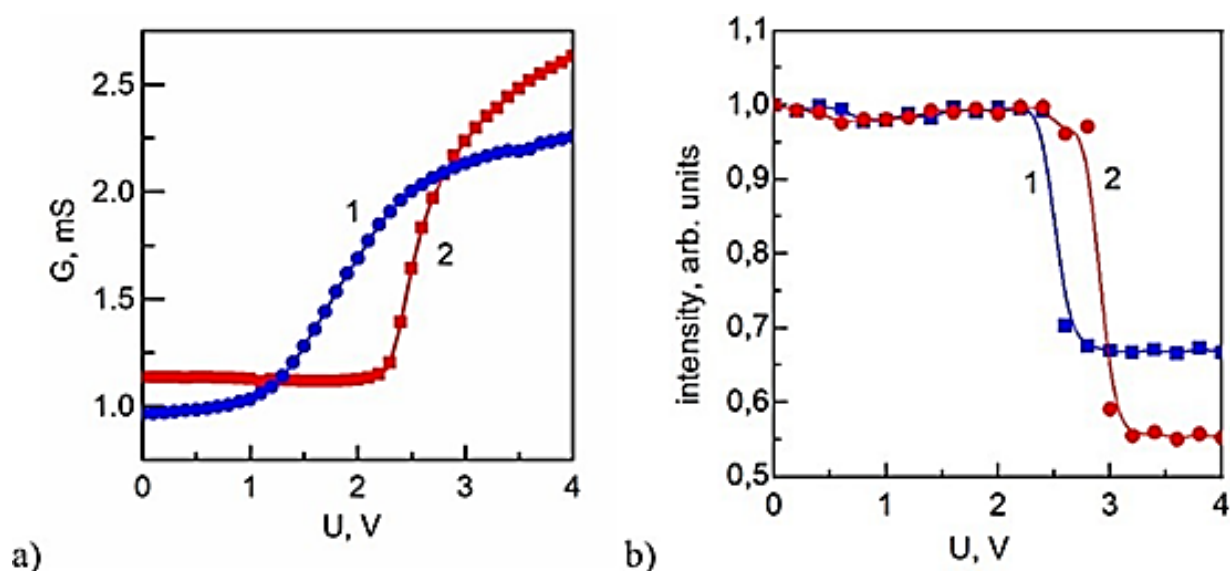


Рис. 4.9. Електропровідність (а) та оптична проникність (б) залежно від прикладеної напруги для 5СВ (1) та 5СВ + J-агрегати TDBC (2).

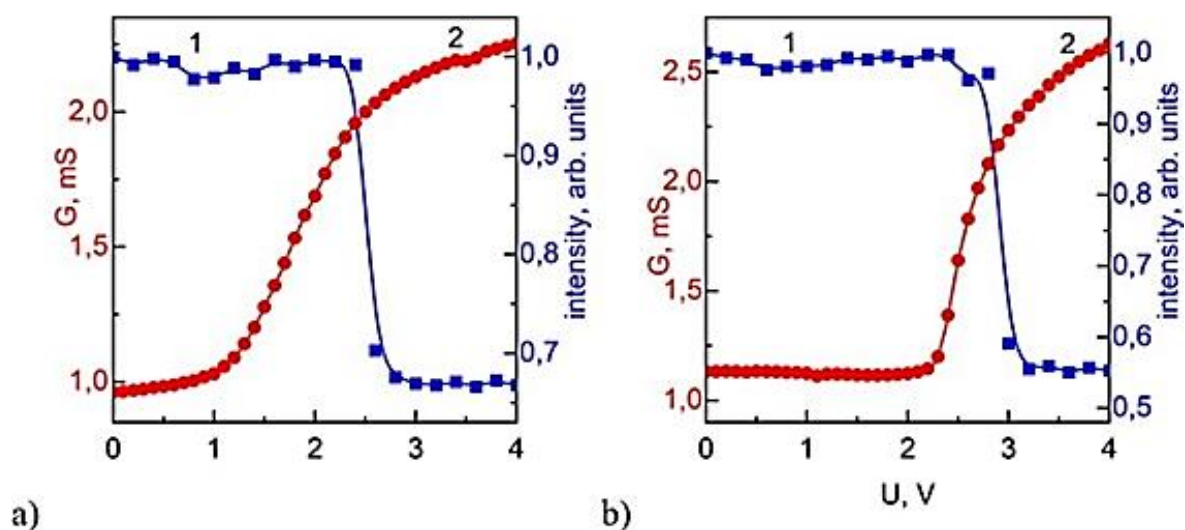


Рис. 4.10. Оптична проникність (1) та електропровідність (2) у залежності від напруги для а) 5СВ та б) 5СВ + J-агрегати TDBC.

4.2 Спектральні особливості агрегації катіонного ціанінового барвника PIS у матриці нематичного рідкого кристала 5CB

Іншим барвником, агрегація якого у РК-матрицях 5CB була досліджена в рамках даної роботи, був обраний відомий катіонний барвник псевдоізоціанін (PIS) [4], [10]. J-агрегати PIS можна вважати одними з найбільш досліджених представників родини J-агрегатів. Саме PIS був першим барвником, для якого було виявлено утворення J-агрегатів [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [42], [43], [44], [45], [46]. Як наслідок, формування J-агрегатів PIS достатньо детально досліджено не тільки у водних розчинах, але й у різноманітних середовищах, включаючи наноструктуровані [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [57], хоча даних щодо введення барвника PIS до РК-матриць у літературі виявлено не було. З іншого боку, для подібного катіонного барвника астрофлосину раніше було показано формування агрегатів у матрицях рідких кристалів [160], [218], хоча у деяких роботах така агрегація заперечувалася [236]. J-агрегати PIS, утворені у водних розчинах електролітів (Рис. 1.76), демонструють дуже вузьку та інтенсивну J-смугу ($\lambda_{\max}^J = 574$ нм, $\Delta\nu_{FWHM} = 180$ см⁻¹), що супроводжується значно слабшою H-смугою ($\lambda_{\max}^H = 493$ нм), яка виникає внаслідок їхнього молекулярного розташування у вигляді «ялинки» [35]. Їхній спектр люмінесценції нагадує спектр J-агрегатів TDBC, характеризуючись майже резонансною, надзвичайно вузькою смугою екситонного випромінювання та відсутністю люмінесценції мономерів (Рис. 1.76).

Загальновідомо, що у водних розчинах при концентраціях 10^{-4} М і нижче барвник PIS існує переважно в мономерній формі [158], [237]. Для стимулювання агрегації за таких умов зазвичай потрібні різні добавки, такі як неорганічні солі або основи [158]. Слід також врахувати можливий вплив протиіонів йодиду. Хоча цей аспект не досліджувався систематично для PIS у рідкокристалічних матрицях, очікується, що іони йодиду зменшують електростатичне відштовхування між позитивно зарядженими молекулами PIS завдяки електростатичному екрануванню та частковому іонному спарюванню [32], [33], [35], [36], [37], [120]. Відомо, що такі ефекти стабілізують іонні самоорганізовані структури шляхом зниження

кулонівського відштовхування між сусідніми молекулами, аналогічно до ролі протиіонів у міцелах поверхнево-активних речовин [32], [33], [35], [36], [37], [120]. Отже, іони йодиду можуть сприяти агрегації та стабільності спостережуваних молекулярних угруповань. Однак на даний час немає прямих доказів того, що саме вони визначають формування конкретної морфології агрегатів.

Тому на початковому етапі було цікаво з'ясувати спектральні особливості мономерів PIS у РК-матриці. Для цього було приготовано розчин мономеру PIS з концентрацією барвника 10^{-4} М шляхом введення барвника з вихідного розчину хлороформу з подальшим повним випаровуванням розчинника. Оскільки цей метод диспергування барвника в матриці 5CB є важливим для подальших експериментів, було проведено експеримент з вимірювання втрати маси для підтвердження повного випаровування хлороформу з рідкокристалічного розчину 5CB (Рис. 4.11).

Вимірювання проводилися за температури вище $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, щоб викликати фазовий перехід з нематичної фази в ізотропну та тим самим усунути вплив нематичної фази 5CB на барвник PIS, який буде детально розглянуто нижче. Відповідні спектри представлені на Рис. 4.12. Слід зауважити, що через дуже низьку оптичну густину барвника PIS при концентрації 10^{-4} М його спектр поглинання вимірювали з використанням кювети з довжиною шляху світла 2 мм.

Спектр поглинання (Рис. 4.12а, крива 1) є типовим для мономерів PIS [158], [237] і демонструє основний електронний перехід при $\lambda_{\text{max}} = 533$ нм та виражене вібронне плече при $\lambda_{\text{sh}} = 499$ нм. Спектр люмінесценції (Рис. 4.12а, крива 2) має дзеркальну форму з основним піком випромінювання при $\lambda_{\text{max}} = 558$ нм та інтенсивним вібронним плечем при $\lambda_{\text{sh}} = 598$ нм.

Спектр збудження люмінесценції (Рис. 4.12а, крива 3) також є характерним і дуже нагадує спектр поглинання, маючи невелике червоне зміщення приблизно на 5 нм. Таке зміщення зазвичай спостерігається тому, що після збудження мономеру можуть зазнавати релаксації в розчиннику або матриці перед випромінюванням, що призводить до люмінесценції з релаксованого збудженого стану з нижчою енергією [155].

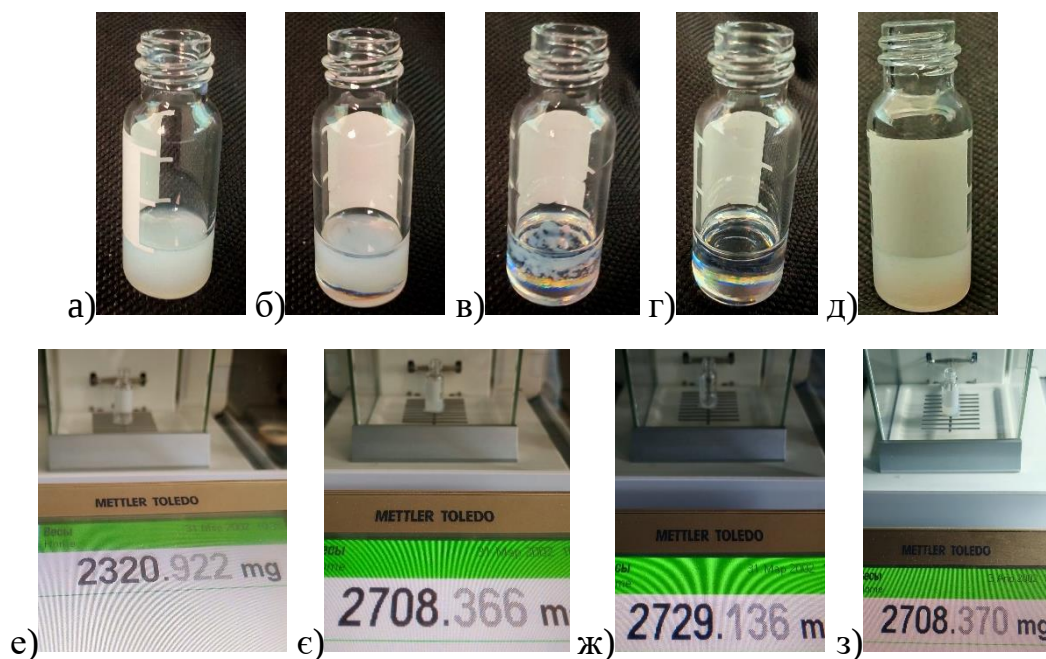


Рис. 4.11. Експеримент із визначенням втрати маси, що демонструє випаровування хлороформу з рідкокристалічної матриці 5CB: (а–д) фотографії флакону, що містить 387,444 мг 5CB, а саме: (а) чистий 5CB в анізотропній фазі; (б–г) перехід 5CB в ізотропну фазу після додавання 20,77 мг хлороформу (5,36 мас. %); (д) 387,448 мг 5CB в анізотропній фазі після витримування у сушильній шафі за температури 60 °C протягом 24 год до досягнення сталої маси, що підтверджує повне видалення хлороформу. На панелях (е–з) наведено фотографії показань ваг для: (е) порожнього флакону; (е) флакону з чистим 5CB; (ж) флакону з 5CB та хлороформом; (з) флакону з 5CB після випаровування хлороформу. Оскільки після випаровування хлороформу маса 5CB збільшилася лише на 0,004 мг, що відповідає 0,001 мас. %, цю зміну можна вважати такою, що перебуває в межах похибки експериментального вимірювання. Отже, можна вважати, що хлороформ повністю випарувався з матриці 5CB.

Крім того, червоне зміщення може бути зумовлене слабко асоційованими сполуками, такими як димери або ексимери, які поглинають випромінювання на дещо довший довжинах хвиль, ніж мономери, і тому можуть вносити вклад у спектр збудження люмінесценції. Різкі піки, що спостерігаються при 468 нм, є

артефактами, зумовленими характерними лініями ксенонової лампи (Рис. 4.13), які не були повністю скориговані спектрофлуориметром.

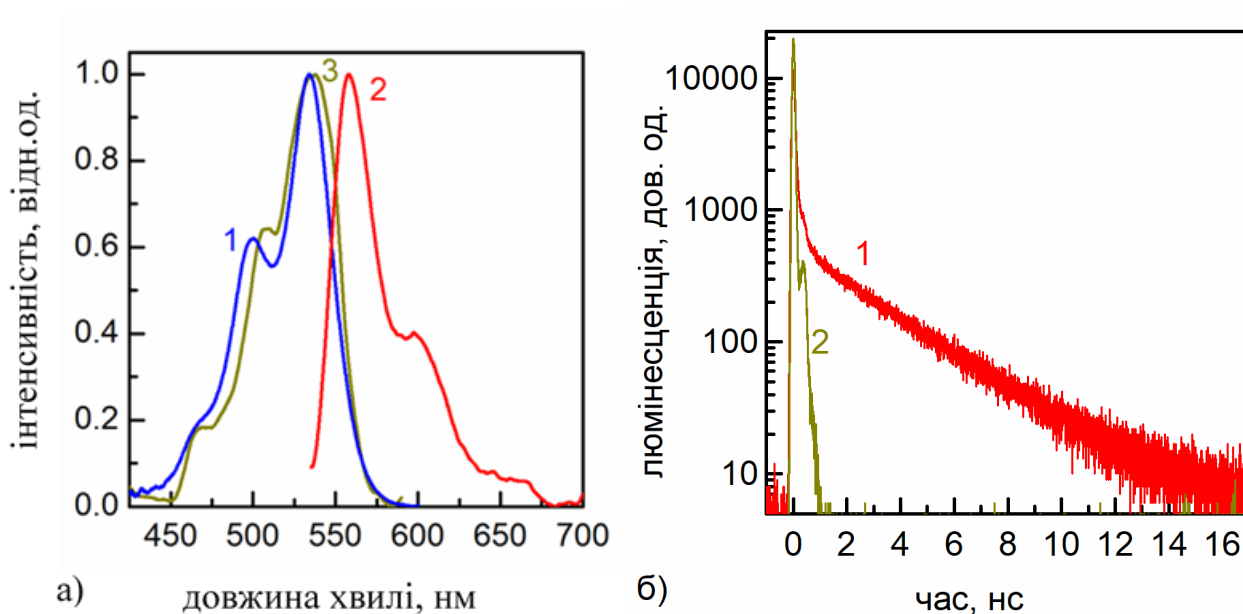


Рис. 4.12. Спектральні дані для мономерів PIC (10^{-4} M) у 5СВ при температурах вище $40\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) спектри поглинання (1, у кюветі об'ємом 2 мм), люмінесценції (2, $\lambda_{\text{exc}} = 500\text{ nm}$) та збудження люмінесценції (3, $\lambda_{\text{per}} = 620\text{ nm}$). Для наочності спектри нормалізовано; б) 1 — крива загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{per}} = 564\text{ nm}$) та 2 — крива функції відгуку приладу (IRF).

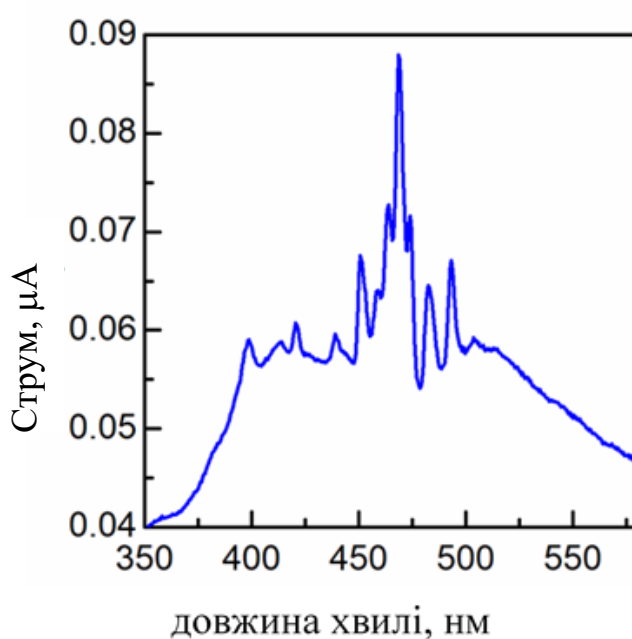


Рис. 4.13. Спектральний вихід ксенонової лампи спектрофлуориметра.

Найбільш помітні особливості спостерігалися для кривої загасання люмінесценції (Рис. 4.12б). Загасання добре описується біекспоненційною функцією, що включає дуже швидкий компонент з $\tau_1 \sim 70$ пс (амплітуда 96,5 %) та набагато повільніший компонент з $\tau_2 \sim 3$ нс (амплітуда 3,5 %). Незважаючи на свою малу амплітуду, довгоживучий компонент вносить до 62 % загальної інтенсивності випромінювання. Для барвника РІС в розчині *цис-транс*-ізомеризація є високоефективною, що призводить до дуже низького квантового виходу люмінесценції 2,6 % у високов'язкому розчині [238] та 0,6 % у водному розчині [239]. Цей безвипромінювальний процес, найімовірніше, відповідає за домінуючий надшвидкий компонент загасання люмінесценції (Рис. 4.12б). Натомість довгоживучий компонент можна пояснити взаємодією молекул РІС з 5СВ, що перешкоджає *цис-транс*-ізомеризації та таким чином збільшує час життя люмінесценції [238].

Щоб перевірити це припущення, було приготовано аналогічний зразок, що містить 5 % хлороформу, в якому 5СВ залишається в ізотропній фазі навіть за кімнатної температури (Рис. 4.14). Для цього зразка спектри поглинання та збудження люмінесценції РІС (Рис. 4.14а, криві 1 та 3) майже ідентичні спектрам, отриманим для нагрітої чистої матриці 5СВ (Рис. 4.12а). Натомість, спектр люмінесценції має більший стоксівський зсув, з максимумом при $\lambda_{\max} = 575$ нм та майже нерозділеним вібронним плечем (Рис. 4.14а, крива 2). Таку модифікацію спектра люмінесценції можна пояснити сольватохромним ефектом у присутності хлороформу [155].

Найбільш суттєвою відмінністю, однак, є зникнення довгоживучого компонента у кривій загасання люмінесценції (Рис. 4.14б), яка стає майже моноекспоненційною з часом життя $\tau \sim 90$ пс. Отже, тривалий (~ 3 нс) внесок, що спостерігається у кривій загасання люмінесценції мономерів РІС у матриці 5СВ (Рис. 4.12б), дійсно можна пояснити взаємодією між молекулами барвника та матрицею 5СВ, які перешкоджають процесу *цис-транс*-ізомеризації. Ця взаємодія ефективно пригнічується навіть при додаванні невеликої кількості зовнішнього розчинника.

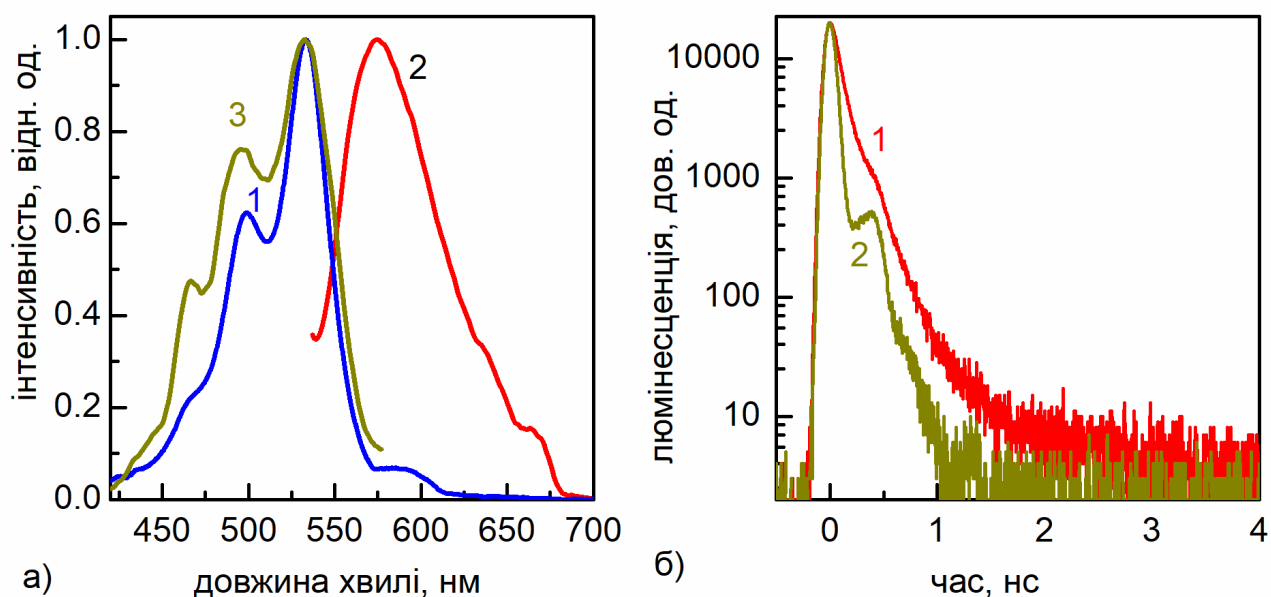


Рис. 4.14. Спектральні дані для мономерів PIS (10^{-4} M) у 5CB, що містить 5% хлороформу, за кімнатної температури: спектри а) поглинання (1), люмінесценції (2, $\lambda_{\text{exc}} = 510$ нм) та збудження люмінесценції (3, $\lambda_{\text{рег.}} = 620$ нм). Спектри нормалізовані для наочності; б) крива загасання люмінесценції (1, $\lambda_{\text{рег.}} = 575$ нм, $\lambda_{\text{exc}} = 531$ нм) та крива IRF (2).

Слід також зазначити, що матриця 5CB демонструє власну люмінесценцію. Для оцінки її потенційного впливу на емісійні характеристики PIS були досліджені люмінесцентні властивості 5CB (Рис. 4.15). Максимум люмінесценції 5CB розташований при $\lambda_{\text{max}} = 384$ нм, з максимумом збудження люмінесценції при $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм (Рис. 4.15а). Добре відомо, що ізольовані молекули 5CB випромінюють при довжині хвилі приблизно 340 нм, тоді як смуга люмінесценції, що спостерігається в спектральному діапазоні 380–420 нм, пов'язана з ексимерним випромінюванням [240], [241], [242]. Криву загасання люмінесценції (Рис. 4.15б, крива 1) можна описати біекспоненційною функцією з часами життя $\tau_1 \sim 0,78$ нс (амплітуда 41,5 %) та $\tau_2 \sim 1,57$ нс (амплітуда 58,5 %), обидва значення яких суттєво відрізняються від тих, що спостерігаються для мономерів PIS у 5CB.

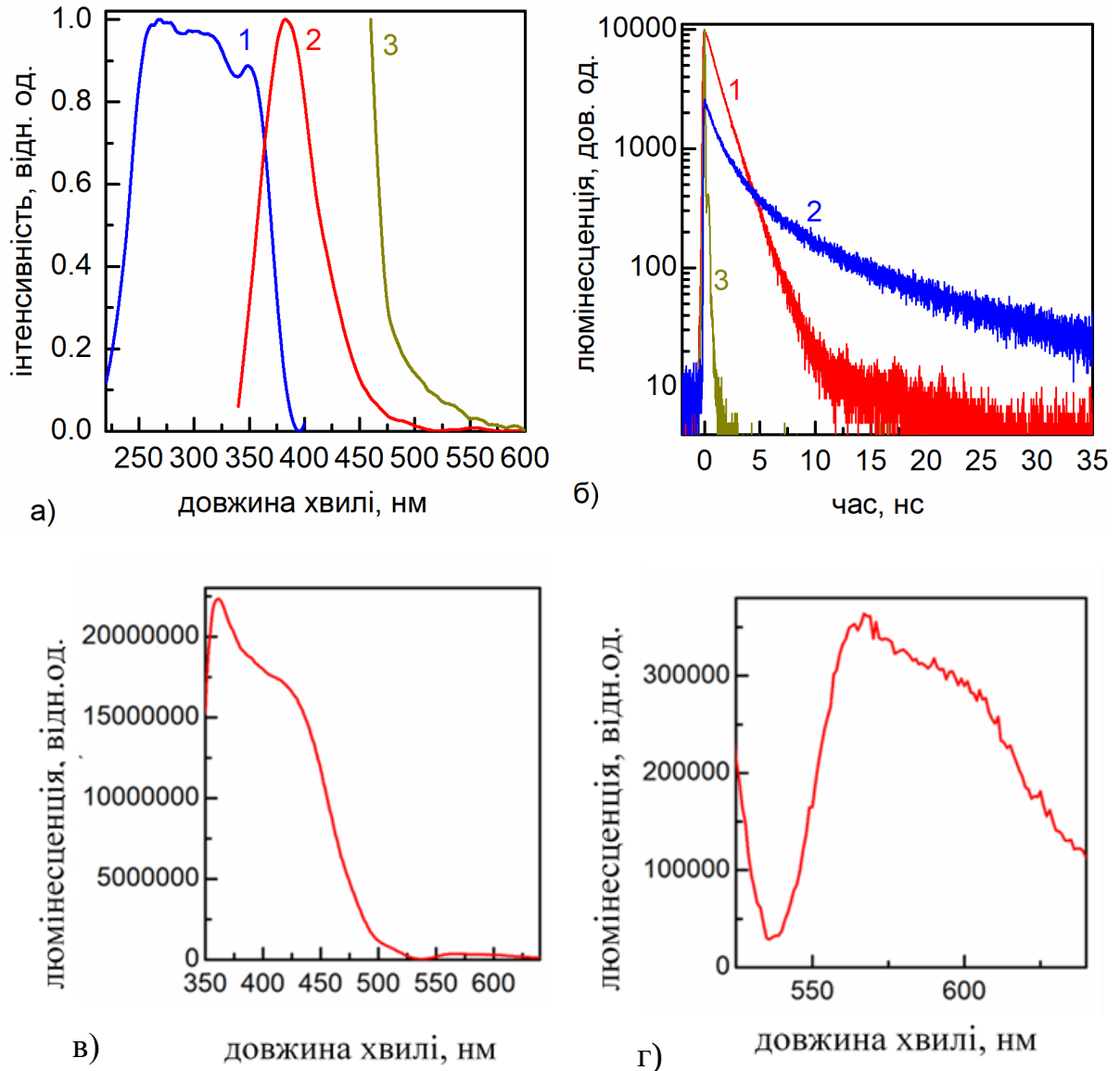


Рис. 4.15. Спектральні дані для матриці 5CB за кімнатної температури: а) збудження люмінесценції (1, $\lambda_{\text{рег}} = 420$ нм) та спектри люмінесценції: 2 – $\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм та 3 – $\lambda_{\text{exc}} = 440$ нм. Спектри нормалізовані для наочності; б) криві загасання люмінесценції: 1 – $\lambda_{\text{рег}} = 420$ нм, $\lambda_{\text{exc}} = 379$ нм та 2 – $\lambda_{\text{рег}} = 570$ нм, $\lambda_{\text{exc}} = 439$ нм) та 3 – IRF. Ненормовані та незгладжені спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ нм) PIC (10^{-4} М) у 5CB, при кімнатній температурі: (в) повний спектр та (г) збільшене зображення області випромінювання PIC.

Водночас, матриця 5CB демонструє достатньо інтенсивну люмінесценцію та може збуджуватися навіть при 440 нм, що призводить до низькоінтенсивного

хвоста випромінювання в спектральній області 550–600 нм (Рис. 4.15а, крива 3). Цей хвіст призводить до складнішого вигляду кривої загасання люмінесценції при реєстрації при 570 нм (Рис. 4.15б, крива 2), яку можна апроксимувати триекспоненційною функцією з часом життя $\tau_1 \sim 0,57$ нс (амплітуда 43,5 %), $\tau_2 \sim 2,3$ нс (амплітуда 46 %) та $\tau_3 \sim 11,2$ нс (амплітуда 10,5 %). Ці компоненти кривої загасання залишаються чітко відмінними від компонентів мономерів PIS. Тому внесок люмінесценції 5CB у спектральні характеристики PIS, розчиненого в 5CB, можна вважати незначним.

У випадку 0,5 % за масою катіонного ціанінового барвника астрофлосину, який демонструє максимум люмінесценції при 595 нм, диспергованого в рідкокристалічній матриці 5CB, збудження 5CB призводить до ефективної сенсibilізованої люмінесценції барвника з інтенсивністю, порівнянною з інтенсивністю випромінювання 5CB [160], [218]. Тому ми виміряли спектр люмінесценції (Рис. 4.15в, г) матриці 5CB, що містила найвищу концентрацію PIS, досліджену в цій роботі (10^{-2} М), при збудженні в межах смуги поглинання 5CB (330 нм). Як показано на Рис. 4.15в, г, люмінесценція PIS є значно слабшою, ніж люмінесценція 5CB, що вказує на те, що випромінювання PIS походить переважно від прямого збудження в його вищій електронній стани, а не від перенесення енергії з матриці 5CB. Відповідно, внесок люмінесценції 5CB у спектральні характеристики PIS, розчиненого в 5CB, було визнано незначним для прямого збудження PIS на довжинах хвиль, більших за 440 нм.

Цікаво, що при найвищій концентрації PIS у 5CB спектр люмінесценції демонструє два максимуми випромінювання при 361 нм та 422 нм (Рис. 4.15в), на відміну від єдиної смуги випромінювання з центром при 384 нм, що спостерігається для чистого 5CB (Рис. 4.15а). Така поведінка може свідчити про те, що присутність молекул PIS змінює локальну рідкокристалічну організацію 5CB. Хоча детальне дослідження цього ефекту виходить за межі даної роботи, воно є цікавою темою для майбутніх досліджень.

4.2.1. Агрегація PIS у PK-матриці при прямому диспергуванні барвника.

Установивши спектральні властивості мономерів PIS у рідкокристалічній матриці 5CB, ми можемо перейти до з'ясування властивостей агрегатів PIS. Початкова спроба отримати агрегати PIS у 5CB була здійснена шляхом диспергування барвника безпосередньо в рідкокристалічній матриці у формі порошку [4]. У цьому підході сухий порошок барвника розчиняли у 0,5 мл 5CB шляхом енергійного перемішування протягом 15 хвилин, а потім обробляли ультразвуком при кімнатній температурі протягом 30 хвилин. Концентрацію PIS встановлювали на рівні 2×10^{-4} М, оскільки вищі концентрації призводили до осадження барвника. Спектри поглинання та люмінесценції цих зразків демонстрували додаткові батохромні смуги, що пояснюється утворенням J-агрегатів. Однак екситонні властивості J-агрегатів, такі як довжина когерентності екситонів, не оцінювалися. Зображення люмінесцентної мікроскопії виявили відносно великі, яскраві емісійні домени, які спочатку також були віднесені до J-агрегатів (Рис. 4.16).

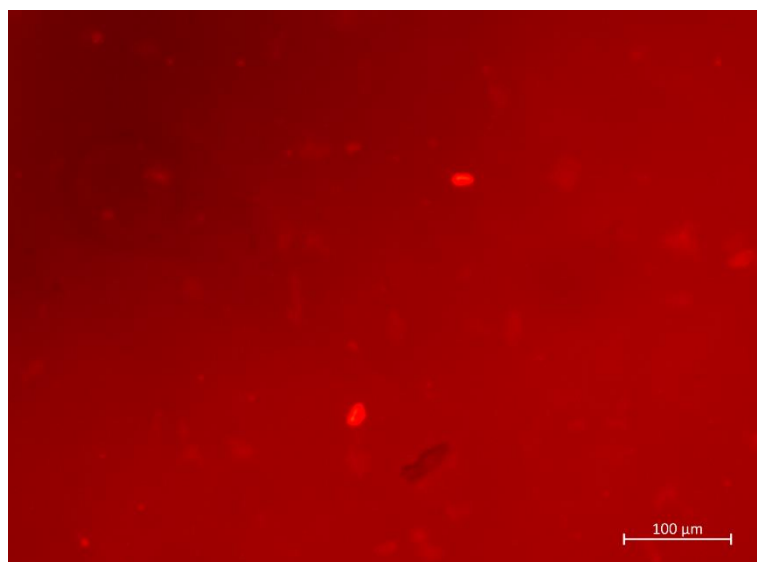


Рис. 4.16. Зображення конфокальної мікроскопії, отримане у діапазоні детектування (490–700 нм) при збудженні лазером з довжиною хвилі 488 нм барвника PIS (2×10^{-4} М), безпосередньо диспергованого в 5CB. Колір зображення штучний та використовується для наочності.

Дійсно, пряма дисперсія РІС у 5СВ приводить до появи двох додаткових смуг у спектрі поглинання (Рис. 4.17а, крива 1), що накладаються на характеристичний спектр мономерів РІС (Рис. 4.12а, крива 1). Перша – це батохромна J-смуга, розташована при $\lambda_{\text{max}}^J = 575$ нм, зі шириною смуги $\Delta\nu_{\text{FWHM}} \approx 1060$ см^{-1} . Друга – це широка гіпсохромна Н-смуга, з максимумом при $\lambda_{\text{max}}^H = 482$ нм (Рис. 4.17а).

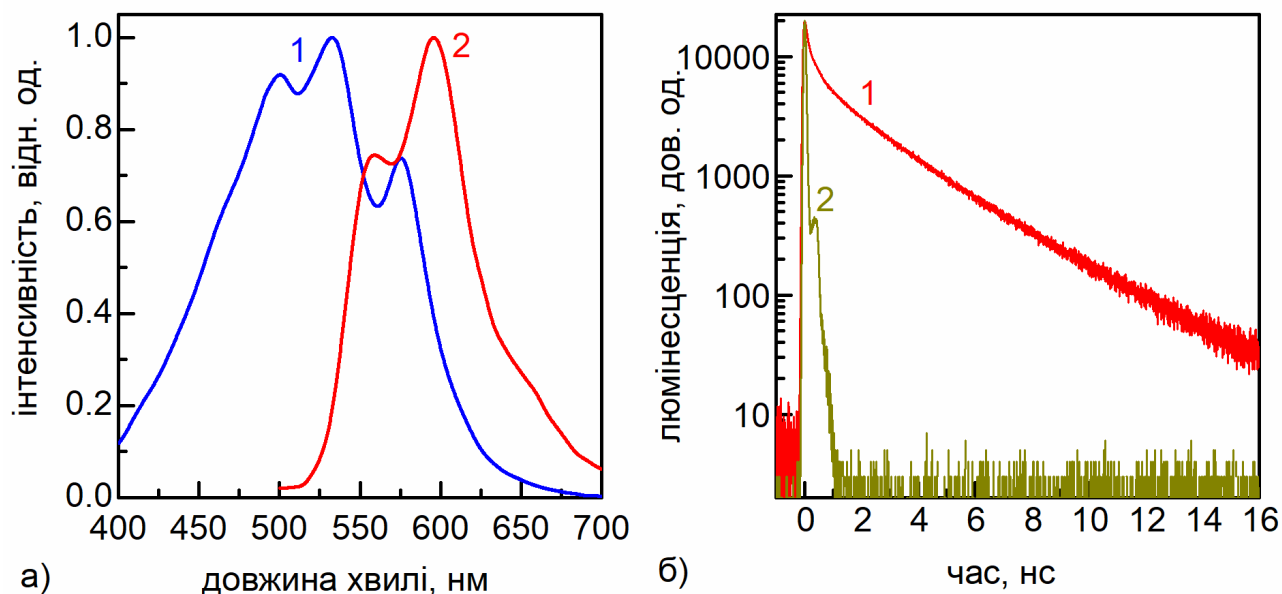


Рис. 4.17. Спектральні дані для барвника РІС (2×10^{-4} М), безпосередньо диспергованого у 5СВ: а) спектри поглинання (1, у кюветі об'ємом 2 мм) та люмінесценція (2, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ нм). Спектри нормалізовані для наочності; б) крива загасання люмінесценції (1, $\lambda_{\text{reg}} = 595$ нм, $\lambda_{\text{exc}} = 531$ нм) та IRF (2).

Ці додаткові особливості більш чітко виражені на Рис. 4.18а, де внесок мономерів було віднято від спектра агрегату. Одночасна поява J- та Н-смуг, причому перша домінує за інтенсивністю, являє собою чітку спектроскопічну ознаку утворення J-агрегатів РІС, що походить від їхнього мотиву упаковки «ялинкою», тобто наявності двох нееквівалентних молекул у первинній елементарній комірці [243]. На основі цих результатів було висунуто гіпотезу про утворення великих J-агрегатів РІС у матриці 5СВ [4].

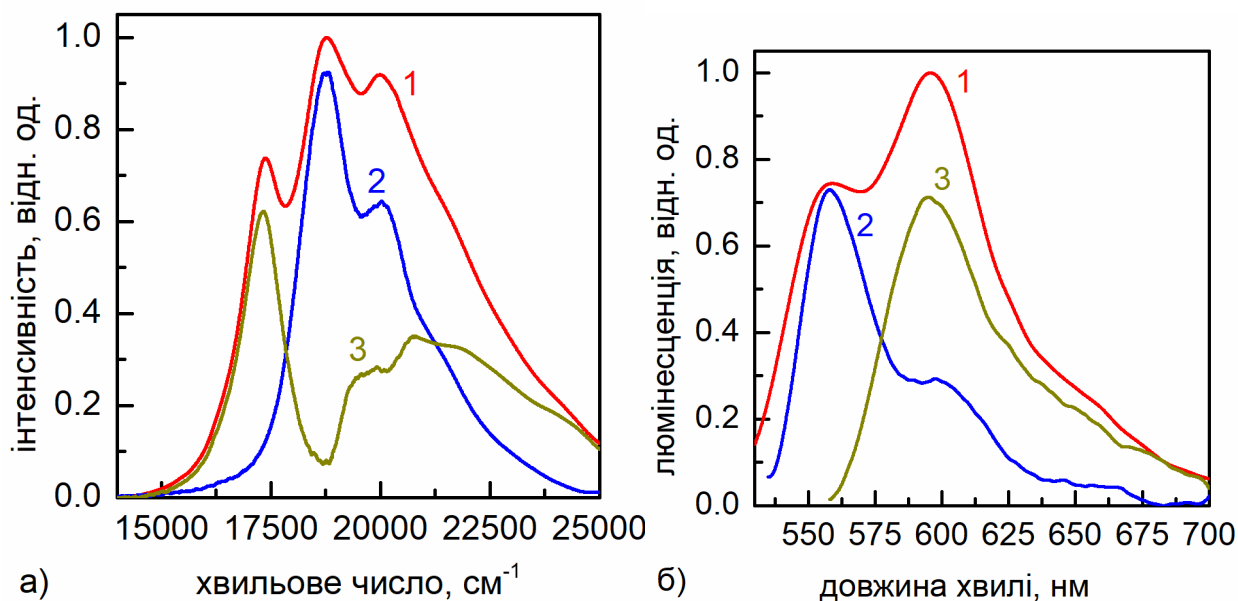


Рис. 4.18. Віднімання внеску мономерів (крива 2, взята з Рис. 4.12а) від спектрів агрегатів (крива 1, взята з Рис. 4.17а) як для поглинання (а), так і для люмінесценції (б). Отримані криві (крива 3) представляють внески агрегатів.

Дійсно, диспергування РІС у різних анізотропних або наноструктурних середовищах зазвичай сприяє утворенню відносно розгалужених J-агрегатів з довжиною когерентності екситонів, що зазвичай перевищує 10 [144], [244], [245], [246], [247]. Наприклад, J-агрегати РІС, утворені в тонких поліелектролітних плівках, отриманих методом пошарового складання, мають острівцеву морфологію, довжину когерентності екситонів приблизно 15 та дуже низький квантовий вихід люмінесценції — лише 0,5 % [244]. При збірці на ДНК-каркасах РІС утворює невеликі агрегати, що містять приблизно 8–24 молекули, які називаються J-бітами і демонструють суперрадіантне випромінювання, виражений циркулярний дихроїзм та ефективний транспорт екситонів [144], [245], [246]. Аналогічно, взаємодія РІС із шаруватими силікатами призводить до утворення різних агрегатних структур, зокрема двох типів J-агрегатів та похилих димерів (H-агрегати), залежно від концентрації барвника та типу силікату [247]. Лише при найнижчих концентраціях барвника спостерігаються ізольовані мономерні з інтенсивною люмінесценцією [247].

Спектр люмінесценції (Рис. 4.17а, крива 2) демонструє додаткову батохромно зсунуту смугу $\lambda_{\max} = 595,5$ нм, яка стає наочною після віднімання внеску мономеру (Рис. 4.18б). Люмінесценція J-агрегатів демонструє дуже великий стоксівський зсув ($\Delta\nu_{\text{Stokes}} = 600 \text{ см}^{-1}$). Слід зазначити, що в умовах прямої дисперсії барвника смуга випромінювання мономерів (Рис. 4.18б, крива 1) помітно ширша, ніж у мономерів PIS в ізотропному 5CB (Рис. 4.18б, крива 2), що, найімовірніше, зумовлено значною неоднорідністю розподілу барвника. Відповідно, оцінена смуга люмінесценції димеру (Рис. 4.18б, крива 3) представлена лише починаючи з довжини хвилі, що відповідає максимуму випромінювання мономеру, оскільки на короткохвильову область впливає розширення смуги мономеру, і її неможливо надійно відокремити від внеску димеру.

Крива загасання люмінесценції, що відповідає випромінненню агрегатів (Рис. 4.15б), значно довша за криву загасання мономерів (Рис. 4.11б). Її було апроксимовано за допомогою триекспоненційної моделі з $\tau_1 \sim 150$ пс (амплітуда 67 %), $\tau_2 \sim 1,1$ нс (амплітуда 16 %) та $\tau_3 \sim 3$ нс (амплітуда 17 %), що дало середньозважений за амплітудою час життя $\tau_{\text{ср}} \sim 0,8$ нс. Враховуючи спектральне перекриття між смугами мономерів та агрегатів, компонент найдовшого часу життя можна віднести до взаємодії мономерів барвника з матрицею 5CB. Інші компоненти можуть бути результатом неоднорідного розподілу агрегатів барвника в матриці. Вони, очевидно, довші за час життя мономерів PIS у РК-матриці (Рис. 4.12б), але коротші, ніж ті, що повідомлялися для J-агрегатів PIS у водному розчині ($\tau_{\text{ср}} \sim 1,4$ нс) [57], хоча й значно довші, ніж для J-агрегатів PIS у тонких полімерних плівках ($\tau_{\text{ср}} \sim 40$ пс) [248]. Ці результати відображають специфічну структуру агрегатів PIS, що утворюються в матриці 5CB.

Для оцінки когерентної довжини екситонів, яка визначає спектральні властивості J-агрегатів і надає ключове розуміння їх молекулярного впорядкування, можна, як і раніше, скористатися рівнянням 3.2. З урахуванням $\Delta\nu_{FWHM}^{\text{mon}} = 990 \text{ см}^{-1}$ для мономерів PIS і ширини J-смуги $\Delta\nu_{FWHM}^J = 1060 \text{ см}^{-1}$, довжина когерентності можна оцінити як $Nc^{\text{PK}} \sim 1$, тоді як у водних розчинах $Nc^{\text{вода}}$

~ 44 [57], а у полімерній плівці $N_c^{\text{плів}} \sim 15$ [248]. Значення, отримане для агрегатів РІС, диспергованих у РК-матриці, помітно відрізняється від очікуваних значень, що свідчить про відсутність когерентності екситонів. Однак слід зазначити, що рівняння (3.2) є наближенням до більш строгого виразу, який пов'язує довжину когерентності екситонів із мікроскопічними параметрами безладу, а не з макроскопічними ширинами смуг поглинання [38]. Хоча ширина екситонної J-смуги загалом чітко визначена, ширина смуги поглинання ізольованих мономерів у розчині може відрізнятися від такої для мономерів, включених до агрегату [38]. Отже, рівняння (3.2) має внутрішні обмеження, і його слід розглядати лише як оцінку довжини когерентності екситонів [38]. Беручи до уваги приблизний характер застосованого співвідношення та його внутрішні обмеження [38], доцільно порівняти ці оцінки з оцінками, отриманими з використанням альтернативних підходів до оцінки довжини когерентності екситонів [249]. У цьому контексті метод, представлений у роботі [250], який спирається на співвідношення інтенсивностей вібронних переходів 0–0 та 0–1 у спектрі люмінесценції, забезпечує відповідну альтернативу:

$$N_c = S^R \lambda^2, \quad (4.1)$$

де $S^R = I^{0-0}/I^{0-1}$ – це відношення інтенсивностей ліній 0–0 і 0–1, а λ^2 – коефіцієнт Хуанга-Ріса зв'язаної коливальної моди [250]. З урахуванням λ^2 (РІС) = 0,605 [251] і використовуючи виміряні значення $S^R \sim 4$ для J-агрегатів РІС у 5СВ (Рис. 4.18б), довжину когерентності екситонів можна оцінити як $N_c^{\text{РК}} \sim 2$.

Виходячи з оціненої довжини когерентності екситонів, дуже великого стохастичного зсуву та тривалого часу життя, що спостерігається для агрегатів РІС, які більш типові для мономерів, ці агрегати можна віднести до похилих димерів (Рис. 4.19), що представляють найменшу форму агрегату [58], [59].

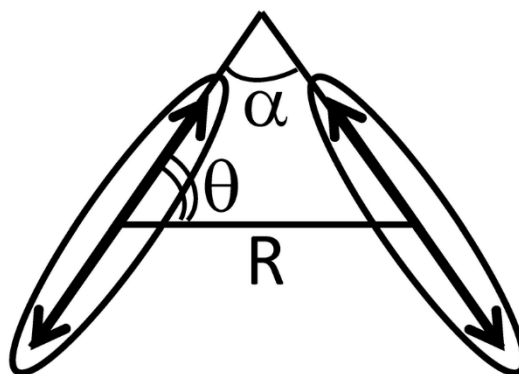


Рис. 4.19. Схематичне зображення косої конфігурації димеру, де R — відстань між центрами молекул, α — кут між перехідними дипольними моментами молекул, а θ — кут між перехідними дипольними моментами та лінією, що з'єднує центри молекул.

Цікаво, що такі структури не характерні для малих агрегатів РІС у водному розчині, де димери, тримери та більші агрегати (до ~ 20 молекул) зазвичай демонструють упаковку Н-типу [251]. Така особлива агрегаційна поведінка може бути пов'язана з впливом високоанізотропного рідкокристалічного середовища. Подібні похилі димери, що демонструють як Н-, так і J-смуги, які називають Н-агрегатами, були описані для РІС, що взаємодіє з шаруватими силікатами [247]. У цьому дослідженні похилі димери розглядаються як проміжний стан агрегації під час переходу від мономерів до розширених J-агрегатів із збільшенням концентрації барвника та параметра навантаження ($n_{\text{PIC}}/m_{\text{Sil}}$) [247]. Однак навіть у цьому випадку люмінесценція як великих J-агрегатів, так і похилих димерів була зосереджена приблизно на 570 нм [247], що є характерним для J-агрегатів РІС [57], а не на 600 нм, як це спостерігалось в даному дослідженні.

Таким чином, детальний аналіз спектроскопічних даних вказує на утворення найдрібніших агрегатів, тобто димерів РІС у РК-матрицях 5СВ, а не більших J-агрегатів, як передбачалося спочатку. Це свідчить про те, що великі плями, що спостерігаються на мікроскопічних зображеннях (Рис. 4.16), скоріше є агломератами нерозчиненого барвника, ніж впорядкованими молекулярними агрегатами. Проте наявність великих агрегатів усередині цих більших утворень не

можна повністю виключити, навіть якщо їх не вдалося розрізнити за допомогою спектроскопії.

На жаль, пряма структурна характеристика агрегатів PIS у даній системі неможлива. Концентрація барвника PIS значно нижча за концентрацію молекул рідкого кристалу 5CB; отже, очікується, що сигнал розсіювання від агрегатів буде занадто слабким, щоб його можна було розрізнити методом рентгенівської дифракції на тлі домінуючої дифракційної картини матриці рідкого кристалу. Відповідно, за цих умов неможливо достовірно визначити параметри решітки для агрегатів PIS. Аналогічно, SEM та TEM не підходять для безпосередньої візуалізації агрегатів у рідкокристалічній матриці. Контраст електронної щільності між агрегатами PIS та навколишнім рідкокристалічним середовищем є дуже низьким, що ускладнює розрізнення агрегатів від матриці-носія. Крім того, підготовка зразків для електронної мікроскопії вимагала б видалення або значного порушення рідкокристалічного середовища, що могло б порушити природну структуру агрегатів. Динамічне розсіювання світла (DLS) також не застосовується в цьому випадку, оскільки рідкокристалічна матриця є середовищем з високим рівнем розсіювання та анізотропією. Використання стандартних кювет з оптичним шляхом 1 см ще більше ускладнює вимірювання методом DLS через сильне фонове розсіювання від рідкокристалічної фази, що унеможливує надійне отримання інформації про розмір агрегатів. Тому морфологію та розмір агрегатів PIS оцінювали опосередковано за допомогою аналізу спектрів поглинання у поєднанні з вимірюваннями люмінесценції та часу життя люмінесценції.

Як результат, пряме диспергування PIS у рідкокристалічній матриці не можна вважати контрольованим підходом для досягнення рівномірного розподілу барвника. Тим не менш, конфігурація димеру, що утворюється за цих умов, залишається цікавою для розуміння можливої агрегаційної поведінки барвника. Геометричні параметри похилого димера можна оцінити за допомогою екситонної моделі Каша [58], [118], [197], [252], [253]. Згідно з посиланнями [58], [197], кути α та θ (Рис. 4.17) можна розрахувати наступним чином:

$$tg^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{f_J}{f_H}, \quad \theta = \frac{180^\circ - \alpha}{2} \quad (4.2)$$

де f_H та f_J – сили осциляторів відповідних електронних переходів. У нашому випадку співвідношення f_J/f_H пропорційне співвідношенню площ під відповідними смугами поглинання в спектрі після віднімання внеску мономеру (Рис. 4.18а, крива 3). Таким чином, були отримані значення $\alpha = 73^\circ$ та $\theta = 53,5^\circ$.

Міжцентрову відстань R (Рис. 4.19) можна визначити наступним чином [58], [197]:

$$\Delta E = \frac{2|M|^2}{R^3} (\cos \alpha + 3 \cos^2 \theta), \quad (4.3)$$

де ΔE – енергія розщеплення екситона, а M – дипольний момент синглет-синглетного переходу в мономері. У роботі [254] з експериментальних спектрів поглинання мономеру РІС було розраховано значення дипольного моменту переходу 6,2 D. Враховуючи це значення і отримані значення кутів α і θ , відстань R була оцінена як 5,3 Å. Визначені параметри конфігурації димерів наведено в Таблиці 4.2.

Табл. 4.2. Конфігурації агрегатів РІС у матриці 5СВ.

	димери	ексимери
$\alpha, ^\circ$	73	118,4
$\theta, ^\circ$	53,5	30,8
$R, \text{\AA}$	5,3	7,8

Оскільки кут θ менший за $54,7^\circ$, а J-смуга демонструє вищу інтенсивність, ніж H-смуга, димер можна вважати похилим J-димером «голова до хвоста», а не скрученим H-димером «лице до лиця» [253]. Цікаво, що хоча J-димери є відносно

рідкісними серед молекулярних структур, вони іноді можуть утворюватися за наявності наноструктур [118].

Як і J-агрегати TDBC, J-димери PIS, дисперговані в РК-матриці, демонструють надзвичайно високу фотостабільність порівняно з J-агрегатами у водному розчині (Рис. 4.20).

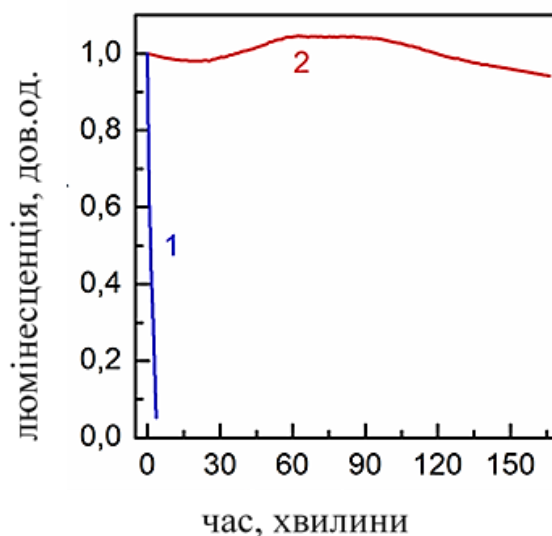


Рис. 4.20. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу в області максимуму смуги для J-агрегатів PIS ($\lambda_{\text{рег}} = 595$ нм) у воді (1) та РК-матриці (2) при безперервному збудженні. Для наочності, залежності приведені до початкових значень.

Дійсно, тоді як люмінесценція J-агрегатів у воді майже повністю зникла після 4 хвилин безперервного збудження, у РК-матриці вона знижується лише на 10% після 160 хвилин освітлення (Рис. 4.20). Як і випадку J-агрегатів TDBC (див. п. 4.1), порівнюючи час фотознебарвлення J-агрегатів PIS у воді та J-димерів PIS у РК-матриці на 10%, отримуємо його зростання у РК більш ніж на 2 порядки. Таким чином, диспергація агрегатів ціанінових барвників різного типу у РК-матрицях приводить до схожих результатів з точки зору значного покращення їх фотостабільності у порівнянні з агрегатами у водних розчинах.

Як і у випадку J-агрегатів TDBC, РК-матриці 5CB з диспергованими у них агрегатами PIC було досліджено методом DSC (Рис. 4.21). Аналіз отриманих термограм засвідчив наявність чітко виражених піків, що відповідають нематично-ізотропному фазовому переходу. Зокрема, для систем на основі 5CB із J-димерами PIC спостерігалось зниження температури нематично-ізотропного переходу T_i (Рис. 4.21). Водночас відзначено звуження піку за практично незмінної його інтенсивності. Такі зміни можна розглядати як свідчення інтенсивної взаємодії домішки з молекулами рідкокристалічного матеріалу, що впливає на їхній орієнтаційний порядок.

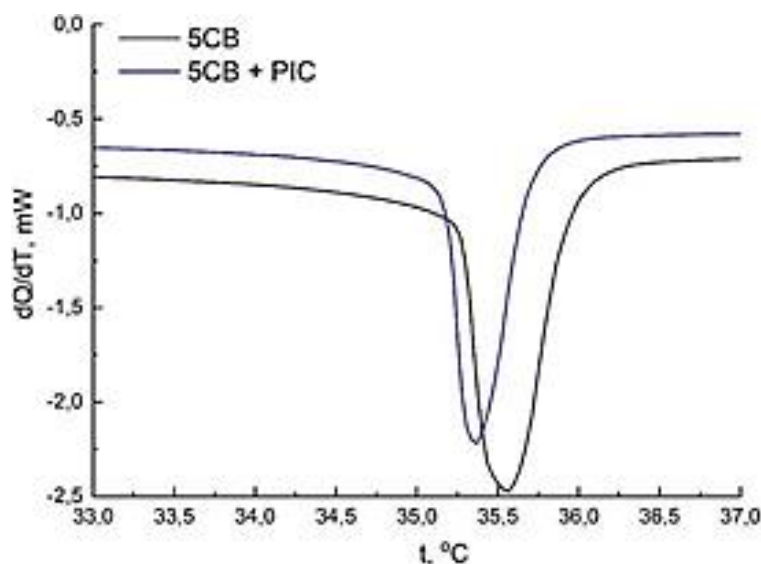


Рис. 4.21. DSC-термограми для чистих матриць 5CB та матриць з диспергованими J-димерами PIC.

Було виявлено, що додавання PIC до 5CB зменшує оптичне пропускання системи, що спостерігається в спектрах оптичного пропускання (Рис. 4.22а). Відносна різниця в оптичному пропусканні між легованими та нелегованими системами повинна зменшуватися при переході від мезофази до ізотропного стану, що, у свою чергу, може свідчити про хороший розподіл агрегатів в об'ємі РК-матриці (Рис. 4.22б). Це підтверджується наявністю значного стрибка оптичного пропускання при переході від нематичного до ізотропного стану, як і у випадку з

багатьма іншими типами наночастинок [233], [234], а також J-агрегатами TDBC (див. п. 4.1).

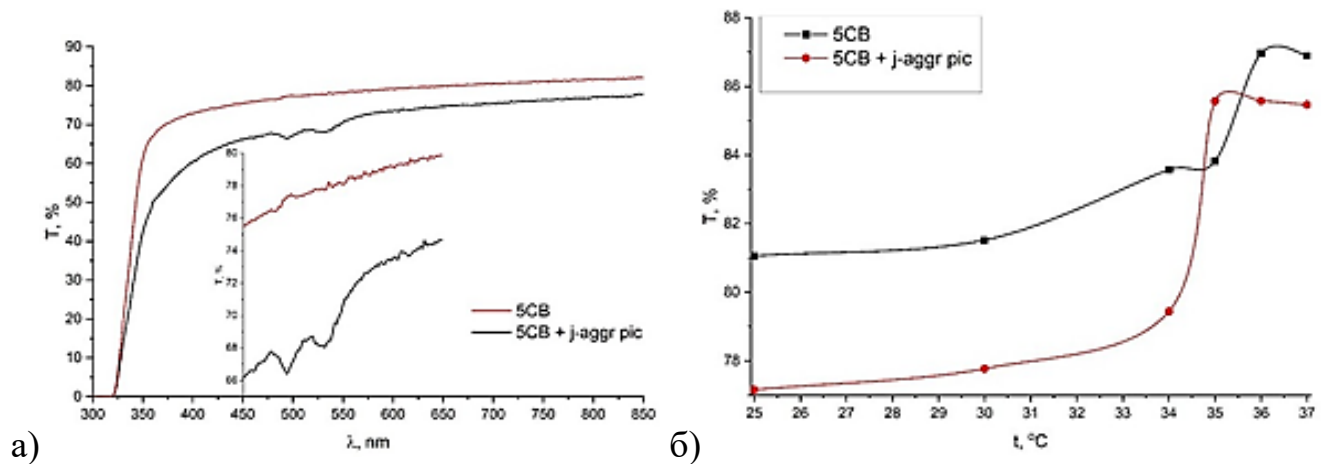


Рис. 4.22. Залежності оптичного пропускання від: а) довжини хвилі λ для 5CB та 5CB з диспергованими J-димерами PIC при 20 °C та 37 °C та б) температури t для 5CB та 5CB з диспергованими J-димерами PIC при 800 нм.

Під час дослідження електропровідності було помічено, що додавання PIC збільшує напругу, необхідну для індукування переходу Фредерікса, як і для J-агрегатів TDBC. Примітно, що знову цей перехід був «гострішим», ніж той, що спостерігався в чистій матриці, що підтверджується як оптичними (Рис. 4.23а), так і електрофізичними (Рис. 4.23б) вимірюваннями. Порівнюючи результати, отримані обома методами (Рис. 4.24а), було виявлено, що у чистій матриці процес зростання електропровідності починався при напрузі 2,3 В, що свідчить про наявність локальних коливань директора. Однак оптичне пропускання під час цього процесу залишалося незмінним. Натомість у матрицях, що містять PIC (Рис. 4.24б), цей процес, як виявилося, відбувався швидше через різке зростання електропровідності.

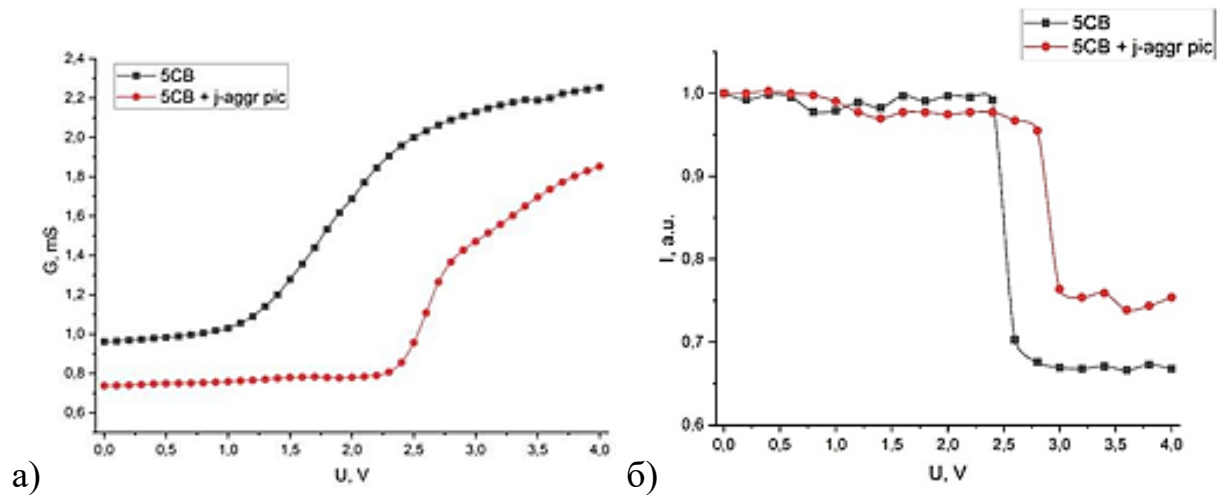


Рис. 4.23. Залежності електропровідності (а) та оптичного пропускання (б) від прикладеної напруги для 5CB та 5CB з диспергованими J-димерами РІС.

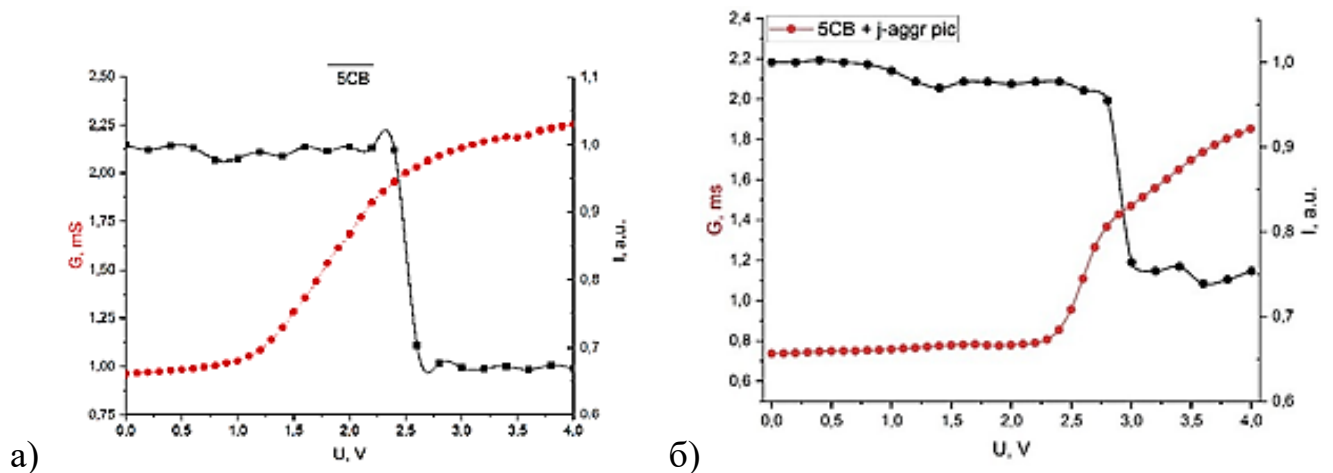


Рис. 4.24. Залежність електропровідності та оптичного пропускання від напруги для а) 5CB та б) 5CB з диспергованими J-димерами РІС.

4.2.2. Особливості агрегації РІС у РК-матриці 5CB при однорідному розподіленні барвника. Використовуючи другий підхід для диспергування барвника РІС у матриці 5CB з хлороформом як проміжним розчинником, який повністю випаровується з РК-матриці, можна отримати інтенсивно забарвлені РК-матриці, що містять високі концентрації барвника до 10^{-2} М. Водночас, навіть при високих концентраціях РІС, барвник видається однорідно розподіленим, з лише рідкісними спостережуваними люмінесцентними об'єктами (Рис. 4.25), які можна віднести до агломератів барвника, а не до їхніх агрегатів. Дійсно, спектри

люмінесценції, зареєстровані в десяти різних точках зразка, мали ідентичні спектральні профілі (рис. 4.25с). Інтенсивність люмінесценції демонструвала лише незначні коливання: медіанне значення становило 8956 дов. од., а стандартне відхилення — 218 дов. од. ($RSD \approx 2,4 \%$), що свідчить про досить однорідний просторовий розподіл барвника в зразку.

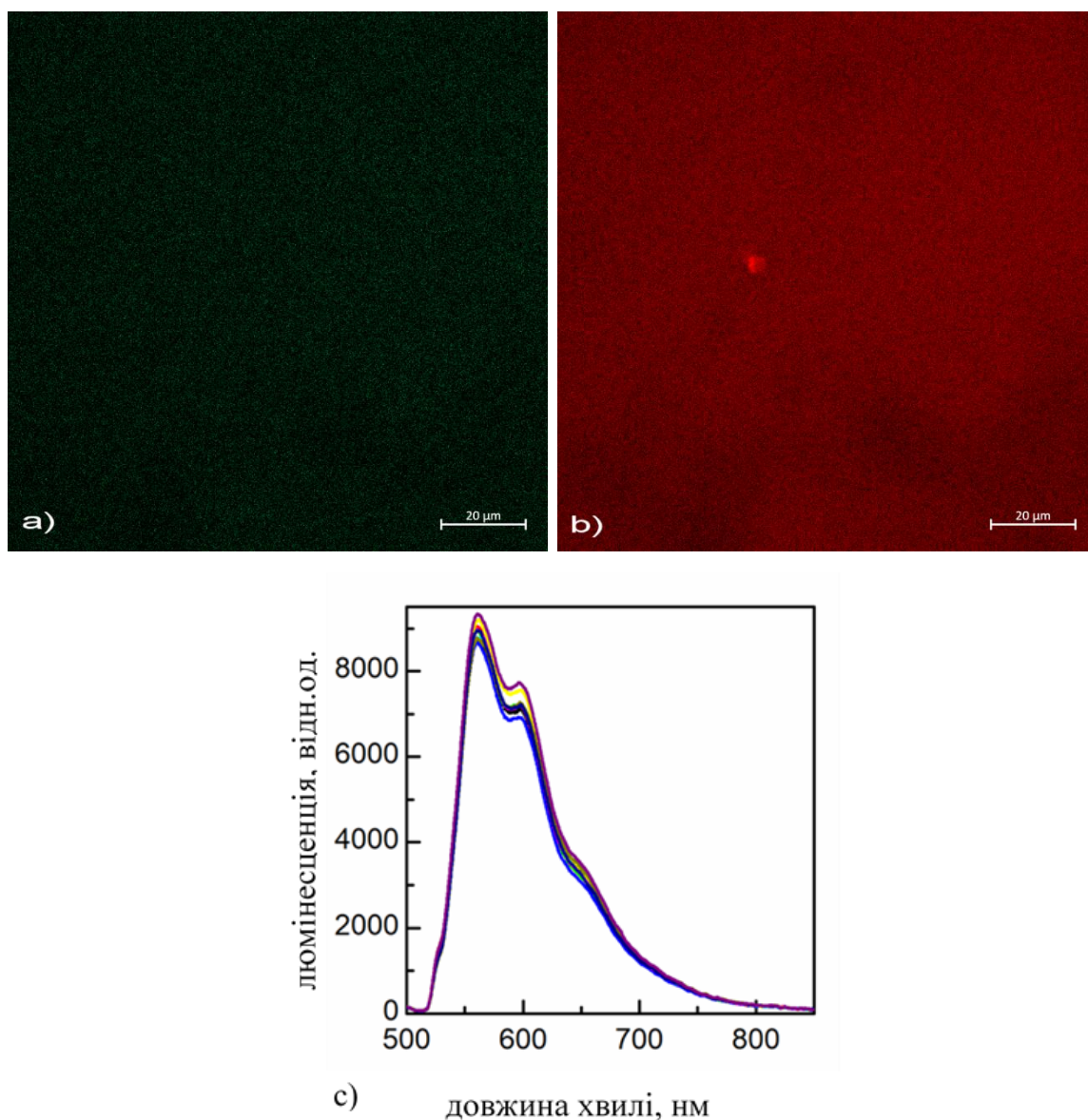


Рис. 4.25. Зображення конфокальної мікроскопії барвника PIC (10^{-2} M) у 5CB: (а) у діапазоні детектування 400–565 нм; (б) у діапазоні детектування 565–700 нм. Колір зображень штучний та використовується для наочності; (с) спектри люмінесценції під мікроскопом (некориговані та ненормовані, діапазон збудження 450–480 нм) для 10 різних ділянок зразка.

Незважаючи на відносно однорідний розподіл барвника, анізотропна природа РК-матриці приводить до сильних міжмолекулярних взаємодій між молекулами барвника. Дійсно, навіть при концентрації РІС, що дорівнює 10^{-4} М, при якій у водних розчинах зазвичай присутні лише мономер, спостерігаються помітні спектральні зміни (Рис. 4.26) порівняно зі спектрами, записаними в ізотропній фазі 5СВ (Рис. 4.12).

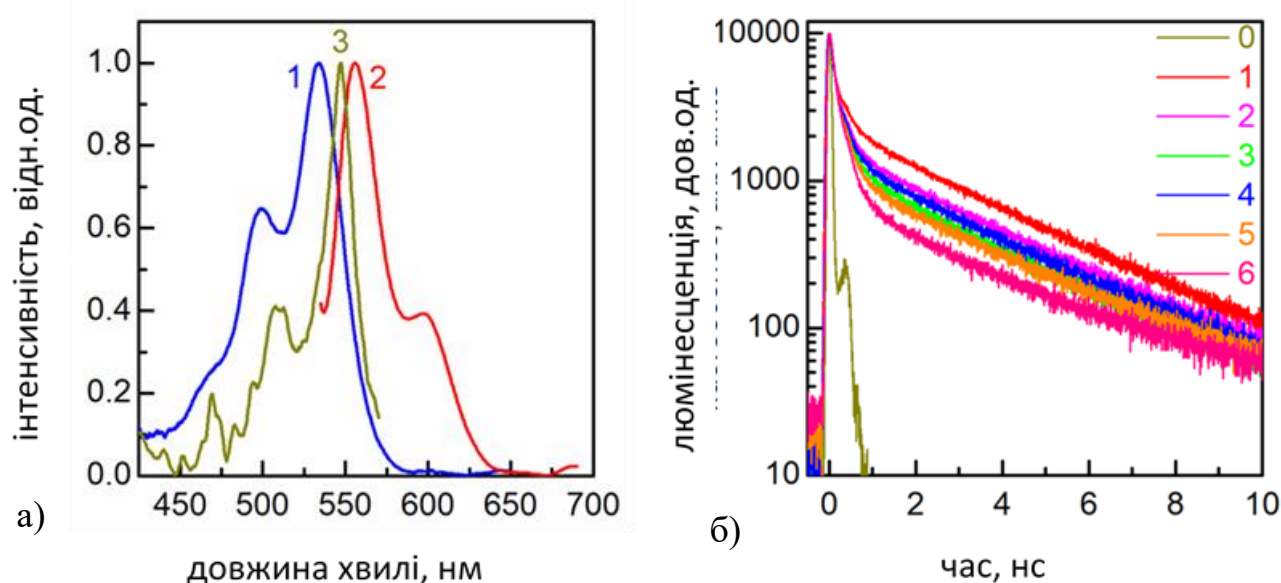


Рис. 4.26. Спектральні дані для барвника РІС (10^{-4} М) у 5СВ при кімнатній температурі: а) спектри поглинання (1, у кюветі об'ємом 2 мм), люмінесценції (2, $\lambda_{\text{exc}} = 500$ нм) та збудження люмінесценції (3, $\lambda_{\text{reg}} = 600$ нм). Для наочності спектри нормовані; б) криві загасання люмінесценції: 1 – $\lambda_{\text{reg}} = 562$ нм, 2 – $\lambda_{\text{reg}} = 573$ нм, 3 – $\lambda_{\text{reg}} = 585$ нм, 4 – $\lambda_{\text{reg}} = 600$ нм, 5 – $\lambda_{\text{reg}} = 615$ нм, 6 – $\lambda_{\text{reg}} = 639$ нм, та 0 – ІРФ.

Спектри поглинання та люмінесценції РІС в анізотропній матриці 5СВ (Рис. 4.26а) подібні до тих, що спостерігаються в ізотропній фазі (Рис. 4.12а). Натомість спектр збудження люмінесценції (Рис. 4.26а, крива 3) помітно відрізняється від того, що зареєстровано в ізотропній матриці (Рис. 4.12а, крива 3). Якщо в ізотропній фазі спектр збудження люмінесценції дуже нагадує спектр поглинання мономеру, демонструючи лише незначне червоне зміщення, то в анізотропній фазі

він має значне червоне зміщення з максимумом при 547 нм і є значно вужчим (Рис. 4.26а, крива 3). Слід зазначити, що різкі піки при 468 нм є залишковими артефактами, що виникають через найінтенсивніші характерні лінії випромінювання ксенонової лампи (Рис. 4.13), яка слугувала джерелом збудження. Незважаючи на виражений червоний зсув спектра збудження люмінесценції, спектри люмінесценції не виявляють суттєвої залежності від довжини хвилі збудження.

Зміни, що спостерігаються у спектрі збудження люмінесценції, також відображаються у кінетиці люмінесценції (Рис. 4.26б). Щоб отримати глибше уявлення про динаміку збудженого стану системи, було зареєстровано серію кривих загасання люмінесценції при різних довжинах хвиль випромінювання, що охоплюють весь люмінесцентний діапазон — від його максимуму до хвоста з довгими хвилями. Як показано на Рис. 4.26б, усі криві загасання мають схожі профілі, з тенденцією до швидшого загасання при довших довжинах хвиль випромінювання. Криві загасання було проаналізовано за допомогою процедури глобального аналізу, що дозволило виділити три загальні складові часу життя: $\tau_1 \sim 110$ пс, $\tau_2 \sim 390$ пс та $\tau_3 \sim 3,14$ нс. Часткові амплітуди цих складових змінюються залежно від довжини хвилі випромінювання та наведені в Таблиці 4.3.

Табл. 4.3. Часткові амплітуди (%) для різних довжин хвиль реєстрації компонентів часу життя люмінесценції РІС у 5СВ при різних концентраціях за кімнатної температури, отримані за допомогою глобального аналізу серії кривих.

	10^{-4} М			10^{-3} М			10^{-2} М		
	0,11 нс	0,39 нс	3,14 нс	0,105 нс	0,37 нс	2,92 нс	0,10 нс	0,26 нс	2,92 нс
562 нм	73,5	11,65	14,85	83,1	13,1	3,8	81,2	16,1	2,7
573 нм	79,6	10,5	9,9	85,9	11,5	2,6	83,9	14,3	1,8
585 нм	80,75	11,95	7,3	86,9	11,2	1,9	86,5	12,3	1,2
600 нм	80	11,6	8,4	86,2	11,5	2,4	82,7	15,4	1,9
615 нм	85,6	9,1	5,3	87,3	10,8	1,9	84,5	14,0	1,5
630 нм	86,6	9,8	3,6	88	10,7	1,3	85,4	13,7	0,9

Для подальшого аналізу було порівняно спектральні характеристики барвника РІС, диспергованого в матриці 5СВ, при різних концентраціях барвника. Тому відповідні вимірювання також було проведено для концентрацій барвника 10^{-3} М (Рис. 4.27) та 10^{-2} М (Рис. 4.28).

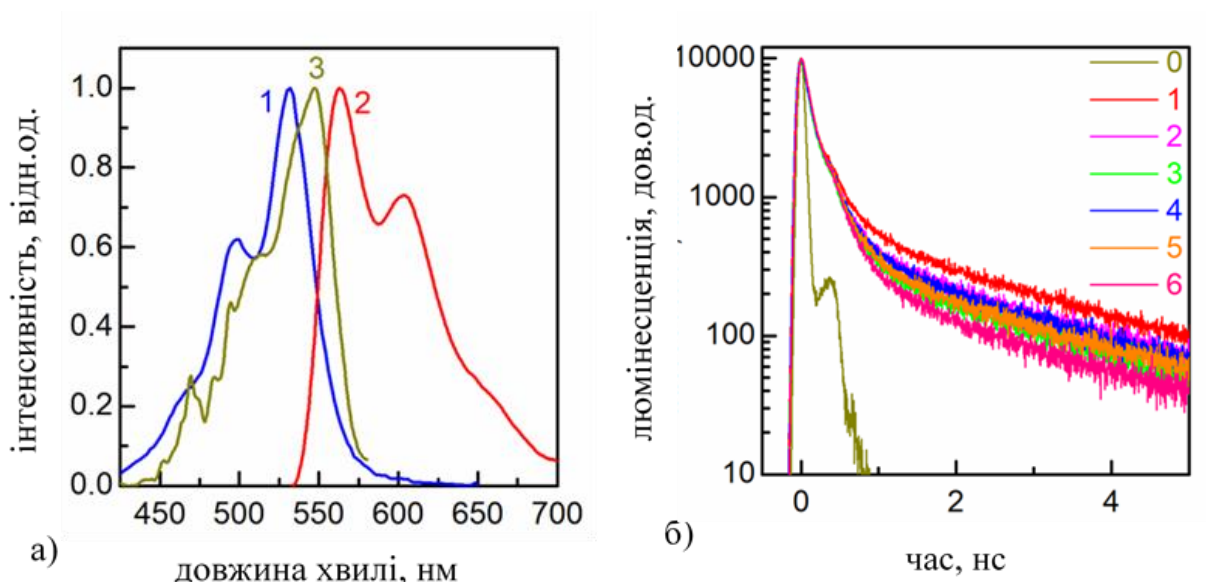


Рис. 4.27. Спектральні дані для барвника РІС (10^{-3} М) у 5СВ при кімнатній температурі: а) спектри поглинання (1, у кюветі 0,1 мм), люмінесценції (2, $\lambda_{exc} = 515$ нм) та збудження люмінесценції (3, $\lambda_{reg} = 600$ нм). Для наочності спектри нормалізовано; б) криві загасання люмінесценції: 1 – $\lambda_{reg} = 562$ нм, 2 – $\lambda_{reg} = 573$ нм, 3 – $\lambda_{reg} = 585$ нм, 4 – $\lambda_{reg} = 600$ нм, 5 – $\lambda_{reg} = 615$ нм, 6 – $\lambda_{reg} = 639$ нм, та 0 – IRF.

Порівняння спектральних характеристик РІС у матриці 5СВ при трьох різних концентраціях барвника (Рис. 4.26–4.28) виявляє як спільні риси, так і зміни, що залежать від концентрації. По-перше, істотне збільшення концентрації барвника має незначний вплив на форму спектрів поглинання (Рис. 4.26а, 4.27а та 4.28а, крива 1), за винятком незначних коливань. Це свідчить про відсутність агрегатів у основному стані, на відміну від випадку прямого диспергування барвника в 5СВ (Рис. 4.17а, крива 1).

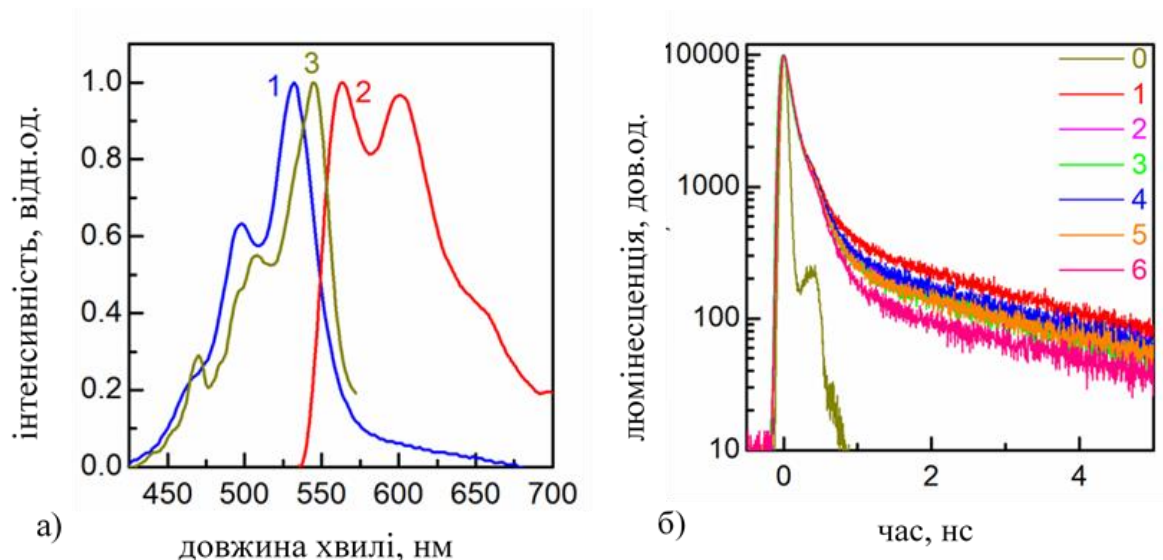


Рис. 4.28. Спектральні дані для барвника РІС (10^{-2} М) у розчині 5СВ при кімнатній температурі: а) спектри поглинання (1, у кюветі для рідинної хроматографії об'ємом 20 мкм), люмінесценції (2, мк $\lambda_{\text{exc}} = 515$ нм) та збудження люмінесценції (3, $\lambda_{\text{reg}} = 600$ нм). Для наочності спектри нормовані; б) криві загасання люмінесценції: 1 – $\lambda_{\text{reg}} = 562$ нм, 2 – $\lambda_{\text{reg}} = 573$ нм, 3 – $\lambda_{\text{reg}} = 585$ нм, 4 – $\lambda_{\text{reg}} = 600$ нм, 5 – $\lambda_{\text{reg}} = 615$ нм, 6 – $\lambda_{\text{reg}} = 639$ нм, та 0 – IRF.

Натомість спектри люмінесценції (Рис. 4.26а, 4.27а та 4.28а, крива 2) демонструють поступове посилення додаткової смуги випромінювання з центром приблизно в 600 нм у міру збільшення концентрації барвника. Ця смуга накладається на вібраційне плече смуги люмінесценції мономеру РІС ($\lambda_{\text{sh}} = 596$ нм). Така поведінка, у поєднанні з відсутністю відповідних змін у спектрах поглинання, є характерною для утворення ексимерів [252], [255], [256]. Утворення ексимерів у ЦБ загалом менш ймовірне, ніж агрегація в основному стані; однак, про це повідомлялося для деяких ціанінів у наноструктурованих середовищах, таких як пористі матриці [252], [257], плівки Ленгмюра-Блоджетт [136] та ДНК-каркаси [258].

Цікаво, що спектральне положення смуги ексимеру дуже схоже на положення смуги люмінесценції, що пов'язана із димерами РІС у зразках із прямою дисперсією барвника (Рис. 4.17, крива 2). Квантовий вихід люмінесценції залишається практично постійним ($\sim 5\%$) у досліджуваному діапазоні концентрацій у межах експериментальної похибки вимірювань квантового виходу (приблизно 5% [155]). Це свідчить про те, що збільшення концентрації не впливає істотно на загальну ефективність люмінесценції. Крім того, збудження на значно коротших довжинах хвиль не спричиняє істотних змін у спектральному профілі смуги люмінесценції, що схоже на поведінку, спостережувану при найнижчій концентрації барвника. Однак збудження при 330 нм, яке, як припускається, заповнює вищі електронні стани молекул РІС, а не є наслідком перенесення енергії від рідкокристалічної матриці, призводить до відносно слабшого ексимерного випромінювання порівняно з мономерним (Рис. 4.15г). Водночас смуга ексимерів розрізняється гірше, ніж у спектрах люмінесценції, зареєстрованих при концентраціях барвника 10^{-3} М (Рис. 4.27а, крива 2) та 10^{-2} М (Рис. 4.28а, крива 2). Це спостереження, ймовірно, вказує на те, що пряме збудження до вищих електронних станів сприяє мономерному випромінюванню, тоді як заповнення ексимерного стану стає відносно менш ефективним, ніж при прямому збудженні найнижчого електронного переходу.

Окрім появи ексимерної смуги, зі зростанням концентрації барвника також спостерігається поступовий червоний зсув максимуму люмінесценції: від $\lambda_{\max} = 556$ нм при 10^{-4} М до 562,5 нм при 10^{-3} М і 564 нм при 10^{-2} М. Цей червоний зсув можна пояснити або частковим повторним поглинанням випромінюваної люмінесценції барвником (так званий ефект внутрішнього фільтра [155]), або результатом утворення ексимерів. Відносно невелике збільшення максимуму люмінесценції в діапазоні від 10^{-3} М до 10^{-2} М, незважаючи на виражене зростання інтенсивності смуги ексимерів, разом із використанням геометрії вимірювання з фронтальної поверхні та невеликої товщини зразка, свідчить про те, що реабсорбція люмінесценції відіграє лише незначну роль. Отже, спостережуваний

червоний зсув можна пояснити насамперед утворенням ексимерів. Аналіз кривих загасання люмінесценції додатково підтверджує цю інтерпретацію.

Щоб отримати більш глибоке уявлення про люмінесцентні властивості ексимеру, смугу випромінювання ексимеру оцінювали шляхом віднімання спектра люмінесценції нагрітого зразка з найнижчою концентрацією PIS (Рис. 4.12а, крива 2) від спектра зразка з найвищою концентрацією PIS (Рис. 4.28а, крива 2), з урахуванням червоного зсуву смуги випромінювання мономеру (Рис. 4.29а). Як зазначалося вище, отриманий спектр (Рис. 4.29а, крива 3) представлено лише для довжини хвилі, що відповідає максимуму випромінювання мономеру, і цей спектр слід розглядати як наближене зображення смуги випромінювання ексимеру, призначене насамперед для якісного аналізу та оцінки його спектральних характеристик. Таким чином, отримано широку смугу люмінесценції з максимумом при 605 нм (Рис. 4.29а, крива 3). Ця смуга схожа на ту, що пов'язується з димерами PIS, утвореними за допомогою методу прямої дисперсії барвника (Рис. 4.17а), але у даному випадку вона пов'язана з ексимерним випромінюванням [252], [255], [256], яке, найімовірніше, характеризується розподілом геометрій та станів релаксації. Цікаво, що ексимерні стани зазвичай розташовані на значно нижчих рівнях енергії, ніж відповідні збуджені стани мономерів, оскільки під час структурної реорганізації, що супроводжує утворення ексимерів, витрачається значна кількість енергії [256]. Як наслідок, люмінесценція ексимерів часто зазнає сильного червоного зсуву та демонструє характерну компоненту зростання в процесі загасання люмінесценції, що відображає час, необхідний для утворення ексимерів. Наприклад, ексимери пірену випромінюють на енергіях, що приблизно на 4500 см^{-1} нижчі за відповідне випромінювання мономерів, і мають час зростання люмінесценції, що перевищує 10 нс [256], [259]. Натомість ексимерне випромінювання PIS у матриці 5CB зміщене в бік червоного лише приблизно на 1450 см^{-1} (Рис. 4.29а) відносно випромінювання мономеру, що свідчить про те, що випромінюючі стани утворюються з попередньо асоційованих молекулярних пар, а не в результаті дифузійно-керованих зіткнень мономерів.

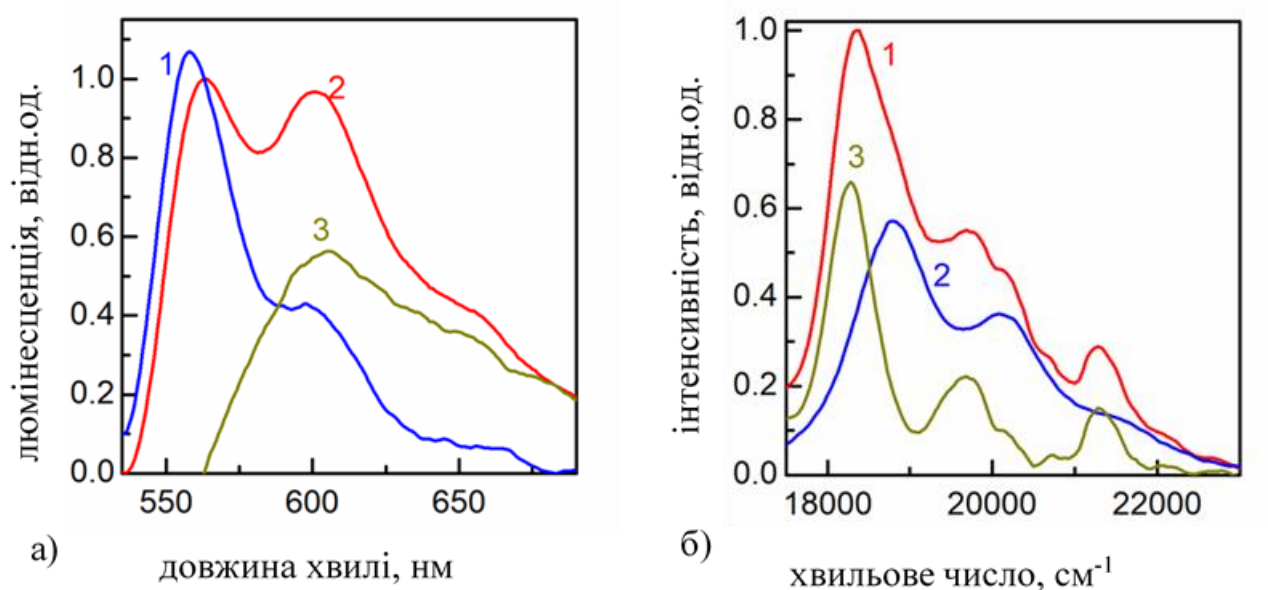


Рис. 4.29. а) Оцінка смуги люмінесценції ексимеру шляхом віднімання спектра люмінесценції мономеру (Рис. 4.12а, крива 2) від спектра люмінесценції РІС у 5СВ при концентрації барвника 10^{-2} М (Рис. 4.28а, крива 2). Спектр мономеру було масштабовано з урахуванням короткохвильової частини спектра люмінесценції, яка відсутня при вищій концентрації барвника через червоний зсув; б) оцінка спектра збудження ексимеру шляхом віднімання спектра поглинання мономеру (Рис. 4.12а, крива 1) від спектра збудження люмінесценції РІС у 5СВ при концентрації барвника 10^{-2} М (Рис. 4.28а, крива 3).

Більш глибоке розуміння динаміки збудженого стану можна отримати шляхом аналізу кривих загасання люмінесценції як функцій концентрації барвника та довжини хвилі випромінювання. Порівняння кривих загасання люмінесценції, зареєстрованих при різних концентраціях РІС (Рис. 4.26б, 4.27б та 4.28б), показує, що вони загалом дуже схожі й демонструють поступове скорочення часу життя у напрямку до довших довжин хвиль випромінювання, як це вже спостерігалось для зразка РІС з концентрацією 10^{-4} М (Рис. 4.26б).

Для всіх концентрацій глобальний аналіз виявив три компоненти часу життя: домінуючу короткоживучу складову з тривалістю життя приблизно 100 пс і частковою амплітудою понад 80 %; проміжну складову з тривалістю життя

приблизно 300–400 пс і частковою амплітудою близько 10–15 %; та довгоживучу складову з тривалістю життя приблизно 3 нс і частковою амплітудою менше 10 % (Табл. 4.3). Загальною тенденцією, що спостерігається для всіх концентрацій, є збільшення часткової амплітуди компонента з найкоротшим часом життя в напрямку до довших довжин хвиль випромінювання (від максимуму люмінесценції до довгохвильового хвоста), що супроводжується відповідним зменшенням внесків довгоживучих компонентів, зокрема найдовше живучого (Табл. 4.3).

Однак на довжинах хвиль випромінювання, що відповідають максимуму смуги ексимеру (приблизно 600 нм), спостерігається явне відхилення від цієї тенденції: часткові амплітуди компонентів з довшим часом життя демонструють незначне збільшення (табл. 4.3). Крім того, збільшення концентрації барвника призводить до поступового скорочення тривалості існування всіх компонентів, причому найвираженіша зміна спостерігається для проміжного компонента. Зокрема, тривалість існування змінюється з $\tau_1 \sim 110$ пс, $\tau_2 \sim 390$ пс та $\tau_3 \sim 3,14$ нс при концентрації РІС 10^{-4} М до $\tau_1 \sim 105$ пс, $\tau_2 \sim 370$ пс та $\tau_3 \sim 2,92$ нс при 10^{-3} М, і, нарешті, до $\tau_1 \sim 100$ пс, $\tau_2 \sim 260$ пс та $\tau_3 \sim 2,92$ нс при 10^{-2} М (табл. 4.3).

Аналізуючи компоненти з найкоротшим і найдовшим часом життя ($\tau_1 \sim 100$ пс і $\tau_3 \sim 3$ нс, Табл. 4.3), їх можна порівняти з тими, що спостерігалися для ізотропної матриці 5СВ, яка містила найнижчу концентрацію РІС (Рис. 4.126). Відповідно, ці компоненти можна попередньо віднести до *цис*- (короткоживучий компонент) та *транс*- (довгоживучий компонент) конформерів мономерів РІС відповідно. Як і у водних розчинах [238], [239], фотоізомеризація РІС в анізотропній матриці 5СВ, як видається, є високоефективною, що призводить до появи домінуючої короткоживучої складової та відносно низького квантового виходу люмінесценції (~ 5 %). Як правило, очікується, що *транс*-конформер виявляє сильнішу люмінесценцію на коротших довжинах хвиль, ніж *цис*-конформер [155]. Відповідно, при найнижчій концентрації РІС (10^{-4} М), де міжмолекулярні взаємодії мінімальні, смуга люмінесценції демонструє максимум на найкоротшій довжині хвилі та найбільший внесок довгоживучого компонента. Зокрема, на найкоротшій зареєстрованій довжині хвилі (562 нм), яка була обмежена використанням

довгопропускаючого інтерференційного фільтра з пороговою довжиною хвилі 560 нм, часткова амплітуда компонента з найдовшим часом життя досягає приблизно 15 % (Табл. 4.3). У напрямку до довгохвильового хвоста смуги люмінесценції внесок *транс*-конформера поступово зменшується, що супроводжується відповідним збільшенням часткової амплітуди компонента з найкоротшим часом життя.

При вищих концентраціях барвника (10^{-3} М та 10^{-2} М) міжмолекулярні взаємодії стають більш вираженими, що приводить до ефективного утворення ексімерів. Оскільки зазвичай вважається, що агрегація барвника супроводжується переважним об'єднанням молекул у конформаціях, сприятливих для міжмолекулярної взаємодії [32], [33], [35], [36], [37], [120], доцільно припустити, що агрегація зменшує відносний внесок емісійних *транс*-мономерів. Відповідно до цієї інтерпретації, криві загасання люмінесценції, зареєстровані при цих концентраціях (Рис. 4.27б та 4.28б), демонструють помітно менший внесок довгоживучої складової (лише близько 3–4 % на найкоротшій зареєстрованій довжині хвилі 562 нм) разом із поступовим червоним зсувом максимуму люмінесценції. Зменшення чисельності високоемісійних *транс*-мономерів, ймовірно, компенсується зростанням внеску ексімерного випромінювання, що приводить до приблизно постійного квантового виходу люмінесценції в досліджуваному діапазоні концентрацій.

Також добре відомо, що збільшення концентрації барвника посилює міжмолекулярний перенос енергії та сприяє концентраційному гасінню через міграцію збудження до нерадіаційних ділянок, таких як пастки або структурні дефекти [155]. Цей процес забезпечує додаткові шляхи нерадіаційної релаксації, що призводить до поступового скорочення тривалості існування всіх компонентів люмінесценції, які спостерігаються при вищих концентраціях барвника (Табл. 4.3). Це також може, принаймні частково, сприяти спостережуваному червоному зсуву максимуму люмінесценції.

Визначивши компоненти з найкоротшим і найдовшим часом життя, проміжну складову ($\tau_2 \sim 300\text{--}400$ пс) можна обґрунтовано віднести до ексімерного

випромінювання. Дійсно, ця складова часу життя відсутня у загасанні люмінесценції мономерного PIS (Рис. 4.126). Крім того, завдяки широкому спектральному профілю та значному перекриттю зі смугою випромінювання мономеру (Рис. 4.29а, крива 3) ексимерне випромінювання робить внесок у всьому спектрі люмінесценції. Часткова амплітуда проміжної складової зростає зі збільшенням концентрації барвника (приблизно від 11 % до 16 %) і досягає найвищих значень на довжинах хвиль випромінювання близько 600 нм, що відповідає максимуму смуги ексимерного випромінювання, а також на найкоротшій довжині хвилі реєстрації (562 нм), де внесок довгоживучої мономерної складової також може бути значним. Зміна часткової амплітуди компонента з проміжним часом життя по всьому спектру випромінювання свідчить про те, що ексимерне випромінювання є спектрально неоднорідним, що, ймовірно, відображає розподіл конфігурацій ексимерів, здатних до випромінювання, з дещо різними енергіями релаксації. Крім того, зростання внеску компонента з проміжним часом життя зі збільшенням концентрації барвника ще раз підтверджує запропоноване припущення щодо зменшення чисельності популяції *транс*-мономерів, здатних до випромінювання, як наслідок утворення ексимерів.

Аналіз глобального апроксимування кривих загасання люмінесценції для всіх концентрацій барвника не виявив компонента зростання, який зазвичай спостерігається при утворенні ексимерів, що регулюється молекулярною дифузією [255], [256], [259]. Крім того, було встановлено, що час життя ексимерів є значно коротшим, ніж той, що зазвичай повідомляється для класичних ексимерів, утворення яких регулюється дифузією, таких як піренові ексимери [255], [256], [259]. Ці спостереження підтверджують раніше висунуте припущення, що ексимери PIS утворюються з попередньо асоційованих молекулярних пар, а не в результаті зіткнень, що регулюються дифузією.

Подібний механізм утворення ексимерів раніше спостерігався для ціанінових барвників, вбудованих у наноструктурні матриці SiO₂ [252], [257]. На відміну від цього, утворення ексимерів у пірені залишається дифузійно-керованим навіть тоді, коли молекули обмежені в нанопорах діоксиду кремнію [259]. Ця подібність

свідчить про те, що рідкокристалічне середовище обмежує рухливість гостей молекул PIS аналогічно нанорозмірним порам, тим самим сприяючи утворенню ексимерів із попередньо асоційованих молекулярних пар. Для подальшого вивчення цієї гіпотези корисно проаналізувати спектри збудження люмінесценції PIS у матриці 5CB.

Для всіх концентрацій барвника спектри збудження люмінесценції (Рис. 4.26а, 4.27а, 4.28а крива 3) демонструють ті самі характерні особливості, що й ті, які спостерігаються для найнижчої концентрації PIS (10^{-4} М). Зокрема, максимум збудження зміщений у бік червоного до 547 нм і є помітно вужчим за відповідну смугу поглинання ($\lambda_{\text{max}} = 534$ нм), тоді як плече при 510 нм зміщене відносно плеча поглинання мономеру при 498 нм. Слід зазначити, що всі спектри збудження демонструють різкі піки при 468 нм, які є залишковими артефактами, що виникають через найінтенсивніші характерні лінії випромінювання ксенонової лампи (Рис. 4.13). Щоб підкреслити ці спектральні відмінності, спектр поглинання було віднято від спектра збудження люмінесценції для зразка з найвищою концентрацією барвника (Рис. 4.29б, крива 3). Отриманий спектр різниці виявляє два чіткі піки збудження, окрім залишкового артефакту ксенонової лампи при 468 нм.

Додаткові піки у спектрі збудження люмінесценції (Рис. 4.29б) розташовані по обидва боки від головного електронного переходу мономерів PIS, представленого максимумом смуги поглинання. Домінуючий пік із червоним зсувом демонструє зсув на 525 см^{-1} , тоді як пік із синім зсувом зміщений на 880 см^{-1} . Така картина характерна для похилої ексимерної конфігурації PIS, подібної до тієї, що була запропонована вище для димерів у основному стані. Відповідно, нові піки збудження можна віднести до J-смуги ($\lambda^J = 547$ нм) та H-смуги ($\lambda^H = 510$ нм), що відповідають пікам із червоним та синім зсувом відповідно. Про подібну спектральну особливість раніше повідомлялося для ексимерів декількох ціанінових та бензімідазольних барвників, введених до нанопористих матриць SiO_2 [252], [257]. У випадку димерних конфігурацій, як правило, очікується, що H- та J-смуги розташовуються симетрично відносно переходу мономеру [58]. Однак для

молекулярних агрегатів, що демонструють екситонні взаємодії на великій відстані, було показано, що Н- та J-смуги можуть стати асиметричними, причому J-смуга демонструє значно менший спектральний зсув, ніж відповідна Н-смуга [38]. Спостережувана поведінка може свідчити про те, що міжмолекулярне електронне зв'язування в матриці 5СВ виходить за межі ізолюваних молекулярних пар, що приводить до колективних екситонних взаємодій між сусідніми асоційованими молекулами РІС.

Використовуючи рівняння 4.2 та 4.3, ми визначили конфігурацію ексимерів РІС у матриці 5СВ та отримали такі геометричні параметри: $\alpha = 118,4^\circ$, $\theta = 30,8^\circ$ та $R = 7,8 \text{ \AA}$ (Табл. 4.2). Відповідно до моделі похилого димера (Рис. 4.19) та екситонній теорії Каша [58], [118], [197], [252], [253], ця конфігурація відповідає похилому димеру «голова до хвоста», подібному до запропонованої конфігурації для димерів РІС, утворених шляхом прямої дисперсії в 5СВ. Однак ексимерна структура виглядає значно більш плоскою та наближається до граничного випадку чистого J-димера.

Для порівняння геометричні параметри конфігурацій димеру та ексимеру наведено в таблиці 4.2, а відповідні схематичні структури показано на Рис. 4.30. Слід підкреслити, що ці структури (Рис. 4.30) є схематичними візуалізаціями, побудованими на основі геометричних параметрів, отриманих шляхом аналізу екситонного зв'язку. Вони призначені виключно для ілюстрації запропонованих молекулярних конфігурацій і не відображають оптимізованих молекулярних геометрій. Для перевірки цих конфігурацій знадобляться спеціальне молекулярне моделювання та квантово-хімічні розрахунки.

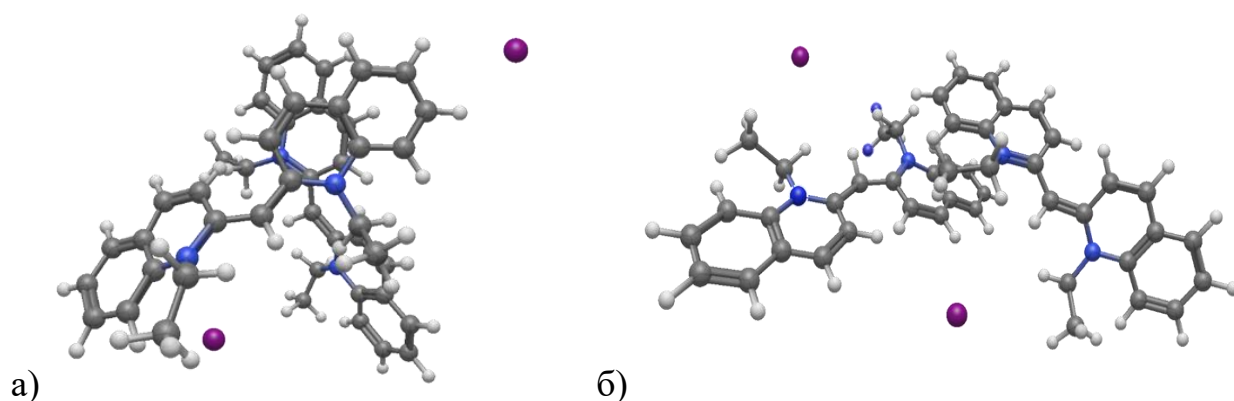


Рис. 4.30. Схематичні зображення конфігурацій димеру (а) та ексимеру (б) на основі параметрів, наведених у таблиці 4.2 (намальовано за допомогою безкоштовного програмного забезпечення Avogadro 2.0). Ці структури призначені виключно для наочної ілюстрації запропонованих молекулярних розташувань і не є результатами молекулярного моделювання чи оптимізації геометрії.

Для димерів РІС розрахункова міжмолекулярна відстань становить $R \approx 5,3 \text{ \AA}$, а кут між перехідними дипольними моментами – $\alpha \approx 73^\circ$ (Табл. 4.2), що відповідає конфігурації похилого димеру, яка, незважаючи на його спектральний характер J-типу, є ближчою до розташування «обличчям до обличчя» [251] (Рис. 4.30а). Така молекулярна реорієнтація димерів, які є стабільними в основному електронному стані, може бути наслідком орієнтаційного впорядкування, обумовленого анізотропною рідкокристалічною матрицею.

На відміну від цього, ексимери утворюються лише тоді, коли одна з молекул перебуває в збудженому електронному стані, тоді як у основному стані відповідні молекули практично не взаємодіють [256]. Запропонована конфігурація ексимерів характеризується більшою міжмолекулярною відстанню ($R \approx 7,8 \text{ \AA}$) та тупим кутом ($\alpha \approx 118,4^\circ$) (Табл. 4.2), що зумовлює значно більш плоске розташування молекул (Рис. 4.30б). Відносно невеликий спектральний зсув випромінювання ексимеру разом із його коротким часом життя свідчить про те, що ексимери РІС, найімовірніше, утворюються з попередньо асоційованих молекулярних пар або з сусідніх молекул, розташованих на невеликій відстані одна від одної, а не в

результаті зіткнень, що керуються дифузією [252], [257]. У цих молекулярних парах перехідні дипольні моменти спочатку орієнтовані майже перпендикулярно один до одного, тоді як утворення ексимеру зумовлене перерозподілом електронної щільності після збудження однієї з молекул. Як наслідок, ексимерний стан встановлюється швидко і набуває більш плоскої молекулярної конфігурації, що демонструє переважно спектральні характеристики J-типу.

Таким чином, завдяки специфічній анізотропній організації рідкокристалічної матриці, молекули РІС утворюють димери як в основному, так і в збудженому стані, демонструючи незвичайні конфігурації похилих димерів J-типу. Така поведінка, ймовірно, зумовлена переважним вирівнюванням молекул РІС вздовж рідкокристалічного директора, що також може визначати орієнтацію їхніх димерних станів.

З іншого боку, для пірену повідомлялося, що мономери та ексимери демонструють протилежну орієнтацію відносно рідкокристалічного директора: мономери переважно поляризовані перпендикулярно до директора, тоді як ексимери поляризовані паралельно до нього [260]. Для перевірки орієнтації мономерів та димерів РІС, індукованої рідкокристалічною матрицею, було проведено вимірювання анізотропії люмінесценції з використанням як попередньо орієнтованих зразків, так і зразків, орієнтованих прикладеним електричним полем (Рис. 4.31).

Анізотропію люмінесценції визначали за поляризованими спектрами люмінесценції, використовуючи добре відоме рівняння [155]:

$$r = \frac{I_{\parallel} - GI_{\perp}}{I_{\parallel} + 2GI_{\perp}} \quad (4.4)$$

де $I_{\parallel}$ — інтенсивність люмінесценції, поляризованої паралельно до поляризації збуджувального світла, яке, у свою чергу, було поляризоване вздовж директора РК, а $I_{\perp}$ — інтенсивність люмінесценції, поляризованої перпендикулярно до поляризації збуджувального світла, а коефіцієнт G — це відношення чутливостей системи

детекції до вертикально та горизонтально поляризованого світла. Зазвичай його визначають за допомогою горизонтально поляризованого збуджувального світла як відношення інтенсивностей виявленої вертикально поляризованої люмінесценції до інтенсивності горизонтально поляризованої люмінесценції. Для системи детекції, що використовувалася у вимірюваннях поляризації, коефіцієнт G було визначено як 1,7.

Спочатку використовували попередньо вирівняну, відносно тонку (20 мкм) рідкокристалічну комірку, в якій вектор орієнтації рідкого кристалу був спрямований вертикально, а світло збудження — поляризоване паралельно до вектора орієнтації (Рис. 4.31a). Добре відомо, що на вимірюану анізотропію люмінесценції можуть впливати як залежність системи детекції від поляризації (коефіцієнт G), так і спотворення поляризації, спричинені зразком, зокрема двопроменезаломлення та дихроїзм рідкокристалічної матриці [155], [261], [262], [263]. Однак, оскільки вимірювання проводилися в геометрії «фронтальної поверхні» з детекцією поблизу нормалі до поверхні зразка з використанням тонкої рідкокристалічної комірки, вплив поляризаційних спотворень, двопроменезаломлення та дихроїзму вважався незначним. Тому при розрахунках анізотропії враховувався лише коефіцієнт G . У цьому випадку анізотропія люмінесценції була визначена як 0,42. Для порівняння: раніше повідомлялося про анізотропію люмінесценції 0,49 для катіонного ціанінового барвника астрофлосину в матриці 5CB, хоча це значення було отримано без застосування корекції коефіцієнта G для системи детекції [218]. Отже, анізотропію люмінесценції PIS у матриці 5CB можна вважати відносно високою, що свідчить про сильні орієнтаційні обмеження, які накладає рідкокристалічна матриця на перехідні дипольні моменти емісійних частинок PIS. Цей високий ступінь вирівнювання зберігається як у мономерних, так і в ексимерних смугах випромінювання.

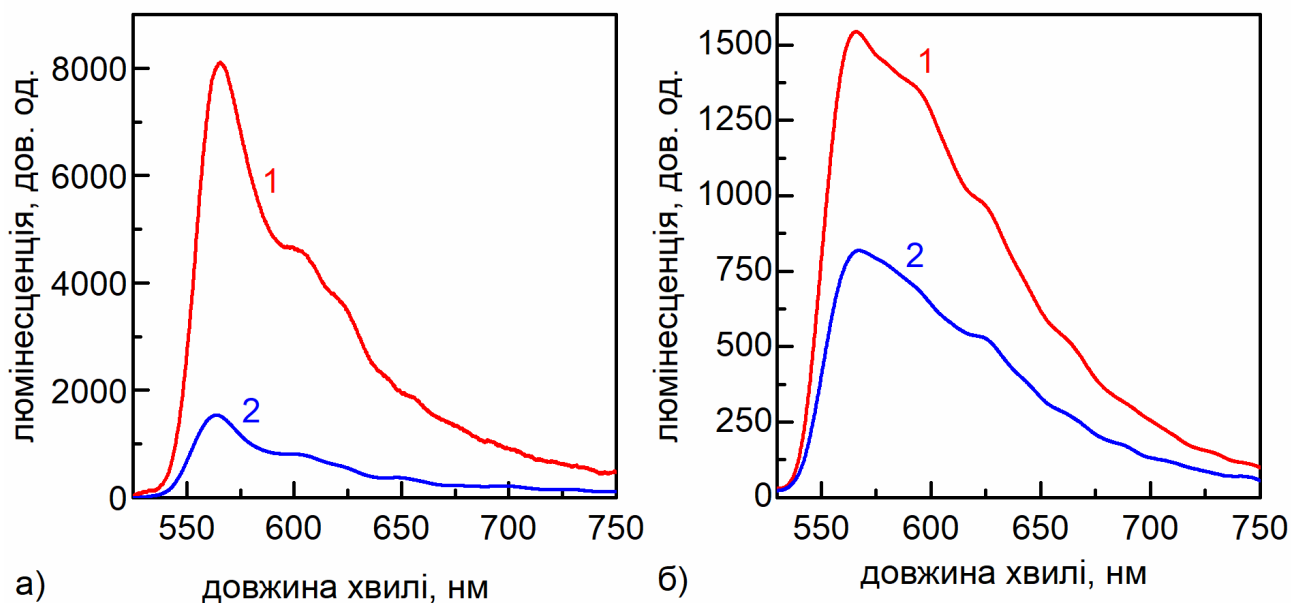


Рис. 4.31. Спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 514$ нм) барвника PIC (10^{-2} М) у 5СВ зі збудженням, поляризованим паралельно до директора РК: (а) у комірці 20 мкм: (1) люмінесценція, поляризована паралельно до поляризації збудження, та (2) люмінесценція, поляризована перпендикулярно до поляризації збудження; (б) в електрооптичній комірці 9 мкм з люмінесценцією, поляризованою паралельно до поляризації збудження: (1) за відсутності прикладеної напруги та (2) при прикладеній напрузі (5 В), що перевищує поріг для переходу Фредерікса в 5СВ.

Цікаво, що спектр люмінесценції, зареєстрований при перпендикулярній орієнтації аналізатора (Рис. 4.31а, крива 2), демонструє максимум, злегка зміщений у бік синього (563 нм), порівняно зі спектром, зареєстрованим при паралельній орієнтації аналізатора (565 нм, Рис. 4.31а, крива 1). Таку поведінку можуть пояснювати кілька механізмів, зокрема реабсорбція люмінесценції (ефект внутрішнього фільтра), перенос енергії збудження між ідентичними молекулами (гомо-FRET) та відмінності у люмінесцентній анізотропії мономерних та ексімерних видів. Як зазначалося вище, ефект внутрішнього фільтра можна вважати незначним, оскільки вимірювання проводилися на дуже тонких зразках із використанням геометрії детекції з фронтальної поверхні. Аналогічно, очікується, що гомо-FRET проявлятиметься переважно через деполяризацію люмінесценції та

міграцію енергії збудження, а не через внутрішнє синє зміщення максимуму випромінювання. Отже, найвірогіднішим поясненням є те, що випромінювання ексимерів демонструє вищий ступінь вирівнювання вздовж директора рідкого кристалу, ніж випромінювання мономерів. Як наслідок, внесок ексимерів у перпендикулярно поляризовану люмінесценцію зменшується, що призводить до відносно більшого внеску випромінювання мономерів з коротшою довжиною хвилі і, отже, до незначного синього зсуву максимуму люмінесценції.

На наступному кроці було досліджено, чи переорієнтація директора РК приведе до переорієнтації молекул PIS. З цією метою до дуже тонкої електрооптичної комірки (9 мкм) було прикладено напругу 5 В, що значно перевищувала поріг переходу Фредериккса в 5CB (0,75 В [261]). За цих умов було виявлено, що як мономери PIS, так і ексимери переорієнтуються у відповідь на прикладене електричне поле (Рис. 4.31б). Отриману анізотропію люмінесценції було оцінено лише в 0,035, що свідчить про те, що люмінесценція стала майже деполаризованою. Це спостереження слід інтерпретувати в контексті експериментальної геометрії (Рис. 2.4), яка поєднує традиційний L-формат для вимірювання анізотропії люмінесценції з одним каналом випромінювання та детекцією люмінесценції на передній поверхні. Після прикладання електричного поля вектор орієнтації рідкого кристала переорієнтується майже перпендикулярно до поверхні комірки [261]. Якщо молекули PIS слідує цій переорієнтації, їхні перехідні дипольні моменти також орієнтуються майже перпендикулярно як до паралельного, так і до перпендикулярного напрямку аналізатора. Отже, очікується, що виміряна анізотропія люмінесценції наблизатиметься до нуля за цих експериментальних умов. Таким чином, спостережувана майже нульова анізотропія люмінесценції є переконливим доказом того, що як мономери PIS, так і ексимери зазнають суттєвої переорієнтації разом із рідкокристалічною матрицею 5CB у відповідь на прикладене електричне поле.

Таким чином, експерименти з анізотропії люмінесценції демонструють, що дипольні моменти переходу як мономерів PIS, так і ексимерів вирівнюються вздовж директора РК та слідує за його переорієнтацією під дією зовнішнього

електричного поля. Ці результати підкреслюють потенціал таких агрегатів барвників для застосування у люмінесцентних рідкокристалічних матеріалах та електрооптичних пристроях.

Висновки до розділу 4

1. У результаті проведених досліджень встановлено, що рідкокристалічна матриця 5CB є ефективним середовищем для формування та стабілізації супрамолекулярних агрегатів ціанінових барвників різної природи. Для TDBC було отримано стабільні J-агрегати, тоді як для PIC виявлено утворення впорядкованих димерних та ексимерних структур, орієнтація яких визначається анізотропією рідкокристалічного середовища.
2. Показано, що включення J-агрегатів TDBC до рідкокристалічної матриці супроводжується зменшенням довжини когерентності екситона порівняно з водними розчинами, що свідчить про підвищення статичного безладу в агрегатах. Незважаючи на це, спостерігається збільшення квантового виходу та часу життя люмінесценції, що вказує на пригнічення безвипромінювальних каналів релаксації та підвищення ефективності випромінювальних процесів у рідкокристалічному середовищі.
3. Найбільш важливим результатом є виявлене суттєве зростання фотостабільності J-агрегатів TDBC та димерів PIC в матриці 5CB. Отримані дані свідчать, що рідкокристалічне середовище забезпечує ефективний захист агрегатних станів від фотодеградації, хоча конкретні механізми цього явища потребують подальшого дослідження.
4. Встановлено, що присутність агрегатів ціанінових барвників лише незначно впливає на параметри впорядкування рідкого кристалу, проте помітно змінює його електрооптичний відгук. Зокрема, спостерігається більш різкий перебіг переходу Фредерікса, що свідчить про можливість цілеспрямованого

керування електрооптичними характеристиками рідкокристалічних систем шляхом введення агрегатів барвників.

5. Для барвника PIS показано, що як мономерні, так і агрегатні стани характеризуються високим ступенем орієнтаційного впорядкування вздовж директора рідкого кристалу та зберігають здатність до контрольованої переорієнтації під дією зовнішнього електричного поля. Це підтверджує сильний зв'язок між електронними властивостями екситонних станів і структурною організацією рідкокристалічної матриці.

Отримані результати були опубліковані у [2], [4], [5], [6], [7], [9], [10], [11].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено поставлену наукову задачу та встановлено закономірності формування агрегатних станів ціанінових барвників amphі-PIС, PIС та TDBC у біологічних і рідкокристалічних середовищах та визначено їхні спектральні характеристики і фотостабільність залежно від умов агрегації.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Встановлено, що бичачий сироватковий альбумін є ефективним стабілізатором J-агрегатів амфифільного барвника amphі-PIС у водних буферних розчинах. Показано, що за присутності білка агрегати зберігають свою структуру в широкому діапазоні концентрацій та характеризуються покращеними спектральними властивостями, зокрема збільшеною довжиною екситонної когерентності (у 1,75 рази), квантовим виходом (у приблизно 1,8 рази) і часом життя (у 1.6 рази) люмінесценції та фотостабільністю (час половинного фотознебарвлення зростає більш ніж у 5 разів).
2. Виявлено утворення комплексів між молекулами бичачого сироваткового альбуміну та J-агрегатами amphі-PIС, які перешкоджають агломерації агрегатів у розчинах. Показано, що комплексоутворення є основним чинником підвищення стабільності J-агрегатів та покращення їхніх оптичних характеристик.
3. Визначено, що J-агрегати amphі-PIС за низьких концентрацій, достатніх для формування агрегатів (порядку 10^{-6} М) зберігають свої спектральні властивості у біологічних середовищах і при цьому виявляють низький ступінь взаємодії з клітинами крові. Це показує перспективність їхнього використання як люмінесцентних зондів для візуалізації кровоносних судин і дослідження кровоносного русла.
4. Встановлено можливість формування та стабілізації агрегатних станів ціанінових барвників TDBC і PIС у нематичній рідкокристалічній матриці 5CB.

Показано, що рідкокристалічне середовище забезпечує суттєве підвищення фотостабільності агрегатів (час фотознебавлення на 10% зростає більш ніж на 2 порядки), а також сприяє зростанню ефективності люмінесцентних процесів завдяки пригніченню безвипромінювальної релаксації.

5. Для барвника P1C у матриці 5CB встановлено утворення димерів та ексимерів із геометрією похилих димерів J-типу й визначено їхні структурні параметри в рамках екситонної моделі Каша. Показано, що як мономерні, так і агрегатні форми барвника характеризуються високим ступенем орієнтаційного впорядкування вздовж директора рідкого кристалу та здатністю до керованої переорієнтації під дією зовнішнього електричного поля.

6. Визначено вплив агрегатних станів ціанінових барвників на властивості рідкокристалічної матриці 5CB. Показано, що введення агрегатів суттєво змінює електрооптичний відгук системи, зокрема характер переходу Фредерікса, який стає більш різким, хоча й зсувається приблизно на 1 В у область більших напруг, що відкриває можливості створення нових фотостабільних люмінесцентних матеріалів з електрично керованими оптичними характеристиками.

ПРИМІТКИ

Роботу виконано за всебічної підтримки співробітників відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України: член-кореспондента НАН України, доктора фізико–математичних наук, професора **С.Л. Єфімової**, доктора фізико–математичних наук, професора **Л.М. Лисецького**, доктора хімічних наук **І.А. Борового**, доктора фізико–математичних наук **О.В. Ващенко**, кандидата фізико–математичних наук **І.І. Гранкіної**, кандидата фізико–математичних наук **О.М. Самойлова**, кандидата фізико–математичних наук **І.Ю. Ропаків**, кандидата біологічних наук **Н. С. Кавок**, кандидата хімічних наук **Г.В. Григорової**; співробітника Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України доктора біологічних наук **В.Ю. Прокопюка**.

Автор висловлює щире подяку своєму науковому керівникові член-кореспонденту НАН України, доктору фізико-математичних наук, професору **Олександрову Васильовичу Сорокіну** за постійну допомогу на всіх етапах виконання роботи, особливо за цінні зауваження та плідні дискусії.

Автор висловлює щире вдячність Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України за надання біологічних зразків (крові та компонентів крові) для досліджень в рамках цієї дисертаційної роботи.

Автор висловлює щире подяку всім іншим співробітникам Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, сім'ї та друзям за підтримку, прояв уваги і надану допомогу при виконанні даної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] I. I. Grankina *et al.*, “Fluorescent properties of amphi-PIC J-aggregates in the complexes with bovine serum albumin,” *J. Mol. Liq.*, vol. 368, p. 120755, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120755.
- [2] I. I. Grankina *et al.*, “Spectral features of the dispersion of carbocyanine dye J-aggregates in a liquid crystal matrix,” *Opt. Mater. Express*, vol. 13, no. 6, p. 1741, Jun. 2023, doi: 10.1364/OME.491678.
- [3] S. S. Hrankina, V. Yu. Prokopiuk, I. I. Grankina, I. A. Borovoy, S. L. Yefimova, and O. V. Sorokin, “Amphiphilic Cyanine Dye J-Aggregates as Promising Luminescent Probes for Vascular Imaging ,” *Functional Materials*, vol. 33, no. 2, pp. 178–187, 2026, doi: 10.15407/fm33.02.178.
- [4] O. Sorokin *et al.*, “Influence of Dispersion in Liquid Crystal on Optical Properties of Cyanine Dye J-Aggregates,” in *2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, IEEE, Sep. 2023, pp. NP01-1-NP01-4. doi: 10.1109/NAP59739.2023.10310901.
- [5] S. S. Hrankina *et al.*, “Formation of TDBC J-aggregates in a nematic liquid crystal matrix,” in *Book of Abstracts of International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications»*, Kharkiv (Ukraine), 2023, pp. 20–21.
- [6] I. Yu. Ropakova *et al.*, “Luminescent J-aggregates in liquid crystal matrices: Towards novel nanostructured materials,” in *Book of Abstracts of the 17th International Conference on Scintillating Materials and their Application (SCINT 2024)*, Milan (Italy), 2024, p. 194.
- [7] I. Yu. Ropakova *et al.*, “Peculiarities of J-aggregate formation in liquid crystal matrices: Enhancing stability and optoelectronic characteristics,” in *Book of abstract of IV International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2024)*, Kharkiv (Ukraine), 2024, p. 104.
- [8] S. S. Hrankina *et al.*, “Amphi-PIC J-aggregate interaction with cells studied by laser confocal microscopy ,” in *Book of Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2024)*, Uzhhorod (Ukraine), 2024, p. 521.
- [9] S. S. Hrankina, O. M. Samoilov, I. I. Grankina, L. N. Lisetski, S. L. Yefimova, and O. V. Sorokin, “Effect of dispersion in various liquid crystal matrices on the excitonic properties of cyanine dye J-aggregates,” in *Book of abstract of V International Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2025)*, Kharkiv (Ukraine), 2025, p. 182.

- [10] O. V. Sorokin *et al.*, “Luminescent Liquid Crystals Incorporating Cyanine Dye Molecular Aggregates,” in *Book of Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2025)*, Bukovel (Ukraine), 2025, p. 23.
- [11] O. M. Samoilov *et al.*, “Features of cyanine dye TDBC aggregation in a liquid crystal system,” in *Book of Abstracts of International Workshop “Functional Materials for Technical and Biomedical Applications,”* Lviv (Ukraine), 2025, p. 17.
- [12] А. А. Ищенко, *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*. Киев: Наукова думка, 1994.
- [13] H. Mustroph, “Polymethine dyes,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 5, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.1515/psr-2019-0084.
- [14] H. Mustroph, “Bring back order in the polymethine dye medley: Classification, structure and spectra,” *Dyes and Pigments*, vol. 208, p. 110783, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.dyepig.2022.110783.
- [15] H. A. Shindy, “Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review,” *Dyes and Pigments*, vol. 145, pp. 505–513, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.06.029.
- [16] H. Mustroph, “Cyanine dyes,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 5, no. 5, p. 20190145, Mar. 2020, doi: 10.1515/psr-2019-0145.
- [17] G. S. Gopika *et al.*, “Chemistry of cyanine dyes-A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 3102–3108, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.622.
- [18] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, “Cyanines during the 1990s: a review,” *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 6, pp. 1973–2011, 2000, doi: 10.1021/cr990402t.
- [19] G. B. BEHERA, K. BEHERA, and A. MISHRA, “Cyanine dyes: Self aggregation and behaviour in surfaces: A reivew,” *Journal of Surface Science and Technology*, vol. 23, no. 1, pp. 1–31, 2007.
- [20] A. P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Third. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-60155-3.
- [21] D. Aristova *et al.*, “Far-red pentamethine cyanine dyes as fluorescent probes for the detection of serum albumins,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 7, no. 7, p. 200453, Jul. 2020, doi: 10.1098/rsos.200453.

- [22] M. Levitus and S. Ranjit, "Cyanine dyes in biophysical research: the photophysics of polymethine fluorescent dyes in biomolecular environments," *Q. Rev. Biophys.*, vol. 44, no. 01, pp. 123–151, Feb. 2011, doi: 10.1017/S0033583510000247.
- [23] Z. Kejík *et al.*, "Cyanine dyes in the mitochondria-targeting photodynamic and photothermal therapy," *Commun. Chem.*, vol. 7, no. 1, p. 180, Aug. 2024, doi: 10.1038/s42004-024-01256-6.
- [24] A. A. Ishchenko, "Laser media based on polymethine dyes," *Quantum Elec. (Woodbury).*, vol. 24, no. 6, pp. 471–492, Jun. 1994, doi: 10.1070/QE1994v024n06ABEH000122.
- [25] X. Ma *et al.*, "A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells," *Tetrahedron*, vol. 64, no. 2, pp. 345–350, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.tet.2007.10.094.
- [26] R. Hany, B. Fan, F. A. de Castro, J. Heier, W. Kylberg, and F. Nüesch, "Strategies to improve cyanine dye multi layer organic solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 7, pp. 851–857, Nov. 2011, doi: 10.1002/pip.1049.
- [27] D. Saccone, S. Galliano, N. Barbero, P. Quagliotto, G. Viscardi, and C. Barolo, "Polymethine Dyes in Hybrid Photovoltaics: Structure-Properties Relationships," *European J. Org. Chem.*, vol. 2016, no. 13, pp. 2244–2259, May 2016, doi: 10.1002/ejoc.201501598.
- [28] S. Jenatsch *et al.*, "Visible light-emitting host-guest electrochemical cells using cyanine dyes," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 48, pp. 77–84, 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2017.05.038.
- [29] M. J. S. Dewar, "478. Colour and constitution. Part I. Basic dyes," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 2329, 1950, doi: 10.1039/jr9500002329.
- [30] K. J. Brunings and A. H. Corwin, "Steric Influences on the Aromaticity of Dipyrromethenes. The Synthesis and Study of the Properties of a Di-N-methyldipyrromethene ¹," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 64, no. 3, pp. 593–600, Mar. 1942, doi: 10.1021/ja01255a039.
- [31] D. Möbius, "Scheibe Aggregates," *Advanced Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 437–444, May 1995, doi: 10.1002/adma.19950070503.
- [32] T. Kobayashi, Ed., *J-Aggregates*. Singapore: World Scientific, 1996. doi: 10.1142/3168.
- [33] T. Kobayashi, Ed., *J-Aggregates, Volume 2*. Singapore: World Scientific, 2012. doi: 10.1142/8226.

- [34] F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, "J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 15, pp. 3376–3410, Apr. 2011, doi: 10.1002/anie.201002307.
- [35] J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, and A. P. Demchenko, "Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review," *Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 6, no. 1, p. 012001, Dec. 2017, doi: 10.1088/2050-6120/aa8d0d.
- [36] T. L. C. Jansen, L. M. Günther, J. Knoester, and J. Köhler, "Electronically excited states in cylindrical molecular aggregates: Exciton delocalization, dynamics, and optical response," *Chemical Physics Reviews*, vol. 5, no. 4, p. 041305, Dec. 2024, doi: 10.1063/5.0225327.
- [37] O. V. Sorokin, I. I. Bespalova, and S. L. Yefimova, "Fluorescence properties of cyanine dyes molecular aggregates in nanostructured media: A review," *Functional Materials*, vol. 32, no. 3, pp. 323–347, Sep. 2025, doi: 10.15407/fm32.03.323.
- [38] J. Knoester and V. M. Agranovich, "Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Organic Solids," in *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures, Volume 31*, vol. 31, no. 03, V. M. Agranovich and G. F. Bassani, Eds., 2003, pp. 1–96. doi: 10.1016/S1079-4050(03)31001-4.
- [39] F. Würthner, Ed., *Supramolecular Dye Chemistry*, vol. 258. in *Topics in Current Chemistry*, vol. 258. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. doi: 10.1007/b105136.
- [40] I. M. Atkinson and L. F. Lindoy, *Self Assembly in Supramolecular Systems*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. doi: 10.1039/9781847551863.
- [41] J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*. Wiley, 2009.
- [42] E. E. Jelley, "Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State," *Nature*, vol. 138, no. 3502, pp. 1009–1010, 1936, doi: 10.1038/1381009a0.
- [43] E. E. Jelley, "Molecular, Nematic and Crystal States of I:I'-Diethyl-ψ-Cyanine Chloride," *Nature*, vol. 139, no. 3519, pp. 631–632, 1937, doi: 10.1038/139631b0.
- [44] G. Scheibe, L. Kandler, and H. Ecker, "Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen," *Naturwissenschaften*, vol. 25, no. 5, p. 75, 1937, doi: 10.1007/BF01493278.
- [45] G. Scheibe, "Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache," *Angewandte Chemie*, vol. 50, no. 11, pp. 212–219, Mar. 1937, doi: 10.1002/ange.19370501103.

- [46] G. Scheibe, "Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen," *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 82, no. 1, pp. 1–14, 1938, doi: 10.1007/BF01509409.
- [47] J. Franck and E. Teller, "Migration and Photochemical Action of Excitation Energy in Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 12, pp. 861–872, Dec. 1938, doi: 10.1063/1.1750182.
- [48] V. M. Agranovich, *Excitations in organic solids*. Oxford University Press, 2009.
- [49] V. L. Broude, E. I. Rashba, and E. F. Sheka, *Spectroscopy of molecular excitons*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [50] E. I. Rashba and M. D. Sturge, Eds., *Excitons*. Amsterdam, Netherlands: North-Holland., 1982.
- [51] V. M. Kenkre and P. Reineker, *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*, vol. 94. in Springer Tracts in Modern Physics, vol. 94. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982. doi: 10.1007/BFb0041435.
- [52] Jai. Singh, *Excitation Energy Transfer Processes in Condensed Matter*. Boston, MA: Springer US, 1994. doi: 10.1007/978-1-4899-0996-1.
- [53] Y. Toyozawa, *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003. Accessed: Mar. 04, 2018. [Online]. Available: <http://www.cambridge.org/ua/academic/subjects/physics/condensed-matter-physics-nanoscience-and-mesoscopic-physics/optical-processes-solids?format=PB&isbn=9780521556057#WwyMPCl4mybHvxT8.97>
- [54] F. C. Spano and S. Mukamel, "Nonlinear susceptibilities of molecular aggregates: Enhancement of $\chi^{(3)}$ by size," *Phys. Rev. A (Coll. Park)*, vol. 40, no. 10, pp. 5783–5801, Nov. 1989, doi: 10.1103/PhysRevA.40.5783.
- [55] F. C. Spano and S. Mukamel, "Superradiance in molecular aggregates," *J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 683–700, Jul. 1989, doi: 10.1063/1.457174.
- [56] S. De Boer and D. A. Wiersma, "Dephasing-induced damping of superradiant emission in J-aggregates," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 165, no. 1, pp. 45–53, 1990, doi: 10.1016/0009-2614(90)87010-O.
- [57] G. Ya. Guralchuk *et al.*, "Anomalous Surfactant-Induced Enhancement of Luminescence Quantum Yield of Cyanine Dye J-Aggregates," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 38, pp. 14762–14768, Sep. 2008, doi: 10.1021/jp802933n.

- [58] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi, "The exciton model in molecular spectroscopy," *Pure Appl. Chem.*, vol. 11, no. 3–4, pp. 371–392, 1965, doi: 10.1351/pac196511030371.
- [59] M. Kasha, "Molecular Excitons in Small Aggregates," *Spectroscopy of the Excited State*, no. 1, pp. 337–363, 1976, doi: 10.1007/978-1-4684-2793-6_12.
- [60] A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons*. Plenum Press, 1971.
- [61] A. P. Deshmukh *et al.*, "Bridging the gap between H- and J-aggregates: Classification and supramolecular tunability for excitonic band structures in two-dimensional molecular aggregates," *Chemical Physics Reviews*, vol. 3, no. 2, p. 021401, Jun. 2022, doi: 10.1063/5.0094451.
- [62] N. J. Hestand and F. C. Spano, "Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials," *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, no. 2, pp. 341–350, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00576.
- [63] N. J. Hestand and F. C. Spano, "Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 15, pp. 7069–7163, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00581.
- [64] H. von Berlepsch and C. Böttcher, "Network Superstructure of Pseudoisocyanine J -Aggregates in Aqueous Sodium Chloride Solution Revealed by Cryo-Transmission Electron Microscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 12, pp. 3146–3150, 2002, doi: 10.1021/jp0143701.
- [65] H. Yao *et al.*, "Spectroscopic and AFM Studies on the Structures of Pseudoisocyanine J Aggregates at a Mica/Water Interface," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 21, pp. 4452–4456, 1999, doi: 10.1021/jp990127e.
- [66] S. S. Ono, H. Yao, O. Matsuoka, R. Kawabata, N. Kitamura, and S. Yamamoto, "Anisotropic Growth of J Aggregates of Pseudoisocyanine Dye at a Mica/Solution Interface Revealed by AFM and Polarization Absorption Measurements," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 33, pp. 6909–6912, 1999, doi: 10.1021/jp990735u.
- [67] Yu. V. Malyukin, O. G. Tovmachenko, G. S. Katrich, and K. Kemnitz, "Optical spectroscopy of disorder in molecular chains (J -aggregates)," *Low Temperature Physics*, vol. 24, no. 12, pp. 879–886, Dec. 1998, doi: 10.1063/1.593520.
- [68] H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, "Optical properties of disordered molecular aggregates: A numerical study," *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 7880–7890, Dec. 1991, doi: 10.1063/1.461317.
- [69] A. N. Lebedenko, R. S. Grynyov, G. Ya. Guralchuk, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and Y. V. Malyukin, "Coherent Mechanism of Exciton Transport in

- Disordered J-Aggregates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 29, pp. 12883–12887, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp903328r.
- [70] K. S. Song and R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, 2nd ed., vol. 105. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. doi: 10.1007/978-3-642-85236-7.
- [71] Y. V. Malyukin, A. V. Sorokin, and V. P. Semynozhenko, “Features of exciton dynamics in molecular nanoclusters (J-aggregates): Exciton self-trapping (Review Article),” *Low Temperature Physics*, vol. 42, no. 6, pp. 429–440, 2016, doi: 10.1063/1.4955493.
- [72] Y. Malyukin, “Coexistence of free and self-trapped excitons in disordered J-aggregates,” *physica status solidi (c)*, vol. 3, no. 10, pp. 3386–3393, Nov. 2006, doi: 10.1002/pssc.200672139.
- [73] D. Embriaco, D. B. Balagurov, G. C. La Rocca, and V. M. Agranovich, “Topical questions in the photophysics of J aggregates,” *Physica Status Solidi C: Conferences*, vol. 1, no. 6, pp. 1429–1438, 2004, doi: 10.1002/pssc.200304081.
- [74] M. D. Klein, K. E. Shulenberger, U. Barotov, T. Šverko, and M. G. Bawendi, “Supramolecular Lattice Deformation and Exciton Trapping in Nanotubular J-Aggregates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 8, pp. 4095–4105, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10540.
- [75] I. K. Katrunov, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and Yu. V. Malyukin, “Manifestation of Exciton-Lattice Interaction in J-Aggregates,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 535, no. 1, pp. 57–63, Mar. 2011, doi: 10.1080/15421406.2011.537904.
- [76] A. H. Herz, “Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 237–298, 1977, doi: 10.1016/0001-8686(77)80011-0.
- [77] D. Takahashi, H. Oda, T. Izumi, and R. Hirohashi, “Substituent effects on aggregation phenomena in aqueous solution of thiocarbocyanine dyes,” *Dyes and Pigments*, vol. 66, no. 1, pp. 1–6, 2005, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.08.008.
- [78] J. Xiang, X. Yang, C. Chen, Y. Tang, W. Yan, and G. Xu, “Effects of NaCl on the J-aggregation of two thiocarbocyanine dyes in aqueous solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 258, no. 1, pp. 198–205, 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(02)00187-X.
- [79] H. Yao, T. Isohashi, and K. Kimura, “Electrolyte-induced mesoscopic aggregation of thiocarbocyanine dye in aqueous solution: Counterion size specificity,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 25, pp. 7176–7183, 2007, doi: 10.1021/jp070520h.

- [80] I. A. Struganova, H. Lim, and S. A. Morgan, "The influence of inorganic salts and bases on the formation of the J-band in the absorption and fluorescence spectra of the diluted aqueous solutions of TDBC," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 42, pp. 11047–11050, 2002, doi: 10.1021/jp013511w.
- [81] S. R. Clowes *et al.*, "Mueller Matrix Polarimetry on Cyanine Dye J-Aggregates," *Molecules*, vol. 28, no. 4, p. 1523, Feb. 2023, doi: 10.3390/molecules28041523.
- [82] C. Sun, S. Zhou, and P. Chen, "Effects of different H⁺ sources on formation of J aggregation of cyanine dye," *The Imaging Science Journal*, vol. 54, no. 3, pp. 142–146, Sep. 2006, doi: 10.1179/174313106X106296.
- [83] Y. Egawa, R. Hayashida, and J. Anzai, "pH-Induced Interconversion between J-Aggregates and H-Aggregates of 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in Polyelectrolyte Multilayer Films," *Langmuir*, vol. 23, no. 26, pp. 13146–13150, Dec. 2007, doi: 10.1021/la701957b.
- [84] L. Ding, J. Yang, M. Dai, S. Li, K. Yin, and J. Li, "Effect of environmental factors on the aggregation behavior of astaxanthin in water," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 280, p. 121506, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.saa.2022.121506.
- [85] H. von Berlepsch, C. Böttcher, and L. Dähne, "Structure of J-aggregates of pseudoisocyanine dye in aqueous solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 37, pp. 8792–8799, 2000, doi: 10.1021/jp000085q.
- [86] A. N. Lebedenko, G. Ya. Guralchuk, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and Y. V. Malyukin, "Pseudoisocyanine J-aggregate to optical waveguiding crystallite transition: Microscopic and microspectroscopic exploration," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 36, pp. 17772–17775, 2006, doi: 10.1021/jp061965t.
- [87] A. V. Sorokin, I. Yu. Ropakova, S. L. Yefimova, and Yu. V. Malyukin, "Influence of pseudoisocyanine J-aggregate agglomeration on the optical properties," *Functional materials*, vol. 25, no. 1, pp. 088–092, Mar. 2018, doi: 10.15407/fm25.01.088.
- [88] H. von Berlepsch *et al.*, "Supramolecular structures of J-aggregates of carbocyanine dyes in solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 22, pp. 5255–5262, 2000, doi: 10.1021/jp000220z.
- [89] A. V. Sorokin *et al.*, "Strong difference between optical properties and morphologies for J-Aggregates of similar cyanine dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 152, pp. 49–53, May 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.01.032.

- [90] S. Kirstein and S. Daehne, "J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: Self-organization of artificial light harvesting complexes," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2006, pp. 1–21, 2006, doi: 10.1155/IJP/2006/20363.
- [91] H. v. Berlepsch and C. Böttcher, "Supramolecular Structure of TTBC J-Aggregates in Solution and on Surface," *Langmuir*, vol. 29, no. 16, pp. 4948–4958, Apr. 2013, doi: 10.1021/la400417d.
- [92] Yu. V. Malyukin, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and A. N. Lebedenko, "Photo-induced reorganization of molecular packing of amphi-PIC J-aggregates (single J-aggregate spectroscopy)," *J. Lumin.*, vol. 112, no. 1–4, pp. 429–433, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.jlumin.2004.09.082.
- [93] G. Ya. Guralchuk *et al.*, "Specificity of Cyanine Dye L-21 Aggregation in Solutions with Nucleic Acids," *J. Fluoresc.*, vol. 17, no. 4, pp. 370–376, Jul. 2007, doi: 10.1007/s10895-007-0201-5.
- [94] M. Yu. Losytskyy and V. M. Yashchuk, "Fluorescent J-Aggregates and Their Biological Applications," in *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology II: Molecular Constructions, Polymers and Nanoparticles*, A. P. Demchenko, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 135–157. doi: 10.1007/978-3-642-04701-5_4.
- [95] M. Y. Losytskyy, V. M. Yashchuk, S. S. Lukashov, and S. M. Yarmoluk, "Davydov Splitting in Spectra of Cyanine Dye J-Aggregates, Formed on the Polynucleotides," *J. Fluoresc.*, vol. 12, no. 1, pp. 109–112, 2002, doi: 10.1023/A:1015379723901.
- [96] J. O. Smith, D. A. Olson, and B. A. Armitage, "Molecular Recognition of PNA-Containing Hybrids: Spontaneous Assembly of Helical Cyanine Dye Aggregates on PNA Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 12, pp. 2686–2695, Mar. 1999, doi: 10.1021/ja9837553.
- [97] M. Wang, G. L. Silva, and B. A. Armitage, "DNA-Templated Formation of a Helical Cyanine Dye J-Aggregate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 41, pp. 9977–9986, Oct. 2000, doi: 10.1021/ja002184n.
- [98] R. A. Garoff, E. A. Litzinger, R. E. Connor, I. Fishman, and B. A. Armitage, "Helical Aggregation of Cyanine Dyes on DNA Templates: Effect of Dye Structure on Formation of Homo- and Heteroaggregates," *Langmuir*, vol. 18, no. 16, pp. 6330–6337, Aug. 2002, doi: 10.1021/la025742f.
- [99] B. A. Armitage, "Cyanine Dye–DNA Interactions: Intercalation, Groove Binding, and Aggregation," in *Topics in Current Chemistry*, vol. 253, 2005, pp. 55–76. doi: 10.1007/b100442.

- [100] T. Y. Ogul'chansky, M. Y. Losytskyy, V. B. Kovalska, S. S. Lukashov, V. M. Yashchuk, and S. M. Yarmoluk, "Interaction of cyanine dyes with nucleic acids. XVIII. Formation of the carbocyanine dye J-aggregates in nucleic acid grooves," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 57, no. 13, pp. 2705–2715, Nov. 2001, doi: 10.1016/S1386-1425(01)00537-6.
- [101] A. S. R. Koti and N. Periasamy, "Self-assembly of template-directed J-aggregates of porphyrin," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 369–371, 2003, doi: 10.1021/cm025664h.
- [102] O. K. Kim, J. Melinger, S. J. Chung, and M. Pepitone, "Supramolecular device for artificial photosynthetic mimics as helix-mediated antenna/reaction center ensemble," *Org. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 1625–1628, 2008, doi: 10.1021/ol800320f.
- [103] R. V. Pereira and M. H. Gehlen, "Fluorescence of acridinic dyes in anionic surfactant solution," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 61, no. 13–14, pp. 2926–2932, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.saa.2004.11.009.
- [104] S. Kirstein and S. Daehne, "J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: Self-organization of artificial light harvesting complexes," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2006, pp. 1–21, 2006, doi: 10.1155/IJP/2006/20363.
- [105] N. O. Mchedlov-Petrosyan, S. A. Shapovalov, V. L. Koval, T. A. Shakhverdov, and Y. A. Bochkaryov, "The surfactant-induced formation of J- and H-aggregates in aqueous pseudoisocyanine solutions," *Dyes and Pigments*, vol. 19, no. 1, pp. 33–40, Jan. 1992, doi: 10.1016/0143-7208(92)87009-P.
- [106] U. De Rossi, S. Daehne, and M. Lindrum, "Increased Coupling Size in J-Aggregates through N-n-Alkyl Betaine Surfactants," *Langmuir*, vol. 12, no. 5, pp. 1159–1165, 1996.
- [107] Yu. V. Malyukin, S. L. Efimova, and K. Kemnitz, "Spectroscopy of intermolecular interaction in the system: Dye–sodium dodecylsulphate micelles," *J. Lumin.*, vol. 94–95, pp. 239–242, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0022-2313(01)00286-1.
- [108] P. W. Bohn, "Aspects of structure and energy transport in artificial molecular assemblies," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 1, pp. 37–60, 1993.
- [109] A. K. Chibisov, V. I. Prokhorenko, and H. Görner, "Effects of surfactants on the aggregation behaviour of thiacyanocyanine dyes," *Chem. Phys.*, vol. 250, no. 1, pp. 47–60, Nov. 1999, doi: 10.1016/S0301-0104(99)00245-1.
- [110] N. C. Maiti, S. Mazumdar, and N. Periasamy, "J- and H-Aggregates of Porphyrins with Surfactants: Fluorescence, Stopped Flow and Electron Microscopy Studies,"

- Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (JPP)*, vol. 02, no. 05, pp. 369–376, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-1409(199807/10)2:4/5<369::AID-JPP92>3.0.CO;2-3.
- [111] A. K. Chibisov, G. V. Zakharova, and H. Görner, “Photoprocesses of thiamonomethinecyanine monomers and dimers,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 1, pp. 44–49, 2001, doi: 10.1039/b005683i.
- [112] X. Li, Y. Xie, Z. Chen, and G. Zou, “The interaction of 2-hydroquinone-5,10,15,20-tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrin with surfactants: solubilization and J-aggregates,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 61, no. 11–12, pp. 2468–2473, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.saa.2004.09.011.
- [113] H. von Berlepsch, S. Kirstein, R. Hania, A. Pugžlys, and C. Böttcher, “Modification of the Nanoscale Structure of the J-Aggregate of a Sulfonate-Substituted Amphiphilic Carbocyanine Dye through Incorporation of Surface-Active Additives,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 7, pp. 1701–1711, Feb. 2007, doi: 10.1021/jp065826n.
- [114] X. Li, Z. Zheng, M. Han, Z. Chen, and G. Zou, “Tuning J-Aggregates of Tetra(p -hydroxyphenyl)porphyrin by the Headgroups of Ionic Surfactants in Acidic Nonionic Micellar Solution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 17, pp. 4342–4348, May 2007, doi: 10.1021/jp067148a.
- [115] X. Li, D. Li, W. Zeng, G. Zou, and Z. Chen, “Exciton Coupling of Tetra(p -hydroxyphenyl)porphyrin Controlled by Substituents of Counterions in Triton X-100 Micellar Solution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 6, pp. 1502–1506, Feb. 2007, doi: 10.1021/jp0669815.
- [116] G. Ya. Guralchuk *et al.*, “Strong enhancement of cyanine dye aggregation by a cationic surfactant,” *Functional Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 228–232, 2007.
- [117] G. Ya. Guralchuk *et al.*, “Anomalous Surfactant-Induced Enhancement of Luminescence Quantum Yield of Cyanine Dye J-Aggregates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 38, pp. 14762–14768, Sep. 2008, doi: 10.1021/jp802933n.
- [118] S. Yefimova, A. Lebed, A. Sorokin, G. Guralchuk, I. Borovoy, and Y. Malyukin, “J-type aggregation of squaraine dye Sq-2Me in surfactant solutions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 165, pp. 113–118, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.molliq.2011.10.016.
- [119] A. Nabok, *Organic and inorganic nanostructures*. Boston: Artech House, 2005. Accessed: Mar. 09, 2018. [Online]. Available: <http://us.artechhouse.com/Organic-and-Inorganic-Nanostructures-P866.aspx>

- [120] F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, "J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 15, pp. 3376–3410, Apr. 2011, doi: 10.1002/anie.201002307.
- [121] A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and Y. V. Malyukin, "Polymer-Bound Supramolecular J-Aggregates: Optical Properties and Applications," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018, pp. 1–33. doi: 10.1002/0471440264.pst664.
- [122] T. L. Penner and D. Möbius, "Photoinduced Electron-Transfer Processes in Monolayer Assemblies. Supersensitization in a Three-Component System," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 26, pp. 7407–7413, 1982, doi: 10.1021/ja00390a004.
- [123] D. Möbius and H. Kuhn, "Energy transfer in monolayers with cyanine dye Scheibe aggregates," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 5138–5141, Nov. 1988, doi: 10.1063/1.342421.
- [124] J. A. Tuszyński, M. F. Jørgensen, and D. Möbius, "Mechanisms of exciton energy transfer in Scheibe aggregates," *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 4, pp. 4374–4383, Apr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.59.4374.
- [125] L. Wolthaus, A. Schaper, and D. Möbius, "Brickstone arrangement in J-aggregates on an amphiphilic merocyanine dye," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 225, no. 4–6, pp. 322–326, 1994, doi: 10.1016/0009-2614(94)87088-8.
- [126] Y. Yonezawa, H. Kurokawa, and T. Sato, "Excitation energy transfer between J-aggregates of cyanine dyes in mixed monolayer assemblies," *J. Lumin.*, vol. 54, no. 5, pp. 285–295, 1993, doi: 10.1016/0022-2313(93)90087-4.
- [127] A. Yamaguchi, N. Kometani, and Y. Yonezawa, "Spectroscopic properties of the mixed J-aggregate of unsymmetric merocyanine dyes in wide temperature range," *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1–2, pp. 125–135, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.01.059.
- [128] H. Ishizawa, T. Sato, M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, and Y. Yonezawa, "Preparation and fluorescence properties of mixed J-aggregates of quinocyanine dyes," *Thin Solid Films*, vol. 284–285, pp. 134–137, 1996, doi: 10.1016/S0040-6090(95)08289-1.
- [129] A. Yamaguchi, N. Kotnetani, and Y. Yonezawa, "Luminescence properties of the mixed J-aggregate of oxacyanine dye and thiacyanine dye. Formation of a persistence-type aggregate," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 4, pp. 1408–1414, 2005, doi: 10.1021/jp0405557.

- [130] Y. Yonezawa, A. Yamaguchi, and N. Kometani, "Spectroscopic properties of persistence-type dye aggregate in wide temperature range," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284–285, pp. 223–228, 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.01.004.
- [131] M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, Y. Yonezawa, H. Ishizawa, and T. Sato, "Anomalous behavior of the J-aggregate of quinocyanine dyes in the mixed Langmuir-Blodgett films," *Phys. Scr.*, vol. 56, no. 1, pp. 125–128, Jul. 1997, doi: 10.1088/0031-8949/56/1/017.
- [132] Y. Yonezawa, A. Yamaguchi, and N. Kometani, "Exciton delocalization of the J-aggregate of oxacyanine dye and thiacyanine dye in LB films," *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, vol. 242, no. 4, pp. 803–806, 2005, doi: 10.1002/pssb.200460002.
- [133] D. Noukakis, M. Van der Auweraer, and F. C. De Schryver, "Mechanism of Photosensitized Charge Injection from Organic Dyes Incorporated in Langmuir-Blodgett Films into SnO₂," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11745–11750, Nov. 1994, doi: 10.1021/j100096a019.
- [134] Á. Gil, I. Arístegui, A. Suárez, I. Sánchez, and D. Möbius, "Effect of additives on J-aggregate formation of a merocyanine and energy transfer in monolayers at the air-water interface," *Langmuir*, vol. 18, no. 22, pp. 8527–8534, 2002, doi: 10.1021/la026095v.
- [135] S. Chakraborty, P. Debnath, D. Dey, D. Bhattacharjee, and S. A. Hussain, "Formation of fluorescent H-aggregates of a cyanine dye in ultrathin film and its effect on energy transfer," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 293, pp. 57–64, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.07.018.
- [136] P. Debnath, S. Chakraborty, S. Deb, J. Nath, D. Bhattacharjee, and S. A. Hussain, "Reversible Transition between Excimer and J-Aggregate of Indocarbocyanine Dye in Langmuir-Blodgett (LB) Films," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 17, pp. 9429–9441, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02111.
- [137] P. Debnath *et al.*, "Stability of J-aggregated species in an indocarbocyanine dye in Langmuir-Blodgett Films," *J. Lumin.*, vol. 179, pp. 287–296, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.07.027.
- [138] M. Yu. Losytskyy and V. M. Yashchuk, "Fluorescent J-Aggregates and Their Biological Applications," in *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology II: Molecular Constructions, Polymers and Nanoparticles*, A. P. Demchenko, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 135–157. doi: 10.1007/978-3-642-04701-5_4.
- [139] J. Heo *et al.*, "Recent trends in molecular aggregates: An exploration of biomedicine," *Aggregate*, vol. 3, no. 2, Apr. 2022, doi: 10.1002/agt2.159.

- [140] M. Reers, T. W. Smith, and L. B. Chen, “J-Aggregate Formation of a Carbocyanine as a Quantitative Fluorescent Indicator of Membrane Potential,” *Biochemistry*, 1991, doi: 10.1021/bi00232a015.
- [141] S. T. Smiley *et al.*, “Intracellular heterogeneity in mitochondrial membrane potentials revealed by a J-aggregate-forming lipophilic cation JC-1,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 88, no. 9, pp. 3671–3675, May 1991, doi: 10.1073/pnas.88.9.3671.
- [142] S. Salvioli, A. Ardizzoni, C. Franceschi, and A. Cossarizza, “JC-1, but not DiOC 6 (3) or rhodamine 123, is a reliable fluorescent probe to assess $\Delta \Psi$ changes in intact cells: implications for studies on mitochondrial functionality during apoptosis,” *FEBS Lett.*, vol. 411, no. 1, pp. 77–82, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0014-5793(97)00669-8.
- [143] G. Ya. Guralchuk *et al.*, “Specificity of Cyanine Dye L-21 Aggregation in Solutions with Nucleic Acids,” *J. Fluoresc.*, vol. 17, no. 4, pp. 370–376, Jul. 2007, doi: 10.1007/s10895-007-0201-5.
- [144] É. Boulais *et al.*, “Programmed coherent coupling in a synthetic DNA-based excitonic circuit,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 2, pp. 159–166, Feb. 2018, doi: 10.1038/nmat5033.
- [145] M. Chiriboga *et al.*, “Understanding Self-Assembled Pseudoisocyanine Dye Aggregates in DNA Nanostructures and Their Exciton Relay Transfer Capabilities,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 126, no. 1, pp. 110–122, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcb.1c09048.
- [146] M. Y. Losytskyy, V. M. Yashchuk, S. S. Lukashov, and S. M. Yarmoluk, “Davydov Splitting in Spectra of Cyanine Dye J-Aggregates, Formed on the Polynucleotides,” *J. Fluoresc.*, vol. 12, no. 1, pp. 109–112, 2002, doi: 10.1023/A:1015379723901.
- [147] T. Y. Ogul’chansky, M. Y. Losytskyy, V. B. Kovalska, S. S. Lukashov, V. M. Yashchuk, and S. M. Yarmoluk, “Interaction of cyanine dyes with nucleic acids. XVIII. Formation of the carbocyanine dye J-aggregates in nucleic acid grooves,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 57, no. 13, pp. 2705–2715, Nov. 2001, doi: 10.1016/S1386-1425(01)00537-6.
- [148] S. Xu, H.-W. Liu, S.-Y. Huan, L. Yuan, and X.-B. Zhang, “Recent progress in utilizing near-infrared J-aggregates for imaging and cancer therapy,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 3, pp. 1076–1089, 2021, doi: 10.1039/D0QM00557F.
- [149] K. Li *et al.*, “J-aggregates of meso-[2,2]paracyclophanyl-BODIPY dye for NIR-II imaging,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, p. 2376, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22686-z.

- [150] Z. Li *et al.*, “In situ orderly self-assembly strategy affording NIR-II-J-aggregates for in vivo imaging and surgical navigation,” *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, p. 1843, Apr. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-37586-7.
- [151] D. Miranda *et al.*, “Highly-Soluble Cyanine J-aggregates Entrapped by Liposomes for In Vivo Optical Imaging around 930 nm,” *Theranostics*, vol. 9, no. 2, pp. 381–390, 2019, doi: 10.7150/thno.28376.
- [152] C. Sun *et al.*, “Aggregates of Cyanine Dye for NIR-II in Vivo Dynamic Vascular Imaging beyond 1500 nm,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 49, pp. 19221–19225, Dec. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b10043.
- [153] D. O. Faulkner, J. J. McDowell, A. J. Price, D. D. Perovic, N. P. Kherani, and G. A. Ozin, “Measurement of absolute photoluminescence quantum yields using integrating spheres - Which way to go?,” *Laser Photon. Rev.*, vol. 6, no. 6, pp. 802–806, Nov. 2012, doi: 10.1002/lpor.201200077.
- [154] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, “An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency,” *Advanced Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, Mar. 1997, doi: 10.1002/adma.19970090308.
- [155] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. Boston, MA: Springer US, 2006. doi: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [156] K. Suzuki *et al.*, “Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 42, pp. 9850–9860, 2009, doi: 10.1039/b912178a.
- [157] T.-S. Ahn, R. O. Al-Kaysi, A. M. Müller, K. M. Wentz, and C. J. Bardeen, “Self-absorption correction for solid-state photoluminescence quantum yields obtained from integrating sphere measurements,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 8, p. 086105, Aug. 2007, doi: 10.1063/1.2768926.
- [158] I. A. Struganova, M. Hazell, J. Gaitor, D. McNally-Carr, and S. Zivanovic, “Influence of Inorganic Salts and Bases on the J-Band in the Absorption Spectra of Water Solutions of 1,1′-Diethyl-2,2′-cyanine Iodide,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 15, pp. 2650–2656, Apr. 2003, doi: 10.1021/jp0223004.
- [159] T. Peters, *All About Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications*. San Diego: Academic Press, 1995. doi: 10.1016/B978-0-12-552110-9.X5000-4.
- [160] Yu. P. Piryatinski, M. S. Furier, and V. G. Nazarenko, “Electrooptical properties of liquid crystal n-pentil-n,-cyanobifenil with J-aggregates of astrofloxine,”

- Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol. 4, no. 4, pp. 375–382, Dec. 2001, doi: 10.15407/spqeo4.04.375.
- [161] P. Sun *et al.*, “J-Aggregate squaraine nanoparticles with bright NIR-II fluorescence for imaging guided photothermal therapy,” *Chemical Communications*, vol. 54, no. 95, pp. 13395–13398, 2018, doi: 10.1039/C8CC08096H.
- [162] D. Miranda *et al.*, “Highly-Soluble Cyanine J-aggregates Entrapped by Liposomes for In Vivo Optical Imaging around 930 nm,” *Theranostics*, vol. 9, no. 2, pp. 381–390, 2019, doi: 10.7150/thno.28376.
- [163] C. Sun *et al.*, “J -Aggregates of Cyanine Dye for NIR-II in Vivo Dynamic Vascular Imaging beyond 1500 nm,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 49, pp. 19221–19225, Dec. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b10043.
- [164] C.-A. Shen and F. Würthner, “NIR-emitting squaraine J-aggregate nanosheets,” *Chemical Communications*, vol. 56, no. 68, pp. 9878–9881, 2020, doi: 10.1039/D0CC03686B.
- [165] S. Xu, H.-W. Liu, S.-Y. Huan, L. Yuan, and X.-B. Zhang, “Recent progress in utilizing near-infrared J-aggregates for imaging and cancer therapy,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 3, pp. 1076–1089, 2021, doi: 10.1039/D0QM00557F.
- [166] K. Li *et al.*, “J-aggregates of meso-[2.2]paracyclophanyl-BODIPY dye for NIR-II imaging,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, p. 2376, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22686-z.
- [167] W. Chen *et al.*, “Shortwave Infrared Imaging with J-Aggregates Stabilized in Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 32, pp. 12475–12480, Aug. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b05195.
- [168] P. R. Patlolla, N. Desai, S. Gupta, and B. Datta, “Interaction of a dimeric carbocyanine dye aggregate with bovine serum albumin in non-aggregated and aggregated forms,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 209, pp. 256–263, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.saa.2018.10.048.
- [169] Y. Zhang, H. Du, Y. Tang, G. Xu, and W. Yan, “Spectroscopic investigation on the interaction of J-aggregate with human serum albumin,” *Biophys. Chem.*, vol. 128, no. 2–3, pp. 197–203, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.bpc.2007.04.002.
- [170] R. Tian *et al.*, “Albumin-chaperoned cyanine dye yields superbright NIR-II fluorophore with enhanced pharmacokinetics,” *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 9, Sep. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aaw0672.
- [171] S. M. Usama, G. K. Park, S. Nomura, Y. Baek, H. S. Choi, and K. Burgess, “Role of Albumin in Accumulation and Persistence of Tumor-Seeking Cyanine Dyes,”

- Bioconjug. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 248–259, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.bioconjchem.9b00771.
- [172] T. Desmettre, J. M. Devoisselle, and S. Mordon, “Fluorescence Properties and Metabolic Features of Indocyanine Green (ICG) as Related to Angiography,” *Surv. Ophthalmol.*, vol. 45, no. 1, pp. 15–27, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0039-6257(00)00123-5.
- [173] F. An *et al.*, “Rationally assembled albumin/indocyanine green nanocomplex for enhanced tumor imaging to guide photothermal therapy,” *J. Nanobiotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 49, Dec. 2020, doi: 10.1186/s12951-020-00603-8.
- [174] M. Maciążek-Jurczyk *et al.*, “Human Serum Albumin Aggregation/Fibrillation and its Abilities to Drugs Binding,” *Molecules*, vol. 25, no. 3, p. 618, Jan. 2020, doi: 10.3390/molecules25030618.
- [175] P. Taboada, S. Barbosa, E. Castro, and V. Mosquera, “Amyloid Fibril Formation and Other Aggregate Species Formed by Human Serum Albumin Association,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 42, pp. 20733–20736, Oct. 2006, doi: 10.1021/jp064861r.
- [176] P. P. Madeira, I. L. D. Rocha, M. E. Rosa, M. G. Freire, and J. A. P. Coutinho, “On the aggregation of bovine serum albumin,” *J. Mol. Liq.*, vol. 349, p. 118183, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118183.
- [177] E. Lang, A. Sorokin, M. Drechsler, Y. V. Malyukin, and J. Köhler, “Optical Spectroscopy on Individual amphi-PIC J-Aggregates,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2635–2640, Dec. 2005, doi: 10.1021/nl051132z.
- [178] A. V. Sorokin, I. I. Filimonova, R. S. Grynyov, G. Y. Guralchuk, S. L. Yefimova, and Y. V. Malyukin, “Control of exciton migration efficiency in disordered J-aggregates,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 2, pp. 1299–1305, 2010, doi: 10.1021/jp906665j.
- [179] Yu. V. Malyukin, B. A. Gnap, A. V. Sorokin, and S. L. Yefimova, “Control of electron–lattice interaction in organic nanoclusters,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 12, pp. 2008–2011, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.01.029.
- [180] A. I. Luik, Yu. N. Naboka, S. E. Mogilevich, T. O. Hushcha, and N. I. Mischenko, “Study of human serum albumin structure by dynamic light scattering: two types of reactions under different pH and interaction with physiologically active compounds,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, no. 10, pp. 1503–1507, Sep. 1998, doi: 10.1016/S1386-1425(98)00171-1.

- [181] J. Mariam, S. Sivakami, and P. M. Dongre, “Albumin corona on nanoparticles – a strategic approach in drug delivery,” *Drug Deliv.*, vol. 23, no. 8, pp. 2668–2676, Oct. 2016, doi: 10.3109/10717544.2015.1048488.
- [182] M. Kokkinopoulou, J. Simon, K. Landfester, V. Mailänder, and I. Lieberwirth, “Visualization of the protein corona: towards a biomolecular understanding of nanoparticle-cell-interactions,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 25, pp. 8858–8870, 2017, doi: 10.1039/C7NR02977B.
- [183] M.-M. Yin, W.-Q. Chen, Y.-Q. Lu, J.-Y. Han, Y. Liu, and F.-L. Jiang, “A model beyond protein corona: thermodynamics and binding stoichiometries of the interactions between ultrasmall gold nanoclusters and proteins,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 7, pp. 4573–4585, 2020, doi: 10.1039/C9NR09170J.
- [184] R. García-Álvarez and M. Vallet-Regí, “Hard and Soft Protein Corona of Nanomaterials: Analysis and Relevance,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, p. 888, Mar. 2021, doi: 10.3390/nano11040888.
- [185] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley-VCH, 1998. doi: 10.1002/9783527618156.
- [186] A. P. Demchenko, “Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection,” *Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 8, no. 2, p. 022001, Feb. 2020, doi: 10.1088/2050-6120/ab7365.
- [187] A. Eisfeld, S. M. Vlamming, V. A. Malyshev, and J. Knoester, “Excitons in Molecular Aggregates with Lévy-Type Disorder: Anomalous Localization and Exchange Broadening of Optical Spectra,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, p. 137402, Sep. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.137402.
- [188] A. Merdasa, Á. J. Jiménez, R. Camacho, M. Meyer, F. Würthner, and I. G. Scheblykin, “Single Lévy States—Disorder Induced Energy Funnels in Molecular Aggregates,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 12, pp. 6774–6781, Dec. 2014, doi: 10.1021/nl5021188.
- [189] A. N. Lebedenko, R. S. Grynyov, G. Ya. Guralchuk, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, and Y. V. Malyukin, “Coherent Mechanism of Exciton Transport in Disordered J-Aggregates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 29, pp. 12883–12887, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp903328r.
- [190] A. V. Sorokin *et al.*, “Exciton Dynamics and Self-Trapping of Carbocyanine J-Aggregates in Polymer Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 14, pp. 9428–9444, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09338.

- [191] K. A. Clark, E. L. Krueger, and D. A. Vanden Bout, "Direct Measurement of Energy Migration in Supramolecular," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, pp. 2274–2282, 2014, doi: 10.1021/jz500634f.
- [192] A. Sorokin, V. Prokopiuk, I. Grankina, I. Borovoy, A. Tkachenko, and S. Yefimova, "Amphi-PIC J-Aggregate - Protein Complexes: Stability in Blood and Toxicity to Cell Cultures," in *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, IEEE, Sep. 2022, pp. 1–5. doi: 10.1109/NAP55339.2022.9934581.
- [193] P. Sun *et al.*, "J-Aggregate squaraine nanoparticles with bright NIR-II fluorescence for imaging guided photothermal therapy," *Chemical Communications*, vol. 54, no. 95, pp. 13395–13398, 2018, doi: 10.1039/C8CC08096H.
- [194] C. Sun *et al.*, "J -Aggregates of Cyanine Dye for NIR-II in Vivo Dynamic Vascular Imaging beyond 1500 nm," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 49, pp. 19221–19225, Dec. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b10043.
- [195] C.-A. Shen and F. Würthner, "NIR-emitting squaraine J-aggregate nanosheets," *Chemical Communications*, vol. 56, no. 68, pp. 9878–9881, 2020, doi: 10.1039/D0CC03686B.
- [196] W. Chen *et al.*, "Shortwave Infrared Imaging with J-Aggregates Stabilized in Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 32, pp. 12475–12480, Aug. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b05195.
- [197] S. L. Yefimova, G. V. Grygorova, V. K. Klochkov, I. A. Borovoy, A. V. Sorokin, and Y. V. Malyukin, "Molecular Arrangement in Cyanine Dye J-Aggregates Formed on CeO₂ Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 36, pp. 20996–21003, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06590.
- [198] A. V. Sorokin, I. Yu. Ropakova, S. L. Yefimova, and Yu. V. Malyukin, "Influence of pseudoisocyanine J-aggregate agglomeration on the optical properties," *Functional materials*, vol. 25, no. 1, pp. 088–092, Mar. 2018, doi: 10.15407/fm25.01.088.
- [199] J. Picot, C. L. Guerin, C. Le Van Kim, and C. M. Boulanger, "Flow cytometry: retrospective, fundamentals and recent instrumentation," *Cytotechnology*, vol. 64, no. 2, pp. 109–130, Mar. 2012, doi: 10.1007/s10616-011-9415-0.
- [200] K. M. McKinnon, "Flow Cytometry: An Overview," *Curr. Protoc. Immunol.*, vol. 120, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.1002/cpim.40.

- [201] M. Diez-Silva, M. Dao, J. Han, C.-T. Lim, and S. Suresh, "Shape and Biomechanical Characteristics of Human Red Blood Cells in Health and Disease," *MRS Bull.*, vol. 35, no. 5, pp. 382–388, May 2010, doi: 10.1557/mrs2010.571.
- [202] G. Schmid-Schonbein, Y. Shih, and S. Chien, "Morphometry of human leukocytes," *Blood*, vol. 56, no. 5, pp. 866–875, Nov. 1980, doi: 10.1182/blood.V56.5.866.866.
- [203] T. Kato, N. Mizoshita, and K. Kishimoto, "Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, no. 1, pp. 38–68, Jan. 2006, doi: 10.1002/anie.200501384.
- [204] J. Prakash, S. Khan, S. Chauhan, and A. M. Biradar, "Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress," *J. Mol. Liq.*, vol. 297, p. 112052, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112052.
- [205] F. Ahmad, M. Luqman, and M. Jamil, "Advances in the metal nanoparticles (MNPs) doped liquid crystals and polymer dispersed liquid crystal (PDLC) composites and their applications - a review," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 731, no. 1, pp. 1–33, Dec. 2021, doi: 10.1080/15421406.2021.1954759.
- [206] R. F. de Souza, S. Zaccheroni, M. Ricci, and C. Zannoni, "Dynamic self-assembly of active particles in liquid crystals," *J. Mol. Liq.*, vol. 352, p. 118692, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118692.
- [207] A. K. Singh and S. P. Singh, "Revisiting hierarchical arrangement of quantum dots in presence of liquid crystal media," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 746, no. 1, pp. 22–68, Oct. 2022, doi: 10.1080/15421406.2022.2078589.
- [208] M. T. Sims, "Dyes as guests in ordered systems: current understanding and future directions," *Liq. Cryst.*, vol. 43, no. 13–15, pp. 2363–2374, Dec. 2016, doi: 10.1080/02678292.2016.1189613.
- [209] Y. Wang, J. Shi, J. Chen, W. Zhu, and E. Baranoff, "Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarised emission," *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 3, no. 31, pp. 7993–8005, 2015, doi: 10.1039/C5TC01565K.
- [210] H. Lu *et al.*, "Highly polarized absorption and emission from polymer-stabilized smectic guest-host systems," *Liq. Cryst.*, vol. 46, no. 10, pp. 1574–1583, Aug. 2019, doi: 10.1080/02678292.2019.1640902.
- [211] S. Venkatesh, P. K. Yadav, D. C. Hasija, V. R. Patil, and M. M. V. Ramana, "Novel blue-light emitting fluorescent liquid crystals based on 4, 4'-(2-(tert-

- butyl)- anthracene-9, 10-diyl)diphenol and their optical behavior,” *J. Mol. Liq.*, vol. 310, p. 113265, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113265.
- [212] T. Sakurai, M. Kobayashi, H. Yoshida, and M. Shimizu, “Remarkable Increase of Fluorescence Quantum Efficiency by Cyano Substitution on an ESIPT Molecule 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole: A Highly Photoluminescent Liquid Crystal Dopant,” *Crystals (Basel)*., vol. 11, no. 9, p. 1105, Sep. 2021, doi: 10.3390/cryst11091105.
- [213] S. Yang, B. Zhang, S. R. Murdock, and P. J. Collings, “Orientational order of dyes in a lyotropic chromonic liquid crystal,” *Soft Matter*, vol. 18, no. 38, pp. 7415–7421, 2022, doi: 10.1039/D2SM01110G.
- [214] X. Zhang *et al.*, “Liquid crystal-templated chiral nanomaterials: from chiral plasmonics to circularly polarized luminescence,” *Light Sci. Appl.*, vol. 11, no. 1, p. 223, Jul. 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00913-6.
- [215] N. Wang, J. S. Evans, J. Mei, J. Zhang, I.-C. Khoo, and S. He, “Lasing properties of a cholesteric liquid crystal containing aggregation-induced-emission material,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 26, p. 33938, Dec. 2015, doi: 10.1364/OE.23.033938.
- [216] L.-X. Guo *et al.*, “Luminescent liquid crystals bearing an aggregation-induced emission active tetraphenylthiophene fluorophore,” *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 7, no. 16, pp. 4828–4837, 2019, doi: 10.1039/C9TC00448C.
- [217] J. Voskuhl and M. Giese, “Mesogens with aggregation-induced emission properties: Materials with a bright future,” *Aggregate*, vol. 3, no. 1, Feb. 2022, doi: 10.1002/agt2.124.
- [218] Yu. P. Piryatinskii, V. G. Nazarenko, and O. V. Yatsun, “Controllable electrochromic effect in a liquid-crystal cell with J aggregates,” *Technical Physics Letters*, vol. 25, no. 10, pp. 761–762, Oct. 1999, doi: 10.1134/1.1262626.
- [219] A. Biadasz *et al.*, “The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer,” *J. Mol. Liq.*, vol. 285, pp. 598–606, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.093.
- [220] A. Adamow *et al.*, “The ultra-photostable and electrically modulated Stimulated Emission in perylene-based dye doped liquid crystal,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 2143, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-38484-z.
- [221] S. Makio, N. Kanamaru, and J. Tanaka, “The J-aggregate 5,5',6,6'-Tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-bis(4-sulfobutyl)benzimidazolocarbocyanine Sodium Salt in Aqueous Solution,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 11, pp. 3120–3124, Nov. 1980, doi: 10.1246/bcsj.53.3120.

- [222] A. Pawlik, A. Ouart, S. Kirstein, H.-W. Abraham, and S. Daehne, "Synthesis and UV/Vis Spectra of J-Aggregating 5,5',6,6'-Tetrachlorobenzimidacarbocyanine Dyes for Artificial Light-Harvesting Systems and for Asymmetrical Generation of Supramolecular Helices," *European J. Org. Chem.*, vol. 2003, no. 16, pp. 3065–3080, Aug. 2003, doi: 10.1002/ejoc.200300095.
- [223] M. van Burgel, D. A. Wiersma, and K. Duppen, "The dynamics of one-dimensional excitons in liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 1, pp. 20–33, Jan. 1995, doi: 10.1063/1.469393.
- [224] J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, and D. A. Wiersma, "Optical dynamics of excitons in J aggregates of a carbocyanine dye," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 16, pp. 6362–6370, Apr. 1995, doi: 10.1063/1.1703017.
- [225] M. S. Bradley, J. R. Tischler, and V. Bulović, "Layer-by-Layer J-Aggregate Thin Films with a Peak Absorption Constant of 106 cm⁻¹," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 1881–1886, Aug. 2005, doi: 10.1002/adma.200500233.
- [226] A. V. Sorokin *et al.*, "Strong difference between optical properties and morphologies for J-Aggregates of similar cyanine dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 152, pp. 49–53, May 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.01.032.
- [227] P. V. Pisklova, I. Yu. Ropakova, I. I. Bessalova, S. L. Yefimova, and A. V. Sorokin, "Interaction between molecular aggregates placed into thin layered films," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 753, no. 1, pp. 61–72, Mar. 2023, doi: 10.1080/15421406.2022.2090058.
- [228] P. Pisklova *et al.*, "Features of cyanine dyes aggregation on differently charged TiO₂ matrices," *Chemical Physics Impact*, vol. 6, p. 100176, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.chphi.2023.100176.
- [229] H. Horiuchi *et al.*, "Suppression Mechanism of the Photodegradation of J-Aggregate Thin Films of Cyanine Dyes by Coating with Polysilanes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 14, pp. 6902–6909, Apr. 2011, doi: 10.1021/jp109510x.
- [230] C. Rehhausen *et al.*, "Exciton Migration in Multistranded Perylene Bisimide J-Aggregates," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 16, pp. 6612–6617, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c01669.
- [231] B. Wittmann *et al.*, "Enhancing Long-Range Energy Transport in Supramolecular Architectures by Tailoring Coherence Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 18, pp. 8323–8330, May 2020, doi: 10.1021/jacs.0c01392.

- [232] S. B. Anantharaman *et al.*, “Enhanced Room-Temperature Photoluminescence Quantum Yield in Morphology Controlled J-Aggregates,” *Advanced Science*, vol. 8, no. 4, p. 1903080, Feb. 2021, doi: 10.1002/advs.201903080.
- [233] A. I. Goncharuk, N. I. Lebovka, L. N. Lisetski, and S. S. Minenko, “Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, no. 16, p. 165411, Aug. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/16/165411.
- [234] L. A. Bulavin *et al.*, “Microstructure and optical properties of nematic and cholesteric liquid crystals doped with organo-modified platelets,” *J. Mol. Liq.*, vol. 267, pp. 279–285, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2017.12.078.
- [235] M. Schadt, “Liquid crystal materials and liquid crystal displays,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 27, no. 1, pp. 305–379, Aug. 1997, doi: 10.1146/annurev.matsci.27.1.305.
- [236] O. Buluy, V. Pogorelov, D. Reznikov, and O. Tereschenko, “Electrically Induced Bleaching of Ion-dye Doped Nematic Liquid Crystal,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 375, pp. 89–95, 2002, doi: 10.1080/10587250210616.
- [237] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, and W. Kaiser, “The first step of aggregation of pic: the dimerization,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 3, pp. 498–502, 1981, doi: 10.1016/0009-2614(81)85509-1.
- [238] H.-P. Dorn and A. Müller, “Temperature dependence of the fluorescence lifetime and quantum yield of pseudoisocyanine monomers,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 130, no. 5, pp. 426–431, Oct. 1986, doi: 10.1016/0009-2614(86)80499-7.
- [239] K. Teuchner, S. Dähne, J. Dresner, and J. Prochorow, “The anomalous blue fluorescence of pseudoisocyanine dyes,” *J. Lumin.*, vol. 23, no. 3–4, pp. 413–422, Sep. 1981, doi: 10.1016/0022-2313(81)90144-7.
- [240] O. V. Yaroshchuk, Yu. P. Piryatinskiĭ, L. A. Dolgov, T. V. Bidna, and D. Enke, “Fluorescence of the nematic liquid crystal 5CB in nanoporous glasses,” *Opt. Spectrosc.*, vol. 100, no. 3, pp. 394–399, Mar. 2006, doi: 10.1134/S0030400X06030143.
- [241] T. Bezrodna, V. Melnyk, V. Vorobjev, and G. Puchkovska, “Low-temperature photoluminescence of 5CB liquid crystal,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 7, pp. 1134–1141, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.02.009.
- [242] S. A. Oladepo, “Temperature-dependent fluorescence emission of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl and 4-cyano-4'-hexylbiphenyl liquid crystals and their bulk phase transitions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 323, p. 114590, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114590.

- [243] H. von Berlepsch, C. Böttcher, and L. Dähne, “Structure of J-aggregates of pseudoisocyanine dye in aqueous solution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 37, pp. 8792–8799, 2000, doi: 10.1021/jp000085q.
- [244] A. V. Sorokin *et al.*, “Metal-Enhanced Fluorescence of Pseudoisocyanine J-Aggregates Formed in Layer-by-Layer Assembled Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 5, pp. 2743–2751, Feb. 2015, doi: 10.1021/jp5102626.
- [245] J. L. Banal, T. Kondo, R. Veneziano, M. Bathe, and G. S. Schlau-Cohen, “Photophysics of J-Aggregate-Mediated Energy Transfer on DNA,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 23, pp. 5827–5833, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.jpclett.7b01898.
- [246] M. Chiriboga *et al.*, “Structural and optical variation of pseudoisocyanine aggregates nucleated on DNA substrates,” *Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 11, no. 1, p. 014003, Jan. 2023, doi: 10.1088/2050-6120/acb2b4.
- [247] P. Boháč, Š. Budzák, V. Planetová, R. Klement, and J. Bujdák, “Adsorption-Induced Fluorescence of Pseudoisocyanine Monomers in Systems with Layered Silicates,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 40, pp. 17255–17265, Oct. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03497.
- [248] A. V. Sorokin *et al.*, “Metal-Enhanced Fluorescence of Pseudoisocyanine J-Aggregates Formed in Layer-by-Layer Assembled Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 5, pp. 2743–2751, Feb. 2015, doi: 10.1021/jp5102626.
- [249] A. Jumbo-Nogales, V. Krivenkov, K. Rusakov, A. S. Urban, M. Grzelczak, and Y. P. Rakovich, “Cross Determination of Exciton Coherence Length in J-Aggregates,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 13, no. 43, pp. 10198–10206, Nov. 2022, doi: 10.1021/acs.jpclett.2c02213.
- [250] F. C. Spano and H. Yamagata, “Vibronic coupling in J-aggregates and beyond: A direct means of determining the exciton coherence length from the photoluminescence spectrum,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 18, pp. 5133–5143, 2011, doi: 10.1021/jp104752k.
- [251] F. Haverkort, A. Stradomska, and J. Knoester, “First-principles simulations of the initial phase of self-aggregation of a cyanine dye: Structure and optical spectra,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 29, pp. 8877–8890, 2014, doi: 10.1021/jp5049277.
- [252] A. V. Sorokin, B. A. Gnap, I. I. Bepalova, S. L. Yefimova, and Y. V. Malyukin, “Configuration of organic dye excimers in nanoporous SiO₂ matrices,” *J. Lumin.*, vol. 179, pp. 171–177, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.06.025.

- [253] K. Adachi, K. Watanabe, and S. Yamazaki, “pH-Responsive Switchable Aggregation Phenomena of Xanthene Dyes Adsorbed on Tungsten(VI) Oxide Colloid Surface,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 33, pp. 13046–13057, Aug. 2014, doi: 10.1021/ie5018817.
- [254] W. P. Bricker, J. L. Banal, M. B. Stone, and M. Bathe, “Molecular model of J-aggregated pseudoisocyanine fibers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 2, Jul. 2018, doi: 10.1063/1.5036656.
- [255] S. Wang *et al.*, “A comparative investigation on excimer fluorescence toward its bright future,” *Chem. Sci.*, vol. 16, no. 7, pp. 3275–3284, 2025, doi: 10.1039/D4SC08001G.
- [256] J. B. Birks, “Excimers,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 38, no. 8, pp. 903–974, Aug. 1975, doi: 10.1088/0034-4885/38/8/001.
- [257] B. A. Gnap, I. I. Beshpalova, S. L. Yefimova, and A. V. Sorokin, “Fluorescence of cyanine dye excimers in nanoporous silica,” *Functional materials*, vol. 22, no. 2, pp. 207–211, Jun. 2015, doi: 10.15407/fm22.02.207.
- [258] C. Li *et al.*, “DNA Framework-Engineered Assembly of Cyanine Dyes for Structural Identification of Nucleic Acids,” *JACS Au*, vol. 4, no. 3, pp. 1125–1133, Mar. 2024, doi: 10.1021/jacsau.3c00826.
- [259] A. Thomas, S. Polarz, and M. Antonietti, “Influence of Spatial Restrictions on Equilibrium Reactions: A Case Study about the Excimer Formation of Pyrene,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 21, pp. 5081–5087, May 2003, doi: 10.1021/jp026587g.
- [260] H. Stegemeyer, J. Hasse, and W. Laarhoven, “Polarization of the monomer and excimer fluorescence of pyrene derivatives in liquid-crystalline hosts,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 137, no. 6, pp. 516–520, Jul. 1987, doi: 10.1016/0009-2614(87)80621-8.
- [261] E. Petrescu, C. Cirtoaje, and O. Danila, “Dynamic behavior of nematic liquid crystal mixtures with quantum dots in electric fields,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, pp. 399–406, Feb. 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.39.
- [262] H. K. Bisoyi and Q. Li, “Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 5, pp. 4887–4926, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00761.
- [263] J. Guardiola, J. A. Reina, M. Giamberini, and X. Montané, “An Up-to-Date Overview of Liquid Crystals and Liquid Crystal Polymers for Different Applications: A Review,” *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 16, p. 2293, Aug. 2024, doi: 10.3390/polym16162293.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. Fluorescent properties of amphi-PIC J-aggregates in the complexes with bovine serum albumin / I.I. Grankina, I.A. Borovoy, S.I. Petrushenko, **S.S. Hrankina**, V.P. Semynozhenko, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin // J. Molecular Liquids. – 2022. – v. 368. – P. 120755. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120755> (SCImago: Q1)
2. Spectral features of the dispersion of carbocyanine dye J-aggregates in a liquid crystal matrix / I.I. Grankina, O.M. Samoilov, N.A. Kasian, I.Yu. Ropakova, **S.S. Hrankina**, S.L. Yefimova, L.N. Lisetski, and O.V. Sorokin // Optical Materials Express. – 2023. – v. 13, № 6. – P. 1741-1751. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.491678> (SCImago: Q2)
3. Amphiphilic Cyanine Dye J-Aggregates as Promising Luminescent Probes for Vascular Imaging / **S.S. Hrankina**, V.Yu. Prokopiuk, I.I. Grankina, I.A. Borovoy, S.L. Yefimova, O.V. Sorokin // Funct. Mater. – 2026. – v. 33, № 2 – P. (SCImago: Q4).

Наукові праці, в яких опубліковано додаткові наукові результати дисертації

4. Influence of Dispersion in Liquid Crystal on Optical Properties of Cyanine Dye J-Aggregates / O. Sorokin, I. Grankina, O. Samoilov, N. Kasian, **S. Hrankina**, L. Lisetski, S. Yefimova // Proceedings of 2023 IEEE 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023). – 2023. – P. NP01. DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310901>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

5. Formation of TDBC J-aggregates in a nematic liquid crystal matrix / **S. S. Hrankina**, I. I. Grankina, S. L. Yefimova, O. V. Sorokin, O. M. Samoilov, N. A. Kasian, I. Yu. Ropakova, L. N. Lisetski // Book of Abstracts of International workshop for young

scientists «Functional materials for technical and biomedical applications». – Kharkiv (Ukraine), 2023. – P .20-21.

6. Luminescent J-aggregates in liquid crystal matrices: Towards novel nanostructured materials / I.Yu. Ropakova, **S.S. Hrankina**, I.I. Grankina, S.L. Yefimova, O.V. Sorokin, O.M. Samoilov, N.A. Kasian, L.N. Lisetski // Book of Abstracts of the 17th International Conference on Scintillating Materials and their Application (SCINT 2024). – Milan (Italy), 2024. – P. 194.

7. Peculiarities of J-aggregate formation in liquid crystal matrices: Enhancing stability and optoelectronic characteristics / I. Yu. Ropakova, O. M. Samoilov, I. I. Grankina, S. L. Yefimova, O. V. Sorokin, N. A. Kasian, **S. S. Hrankina**, L. N. Lisetski // Book of abstract of IV International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2024). – Kharkiv (Ukraine), 2024. – P. 104.

8. Amphi-PIC J-aggregate interaction with cells studied by laser confocal microscopy / **S.S. Hrankina**, I.I. Grankina, I.F. Kovalenko, V.Yu. Prokopiuk, I.A. Borovoy, S.L. Yefimova, O.V. Sorokin // Book of Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2024). – Uzhhorod (Ukraine), 2024. – P. 521.

9. Effect of dispersion in various liquid crystal matrices on the excitonic properties of cyanine dye J-aggregates / **S. S. Hrankina**, O. M. Samoilov, I. I. Grankina, L. N. Lisetski, S. L. Yefimova, O. V. Sorokin // Book of abstract of V International Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2025). – Kharkiv (Ukraine), 2025. – P. 182.

10. Luminescent Liquid Crystals Incorporating Cyanine Dye Molecular Aggregates / O.V. Sorokin, **S.S. Hrankina**, O.M. Samoilov, I.Yu. Ropakova, I.I. Grankina, L.M. Lisetski, S.L. Yefimova // Book of Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2025). – Bukovel (Ukraine), 2025. – P. 23.

11. Features of cyanine dye TDBC aggregation in a liquid crystal system / O.M. Samoilov, I.Yu. Ropakova, O.V. Sorokin, L.N. Lisetski, S.L. Yefimova, **S.S. Hrankina**, I.I. Grankina // Book of Abstracts of International Workshop “Functional Materials for Technical and Biomedical Applications”. – Lviv (Ukraine), 2025. – P. 17