

Фотомодуляция люминесценции наносфер с квантовыми точками CdSe/ZnS в полимерных пленках

© П.В. Карпач¹, Г.Т. Василюк¹, О.В. Венидиктова², В.А. Барачевский², А.Р. Туктаров³,
С.А. Маскевич⁴, М.В. Артемьев⁵

¹ Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
230023 Гродно, Республика Беларусь

² Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119421 Москва, Россия

³ Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075 Уфа, Россия

⁴ Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ,
220070 Минск, Республика Беларусь

⁵ НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
220030 Минск, Республика Беларусь

e-mail: pavel_karpach@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

В окончательной редакции 22.01.2022 г.

Принята к публикации 11.02.2022 г.

Представлены результаты исследований спектрально-кинетических (абсорбционных и флуоресцентных) характеристик созданных нами полимерных наносфер, содержащих люминесцентные неорганические квантовые точки (КТ) CdSe/ZnS и молекулы фотохромного диарилэтена (ДАЭ), инкорпорированных в полимерную пленку. Обнаружена обратимая модуляция интенсивности флуоресценции КТ, вызванная фотоизомеризацией молекул ДАЭ. Показано, что наносферы в полимерных матрицах проявляют более высокие эффективности как фотоиндуцированной модуляции излучения КТ, так и индуктивно-резонансного переноса энергии от КТ на циклический изомер ДАЭ по сравнению с растворами. Результаты могут быть использованы, например, при создании люминесцентных фотоуправляемых панелей на основе пленок, содержащих флуоресцентные наночастицы.

Ключевые слова: фотохромизм, флуоресценция, квантовая точка, индуктивно-резонансный перенос энергии, полимерные наносферы, полимерные пленки.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52428.6-22

Введение

В последние годы получило развитие новое направление в области фотохромизма — разработка фотохромных наномодуляторов флуоресценции, представляющих собой системы „ядро–оболочка“ [1]. В качестве ядра используются нанокристаллы неорганических полупроводников различного типа — квантовые точки (КТ), излучающие в видимой области спектра. Их практическая значимость обусловлена тем, что они обладают широкой спектральной областью возбуждения и узкой полосой флуоресценции, высокой яркостью свечения и фотостабильностью.

Для создания оболочки используются молекулы фотохромных соединений различной структуры, которые адсорбируются на поверхности КТ [2–7]. Фотохромные превращения этих соединений, проявляющих фотоиндуцированное поглощение в области излучения КТ, обеспечивают обратимую фотоиндуцированную модуляцию интенсивности флуоресценции КТ вследствие как индуктивно-резонансного переноса энергии

от КТ к окрашенному изомеру фотохромной молекулы (FRET) [8–10], так и перепоглощения излучения КТ тем же окрашенным изомером.

Для разработки фотохромных наномодуляторов излучения КТ наибольший практический интерес представляют фотохромные соединения из класса термически необратимых диарилэтен (ДАЭ) [11], в которых фотохромные превращения между изомерами А и В происходят только под действием излучения, поглощаемого ими, без темновой релаксации (схема 1).

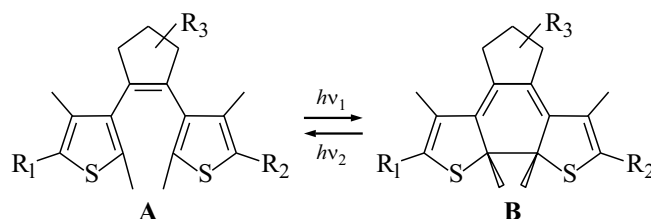


Схема 1.

Открытый бесцветный изомер ДАЭ (А), поглощая УФ излучение, превращается в окрашенный (циклический)

изомер ДАЭ (В), который под действием видимого излучения, поглощаемого им, снова превращается в исходный открытый изомер.

Настоящая работа продолжает предыдущие наши исследования по созданию нанофотопереключателей на основе КТ CdSe/ZnS и фотохромных соединений из класса ДАЭ [12–15]. Цель исследования состояла в изучении спектральных (абсорбционных и флуоресцентных) свойств полимерных наносфер, содержащих КТ и ДАЭ в полимерных пленках, в сравнении с результатами, полученными ранее для таких полимерных наносфер в растворах [15].

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили специально созданные для настоящей работы полимерные пленки, включающие полимерные наносферы (синтезированные по методике [15]), содержащие КТ и фотохромный ДАЭ **1** (схема 2). Оптические характеристики объектов контролировались методами спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии.

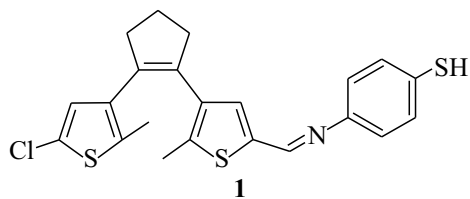


Схема 2.

КТ CdSe/ZnS синтезированы в НИИ ФХП Белорусского государственного университета в соответствии с адаптированным протоколом. Полимерные наносферы получали в процессе инкапсуляции и солюбилизации в воде КТ CdSe/ZnS путем введения молекул ДАЭ **1** в тонкую полимерную оболочку поверх гидрофобных КТ в соответствии с опубликованной процедурой [16].

Для встраивания в полимерные пленки к синтезированным наносферам добавляли 10% раствор поливинилового спирта (ПВС). После тщательного перемешивания смесь наносили на лавсановую подложку и высушивали.

Спектрально-кинетические исследования фотохромных превращений ДАЭ в растворах и в полимерных пленках проводились с использованием спектрофотометров SPECORD 200 (Carl Zeiss, Германия) и Cary 50 Bio (Varian, Австралия), а также лампы LC-4 (Hamamatsu, Япония). Облучение образцов УФ светом осуществлялось через светофильтр УФС-1, а видимым светом — через светофильтр ЖС-16. Время облучения, необходимое для перевода ДАЭ между формами А и В, определялось на основании спектров поглощения, измеренных в состоянии равновесия.

Спектры флуоресценции регистрировали с помощью спектрофлуориметров CM2203 (Солар, Беларусь) и Cary Eclipse (Varian, Австралия).

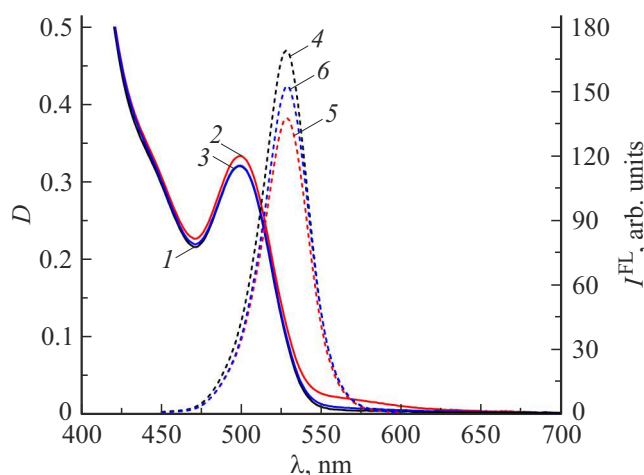


Рис. 1. Спектры поглощения (кривые 1–3) и флуоресценции при возбуждении на длине волны 440 nm (4–6) КТ в толуоле в присутствии ДАЭ **1** до УФ облучения (1, 4), после УФ облучения (2, 5), после последующего облучения видимым светом (3, 6) [14].

Результаты и их обсуждение

Из полученных ранее результатов [14] известно, что полоса поглощения фотоизомеризованной циклической формы ДАЭ **1** расположена в диапазоне 450–600 nm и (в отличие от спектра исходной открытой формы) перекрывается с полосой излучения КТ. Это позволяет использовать такие КТ в качестве потенциальных доноров FRET, а молекулы фотоизомеризованной формы ДАЭ **1** в качестве акцепторов FRET.

На основании этих спектральных данных рассчитано значение критического радиуса Фёрстера $R_0 = 4.7$ nm [14]. Радиус Фёрстера R_0 (в Å) оценивался в соответствии с выражением

$$R_0 = 0.211 (\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{1/6}, \quad (1)$$

где κ^2 — фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора, n — показатель преломления среды, Q_D — квантовый выход донора в отсутствие акцептора, $J(\lambda)$ — интеграл перекрывания, отражающий степень спектрального перекрывания между испусканием донора и поглощением акцептора,

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

$F_D(\lambda)$ — нормированная интенсивность флуоресценции донора, $\varepsilon_A(\lambda)$ — коэффициент экстинкции акцептора.

Спектры поглощения и флуоресценции КТ525 (с максимумом полосы испускания около 525 nm) в толуоле в присутствии ДАЭ **1** до и после облучения активирующим УФ излучением приведены на рис. 1.

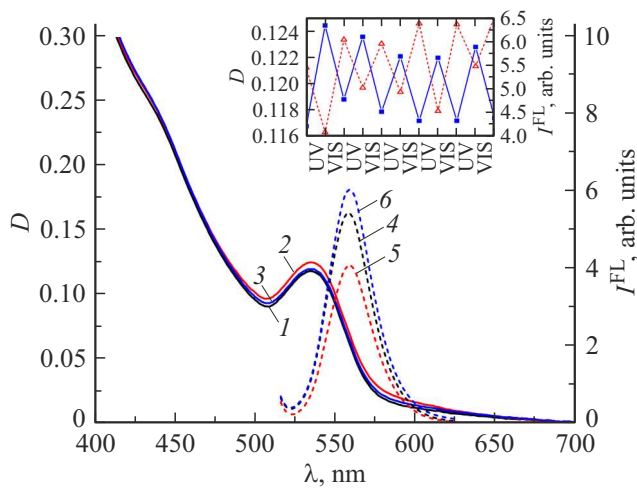


Рис. 2. Спектры поглощения (кривые 1–3) и флуоресценции при возбуждении на длине волны 500 nm (4–6) полимерных наносфер, содержащих КТ и ДАЭ 1, в воде до (1, 4), после облучения УФ (2, 5) и видимым (3, 6) светом [15]. На вставке представлены кривые фотоиндуцированной модуляции поглощения (синие кривые) и флуоресценции (красные кривые) наносфер в процессе последовательного облучения УФ и видимым светом.

Фотоиндуцированные спектральные изменения раствора толуола, содержащего КТ525 и молекулы ДАЭ 1 (рис. 1), подобны тем, которые наблюдались для раствора ДАЭ 1 в отсутствие КТ [14]. Однако полоса поглощения фотоиндуцированной циклической формы сдвигается bathochromно на 20 nm, что свидетельствует о химическом взаимодействии ДАЭ 1 с поверхностью КТ. Как видно из рис. 1, после УФ облучения, приводящего к образованию в растворе циклической окрашенной формы В молекул ДАЭ 1, интенсивность флуоресценции КТ уменьшается, а последующее облучение видимым светом, восстанавливающее открытую бесцветную форму А ДАЭ 1, приводит к увеличению интенсивности флуоресценции КТ.

Результаты исследования абсорбционно-флуоресцентных свойств синтезированных наносфер в растворах в воде представлены на рис. 2. Изменения спектров поглощения данных образцов (появление полосы поглощения в области 450–650 nm в результате УФ облучения) подобны изменениям в растворах ДАЭ, что свидетельствует о сохранении и в наносферах фотохромных свойств молекул ДАЭ 1, обусловленных реверсивной фотоизомеризацией их открытой и циклической форм.

Параметры излучения КТ в наносферах также модулируются вследствие изомеризации молекул ДАЭ 1 (рис. 2). После УФ облучения растворов наносфер, в результате чего образуются циклические изомеры молекул ДАЭ 1, их оптическая плотность в видимой области спектра увеличивается, а интенсивность флуоресценции на длине волны излучения КТ при этом уменьшается, т.е. наблюдается тушение свечения КТ. Вследствие

последующего облучения видимым светом происходит обратный процесс: оптическая плотность уменьшается, а интенсивность флуоресценции увеличивается.

Аналогичные фотоиндуцированные спектральные (абсорбционные и флуоресцентные) изменения наблюдаются и для синтезированных полимерных наносфер на основе КТ и ДАЭ 1, включенных в полимерные пленки ПВС. Результаты спектрально-кинетического исследования полимерных наносфер, содержащих КТ и ДАЭ 1, в полимерных пленках приведены на рис. 3.

Так же как и рассмотренные выше фотохромные системы, полимерные пленки, содержащие фотохромные наносферы, при последовательном их облучении УФ и видимым светом демонстрируют противофазные обратимые изменения (модуляцию) поглощения и флуоресценции (рис. 3, вставка). Анализ данных, представленных на рис. 1–3 и в таблице, позволяет оценить эффективность (глубину) модуляции интенсивности флуоресценции по формуле

$$K_{FL} = 1 - \frac{I^{FL}}{I_0^{FL}} \quad (3)$$

Во всех исследованных системах (в различных матрицах) наблюдаемую модуляцию излучения КТ можно объяснить как эффектом внутреннего фильтра (перепоглощением свечения КТ фотохромом), так и изменением квантового выхода флуоресценции КТ вследствие переноса энергии возбуждения и (или) заряда от КТ к молекулам фотоиндуцированной циклической окрашенной формы В ДАЭ 1, расположенным в непосредственной близости от КТ.

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить ослабление интенсивности излучения КТ за

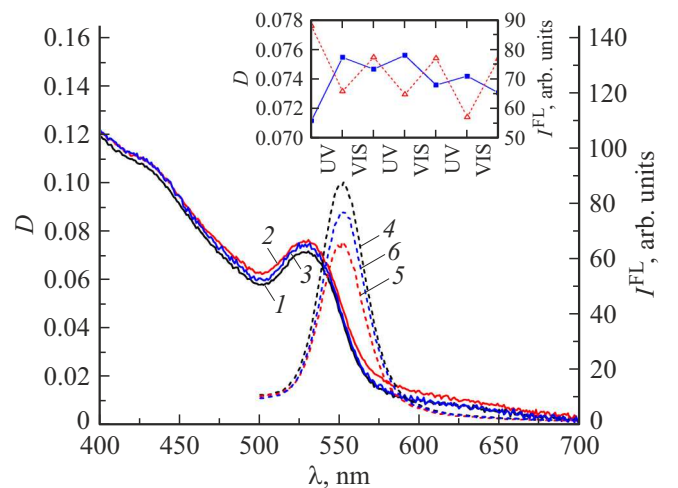


Рис. 3. Спектры поглощения (кривые 1–3) и флуоресценции при возбуждении на длине волны 440 nm (4–6) пленки ПВС (содержащей полимерные наносферы с КТ и ДАЭ 1) до облучения (1, 4), после облучения УФ (2, 5) и видимым (3, 6) светом. На вставке представлены кривые фотоиндуцированной модуляции поглощения (синие кривые) и флуоресценции (красные кривые) наносфер в процессе последовательного облучения УФ и видимым светом.

Спектральные абсорбционные и флуоресцентные характеристики фотохромных люминесцентных систем, содержащих КТ CdSe/ZnS и ДАЭ 1

Фотохромная люминесцентная система	λ_A^{\max} , nm	λ_B^{\max} , nm	ΔD_B^{phot}	$\lambda_{\text{QD}}^{\text{FL}}$, nm	I_0^{FL} , а.е.	I^{FL} , а.е.	K_{FL}	K_{IF}	K_{FRET}
Раствор в толуоле	360	535	0.02	528	169	138	0.18	0.04	0.14
Полимерные наносферы в воде	360	555	0.01	553	5.6	4.4	0.21	0.05	0.16
Полимерные наносферы в пленке ПВС	360	558	0.005	552	88	66	0.25	0.01	0.24

Примечание. λ_A^{\max} , λ_B^{\max} — длины волн максимумов полос поглощения исходной открытой и фотоиндуцированной циклической формы ДАЭ 1 соответственно, $\lambda_{\text{QD}}^{\text{FL}}$ — длина волны максимума полосы флуоресценции КТ; ΔD_B^{phot} — фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной циклической формы ДАЭ в состоянии фоторавновесия; I_0^{FL} , I^{FL} — интенсивности полосы флуоресценции КТ до и после УФ облучения соответственно; K_{IF} — вклад в изменение интенсивности свечения наносфер эффекта внутреннего фильтра; K_{FRET} — вклад в изменение интенсивности свечения наносфер эффекта FRET.

счет эффекта внутреннего фильтра K_{IF} для трех исследованных систем КТ-ДАЭ 1:

$$K_{\text{IF}} = 1 - e^{-0.5(\Delta D_{\text{ext}} + \Delta D_{\text{em}})}, \quad (4)$$

где ΔD_{ext} — изменение (в результате УФ облучения) оптической плотности образца на длине волны возбуждения флуоресценции, ΔD_{em} — изменение (в результате УФ облучения) оптической плотности образца на длине волны испускания флуоресценции.

Оказалось, что ослабление излучения за счет указанного эффекта составляет 4, 5 и 1% для систем КТ-ДАЭ 1 в растворе в толуоле, в наносферах в воде и в наносферах в полимерной пленке ПВС соответственно. При этом наименьший эффект по отношению к общему ослаблению интенсивности флуоресценции (таблица) наблюдается для системы, содержащей наносферы с КТ и ДАЭ 1, включенные в полимерную пленку.

При отсутствии других (кроме перепоглощения и FRET) каналов дезактивации возбужденного состояния КТ можно оценить вклад механизма FRET (K_{FRET}) в модуляцию интенсивности флуоресценции:

$$K_{\text{FRET}} = K_{\text{FL}} - K_{\text{IF}}. \quad (5)$$

Результаты оценивания вкладов (долей) в изменение интенсивности свечения наносфер эффекта внутреннего фильтра (K_{IF}) и FRET (K_{FRET}) (за счет изменения квантового выхода флуоресценции КТ) приведены в таблице.

Из приведенных результатов видно, что полимерные наносферы, содержащие КТ и ДАЭ 1, демонстрируют обратимую фотоиндуцированную модуляцию интенсивности флуоресценции как в водном растворе, так и в пленках. При этом фотохромные наносферы проявляют более высокую эффективность (глубину) модуляции интенсивности флуоресценции и эффективность (вклад) FRET по сравнению с раствором системы КТ-ДАЭ 1 в толуоле даже при значительном снижении величины светочувствительности, оцениваемого параметром ΔD_B^{phot} (таблица). Наиболее высокие параметры достигнуты для фотохромных наносфер в пленке ПВС. Некоторое уменьшение вклада перепоглощения для систем в полимерных пленках по сравнению с растворами можно

объяснить меньшей концентрацией свободных молекул ДАЭ 1, не связанных с КТ.

Выводы

Впервые получены фотохромные полимерные пленки с инкорпорированными в них синтезированными нами полимерными наносферами, содержащими КТ CdSe/ZnS и молекулы ДАЭ 1.

Обнаружена обратимая модуляция интенсивности флуоресценции КТ, обусловленная фотохромными превращениями молекул ДАЭ 1 и подобная той, которая наблюдалась для этих фотохромных КТ и наносфер на их основе в растворах. Оценены вклады FRET от КТ к окрашенному циклическому изомеру ДАЭ 1 и перепоглощения излучения КТ молекулами того же изомера в модуляцию интенсивности флуоресценции КТ. Показано, что полимерные пленки с фотохромными наносферами превосходят растворы КТ с ДАЭ 1 и наносфер на их основе по эффективности модуляции интенсивности флуоресценции и по вкладу в нее FRET при минимальном влиянии эффекта внутреннего фильтра.

Полученные результаты представляют интерес для создания наноструктурированных люминесцентных фотоуправляемых панелей.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Ф21РМ-134), Министерства образования Беларуси (задание 1.5 ГПНИ „Фотоника и электроника для инноваций“, а также задание 2.1.04.01 ГПНИ „Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия“) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части поставки фотохромных соединений и анализа спектральных свойств фотохромных систем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Барачевский. Изв. вузов. Физика, **64** (11), 30 (2021). DOI: 10.17223/00213411/64/11/30
- [2] S.A. Díaz, G.O. Menéndez, M.H. Etchehon, L. Giordano, T.M. Jovin, E.A. Jares-Erijman. ACS Nano, **5**, 2795 (2011). DOI: 10.1021/nn103243c
- [3] I. Yildiz, E. Deniz, F.M. Raymo. Chem. Soc. Rev., **38**, 1859 (2009). DOI: 10.1039/B804151M
- [4] I. Yildiz, M. Tomasulo, F.M. Raymo. J. Mater. Chem., **18**, 5577 (2008). DOI: 10.1039/B809952A
- [5] E. Jares-Erijman, L. Giordano, C. Spagnuolo, K. Lidke, T.M. Jovin. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **430**, 257 (2005). DOI: 10.1080/15421400590946479
- [6] L.Y. Zhu, M.-Q. Zhu, J.K. Hurst, A.D.Q. Li. J. Am. Chem. Soc., **127**, 8968 (2005). DOI: 10.1021/ja0423421
- [7] I.L. Medintz, S.A. Trammell, H. Mattoussi, J.M. Mauro. J. Am. Chem. Soc., **126**, 30 (2004). DOI: 10.1021/ja037970h
- [8] J. Zhang, Q. Zou, H. Tian. Adv. Mater., **25**, 378 (2013). DOI: 10.1002/adma.201201521
- [9] R. Klajn, J.F. Stoddart, B.A. Grzybowski. Chem. Soc. Rev., **39**, 2203 (2010). DOI: 10.1039/B920377J
- [10] L. Giordano, T.M. Jovin, M. Irie, E.A. Jares-Erijman. J. Am. Chem. Soc., **124**, 7481 (2002). DOI: 10.1021/ja016969k
- [11] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake. Chem. Rev., **114**, 12174 (2014). DOI: 10.1021/cr500249p
- [12] В.А. Барачевский, О.И. Кобелева, О.В. Венидиктова, А.О. Айт, Г.Т. Василюк, С.А. Маскевич, М.М. Краюшкин. Кристаллография, **64** (4), 820 (2019). [Crystallogr. Rep., **64** (5), 823(2019)]. DOI: 10.1134/S1063774519050055
- [13] V.A. Barachevsky, O.V. Venidiktova, T.M. Valova, A.M. Gorelik, R. Vasiliev, A. Khuzin, A.R. Tuktarov, P.V. Karpach, V.I. Stsiapura, G.T. Vasilyuk, S.A. Maskevich. Photochem. Photobiol. Sci., **18**, 2661 (2019). DOI: 10.1039/C9PP00341J
- [14] P.V. Karpach, A.A. Scherbovich, G.T. Vasilyuk, V.I. Stsiapura, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, A.R. Tuktarov, A.A. Khuzin, S.A. Maskevich. J. Fluoresc., **29** (6), 1311 (2019). DOI: 10.1007/s10895-019-02455-4
- [15] A.A. Scherbovich, S.A. Maskevich, P.V. Karpach, G.T. Vasilyuk, V.I. Stsiapura, O.V. Venidiktova, A.O. Ayt, V.A. Barachevsky, A.A. Khuzin, A.R. Tuktarov, M. Artemyev. J. Phys. Chem. C, **124**, 27064 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06651
- [16] A. Fedosyuk, A. Radchanka, A. Antanovich, A. Prudnikau, M.A. Kvach, V. Shmanai, M. Artemyev. Langmuir, **32** (8), 1955 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04602