

## Полимерные наносферы, содержащие квантовые точки CdSe/ZnS и фотохромные диарилэтены, с фотопереключаемой люминесценцией

© П.В. Карпач<sup>1</sup>, А.А. Щербович<sup>2,3</sup>, Г.Т. Василюк<sup>1</sup>, В.И. Степура<sup>1</sup>, А.А. Маскевич<sup>1</sup>, А.О. Айт<sup>4</sup>,  
О.В. Венидиктова<sup>4</sup>, В.А. Барачевский<sup>4</sup>, С.А. Маскевич<sup>3</sup>, М.В. Артемьев<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,  
230023 Гродно, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072 Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ,  
220070 Минск, Республика Беларусь

<sup>4</sup> Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,  
119421 Москва, Россия

<sup>5</sup> НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
220030 Минск, Республика Беларусь

e-mail: pavel\_karpach@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.

В окончательной редакции 22.01.2022 г.

Принята к публикации 11.02.2022 г.

Проведено исследование и выполнен сравнительный анализ спектрально-кинетических (абсорбционных и флуоресцентных) характеристик наносфер, содержащих люминесцентные неорганические квантовые точки (КТ) CdSe/ZnS, покрытые амфифильной полимерной оболочкой, обеспечивающей стабильность наносфер в водных коллоидных растворах и возможность внедрения в них молекул гидрофобных фотохромных диарилэтен (ДАЭ) различной структуры. Фотоиндуцированная обратимая изомеризация молекул ДАЭ вызывает модуляцию сигнала фотолюминесценции КТ, в том числе благодаря управлению эффективностью фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) от КТ к циклическому изомеру ДАЭ. Эффективность FRET оказалась наибольшей в наносферах с ДАЭ2 и ДАЭ4. Значение введенного в работе показателя качества ( $QF$ ) фотомодулятора FRET (показывающего эффективность модуляции квантового выхода фотолюминесценции КТ) варьирует для образцов с различными ДАЭ от 0.003 (для ДАЭ1) до 0.09 (для ДАЭ2). Наносферы, включающие люминесцентные наночастицы различной формы, могут быть применены при разработке люминесцентных фотоуправляемых панелей, флуоресцентных маркеров и т.д.

**Ключевые слова:** квантовые точки, флуоресценция, индуктивно-резонансный перенос энергии, наноконпозиты, фотохромизм, диарилэтены.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52427.11-22

### Введение

В качестве базы для разработки перспективных устройств молекулярной электроники и фотоники наиболее подходят фотохромные соединения, которые под действием света обратимо изменяют свои свойства и могут использоваться в качестве фотопереключателей различного типа [1]. Термически необратимые диарилэтены (ДАЭ) [2] являются одним из наиболее перспективных классов фотохромных соединений, применяемых в этих целях. В последние годы значительное внимание уделяется исследованию свойств фотохромных систем и фотоиндуцированной флуоресценции органических и неорганических соединений с использованием фотохромных веществ и фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET) [3–7]. В качестве флуорофоров перспективно использовать полупроводниковые квантовые точки (КТ), в частности CdSe/ZnS типа „дро-

оболочка“ [8–19]. Они обладают уникальными оптическими свойствами: широкой спектральной областью возбуждения флуоресценции, узкой полосой флуоресценции, высокой яркостью свечения и фотостабильностью.

Фотохромизм ДАЭ состоит в обратимой валентной изомеризации молекул в результате обратимого фотоиндуцированного превращения открытой формы А в циклическую форму В (схема 1).

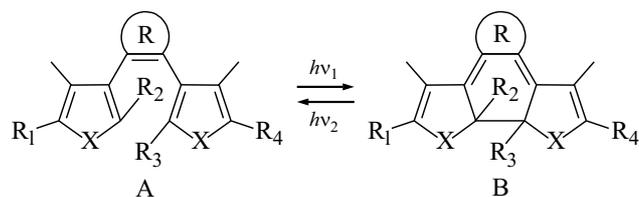


Схема 1. Фотохромные превращения ДАЭ.

Открытый бесцветный изомер А, поглощая УФ излучение, превращается в циклический окрашенный изомер В, который под действием видимого излучения, поглощаемого им, превращается в исходный открытый изомер А. Эти превращения осуществляются только под действием света, поглощаемого соответствующими формами ДАЭ. Они термически необратимы, поскольку термическая релаксация фотоиндуцированного циклического изомера В в исходную открытую форму А при комнатной температуре не реализуется.

В развитие ранее выполненных исследований [20–29] настоящая работа посвящена впервые проведенному сравнительному спектрально-кинетическому исследованию свойств наносфер на основе КТ CdSe/ZnS с длинами волн излучения 525, 550, 635 nm и фотохромных ДАЭ различной структуры с целью создания научных основ разработки фотохромных нанопереклюателей излучения.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования служили ранее синтезированные циклопентеновые (ДАЭ1, ДАЭ2, ДАЭ3) и перфторциклопентеновые (ДАЭ4) производные ДАЭ (схема 2) [25,29], а также специально синтезированные по ранее разработанной методике [29] полимерные наносферы, включающие КТ и фотохромные ДАЭ.

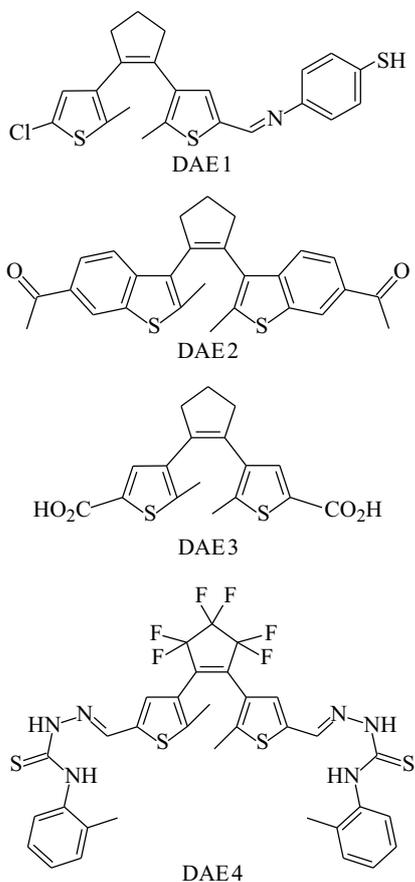


Схема 2.

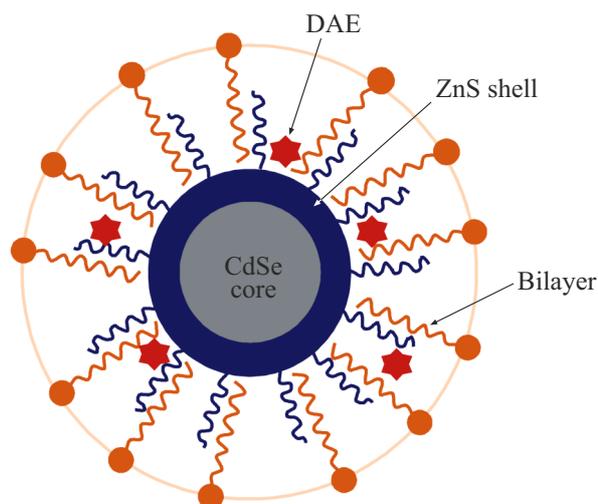


Рис. 1. Схема строения наносфер с фотомодулируемой флуоресценцией, содержащих КТ CdSe/(ZnS) и ДАЭ [29].

КТ CdSe/ZnS ( $\lambda_{fl} = 525, 550$  и  $635$  nm) синтезированы в НИИ ФХП БГУ, согласно адаптированному протоколу.

Для получения полимерных наносфер (рис. 1), содержащих комплексы КТ с молекулами ДАЭ, применяли метод введения молекул в тонкую полимерную оболочку на поверхности гидрофобных КТ CdSe/ZnS в процессе их инкапсуляции и солюбилизации в воде с помощью опубликованной процедуры [30]. Гидрофобные молекулы ДАЭ проникают в гидрофобный бислой на поверхности КТ, формирующийся за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул алифатических тиолов на поверхности КТ и боковых алифатических цепей сополимера поли(малеинового ангидрида-альт-1-тетрадецена) (РМАТ) в хлороформе. Дальнейшая солюбилизация в воде и очистка дают стабильный коллоидный раствор комплекса КТ с молекулами ДАЭ, который демонстрирует выраженную фотоиндуцированную модуляцию излучения КТ.

Оптические характеристики объектов исследовались методами спектрофотометрии и флуоресцентной (стационарной и кинетической) спектроскопии.

Для регистрации спектров поглощения в УФ и видимой областях спектра применяли спектрофотометр SPECORD 200 (Carl Zeiss, Германия), обеспечивающий измерение спектров поглощения в диапазоне 200–900 nm с шагом дискретизации 1 nm. При регистрации спектров поглощения не учитывалось возможное рассеяние и отражение от образца.

Для облучения исследуемых образцов использовались светодиоды с максимумами полос излучения при 365 (LED365), 514 (LED514) и 627 nm (LED627). Для LED365, LED514 и LED627 полуширины полос излучения составляли 9, 32 и 16 nm, а оптическая мощность — 0.45, 3 и 3 W соответственно. 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 спектрофлуориметра CM2203 (Солар, Беларусь).

Измерения длительности затухания флуоресценции выполнены на лабораторной установке, описанной ранее [31], работающей в режиме время-коррелированного счета фотонов (TCSPC) [32]. В качестве источника возбуждения использовался пикосекундный диодный лазер PDL 800B с лазерными головками LDH-405 и LDH-470 (PicoQuant, Германия). Система регистрации включала в себя фотоприемный блок PMA-182, а также систему для время-коррелированного счета фотонов TimeHarp200 фирмы PicoQuant (Германия). Кривые затухания флуоресценции регистрировали с шагом дискретизации 36 ps. Временное разрешение флуориметра составляло ~ 60 ps.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны спектры оптического поглощения растворов исследованных ДАЭ в исходной и фотоизомеризованной циклической формах и спектры флуоресценции КТ. Из данного рисунка видно, что образующиеся после УФ облучения циклические формы молекул ДАЭ характеризуются полосами поглощения в видимой области спектра и хорошо перекрываются со спектрами испускания выбранных КТ и, следовательно, могут быть акцепторами энергии фотовозбуждения в соответствии с механизмом FRET. Согласно теории Фёрстера, константа скорости  $k_{\text{FRET}}$  FRET от донора D к акцептору A для одиночной пары D–A зависит от расстояния  $r$  между D и A:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (1)$$

где  $\tau_D$  — время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора;  $R_0$  — характеристическое расстояние, называемое фёрстеровским радиусом, при котором эффективность переноса составляет 50%.

Радиус Фёрстера  $R_0$  (в Å) оценивался в соответствии с выражением

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

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

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (3)$$

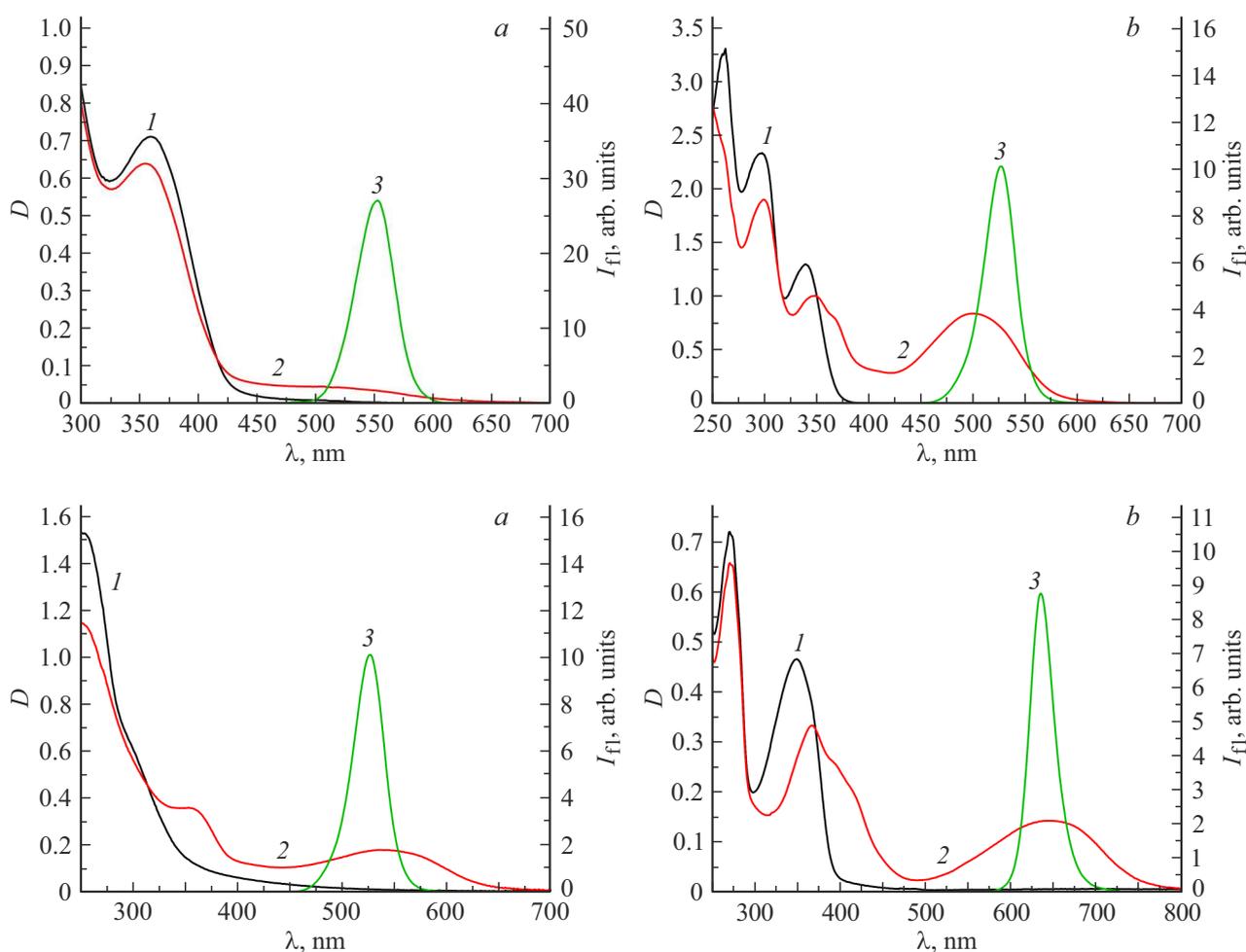
$F_D(\lambda)$  — нормированная интенсивность флуоресценции D,  $\varepsilon_A(\lambda)$  — коэффициент экстинкции A.

Рассмотрим результаты исследования фотохромных свойств синтезированных наносфер в растворах, представленные на рис. 3 и в таблице. После УФ облучения данных растворов наблюдаются изменения спектров поглощения, подобные тем, что происходят в растворах ДАЭ (рис. 2): появляются полосы поглощения в видимой области спектра, перекрывающиеся со спектрами испускания содержащихся в наноструктурах КТ. Таким образом, изменения спектров поглощения ДАЭ в составе синтезированных наносфер при облучении частиц УФ и видимым светом качественно аналогичны таковым для растворов ДАЭ, и поэтому можно заключить, что и в данных условиях молекулы ДАЭ проявляют фотохромные свойства, обусловленные реверсивной фотоизомеризацией их открытой и циклической форм.

Сравнивая спектры поглощения циклических форм ДАЭ, образованных в составе наносфер и в растворах, необходимо отметить, что полосы поглощения ДАЭ в наносферах смещены по сравнению с их спектрами в хлороформе для одних образцов в длинноволновую сторону, а для других — в коротковолновую. Так, полосы поглощения ДАЭ1 и ДАЭ4, имеющие в качестве боковых заместителей SH- или S-группы, испытывают батохромный сдвиг, что может свидетельствовать о химическом взаимодействии данных молекул ДАЭ с КТ. В то же время полосы поглощения ДАЭ3 сдвигаются в коротковолновую область, что может объясняться более слабым взаимодействием молекул с окружением в наносферах по сравнению с хлороформом. Спектры поглощения ДАЭ2 в наносферах и в хлороформе практически идентичны.

Параметры флуоресценции КТ в наносферах чувствительны к изомеризации молекул ДАЭ. Это демонстрируют данные по влиянию последовательного облучения УФ и видимым светом на оптическую плотность и интенсивность флуоресценции растворов наносфер, представленные на рис. 3, *a–d* и в таблице.

Как видно на рис. 3, *a–d*, после УФ облучения растворов наносфер их оптическая плотность в видимой области спектра увеличивается, что указывает на образование циклических изомеров молекул ДАЭ, а интенсивность флуоресценции на длине волны излучения КТ при этом уменьшается, т.е. наблюдается тушение свечения КТ. После последующего облучения видимым светом происходит обратный процесс: оптическая плотность уменьшается, а интенсивность флуоресценции увеличивается. Такие противофазные изменения оптической плотности и интенсивности флуоресценции повторяются после последующих циклов фотооблучения образцов УФ и видимым светом (рис. 3, *e–h*). Очевидно, обратимая фотоизомеризация молекул ДАЭ1 в процессе облучения УФ и видимым светом, вследствие которой образуется и исчезает полоса поглощения в видимой области спектра, приводит к модуляции интенсивности флуоресценции локализованных в наносферах КТ.



**Рис. 2.** Спектры поглощения ДАЭ1 (а) [29], ДАЭ2 (b), ДАЭ3 (c), ДАЭ4 (d), в толуоле (a) и хлороформе (b, c, d) в исходной (1) и фотоизомеризованной циклической форме (2), а также спектры флуоресценции (3) КТ CdSe/ZnS.

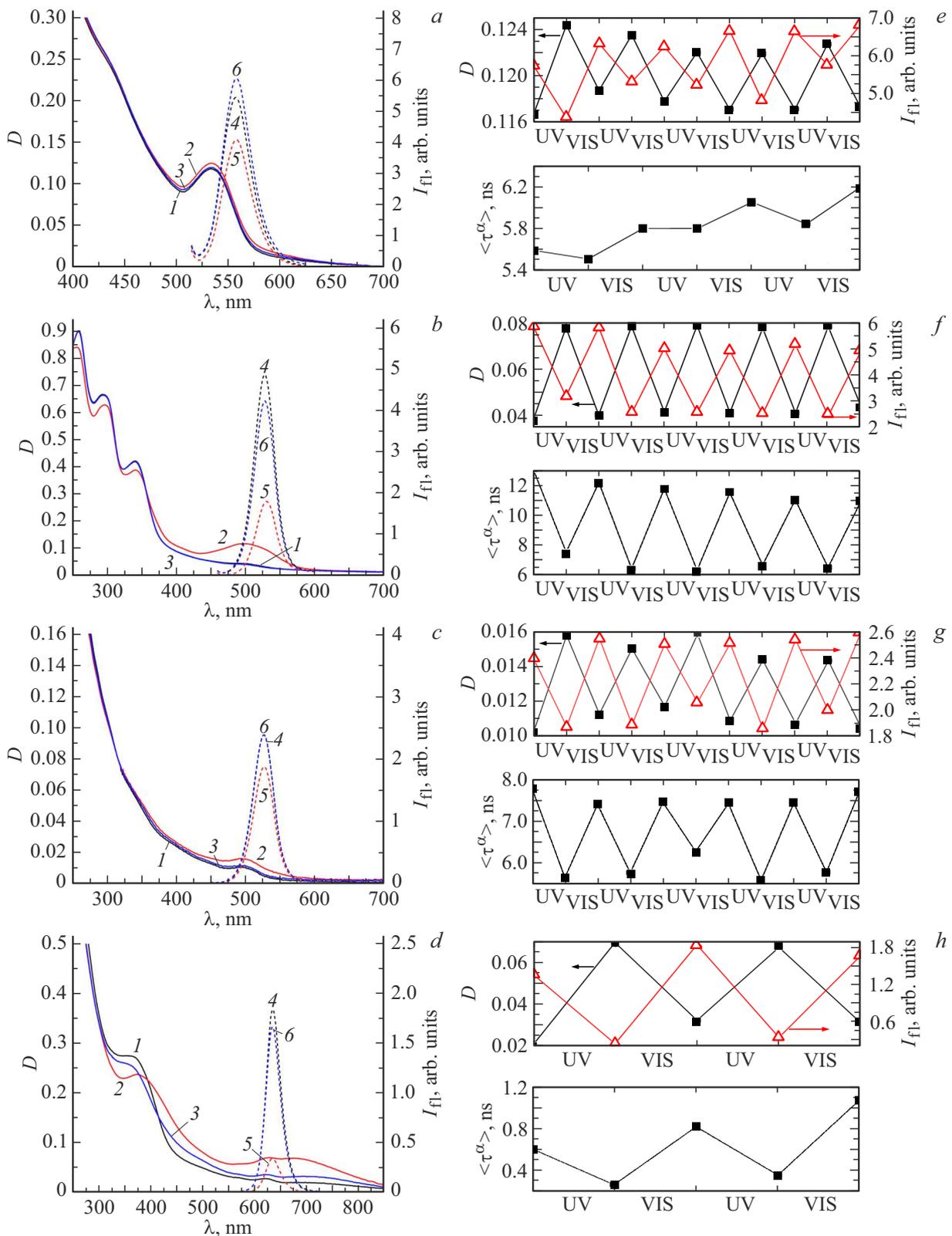
Спектрально-кинетические и другие характеристики фотоактивных компонентов синтезированных наносфер

Фотоактивные компоненты наносфер	$\lambda_{\text{QD}}^{\text{fl}}$ , nm	$\lambda_{\text{A}}^{\text{max}}$ , nm	$\lambda_{\text{B}}^{\text{max}}$ , nm	$\Delta D_{\text{B}}^{\text{phot}}$	$\langle \tau_0^{\alpha} \rangle$ , ns	$\langle \tau_{\text{UV}}^{\alpha} \rangle$ , ns	$\langle \tau_{\text{VIS}}^{\alpha} \rangle$ , ns	$E(F)$	$E(\tau^{\alpha})$	$Q_0$	$QF$
КТ550-ДАЭ1 [29]	553	360 (360)	555 (525)	0.01	4.6	4.4	5.0	0.22	0.16	0.02	0.003
КТ525-ДАЭ2	528	341 (339)	500 (500)	0.07	12.2	6.5	11.7	0.49	0.41	0.21	0.09
КТ525-ДАЭ3	527	243 (254)	505 (543)	0.004	7.4	5.8	7.4	0.23	0.22	0.11	0.02
КТ635-ДАЭ4	636	361 (350)	675 (645)	0.05	0.8	0.4	1.1	0.63	0.67	0.02	0.01

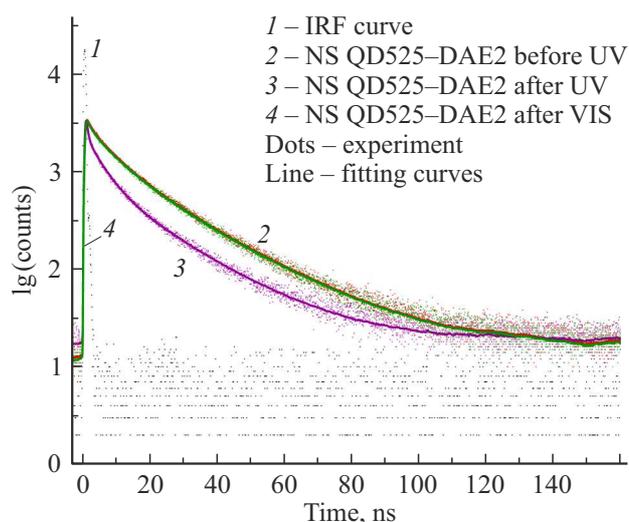
*Примечание.*  $\lambda_{\text{A}}^{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{B}}^{\text{max}}$  — длины волн максимумов полос поглощения исходной открытой и фотоиндуцированной циклической форм ДАЭ (в скобках — в растворе в хлороформе),  $\lambda_{\text{QD}}^{\text{fl}}$  — длина волны максимума полосы флуоресценции КТ;  $\Delta D_{\text{B}}^{\text{phot}}$  — фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной циклической формы ДАЭ в состоянии фоторавновесия (светочувствительность);  $\langle \tau_0^{\alpha} \rangle$ ,  $\langle \tau_{\text{UV}}^{\alpha} \rangle$ ,  $\langle \tau_{\text{VIS}}^{\alpha} \rangle$  — средние время жизни КТ (по амплитуде) до облучения, после УФ облучения и после облучения видимым светом соответственно;  $Q_0$  — квантовый выход КТ в наносферах с ДАЭ до облучения;  $QF$  — показатель качества фотомодулятора FRET.

Модуляция интенсивности флуоресценции может быть обусловлена изменением квантового выхода флуоресценции КТ вследствие переноса энергии возбуждения и (или) заряда на расположенные в непосред-

ственной близости молекулы ДАЭ, а также эффектом внутреннего фильтра (т.е. поглощением квантов света флуоресценции молекулами ДАЭ в циклической форме).



**Рис. 3.** *a–d* — спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4–6) полимерных наносфер, содержащих КТ550 и ДАЭ1 (*a*) [29], КТ525 и ДАЭ2 (*b*), КТ525 и ДАЭ3 (*c*), КТ635 и ДАЭ4 (*d*), в воде до (1, 4), после облучения УФ (2, 5) и видимым (3, 6) светом. *e–h* — изменения оптической плотности  $D$  в максимуме поглощения циклической формы ДАЭ, интенсивности  $I$  флуоресценции в максимуме полосы излучения КТ и среднего времени жизни  $\langle \tau^\alpha \rangle$  флуоресценции КТ для полимерных наносфер, содержащих КТ550 и ДАЭ1 (*e*) [29], КТ525 и ДАЭ2 (*f*), КТ525 и ДАЭ3 (*g*), КТ635 и ДАЭ4 (*h*), после последовательного облучения УФ ( $\lambda = 365$  nm) и видимым ( $\lambda = 514$  nm (*e, f, g*),  $\lambda = 627$  nm (*h*)) светом.



**Рис. 4.** Кривые затухания флуоресценции водных растворов наносфер, содержащих КТ525 и ДАЭ2, до (2) и после УФ (3) и видимого (4) облучения.

Чтобы получить информацию о вкладе FRET в модуляцию интенсивности флуоресценции КТ молекулами ДАЭ в наносферах, была исследована кинетика затухания флуоресценции КТ до и после облучения УФ и видимым светом. Изменения средней длительности флуоресценции КТ в наносферах при фотоизомеризации находящихся в них молекул ДАЭ может являться индикатором проявления механизма FRET.

На рис. 4, а в качестве примера представлены кривые затухания флуоресценции водных растворов наносфер, содержащих КТ и ДАЭ2, до и после УФ и видимого облучения. Изменения времени жизни флуоресценции также повторяются после последующих циклов фотооблучения образцов УФ и видимым светом (рис. 3, e–h). Для всех образцов КТ кривые затухания флуоресценции можно удовлетворительно описать с помощью не менее трех экспоненциальных компонент. Мы не связываем данные компоненты кинетики с какими-либо конкретными элементарными излучателями (или группами излучателей), а в качестве оценки длительности возбужденного состояния КТ будем использовать выражения для средних времен жизни  $\langle \tau \rangle$ .

Эффективность FRET для D в окружении  $n$  молекул A (ДАЭ) можно рассчитать на основе измерений длительности флуоресценции по формуле

$$E(\tau) = 1 - \frac{\tau_{DA_n}}{\tau_D}. \quad (4)$$

Это выражение справедливо для моноэкспоненциального затухания. Однако в нашем случае кинетика флуоресценции является мультиэкспоненциальной, поэтому мы можем использовать среднее время жизни (по вкладу  $\langle \tau \rangle$  либо по амплитуде  $\langle \tau^\alpha \rangle$ ) для характеристики длительности флуоресценции.

Вызванное FRET и совокупностью других причин (в частности, перепоглощением) тушение флуоресценции КТ циклическими изомерами ДАЭ в составе наносфер можно охарактеризовать интегральным параметром эффективности тушения  $E(F)$ , который может быть рассчитан на основании измерений интенсивности флуоресценции:

$$E(F) = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D}, \quad (5)$$

где  $F_D$  — интенсивность флуоресценции Д (КТ),  $F_{DA}$  — интенсивность флуоресценции Д в присутствии А (циклического изомера ДАЭ).

При сравнении результатов оценки  $E(\tau)$  для  $\langle \tau \rangle$  и  $\langle \tau^\alpha \rangle$  и сопоставлении с экспериментальными данными выяснилось, что оценка  $E(\tau^\alpha)$  лучше коррелирует с результатами модуляции интенсивности флуоресценции  $E(F)$ . Поэтому в дальнейшем использовался параметр  $\langle \tau^\alpha \rangle$  (среднее время жизни флуоресценции КТ по амплитуде) для оценки среднего времени жизни и расчета эффективности FRET,

$$\langle \tau^\alpha \rangle = \frac{\sum_i \alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i}, \quad (6)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\tau_i$  — предэкспоненциальный множитель и время жизни  $i$ -й компоненты соответственно.

Рассчитанные на основании изменения интенсивности и длительности флуоресценции с помощью соотношений (4) и (5) значения эффективностей тушения КТ  $E(F)$  и  $E(\tau^\alpha)$  при фотоизомеризации ДАЭ в составе исследованных наносфер представлены в таблице. При расчетах использовались усредненные значения  $F$  и  $\langle \tau^\alpha \rangle$  из кривых циклического изменения этих величин (рис. 3, e–h). Эти данные показывают значительные обратимые изменения среднего времени жизни флуоресценции КТ, обусловленные обратимыми фотохромными превращениями молекул ДАЭ, что свидетельствует о существенном вкладе механизма FRET в модуляцию флуоресценции КТ. Наибольшие изменения среднего времени жизни наблюдаются для наносфер, содержащих ДАЭ2 и ДАЭ4. Сравнивая эффективность FRET для наноструктур, содержащих КТ, излучающие в зеленой области спектра, и в качестве модулирующих фотохромных соединений ДАЭ2 и ДАЭ3, можно сделать вывод, что как по глубине модуляции интенсивности флуоресценции, так и по вкладу в этот процесс FRET предпочтительнее ДАЭ2. При использованной технологии получения наносфер можно получить наноструктуры на основе люминесцентных CdSe/ZnS КТ и ДАЭ2, испускающие в зеленой области спектра с глубиной модуляции интенсивности флуоресценции около 50%.

Для комплексной оценки эффективности наносфер как переключателей флуоресценции нами введен обобщающий параметр  $QF$  — показатель качества фотомодулятора FRET,

$$QF = Q_0 E(\tau^\alpha). \quad (7)$$

Значения этого показателя для всех исследованных наносфер, приведенные в таблице, варьируют от 0.003 (для ДАЭ1) до 0.09 (для ДАЭ2). Различие значений  $QF$  объясняется как различием химических и оптических свойств применяемых ДАЭ, так и различием свойств используемых КТ. Так, наличие активных групп в молекуле (ДАЭ1, ДАЭ4) значительно снижает квантовый выход  $Q_0$  КТ в наносферах. В то же время эффективность FRET  $E(\tau^\alpha)$  связана с эффективностью фотохромных превращений молекулы ДАЭ и коэффициентом экстинкции ее окрашенной формы В, входящим в выражение для интеграла перекрытия спектра поглощения окрашенной формы В ДАЭ и спектра излучения КТ. Эффективность фотохромных превращений ДАЭ можно оценить (из приведенных в таблице параметров) величиной светочувствительности  $\Delta D_B^{\text{phot}}$ , наибольшим значением которой (из наших образцов) обладает диарилэтен ДАЭ2. Вышеизложенное объясняет, почему, несмотря на очень хорошие фотохромные свойства (высокое значение светочувствительности  $\Delta D_B^{\text{phot}}$ ) ДАЭ4 и самую высокую эффективность FRET в наносферах с этим соединением, показатель качества  $QF$  оказался крайне низким (таблица). А наиболее эффективными переключателями флуоресценции за счет эффекта FRET (из рассмотренных в настоящей работе) являются наносферы, содержащие КТ525 и ДАЭ2 и обладающие  $QF = 0.09$ .

Отметим, что существуют другие, связанные с фотоизомеризацией молекул ДАЭ причины, влияющие на глубину модуляции интенсивности флуоресценции КТ, которые могут быть связаны с использованной технологией получения наносфер, свойствами применяемых КТ и структурой фотохромных молекул. Анализ данных причин имеет важное практическое значение. Такие исследования мы планируем в дальнейшем.

## Выводы

В работе синтезированы полимерные наносферы, включающие КТ CdSe/ZnS и молекулы фотохромных ДАЭ (ДАЭ1, ДАЭ2, ДАЭ3, ДАЭ4), которые проявляют модуляцию как интенсивности, так и времени жизни флуоресценции КТ за счет переноса энергии при обратной фотоизомеризации фотохромных молекул. КТ и ДАЭ в наносферах покрыты амфифильной полимерной оболочкой, обеспечивающей хорошую стабильность наносфер в водных растворах и возможность включения гидрофобных молекул ДАЭ.

В модуляцию флуоресценции наносфер значительный вклад вносят диполь-дипольные взаимодействия между КТ и молекулами ДАЭ, связанные с FRET, что особенно проявляется в системах с ДАЭ2 и ДАЭ4.

Введено понятие показателя качества  $QF$  фотомодулятора FRET (показывающего эффективность модуляции квантового выхода флуоресценции КТ).  $QF$  определяется как квантовым выходом КТ  $Q_0$  в наносферах с ДАЭ до облучения, так и эффективностью FRET  $E(\tau^\alpha)$ .

Значение  $QF$  варьирует для образцов с различными ДАЭ от 0.003 (для ДАЭ1) до 0.09 (для ДАЭ2). Это различие объясняется как различием свойств используемых КТ, так и различием химических и оптических (фотохромных) свойств примененных ДАЭ, которые в свою очередь влияют на значения квантового выхода  $Q_0$  и эффективности FRET  $E(\tau^\alpha)$ .

Подобного рода наносферы, включающие люминесцентные наночастицы различной формы, могут быть применены при разработке люминесцентных фотоуправляемых панелей, флуоресцентных маркеров и т. д.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (Пр. 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 биооргхимия“) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части поставки фотохромных соединений и анализа полученных результатов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Molecular switches*, ed. by B.L. Feringa (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [2] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake. *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014). DOI: 10.1021/cr500249p
- [3] J. Zhang, Q. Zou, H. Tian. *Adv. Mater.*, **25**, 378 (2013). DOI: 10.1002/adma.201201521
- [4] R. Klajn, J.F. Stoddart, B.A. Grzybowski. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2203 (2010). DOI: 10.1039/B920377J
- [5] Y. Hasegawa, T. Nakagawa, T. Kawai. *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 2643 (2010). DOI: 10.1016/j.ccr.2009.12.036
- [6] J. Cusido, E. Deniz, F.M. Raymo. *Eur. J. Org. Chem.*, **2009** (13), 2031 (2009). DOI: 10.1002/ejoc.200801244
- [7] F.M. Raymo, M. Tomasulo. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7343 (2005). DOI: 10.1021/jp052440o
- [8] S.A. Díaz, G.O. Menéndez, M.H. Etchelon, L. Giordano, T.M. Jovin, E.A. Jares-Erijman. *ACS Nano*, **5**, 2795 (2011). DOI: 10.1021/nn103243c
- [9] I. Yildiz, E. Deniz, F.M. Raymo. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1859 (2009). DOI: 10.1039/B804151M
- [10] I. Yildiz, M. Tomasulo, F.M. Raymo. *J. Mater. Chem.*, **18**, 5577 (2008). DOI: 10.1039/B809952A
- [11] M. Tomasulo, I. Yildiz, F.M. Raymo. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 938 (2007). DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.029
- [12] W.H. Binder, R. Sachsenhofer, C.J. Straif, R. Zirbs. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2125 (2007). DOI: 10.1039/B618510J
- [13] M. Tomasulo, I. Yildiz, S.L. Kaanumalle, F.M. Raymo. *Langmuir*, **22**, 10284 (2006). DOI: 10.1021/la0618014

- [14] M. Tomasulo, I. Yildiz, F.M. Raymo. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3853 (2006). DOI: 10.1021/jp060185h
- [15] M. Tomasulo, I. Yildiz, F.M. Raymo. *Aust. J. Chem.*, **59**, 175 (2006). DOI: 10.1071/ch05332
- [16] E. Jares-Erijman, L. Giordano, C. Spagnuolo, K. Lidke, T.M. Jovin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430**, 257 (2005). DOI: 10.1080/15421400590946479
- [17] L.Y. Zhu, M.-Q. Zhu, J.K. Hurst, A.D. Q.Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8968 (2005). DOI: 10.1021/ja0423421
- [18] I.L. Medintz, S.A. Trammell, H. Mattoussi, J.M. Mauro. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 30 (2004). DOI: 10.1021/ja037970h
- [19] L. Giordano, T.M. Jovin, M. Irie, E.A. Jares-Erijman. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7481 (2002). DOI: 10.1021/ja016969k
- [20] V.A. Barachevsky, O.I. Kobeleva, A.O. Ayt, A.M. Gorelik, T.M. Valova, M.M. Krayushkin, V.N. Yarovenko, K.S. Levchenko, V.V. Kiyko, G.T. Vasilyuk. *Opt. Mater.*, **35**, 1805 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.03.005
- [21] V.A. Barachevsky. *Org. Photon. Photovolt.*, **3**(1), 8 (2015). DOI: 10.1515/oph-2015-0003
- [22] В.А. Барачевский. *Кристаллография*, **63**(2), 293 (2018). [V.A. Barachevsky. *Crystallogr. Rep.*, **63**(2), 271 (2018)]. DOI: 10.1134/S1063774518020025
- [23] V.A. Barachevsky. *J. Photochem Photobiol. A. Chemistry*, **354**, 61 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.06.034
- [24] 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). [V.A. Barachevsky. *Crystallogr. Rep.*, **64**(5), 823 (2019). DOI: 10.1134/S1063774519050055].
- [25] V.A. Barachevsky, M.M. Krayushkin, V.V. Kiyko. *Photon-Working Switches*, ed. by Y. Yokoyama, K. Nakatani (Springer, Japan KK, 2017), p. 181–207.
- [26] V.A. Barachevsky. *Cur. Chin. Sci. Smart Mater.*, **1**(2), 241 (2021). DOI: 10.2174/2210298101666210114100325
- [27] 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
- [28] 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
- [29] 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
- [30] 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
- [31] А.А. Маскевич, В.И. Степура, С.А. Кургузенков, А.В. Лавыш. *Вест. Гродн. гос. университета*, **3**(159), 107 (2013).
- [32] D.V. O'Connor, D. Phillips. *Time-correlated Single Photon Counting* (Acad. Press, N.Y., 1984).
- [33] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. *Chem. Mater.*, **15**(14), 2854 (2003). DOI: 10.1021/cm034081k