

Фотоиндуцированное изменение коэффициента диффузии в голографической релаксометрии и лазерной сканирующей микроскопии

© Л.Н. Бородина, В.Н. Борисов, А.В. Вениаминов

Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: lnborodina@itmo.ru

Поступила в редакцию 24.05.2024 г.

В окончательной редакции 25.09.2024 г.

Принята к публикации 25.09.2024 г.

Показано, что не только в голографических, но и в люминесцентных исследованиях диффузии, основанных на формировании фотоиндуцированной оптической неоднородности и последующем наблюдении ее релаксации, проявляется изменение коэффициента диффузии в результате экспонирования. Это дает возможность изучать фотоиндуцированную агрегацию, разрушение, высвобождение частиц. Приведено описание метода голографической релаксометрии и модифицированного метода восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания. Продемонстрированы экспериментальные примеры применения люминесцентного метода к коллоидному раствору квантовых точек, не описываемые простой моделью гауссова профиля люминесценции. Выполнено моделирование возможных вариантов релаксационных кривых и пространственных профилей люминесценции, отражающих изменение диффузионной подвижности. Проведено сравнительное исследование диффузии в модельной системе двумя методами.

Ключевые слова: релаксация фотоиндуцированной решетки, восстановление флуоресценции после фотообесцвечивания (FRAP), фотоиндуцированное изменение коэффициента диффузии, конфокальная микроскопия, дополнительные решетки, камфорхинон, квантовые точки.

DOI: 10.61011/OS.2024.09.59195.6730-24

Введение

Наночастицы и наноструктуры широко используются в различных приложениях нанопотоники, оптоэлектроники, в том числе в лазерных технологиях, фотovoltaике, материаловедении, сенсорных устройствах, катализе и биомедицине [1–6]; они играют ключевую роль в формировании голограмм как в современных фотополимерах, так и в галогенидосеребряных материалах. Наряду со спектральными свойствами наночастиц важна информация об их диффузионной подвижности, которая, в частности, определяет как формирование, так и разрушение голограмм в полимерных материалах [7]. Скорость движения частиц прямо связана с их размерами, и по ней можно судить об их разрушении, трансформации, агрегации. Для определения гидродинамических размеров частиц по их подвижности применяются различные оптические и спектроскопические подходы, основанные на статистике флуктуации рассеянного света (динамическое рассеяние света, фотонная корреляционная спектроскопия [8]) или интенсивности люминесценции (флуоресцентная корреляционная спектроскопия [9]), прямом отслеживании траектории, безызлучательном переносе энергии, о котором судят также по спектрам и интенсивности люминесценции. Отдельную группу составляют методы, использующие наблюдение динамики фотоиндуцированной простран-

ственной неоднородности, в частности такие как восстановление флуоресценции после фотообесцвечивания и голографическая релаксометрия (релаксация голографических решеток, вынужденное рэлеевское рассеяние), которые очень редко применяются к наночастицам [10,11].

Настоящая работа направлена на сопоставление результатов исследования диффузии двумя методами, использующими создание оптической неоднородности с помощью светового воздействия и наблюдение последующих изменений по дифракционному (метод голографической релаксометрии) или люминесцентному (метод восстановления люминесценции) отклику. Детальное знание о микроскопической подвижности молекул и наночастиц, получаемое на основе формирования и наблюдения концентрационных и связанных с ними оптических неоднородностей, дает важную информацию не только о размере наночастиц и локальной вязкости их окружения, но и о фототрансформациях наночастиц, связанных с изменением их диффузионных и оптических свойств, позволяет создавать эффективные объемные дифракционные элементы для систем дополненной реальности, лазеров с распределенной обратной связью, голографических и люминесцентных сенсоров [5].

Материалы и методы исследований

В работе были использованы камфорхинон (*camphoroquinone*, CQ, CAS 10373-78-1, Aldrich), 2-карбоксииэтилакрилат (CAS 24615-84-7, Aldrich), диметилловый эфир фенолфталеина (*phenolphthalein dimethyl ether*, PDE, CAS 6315-80-6), синтезированный в Институте физической химии Университета Майнца (Institut für Phys. Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Германия). Раствор CQ в расплаве PDE 1:100 помещался между двумя покровными стеклами 22×22 mm (Duran, Германия) и при остывании формировал прозрачный слой. Квантовые точки CdSe/ZnS со средним диаметром ядра 3.5 nm, стабилизированные триоктилфосфиноксидом (*trioctylphosphine oxide*, TOPO), синтезированы А.Ю. Дубовиком (Dr. A. Dubavik) в МНОЦ Физики наноструктур Университета ИТМО по протоколу, описанному в работах [12,13]. Для обеспечения их коллоидной стабильности в 2-карбоксииэтилакрилате использован метод, описанный в [14].

Для поддержания температуры образцов использовались стабилизатор температуры Термодат 16 (Системы контроля, Россия) и термостабилизированный столик THMS600 (Linkam, Великобритания).

Голографический релаксационный эксперимент проведен с использованием оптической установки, аналогичной описанной в работе [15], оснащенной неодимовым лазером непрерывного излучения с диодной накачкой и удвоением частоты (532 nm); электромеханическими затворами с временем срабатывания не хуже 0.02 s и фотоприемником на основе лавинного фотодиода SPCM-AQR (Perkin Elmer, Канада).

Модифицированный метод восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания sFRAP реализован на базе лазерного сканирующего микроскопа LSM710 (Carl Zeiss Microimaging, Германия) с диодным лазером непрерывного излучения 405 nm. Существо двух оптических методов исследования диффузии изложено далее.

Метод голографической релаксометрии

Метод голографической релаксометрии [16–18], также известный как голографическая релаксационная техника/спектроскопия (*holographic (grating) relaxation technique/spectroscopy*) [18–21], метод динамических решеток [22] или переходных решеток (transient gratings) [23,24], вынужденного рэлеевского рассеяния (*forced Rayleigh scattering*, FRS) [10,25], основан на формировании в исследуемом материале периодической оптической неоднородности (решетки) за счет воздействия на него интерференционной картины (голографической записи) и отслеживании интенсивности дифрагирующего на такой структуре зондирующего светового пучка. По изменению этой интенсивности после записи можно судить о процессах, вызывающих эти изменения,

в частности теплопереносе, химических процессах, но прежде всего диффузии.

При записи в исследуемом материале картины интерференции двух плоских волн с пространственным распределением интенсивности

$$I(x, 0) = \frac{I_m}{2} \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right) \quad (1)$$

в нем формируется, в предположении линейности записи, одномерное гармоническое пространственное распределение концентрации продукта B фототрансформации светочувствительных частиц A

$$C_B(x, 0) = C_1 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right), \quad (2)$$

повторяющее пространственное распределение интенсивности света в интерференционной картине (1), и противофазное ему распределение частиц A , оставшихся в исходном состоянии

$$C_A(x, 0) = C_0 - C_1 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right), \quad (3)$$

где C_0 — концентрация частиц до экспонирования, C_1 — амплитуда модуляции их концентрации сразу после экспонирования интерференционным полем (записи голографической решетки), x — координата вдоль вектора решетки.

Решение одномерного уравнения диффузии с постоянным коэффициентом

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии, C — концентрация, t — время, x — пространственная координата, при гармонических начальных условиях (2), (3) указывает на сохранение косинусоидальной формы распределений концентрации компонент A и B :

$$C_A(x, 0) = C_0 - C_1 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \exp\left(-\frac{4\pi^2 D_A t}{\Lambda^2}\right) \right),$$

$$C_B(x, 0) = C_1 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \exp\left(-\frac{4\pi^2 D_B t}{\Lambda^2}\right) \right).$$

Амплитуды модуляции C_{1A} и C_{1B} полученных распределений экспоненциально уменьшаются со временем из-за диффузии частиц A и B :

$$C_{1A,B}(t) = C_1 \exp\left(-\frac{4\pi^2 D_{A,B} t}{\Lambda^2}\right) = C_1 \exp(-t/\tau_{A,B}), \quad (5)$$

где $D_{A,B}$ — коэффициенты диффузии частиц A и B , $\Lambda = \lambda/(2 \sin \Theta)$ — пространственный период, определяемый углом Θ схождения интерферирующих пучков при записи и длиной их волны λ .

Характерные времена релаксации этих решеток $\tau_{A,B} = (\Lambda/2\pi)^2/D_{A,B}$ обратно пропорциональны коэффициентам диффузии частиц в исходном и фототрансформированном состояниях и в общем случае различны. Вместе с оптическими параметрами частиц они определяют наблюдаемую эволюцию фотоиндуцированной решетки. В обычно справедливом для практики голографической релаксометрии приближении слабой решетки, позволяющем не учитывать ни соотношение амплитудного и фазового вкладов в дифракционную эффективность, ни конкретные функции зависимости дифракционной эффективности от модуляции [18], эта эволюция описывается квадратом разности двух экспонент (5) [20]:

$$I(t) = I(0)[A \exp(-t/\tau_A) - B \exp(-t/\tau_B)]^2, \quad (6)$$

в которой коэффициенты A и B описывают вклады частиц соответственно в исходном и фототрансформированном состояниях в модуляцию преломления (и поглощения) среды. В зависимости от соотношения характерных времен τ и коэффициентов A и B релаксационная кривая (6) принимает одну из трех форм (1-3), показанных на рис. 1. В случаях i и ii знак модуляции оптического параметра, отвечающего за дифракцию света на решетке, постоянен, в случае iii он изменяется в некоторый момент времени, и дифракционная эффективность при этом падает до нуля. Если фототрансформация меняет коэффициент диффузии частицы, реализуются варианты ii или iii .

Немонотонная релаксация фотоиндуцированной решетки, вызванная вкладами исходной и трансформированной форм A и B , известна в голографической релаксометрии как проявление эффекта дополнительных решеток (*complementary grating effect*) [26].

В случае нелинейного отклика материала на световое воздействие, вызванного концентрационным насыщением [15] или совместным действием химической реакции и многокомпонентной диффузии в фотополимеризуемых средах с наночастицами [27], формируется решетка некосинусоидальной формы, которая отчетливо визуализируется в люминесцентном изображении при использовании в качестве нейтральной компоненты квантовых точек (КТ) [14,27]. При толщине решетки, достаточной для выполнения условий брэгговской дифракции, релаксация каждой из пространственных гармоник такой решетки может регистрироваться независимо с учетом соответствующих этой гармонике условий Брэгга [15,28].

В некоторых случаях, например в пространственно неоднородных средах, таких как полимеры в окрестности температуры стеклования, компоненты релаксации решеток отклоняются от экспоненциальной формы, но могут быть описаны растянутой экспонентой (функцией Кольрауша) [18]. Еще одно проявление пространственной неоднородности среды — нелинейная зависимость скорости релаксации решетки от квадрата пространственного периода; в таком случае диффузия может характеризоваться эффективным коэффициентом, который

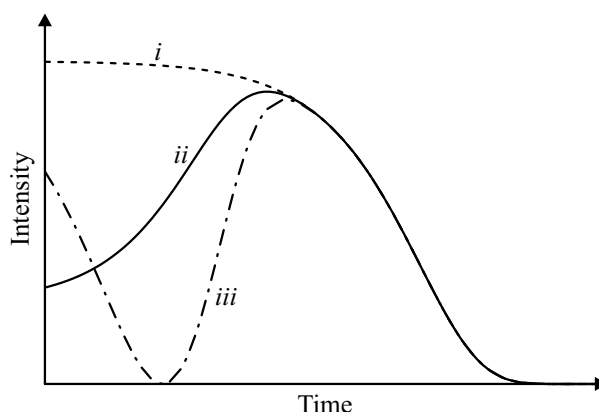


Рис. 1. Три возможные формы релаксационных кривых дифракционной эффективности фотоиндуцированных решеток, отвечающие уравнению (6).

зависит от пространственного масштаба, задаваемого периодом решетки. Анализ этой зависимости позволяет охарактеризовать неоднородность среды [29,30].

Люминесцентный метод исследования диффузии

Альтернативный голографическому методу оптический подход к исследованию диффузии, также основанный на анализе изменения фотоиндуцированной неоднородности, ориентирован на люминесцентный, а не дифракционный отклик. В исходном варианте суть метода восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания (*Fluorescence recovery after photobleaching*, FRAP) состоит в локальном изменении эффективности фотолюминесценции (ФЛ) (традиционно называемым „обесцвечиванием“, *bleaching*) микроскопической области образца при экспонировании интенсивным светом с последующим отслеживанием восстановления ее интенсивности в этой области за счет перераспределения в пространстве частиц с измененной и исходной эффективностью ФЛ [31,32].

Применение лазерной сканирующей микроскопии позволило формировать в исследуемом образце оптические неоднородности почти произвольной формы и анализировать не только интегральную интенсивность люминесценции, но и перераспределение интенсивности люминесценции в пространстве с течением времени [33–36]. Это дает возможность определить не только коэффициент диффузии, но и даже, например, эффективную размерность диффузии [33], а также учесть возможное постепенное обесцвечивание образца возбуждающим люминесценцию излучением и визуализировать пространственно неоднородную картину.

Сведение диффузии к одномерной удобно для измерения и анализа результатов. Для исключения необходимости учитывать влияние диффузии в аксиальном

направлении толщина образца не должна быть велика в сравнении с глубиной резкости оптической системы, а формирование неоднородности в форме полосы исключает из рассмотрения также и диффузию вдоль нее, оставляя только латеральную диффузию в поперечном направлении. Такой вариант метода FRAP уместно именовать *Stripe-FRAP* (sFRAP).

Решение одномерного уравнения диффузии (3) с П-образным начальным условием, соответствующим симметричной относительно x_c полосе шириной $2h$, представляет собой сумму двух функций ошибок:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{h+x-x_c}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h-x+x_c}{2\sqrt{Dt}} \right) \right), \quad (7)$$

с течением времени приближающуюся к функции Гаусса — фундаментальному решению уравнения диффузии, описывающему диффузию из точечного источника,

$$C(x, t) = C_0 \frac{\exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{4Dt}\right)}{2\sqrt{\pi Dt}} = C_0 \frac{\exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{2\langle\Delta x^2\rangle}\right)}{2\pi\langle\Delta x^2\rangle}, \quad (8)$$

тем быстрее, чем уже исходная полоса в сравнении со среднеквадратичным смещением диффундирующих частиц $\sqrt{\langle\Delta x^2\rangle} = \sqrt{2Dt}$.

Тогда в предположении линейности люминесцентного отклика, которое подразумевает малое поглощение и независимость квантового выхода люминесценции от концентрации, распределение интенсивности люминесценции в направлении, перпендикулярном достаточно узкой экспонированной полосе, описывается выражением

$$I(x, t) = I_0 + A \frac{\exp\left(-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}\right)}{w\sqrt{\pi/2}}, \quad (9)$$

где $w = 2\sqrt{2Dt} = 2\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ — параметр ширины гауссова профиля. Его квадрат имеет физический смысл умноженного на 4 среднего квадрата диффузионного смещения частиц за время t при одномерной диффузии и пропорционален коэффициенту диффузии D :

$$w^2 = 8Dt = 4\langle x^2 \rangle. \quad (10)$$

Используя формулу Стокса–Эйнштейна [37]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (11)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, можно определить размер частиц, зная вязкость растворителя η или, наоборот, определить эффективную вязкость окружения, задавшись размером диффундирующих частиц. Это позволяет судить о трансформациях, агрегации, высвобождении, разрушении частиц, микровязкости и степени однородности их окружения, а отслеживание смещения координаты центра гауссова контура x_c даст информацию о дрейфе частиц, например, в магнитном [38,39] или электрическом поле.

Однако до недавнего времени не отмечалась и не использовалась возможность одновременного, в одном эксперименте, исследования люминесцентным методом диффузии исходной и фототрансформированной форм частиц, подобно возможности, которую дает эффект дополнительных решеток в голографической релаксометрии. В следующем разделе приведены результаты экспериментов с коллоидными квантовыми точками, указывающие на такую возможность.

Примеры восстановления люминесценции квантовых точек в коллоидном растворе

Для исследования диффузии наночастиц методом sFRAP с помощью сканирующего лазерного луча конфокального лазерного сканирующего микроскопа LSM710 (Carl Zeiss Microimaging, Германия) проведено экспонирование направленной вдоль строк узкой полосы шириной $20\ \mu\text{m}$ коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в гексане, помещенного в кварцевую кювету толщиной $1\ \text{mm}$ так, чтобы интенсивность люминесценции в ней уменьшилась на 10–20% от исходного значения. Экспонирование производилось через объектив 10x/0.2 излучением диодного лазера с длиной волны $405\ \text{nm}$ при мощности $1\ \text{mW}$.

Более глубокое изменение интенсивности люминесценции, возможно, повысило бы контраст изображения и отношение сигнал/шум, но потребовало бы длительной экспозиции, и в результате была бы потеряна информация о начальной фазе релаксации.

Как до экспонирования, так и после него с периодичностью, задаваемой исходя из скорости изменения распределения интенсивности, производилась съемка люминесцентных изображений участка раствора с полосой при сканировании ослабленным ($30\ \mu\text{W}$), для минимизации дополнительного обесцвечивания, лазерным излучением. Несколько таких изображений, полученных через различные промежутки времени после экспонирования, показаны на рис. 2.

Для повышения отношения сигнал/шум интенсивность люминесценции усреднялась по нескольким сотням столбцов вдоль экспонированной полосы. В результате для каждого кадра получено одномерное распределение интенсивности вдоль координаты, перпендикулярной полосе (рис. 3), которое затем для компенсации возможной неоднородности интенсивности нормировано на исходное распределение и аппроксимировано функцией Гаусса (9).

Расчитанный по наклону линейной зависимости w^2 от времени коэффициент диффузии $350 \pm 30\ \mu\text{m}^2/\text{s}$ соответствует диффузии сферических частиц с гидродинамическим радиусом $2.0 \pm 0.2\ \text{nm}$.

Традиционное название метода FRAP подразумевает снижение интенсивности люминесценции в результате

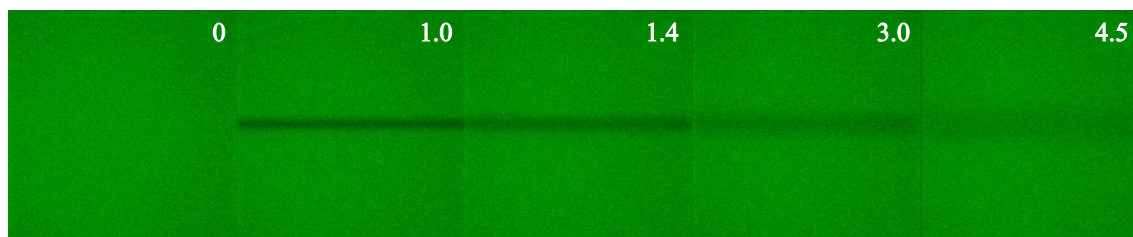


Рис. 2. Люминесцентные изображения участка $850 \times 850 \mu\text{m}$ коллоидного раствора квантовых точек в гексане до (0, крайнее левое изображение) и через 1–4.5 s после экспонирования полосы. Заметно постепенное расширение и исчезновение полосы за счет диффузионного перемешивания раствора КТ.

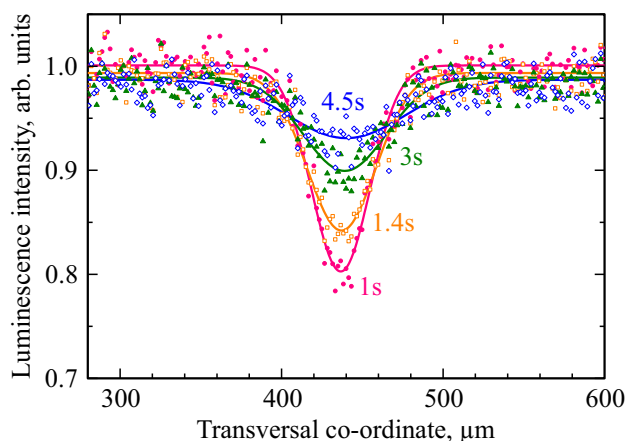


Рис. 3. Поперечные профили картин люминесценции раствора КТ через 1–4.5 s после экспонирования, нормированные на исходный (до экспонирования) профиль (точки), и результаты их гауссовой аппроксимации (кривые).

снижения квантового выхода или количества люминесцирующих центров при высокоинтенсивном экспонировании лазерным излучением, называемое фотообесцвечиванием. Для люминесцирующих полупроводниковых нанокристаллов, таких как КТ, характерно как снижение квантового выхода ФЛ (рис. 2), так и его повышение (фотоактивация, наблюдаемая при сравнительно малых экспозициях, как в примере рис. 4)[40]. Это, конечно, не мешает определению коэффициента диффузии по расширению гауссовых профилей интенсивности люминесценции.

Но наблюдаемая в ряде экспериментов форма профиля ФЛ со всей очевидностью не описывается простым представлением (9), (10) о диффузии частиц, различающихся только квантовым выходом ФЛ. Демонстрирующий это пример последовательно наблюдавшихся картин ФЛ КТ в 2-карбоксистилакрилате приведен на рис. 5.

Возможно, изменением квантового выхода люминесценции в результате экспонирования не исчерпываются факторы, определяющие форму и ширину пространственного профиля ее интенсивности.

Известно, что фотохимические превращения молекулярных зондов приводят к значительным изменениям

их подвижности. Так, например, согласно данным голографических релаксационных измерений, коэффициент диффузии молекул камфорхинона в поликарбонате при температурах в окрестности температуры стеклования уменьшается более чем в 10 раз при фотохимическом присоединении к ним водорода, которое, казалось бы, не способно привести к значительному увеличению молекулярного объема [41]. Еще более сильно — на порядки — меняется коэффициент диффузии при фотоприсоединении фенантренхинона к макромолекулам полиметилметакрилата, что используется для создания самопроявляющихся высокоселективных голографических элементов [42]. Возможность изменения диффузионных свойств стоит теперь учитывать наряду с изменением квантового выхода ФЛ и при рассмотрении результатов люминесцентных измерений.

Тогда пространственный профиль интенсивности люминесценции будет описываться не функцией Гаусса, а разностью двух таких функций с общим центром, одна из которых отвечает распределению люминесцирующих центров в исходном состоянии A , а другая — в фототрансформированном B ; одноименные коэффициенты определяются квантовыми выходами ФЛ, поглощением возбуждающего света и степенью трансформации A в B . Ширина каждой из этих гауссовых функций будет меняться со скоростью, определяемой коэффициентами диффузии $D_{A,B}$ частиц A и B , подобно (9).

$$I(x, t) = I_0 + B \frac{\exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{4D_B t}\right)}{2\sqrt{\pi D_B t}} - A \frac{\exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{4D_A t}\right)}{2\sqrt{\pi D_A t}}. \quad (12)$$

Действительно, выражение (12) хорошо описывает профили показанных на рис. 5 распределений интенсивности ФЛ (рис. 6).

В отличие от рассмотренных в работе [43] смесей частиц различных размеров смесь исходных и фототрансформированных частиц, формируемая при экспонировании в опытах sFRAP в настоящей работе, порождает противонаправленные профили концентрации и заслуживает отдельного рассмотрения.

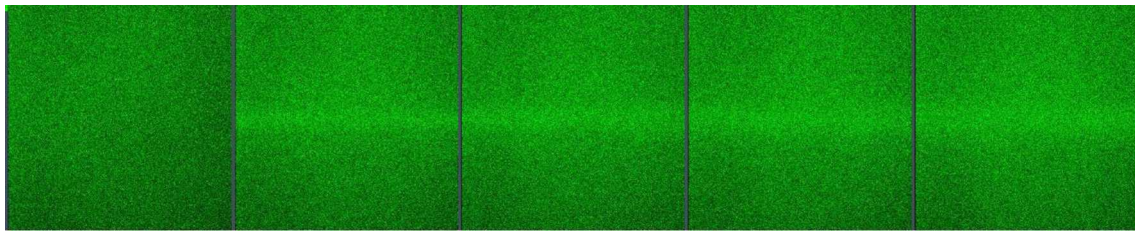


Рис. 4. Последовательные люминесцентные изображения коллоидного раствора КТ в гексане, демонстрирующие расширение яркой полосы ФЛ, образовавшейся в экспонированной области.

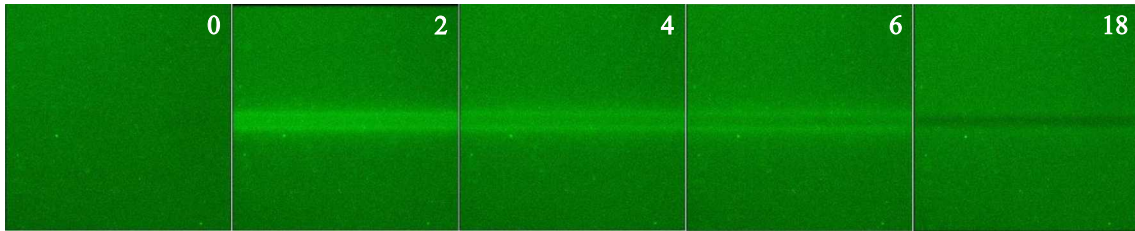


Рис. 5. Люминесцентные изображения участка $425 \times 425 \mu\text{m}$ коллоидного раствора КТ в 2-карбоксиэтилакрилате до экспонирования (0) и через 2, 4, 6, 18 s после него, демонстрирующие разделение экспонированной полосы на две с появлением между ними темной полосы, очевидно не описываемое функцией Гаусса.

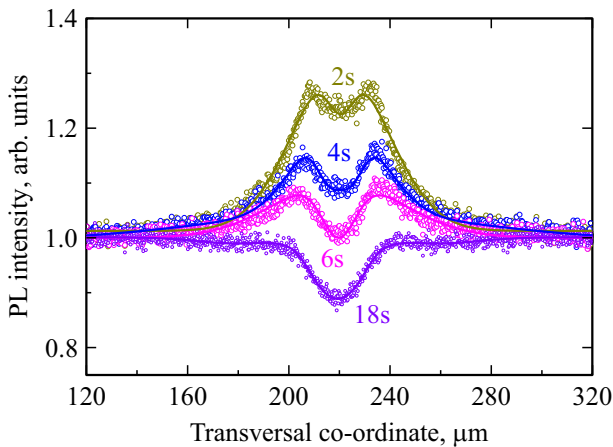


Рис. 6. Поперечные профили интенсивности ФЛ изображений, показанных на рис. 5, нормированные на начальный профиль (точки), и результаты их аппроксимации (линии) функцией (12).

Моделирование изменения пространственного профиля люминесценции

Для того, чтобы представить, какие возможные комбинации изменения квантового выхода люминесценции и коэффициента диффузии частиц могут проявляться в экспериментах, выполнено моделирование развития пространственного распределения интенсивности люминесценции в результате одномерной диффузии с помощью программного пакета Mathcad. На рис. 7 показаны

результаты расчета по формуле (12) профилей интенсивности в случаях фотоиндуцированного снижения (*bleaching*, обесцвечивание) (*a*) и увеличения (фотоактивации) (*b*) квантового выхода люминесценции без изменения коэффициента диффузии.

Далее (рис. 8) рассмотрены случаи фотоиндуцированного уменьшения (*a*) и увеличения (*b*) коэффициента диффузии без изменения квантового выхода ФЛ. В этой ситуации непосредственно после экспонирования неоднородность интенсивности ФЛ отсутствует (линия 1 на рис. 8), она проявляется с течением времени в виде яркой полосы между двумя темными (рис. 8, *a*) или темной между двумя яркими (рис. 8, *b*), при этом разница между интенсивностями ФЛ в полосах и фоном меняется немонотонно.

Таким образом, реализация метода исследования диффузионной подвижности, изначально основанного на фотообесцвечивании и имеющего это слово в своем названии (восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания, *Fluorescence Recovery After Photobleaching*), оказывается возможной и без самого обесцвечивания, т. е. без изменения квантового выхода люминесценции.

Более общие случаи одновременного изменения квантового выхода ФЛ и коэффициента диффузии представлены на рис. 9. Семейства кривых, отвечающие одновременному росту (*b*) и снижению (*c*) квантового выхода люминесценции и коэффициента диффузии, качественно симметричны друг другу, так же как и семейства профилей, наблюдаемые при росте ФЛ с замедлением диффузии (*a*) и при снижении ФЛ с ускорением диффузии (*d*). Однако изменение диффузионных свойств проявляется в профилях люминесценции, только если

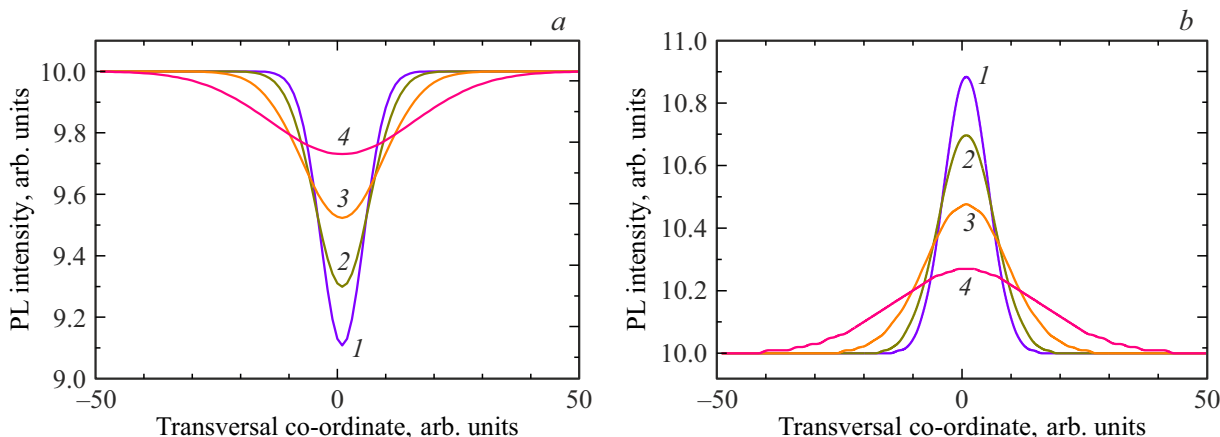


Рис. 7. Последовательности люминесцентных профилей в направлении, перпендикулярном экспонированной полосе, рассчитанных по формуле (12) для случаев уменьшения (а) и увеличения (б) квантового выхода люминесценции на 10% в результате экспонирования. Нумерация кривых соответствует порядку следования профилей во времени.

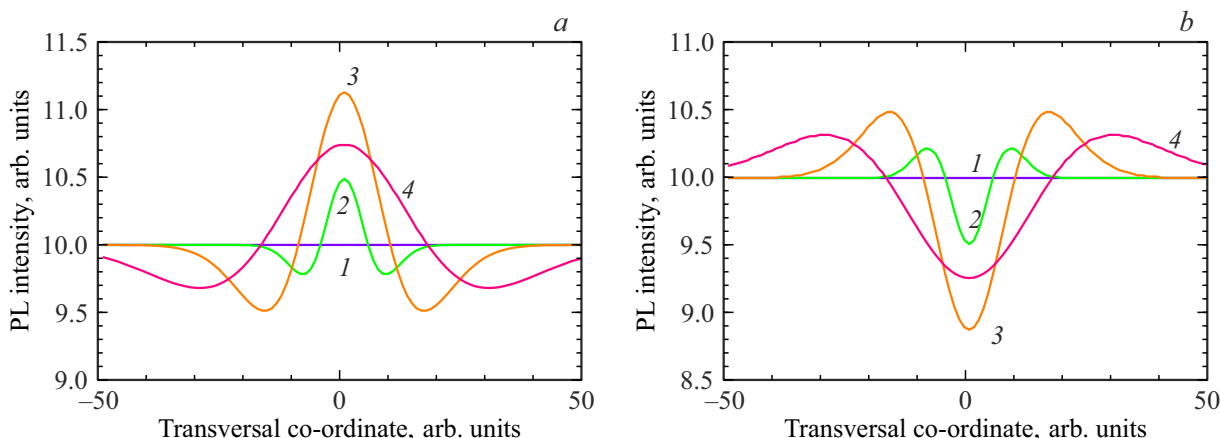


Рис. 8. Примеры профилей люминесценции для случаев двукратного замедления (а) и ускорения (б) диффузии при экспонировании без изменения квантового выхода люминесценции. Нумерация кривых соответствует порядку следования профилей во времени.

люминесцируют обе формы вещества A и B , в противном случае профиль и его изменение определяются только люминесцирующей формой A или B .

Таким образом были промоделированы все возможные ситуации изменения коэффициента диффузии и квантового выхода ФЛ, которые могут быть получены в экспериментах sFRAP. Ситуация, наблюдаемая в экспериментальной серии sFRAP с коллоидными КТ в мономерной среде (рис. 6), качественно соответствует модели ситуации одновременного увеличения и квантового выхода ФЛ и коэффициента диффузии нанокристаллов (рис. 9, б).

Экспериментальная проверка изменения коэффициента диффузии

Для проверки представления о проявлении фотоиндуцированного изменения диффузионной

подвижности были проведены сравнительные экспериментальные исследования диффузии CQ в диметилево эфире фенолфталеина PDE методами голографической релаксометрии и восстановления люминесценции sFRAP. Измерения проводились при температурах 50–70°C в расплаве PDE, температура стеклования которого составляет 21°C. Релаксационные свойства PDE подробно описаны в статье [44].

Результаты прежних голографических релаксационных исследований указывали на изменение диффузионной подвижности камфорхинона при его фотовосстановлении в полимерных системах [28], а PDE ранее уже использовался в качестве матрицы для фоточувствительных систем, подвергавшихся голографическим релаксационным исследованиям [45], и в нем успешно проходило фотовосстановление фенантренхинона [15]. Метильные группы PDE выступают в качестве источника протонов и для фотовосстановления CQ.

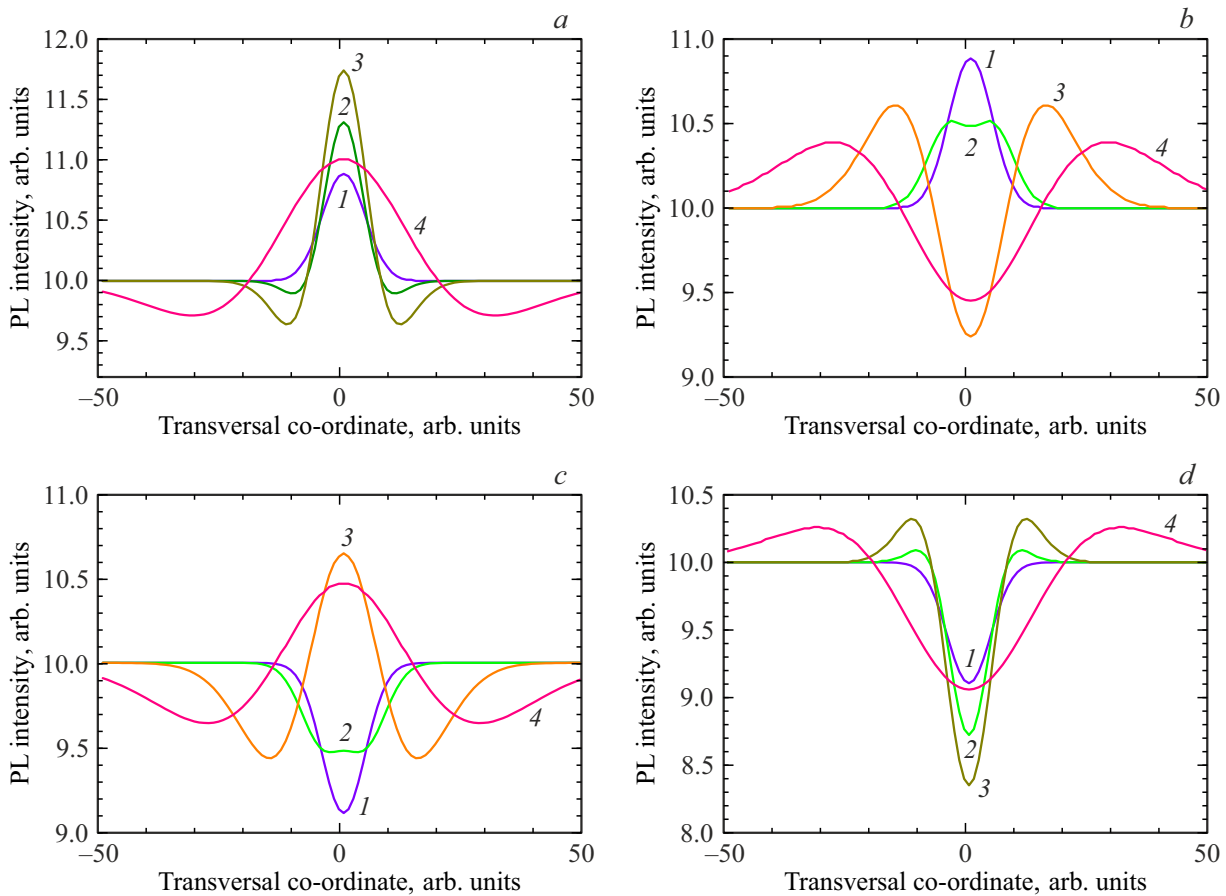


Рис. 9. Примеры профилей люминесценции для случаев повышения (a, b) и снижения (c, d) ее квантового выхода при замедлении (a, c) и ускорении (b, d) диффузии, рассчитанные по формуле (12). Нумерация кривых соответствует порядку следования профилей во времени.

Голографический релаксационный эксперимент проведен с использованием оптической установки, подобной описанной в работе [15], оснащенной неодимовым лазером непрерывного излучения с диодной накачкой и удвоением частоты, электромеханическими затворами с быстродействием 0.1 с и фотоприемником на основе лавинного фотодиода SPCM-AQR (Perkin Elmer, Канада). В образцах, помещенных между покровными стеклами, записывалась картина интерференции двух пучков диаметром около 1 mm излучения лазера с длиной волны 532 nm, образующая пропускающую решетку с пространственным периодом 0.9–80 μm, в зависимости от угла между записываемыми пучками.

На рис. 10, a представлены измеренные при 50°C зависимости интенсивности света, дифрагирующего на фотоиндуцированных решетках (по форме они очевидно относятся к случаю *iii* рис. 1), от времени, а на рис. 10, b — полученные из анализа этих кривых скорости релаксации как функции квадрата пространственной частоты.

Для наглядности зависимости показаны на рис. 10, b в логарифмическом масштабе, хотя для определения коэффициента диффузии используется наклон за-

висимости в линейном масштабе. Из этих данных получены коэффициенты диффузии 0.015 ± 0.004 и $0.0024 \pm 0.0006 \mu\text{m}^2/\text{s}$, из которых больший относится к CQ, а меньший к продукту его фотовосстановления на том основании, что последний содержит больше атомов и потому может иметь больший объем.

В ходе люминесцентных экспериментов sFRAP, проведенных в диапазоне температур 50–70°C, получены последовательности люминесцентных профилей, пример которых, относящийся к температуре 50°C, представлен на рис. 11, a. В отличие от результатов голографической релаксометрии по люминесцентным профилям непосредственно видно, что коэффициент диффузии фотопродукта, концентрация которого повышена в засвеченной полосе, ниже, чем у исходной формы КХ, подтверждая высказанное при обсуждении рис. 10 предположение, а квантовый выход люминесценции фотопродукта — выше. Картина профилей качественно соответствует ситуации, показанной на рис. 9, a.

Зависимости квадрата гауссовой ширины компонент сложного профиля, полученной в результате аппроксимации данных рис. 11, a по формуле (12), от времени приведены на рис. 11, b. По наклону этих зависимостей

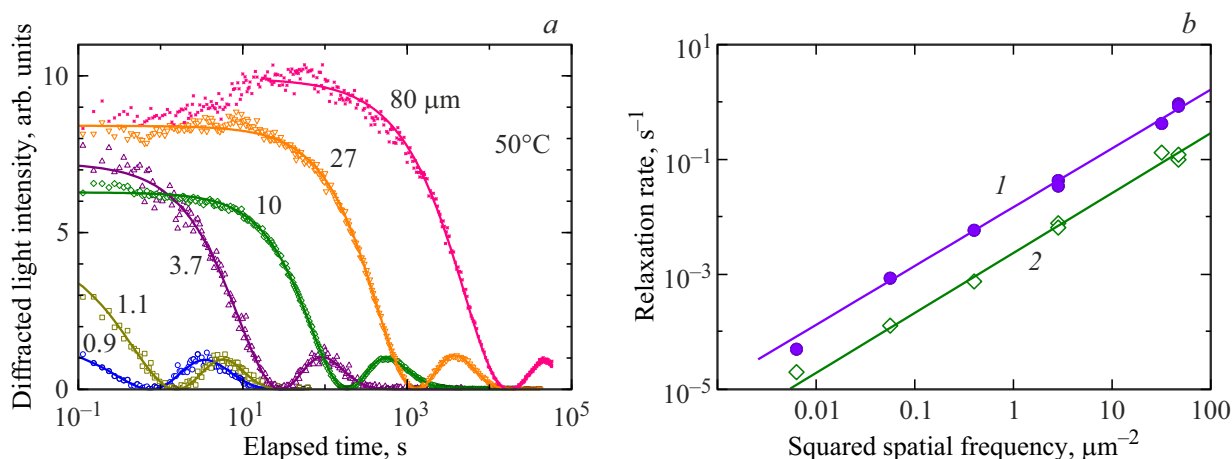


Рис. 10. Измеренные при 50°C кривые релаксации фотоиндуцированных решеток с пространственными периодами 0.9–80 μm, записанных в композиции CQ-PDE (a) и полученные в результате их аппроксимации зависимости констант скорости быстрой (1) и медленной (2) компонент релаксации от квадрата пространственной частоты (b).

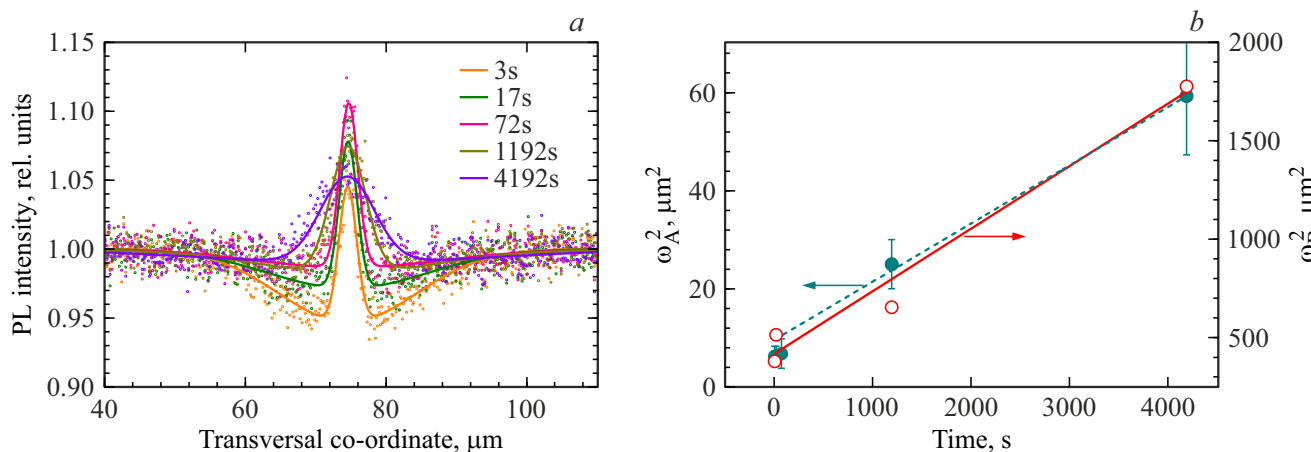


Рис. 11. Последовательности профилей интенсивности люминесценции CQ в PDE в направлении, перпендикулярном экспонированной полосе, полученных через различные промежутки времени после экспонирования на длине волны 405 nm при 50°C с помощью лазерного сканирующего микроскопа, линии — результаты их аппроксимации разностью двух гауссовых функций с общим центром (12) (a); зависимости квадрата ширины этих гауссовых функций от времени (b).

определены коэффициенты диффузии 0.037 ± 0.015 и $0.0016 \pm 0.0008 \mu\text{m}^2/\text{s}$, сравнительно близкие к значениям, полученным голографическим методом.

Результаты измерения коэффициента диффузии CQ и продукта его фототрансформации Н-CQ при различных температурах приведены на рис. 12.

Сопоставление зависимостей коэффициентов диффузии от температуры, показанных на рис. 12, дает возможность уверенно говорить о взаимном соответствии результатов, полученных двумя оптическими методами.

Заключение

Подобно дополнительным решеткам в голографической релаксометрии эволюция профиля пространственного распределения интенсивности люминесценции, ис-

пользуемая для исследования диффузии по восстановлению люминесценции после фотообесцвечивания, испытывает влияние вызванного экспонированием изменения коэффициента диффузии частиц. Информацию о коэффициентах диффузии как исходной, так и фототрансформированной форм содержат и кривые релаксации дифракционной эффективности и, что отмечено впервые, профили интенсивности люминесценции. При этом собственно обесцвечивание (изменение квантового выхода люминесценции), на котором основывались базовый метод восстановления люминесценции и само его название, более не является необходимым для реализации метода. Два оптических метода взаимно подтверждают адекватность полученных с их помощью результатов и реальность изменения коэффициентов диффузии под действием света.

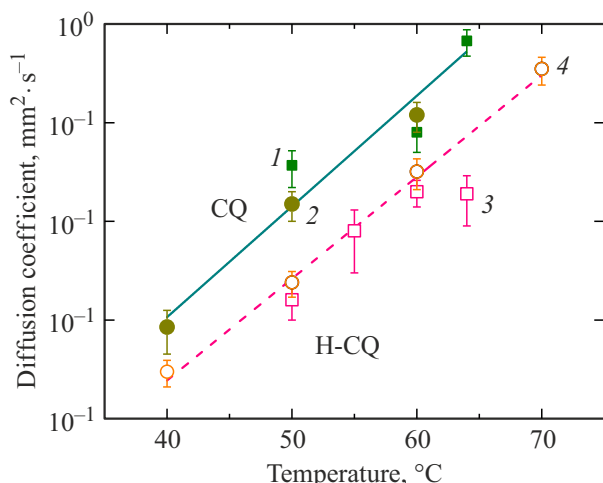


Рис. 12. Коэффициенты диффузии CQ (темные символы 1, 2) и продукта его фототрансформации H-CQ (светлые символы 3, 4) в PDE при различных температурах, измеренные голографическим (квадраты 1, 3) и люминесцентным (круги 2, 4) методами; результаты линейной аппроксимации данных по CQ (сплошная линия) и H-CQ (штриховая) приведены для связности восприятия.

Благодарности

Авторы благодарны ЦКП „Нанотехнологии“ Университета ИТМО и научно-образовательному центру Фотоники и Оптоинформатики Университета ИТМО за возможность использования экспериментального оборудования.

Финансирование работы

Работа Л.Б. выполнена при финансовой поддержке гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- I.V. Martynenko, A.P. Litvin, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko. *J. Mater. Chem. B*, **5**, 6701–6727 (2017). DOI: 10.1039/C7TB01425B
- A.L. Efros, L.E. Brus. *ACS Nano*, **15**, 6192–6210 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c01399
- Nanocrystal quantum dots*, ed. by V.I. Klimov (CRC Press, 2017). DOI: 10.1201/9781420079272
- T.O. Oskolkova, A.A. Matiushkina, L.N. Borodina, E.S. Smirnova, A.I. Dadadzhanova, F.A. Sewid, A.V. Veniaminov, E.O. Moiseeva, A.O. Orlova. *ChemNanoMat*, **10**, e202300469 (2024). DOI: 10.1002/CNMA.202300469
- A.K. Yetisen, I. Naydenova, F. Da Cruz Vasconcellos, J. Blyth, C.R. Lowe. *Chem. Rev.*, **114**, 10654–10696 (2014). DOI: 10.1021/cr500116a
- K.A. Altammar. *Front. Microbiol.*, **14**, 1155622 (2023). DOI: 10.3389/fmicb.2023.1155622
- J.T. Sheridan, R.K. Kostuk, A.F. Gil, Y. Wang, W. Lu, H. Zhong, Y. Tomita, C. Neipp, J. Francés, S. Gallego, I. Pascual, V. Marinova, S.H. Lin, K.Y. Hsu, F. Bruder, S. Hansen, C. Manecke, R. Meisenheimer, C. Rewitz, T. Rölle, S. Odinkov, O. Matoba, M. Kumar, X. Quan, Y. Awatsuji, P.W. Wachulak, A.V. Gorelaya, A.A. Sevryugin, E.V. Shalymov, V.Yu. Venediktov, R. Chmelik, M.A. Ferrara, G. Coppola, A. Márquez, A. Beléndez, W. Yang, R. Yuste, A. Bianco, A. Zanutta, C. Falldorf, J.J. Healy, X. Fan, B.M. Hennelly, I. Zhurminsky, M. Schnieper, R. Ferrini, S. Fricke, G. Situ, H. Wang, A.S. Abdurashitov, V.V. Tuchin, N.V. Petrov, T. Nomura, D.R. Morim, K. Saravanamuttu. *J. Optics*, **22**, 123002 (2020). DOI: 10.1088/2040-8986/abb3a4
- Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, ed. by R. Pecora (Plenum Press, New York and London, 1985).
- E. Haustein, P. Schwill. In: *Soft Matter Characterization*, ed. by R. Pecora (Springer, 2008), p. 637–675. DOI: 10.1007/978-1-4020-4465-6_11
- W. Schärtl. In: *Soft Matter Characterization*, ed. by R. Pecora (Springer, 2008), p. 678–701. DOI: 10.1007/978-1-4020-4465-6_12
- A.A. Moud. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **8**, 1028–1048 (2022). DOI: 10.1021/acsbomaterials.1c01422_12
- D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller. *Nano Lett.*, **1**, 207–211 (2001). DOI: 10.1021/nl0155126
- B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463–9475 (1997). DOI: 10.1021/jp971091y
- L. Borodina, V. Borisov, K. Annas, A. Dubavik, A. Veniaminov, A. Orlova. *Materials*, **15**, 8195 (2022). DOI: 10.3390/MA15228195
- A.V. Veniaminov, H. Sillescu. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 499–504 (1999). DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00257-2
- Е.И. Штырков. В сб.: Проблемы голографии (М., 1973), т. 2, с. 258–262.
- А.В. Вениаминов, Г.И. Лашков, О.Б. Ратнер, Н.С. Шелехов, О.В. Бандюк. *Опт. и спектр.*, **60**, 142–147 (1986). [A.V. Veniaminov, G.I. Lashkov, O.B. Ratner, N.S. Shelekhov, O.V. Bandyuk. *Opt. Spectrosc.*, **60**, 87–91 (1986)].
- А.В. Вениаминов, Е. Bartsch, *Опт. и спектр.*, **101**, 320–329 (2006). [A.V. Veniaminov, E. Bartsch, *Opt. Spectrosc.*, **101** (2) 290–298 (2006). DOI: 10.1134/S0030400X06080182].
- X.R. Zhu, D.J. McGraw, J.M. Harris. *Anal. Chem.*, **64**, (1992). DOI: 10.1021/ac00038a716
- C.S. Johnson. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5384–5388 (1984). DOI: 10.1063/1.447682
- J. Zhang, C.H. Wang. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2296–2297 (1986). DOI: 10.1021/j100402a006
- A.L. Tolstik, E.V. Ivakin, I.G. Dadenkov. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, **26** (3), 73–283 (2023). DOI: 10.5281/zenodo.10034399
- J.T. Fourkas, M.D. Fayer. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 227–233 (1992). DOI: 10.1021/AR00017A004
- P. Bartolini, A. Taschin, R. Eramo, R. Torre. In: *Time-Resolved Spectroscopy in Complex Liquids* (Springer, 2007), p. 129–184. DOI: 10.1007/978-0-387-25558-3_3

- [25] H.J. Eichler. In: *Festkörperprobleme*, ed. by J. Treusch (Springer, Berlin, Heidelberg, 1978), v. 18, p. 241–263. DOI: 10.1007/BFb0107784
- [26] S. Park, J. Sung, H. Kim, T. Chang. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7121–7124 (1991). DOI: 10.1021/j100172a004
- [27] Y. Tomita, E. Hata, K. Momose, S. Takayama, X. Liu, K. Chikama, J. Klepp, C. Pruner, M. Fally. *J. Mod. Opt.*, **63**, S1–S31 (2016). DOI: 10.1080/09500340.2016.1143534
- [28] T.K. Gaylord, R. Magnusson. *JOSA*, **67**, 1165–1170 (1977). DOI: 10.1364/JOSA.67.001165
- [29] E. Bartsch, T. Jahr, A. Veniaminov, H. Sillescu. *J. Phys. France IV*, **10**, Pr7-289-Pr7-293 (2000). DOI: 10.1051/jp4:2000758
- [30] A. Veniaminov, T. Jahr, H. Sillescu, E. Bartsch. *Macromolecules*, **35**, 808–819 (2002). DOI: 10.1021/ma010531n
- [31] M. Carnell, A. Macmillan, R. Whan. *Methods Mol. Biol.*, **1232**, 255–271 (2015). DOI: 10.1007/978-1-4939-1752-5_18
- [32] N. Lorén, J. Hagman, J.K. Jonasson, H. Deschout, D. Bernin, F. Cella-Zanacchi, A. Diaspro, J.G. McNally, M. Ameloot, N. Smisdom, M. Nydén, A.M. Hermansson, M. Rudemo, K. Braeckmans. *Quart. Rev. Biophys.*, **48**, 323–387 (2015). DOI: 10.1017/S0033583515000013
- [33] S. Seiffert, W. Oppermann. *J. Microscopy*, **220**, 20–30 (2005). DOI: 10.1111/j.1365-2818.2005.01512.x
- [34] Y. Cheng, R.K. Prud'homme, J.L. Thomas. *Macromolecules*, **35**, 8111–8121 (2002). DOI: 10.1021/ma0107758
- [35] U. Kubitscheck, P. Wedekind, R. Peters. *Biophys. J.*, **67**, 948–956 (1994). DOI: 10.1016/S0006-3495(94)80596-X
- [36] K. Hashlamoun, Z. Abusara, A. Ramírez-Torres, A. Grillo, W. Herzog, S. Federico. *Biomech. Model. Mechanobiol.*, **19**, 2397–2412 (2020). DOI: 10.1007/s10237-020-01346-z
- [37] А. Эйнштейн, М. Смолуховский. *Брауновское движение* (ОНТИ, 1934).
- [38] Л.Н. Бородина. В сб.: *Бюллетень аннотаций ВКР выпускников Университета ИТМО* (Университет ИТМО, СПб., 2022), т. 1, с. 358–363.
- [39] L. Borodina, A. Matyushkina, I. Vovk, A. Dubavik, A. Veniaminov, A. Orlova. In: *International Symposium Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies (FLAMN-22)* (ИТМО, СПб, 2022), p. 16.
- [40] O.V. Chashchikhin, M.F. Budyka. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **343**, 72–76 (2017). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.04.028
- [41] C.H. Wang, J.L. Xia. *Macromolecules*, **21**, 3519–3523 (1988). DOI: 10.1021/ma00190a031
- [42] А.В. Вениаминов, В.В. Могильный. *Опт. и спектр.*, **115**, 1014–1038 (2013). DOI: 10.7868/S0030403413120209 [A.V. Veniaminov, V.V. Mogilyny. *Opt. Spectrosc.*, **115** (6), 906–930 (2013). DOI: 10.1134/S0030400X13120199].
- [43] G.I. Hauser, S. Seiffert, W. Oppermann. *J. Microsc.*, **230**, 353–362 (2008). DOI: 10.1111/j.1365-2818.2008.01993.x
- [44] F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert. *J. Chem. Phys.*, **104**, 2043–2055 (1996). DOI: 10.1063/1.470961
- [45] G. Heuberger, H. Sillescu. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15255–15260 (1996). DOI: 10.1021/jp960968a