

Голографическая решетка с люминесцирующими наночастицами, сформированная в результате фотоиндуцированной диффузии

Л. Н. Бородина, В. Н. Борисов, А. О. Орлова, А. В. Вениаминов

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Периодическая структура (решетка) сформирована в результате голографической записи и прямой записи лазерным лучом за счет фотоиндуцированной диффузии в мономерной композиции с люминесцентными наночастицами. Чтобы обеспечить полную совместимость наночастиц с окружающей средой, в качестве стабилизатора их поверхности использованы молекулы мономера. Отсутствие как микро-, так и наноразмерных агрегатов доказано методами стационарной и времяразрешённой лазерной сканирующей микроскопии. Для изучения диффузии люминесцентных наночастиц и определения их гидродинамических размеров был использован метод восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания Stripe FRAP, позволяющий изучать их фотоиндуцированные изменения под действием лазерного излучения. Люминесцирующие решетки рассматриваются как кандидаты на роль гибридных дифракционно-люминесцентных сенсорных элементов.

Ключевые слова: Голографическая решетка, Фотополимеризация, Диффузия, Фотолюминесценция, Лазерная сканирующая микроскопия, Углеродные точки.

Цитирование: **Бородина, Л. Н.** Голографическая решетка с люминесцирующими наночастицами, сформированная в результате фотоиндуцированной диффузии / Л. Н. Бородина, В. Н. Борисов, А. О. Орлова, А. В. Вениаминов // HOLOEXPO 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 468–472.

Введение

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) [1] и углеродные точки (УТ) [2] обладают такими выдающимися свойствами, как высокий квантовый выход фотолюминесценции, фотостабильность, высокий показатель преломления по сравнению с большинством оптических фотополимеров.

Фотополимеризуемые композиции, включающие подобные люминесцирующие наноструктуры, могут быть использованы для создания голографических оптических элементов, лазеров с распределенной обратной связью и дифракционно-люминесцентных сенсоров [3,4]. Но любая агрегация наноструктур при создании голографических элементов может привести к снижению их квантового выхода фотолюминесценции и дифракционной эффективности.

В настоящей работе проведена стабилизация поверхности КТ молекулами мономера для предотвращения их агрегации, и с помощью средств лазерной сканирующей микроскопии доказано отсутствие агрегатов как микро- так и нанометрового размера.

Материалы и методы

Композицию, состоящую из мономера 2-карбокситилакрилата (Aldrich № 552348), полупроводниковых коллоидных КТ CdSe/ZnS и фотоинициатора Irgacure 784, помещали между предметным и покровным стеклами. В процессе голографической записи с помощью Nd:YAG DPSS-лазера с длиной волны 532 нм в результате пространственно-неоднородной фотополимеризации в образце нанокompозита была сформирована пропускающая решетка с пространственным периодом 2,5 мкм.

Локальное пропускание и люминесценцию измеряли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LSM 710 (Carl Zeiss) в свете полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм. Затухание люминесценции КТ в голографической решетке контролировали с помощью лазерного сканирующего микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant).

Для изучения диффузии люминесцентных наночастиц и определения их гидродинамических размеров использовалась техника исследования подвижности люминесцирующих наноструктур Stripe Fluorescence Recovery After Photobleaching (sFRAP, Stripe FRAP) является развитием метода FRAP [5], суть которого состоит в локальном фотоиндуцированном изменении эффективности люминесценции микроскопической области образца с последующим отслеживанием изменения интенсивности люминесценции в этой области за счёт перераспределения в пространстве частиц с изменённой и исходной интенсивностью люминесценции. Метод Stripe FRAP [6] состоит в (1) экспонировании лазерным лучом узкой полосы в коллоидном растворе люминесцирующих частиц, которое приводит к изменению квантового выхода их люминесценции, (2) отслеживании картины люминесценции, которая изменяется в результате диффузионного перемешивания экспонированных и неэкспонированных частиц, в результате которого полоса расплывается, (3) анализе в простейшем случае линейной зависимости квадрата ширины поперечного профиля интенсивности люминесценции от времени, наклон которой пропорционален коэффициенту диффузии и соответственно обратно пропорционален радиусу частицы, согласно соотношению Стокса-Эйнштейна.

Результаты и обсуждения

Для обеспечения совместимости КТ с окружающей средой исходный стабилизатор на их поверхности заменили на молекулы мономера, который использовали для создания фотополимеризующейся композиции.

В результате голографической записи была сформирована периодическая структура с КТ, которая показана на (рис. 1). Объемное изображение голографической решетки подтверждает отсутствие агрегатов КТ микронных размеров. На рис. 2 показаны соответствующие профили интенсивности фотолюминесценции и проходящего света вдоль вектора решетки, в которых максимумы относятся к областям высокой концентрации КТ, возникающим в результате фотоиндуцированной диффузии нанокристаллов.

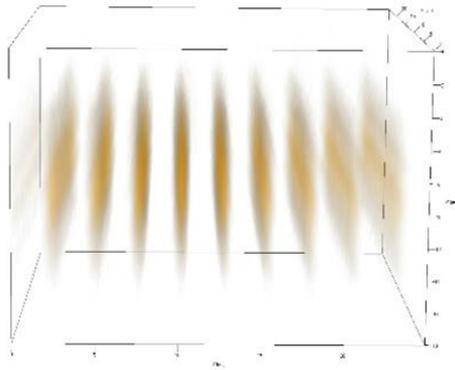


Рис. 1. Объемное изображение решетки с КТ толщиной 10 мкм, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа LSM 710 при сканировании по трем координатам лазерным излучением с длиной волны 405 нм

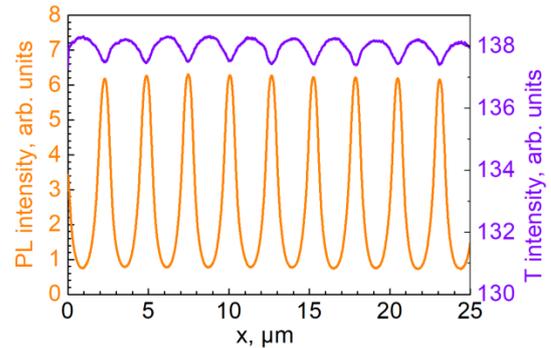


Рис. 2. Профили интенсивности фотолюминесценции и проходящего света (405 нм) вдоль вектора голографической решетки

Пространственное распределение времен затухания люминесценции, форма которого несколько отличается от люминесцентного вида решетки (рис. 3), свидетельствует о различных временах затухания люминесценции в областях высокой и низкой концентрации КТ в голограмме, а значит, возможном переносе энергии и агрегации. Однако кажущийся долговременный вклад более вероятен из-за относительно высокого шума в более темных областях, а отсутствие зависимости времени затухания люминесценции от длины волны не зависит от концентрации КТ (рис. 4) и свидетельствует о незначительной эффективности переноса энергии по механизму Фёрстера, и, следовательно, об отсутствии агрегации нанокристаллов.

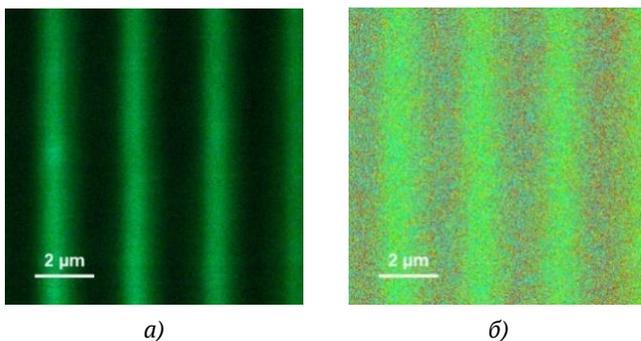


Рис. 3. Люминесцентное изображение (а) и времяразрешенное изображение (б) решетки с КТ

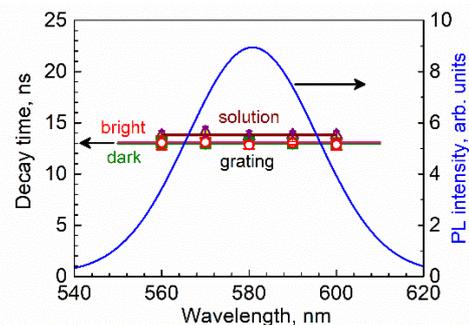


Рис. 4. Зависимость средних времен затухания люминесценции от длины волны регистрации в полосе люминесценции КТ

Заключение

С помощью стационарной и времяразрешенной люминесцентной лазерной сканирующей микроскопии исследована периодическая структура с регулярным пространственным распределением КТ, возникающих в результате интерференционной записи, фотополимеризации и фотоиндуцированной диффузии. Одно и то же вещество

использовалось как в качестве стабилизатора поверхности нанокристаллов, так и в качестве фотополимеризуемого мономера для лучшей совместимости КТ с окружающей средой. Микроскопическая люминесцентная визуализация периодической структуры подтвердило отсутствие агрегатов микрометрового масштаба, а отсутствие спектральной зависимости времени затухания люминесценции свидетельствует о какой-либо агрегации КТ в областях как высокой, так и низкой их концентрации.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госзадание № 2019- 1080 и гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Список источников

- [1] **Resch-Genger, U.** Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger et al. // Nature methods. — 2008. — Vol. 5. — №. 9. — P. 763–3775.
- [2] **Liu, J.** Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications / J. Liu, R. Li, B. Yang // ACS Central Science. — 2020. — Vol. 6. — №. 12. — P. 2179–32195.
- [3] **Davies, S.** Holographic sensors in biotechnology / S. Davies et al. // Advanced Functional Materials. — 2021. — Vol. 31. — №. 47. — P. 2105645.
- [4] **Borodina, L. N.** Nanostructured Luminescent Gratings for Sensorics / L. N. Borodina et al. // Materials. — 2022. — Vol. 15. — №. 22. — P. 8195.
- [5] **Hashlamoun, K.** Fluorescence recovery after photobleaching: direct measurement of diffusion anisotropy / K. Hashlamoun et al. // Biomechanics and Modeling in Mechanobiology. — 2020. — Vol. 19. — №. 6. — P. 2397–2412.
- [6] **Бородина, Л. Н.** Фотоиндуцированное изменение коэффициента диффузии люминесцирующих нанокристаллов в лазерной сканирующей микроскопии / Л. Н. Бородина, А. В. Вениаминов // XII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов (Москва, 1-3 февраля 2023г.). — 2023. — С. 119–120.

Holographic grating with luminescent nanoparticles formed by photoinduced diffusion

L. Borodina, V. Borisov, A. Orlova, A. Veniaminov

ITMO University, Saint Petersburg, Russia

A periodical pattern (grating) was formed by holographic recording and direct recording with a laser beam by photopolymerization-driven diffusion in a monomer composition with luminescent nanoparticles. To ensure full compatibility of nanoparticles with the surrounding, we used monomer molecules as surface stabilizer. The absence of either micro- or nanosized aggregates was proved by means of steady-state and time-resolved laser scanning microscopy. To study the diffusion of luminescent nanoparticles and determine their hydrodynamic sizes, we used the Stripe FRAP technique, which makes it possible also to study their photoinduced changes under laser radiation. The recorded luminescent gratings are considered candidates for the role of hybrid diffraction-luminescent sensor elements.

Keywords: Holographic grating, Photopolymerization, Diffusion, Photoluminescence, Laser scanning microscopy, Carbon dots.