Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Instytut Fizyki, Katedra Nanofotoniki

Martyna Jankowska

Wpływ rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra oraz luminescencji kryształów up-konwertujących na proces przełączania molekuł fotochromowych

Rozprawa doktorska napisana pod kierunkiem:

Prof. dr. hab. Sebastiana Maćkowskiego

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej,

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Toruń 2024

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej rozprawy.

Chciałabym serdecznie podziękować mojemu promotorowi,
prof. dr. hab. Sebastianowi Maćkowskiemu za poświęcony czas, cenne uwagi, wyrozumiałość oraz za przekazaną wiedzę.

Dziękuję wszystkim obecnym i byłym członkom Katedry Nanofotoniki, za miłą atmosferę i pomoc, na którą zawsze mogłam liczyć. W szczególności chciałabym podziękować: Karolinie, Michałowi i Maciejowi za wspólne eksperymenty i wiele godzin spędzonych wspólnie w laboratorium.

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli 3

Wstęp 5

1. Fotochromizm 7

1.1 Fotochromizm: definicja, rys historyczny 7

1.2 Rodzaje fotochromizmu 8

1.3 Zastosowania fotochromizmu 11

1.4 Właściwości związków fotochromowych 14

2. Wzbudzenie plazmonowe 17

2.1 Nanocząstki metaliczne 17

2.2 Zlokalizowany rezonans plazmonowy 18

2.3 Wpływ rezonansu plazmonowego na własności optyczne emiterów 20

2.4 Powierzchniowe polarytony plazmonowe 25

3. Proces up-konwersji 29

3.1 Up-konwersja 29

3.2 Mechanizmy up-konwersji 30

3.3 Jony ziem rzadkich 31

4. Materiały 35

4.1 Molekuły fotochromowe DTE-py2 35

4.2 Nanodruty srebra 36

4.3 Nanokryształy up-konwertujące $NaYF_4:Er^{3+}$ /Yb^{3+} 37

5. Techniki eksperymentalne 39

5.1 Spektrofotometria UV-Vis 39

5.2 Fluorescencyjna mikroskopia szerokiego pola 40

5.3 Konfokalna mikroskopia fluorescencyjna 41

5.4 Nanoszenie mikrokropel 43

6. Wpływ struktury próbki na fotochromizm molekuł DTE-py2 45
6.1 DTE-py2 w matrycy polimerowej PMMA na AgNWs 45
6.2 DTE-py2 wraz z AgNWs w matrycy polimerowej PMMA 49
6.3 DTE-py2 nakroplone na AgNWs 52
6.4 Porównanie 55
7. Wpływ rezonansu plazmonowego w AgNWs na fotochromizm molekuł DTE-py2 57
7.1 Wyznaczenie wzmocnienia plazmonowego oraz czasu aktywacji DTE-py2 57
7.2 Wyznaczenie najefektywniejszego czasu dezaktywacji DTE-py2 63
7.3 Zmiany poziomu natężenia fluorescencji DTE-py2 w zależności od liczby cykli 65
7.4 Krzywe zaniku fluorescencji DTE-py2 69
8. Aktywacja DTE-py2 przez propagację energii wzdłuż nanodrutu srebra 71
8.1 Kropla DTE-py2 na końcu AgNW 71
8.2 Zdalna optyczna aktywacja DTE-py2 72
9. Oddziaływanie pomiędzy nanokryształami $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ a molekułami DTE-py2 75
9.1 Przygotowanie próbki 75
9.2 Aktywacja molekuł poprzez emisję nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 76
9.3 Kilkukrotna aktywacja DTE-py2 poprzez emisję $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 80
9.4 Wpływ obecności DTE-py2 na zanik luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 81
9.5 Wpływ obecności DTE-py2 na widma luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 85
9.6 Wpływ obecności DTE-py2 na pojedynczy nanokryształ $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 87
10. Podsumowanie 91
SUMMARY 93
Dorobek naukowy 108
Publikacje naukowe: 108
Udział w konferencjach naukowych: 108

Wykaz skrótów i symboli

AFM	**-**	mikroskop sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscope*)
APD	-	fotodioda lawinowa (ang. *Avalanche Photodiode*)
AgNWs	-	nanodruty srebra (ang. *Silver Nanowires*)
AgNWs@SnO_2	-	nanodruty srebra pokryte dwutlenkiem cyny (ang. *Silver Nanowires coated with tin dioxide*)
AuNP	-	nanocząstki złota (ang. *Gold Nanoparticles*)
$CHCl_3$		chloroform (ang. Chloroform)
CM	-	mikroskop konfokalny (ang. Confocal Micoscopy)
cps.	-	liczba zliczeń na sekundę (ang. *Counts Per Second*)
CVD	-	chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapour Deposition*)
DTE	-	ditienyloeten (ang. *dithienylethene*)
DAE	-	diaryleten (ang. *diarylethene*)
EMCCD	-	matryca CCD z wzmocnieniem sygnału (ang. *Electron Multiplying Charge Coupled Device*)
ESA	-	absorpcja w stanie wzbudzonym (ang. *Excited Etate Absorption*)
ETU	-	up-konwersja poprzez transfer energii (ang. *Energy Transfer Up-conversion*),
LED	-	dioda emitująca światło (ang. *Light Emitting Diode*)
LSPR	-	zlokalizowany rezonans plazmonowy (ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*)
NC	-	nanokryształ (ang. *Nanocrystal*)
PMMA	-	poli(metakrylan metylu) (ang. *Poly(methyl Methacrylate*))
SEM	-	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)
SPCM	-	moduł zliczający pojedyncze fotony (ang. *Single Photon Counting Module*)
SPP	-	powierzchniowy polaryton plazmonowy (ang. *Surface Plasmon Polariton*)
TEM	-	transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. *Transmission electron microscopy)*

TCSPC	-	skorelowane w czasie zliczanie pojedynczych fotonów (ang. *Time Correlated Single Photon Counting*)
UV	-	promieniowanie w zakresie ultrafioletu (ang. *Ultraviolet radiation*)
WFM	-	mikroskop szerokiego pola (ang. *Wide Field Microscopy*)
VIS	-	promieniowanie w zakresie widzialnym (ang. *Visible radiation*)

Wstęp

W obecnych czasach, gdzie potrzeba postępu technologicznego spowodowała ogromy rozwój w dziedzinie nanotechnologii, poszukuje się coraz to nowszych materiałów korzystając z interdyscyplinarności nauk (biologii, chemii, fizyki). Dzięki temu możliwe jest wytworzenie ciekawszych materiałów o zróżnicowanych właściwościach. W tym celu łączy się nanomateriały o zupełnie różnych własnościach optycznych, elektrycznych czy termicznych, tworząc tym samym nanostruktury hybrydowe. Wytworzenie takich struktur bywa niekiedy trudniejsze od wytworzenia poszczególnych materiałów składowych ze względu na występowanie wielu nakładających się na siebie efektów ich oddziaływań.

Każda nanostruktura hybrydowa wykazuje specyficzne właściwości, które są wypadkową właściwości pojedynczych składowych. Aby móc znaleźć zastosowanie takiego materiału należy przeprowadzić badania podstawowe, które pomogą określić i poznać mocne oraz słabe strony materiału. W tej pracy wytworzono nanostruktury hybrydowe składające się z dwóch oraz trzech elementów. Pierwszym z nich są molekuły fotoprzełączalne, czyli związki posiadające dwa stany: fluorescencyjny i niefluorescencyjny. Obecnie znajdują one zastosowanie jako sondy fluorescencyjne oraz do budowy urządzeń molekularnych. Z drugiej strony wykorzystano nanostruktury metaliczne, które dzięki rezonansowi plazmonowemu mogą zwiększyć efektywność absorpcji bądź emisji emiterów znajdujących się w ich pobliżu. Trzecim zastosowanym materiałem są nanokryształy wykazujące efekt up-konwersji, ich stabilność chemiczna i odporność na degradację sprawia, że są one szeroko wykorzystywane jako materiały aktywne optycznie, m.in. w produkcji laserów, światłowodów czy luminoforów. Łącząc właściwości spektralne tych nanomateriałów można stworzyć nanostruktury hybrydowe, które cechują się wzmocnioną absorpcją bądź emisją, a także są selektywnym fotoprzełącznikiem pod względem długości fali. Stanowią one zatem obiecujący system do kontroli nad światłem i detekcji optycznej.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest zbadaniu własności wytworzonych struktur hybrydowych i wzajemnego oddziaływania pomiędzy molekułami fotoprzełączalnymi DTE-py2, nanodrutami srebra (AgNWs) oraz nanokryształami up-konwertującymi $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. W zaprezentowanych badaniach wytworzono układy hybrydowe, w których wystąpiło wzmocnienie fluorescencji pod wpływem rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra, a także wykorzystano propagację powierzchniowych polarytonów plazmonowych w nanodrucie do zdalnej aktywacji DTE-py2 do stanu fluorescencyjnego. Następnie, za pomocą nanokryształów

up-konwertujących wykonano eksperyment przedstawiający możliwość zmiany stanu DTE-py2 poprzez emisję nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ wzbudzaną laserem o długości fali 980 nm. Wykazano także wpływ stanu DTE-py2 na właściwości optyczne nanokryształów. Głównym celem tej pracy jest wykazanie możliwości zmiany właściwości emisyjnych molekuł fotochromowych DTE-py2 poprzez oddziaływanie z nanocząstkami metalicznymi (AgNWs) i nanokryształami ($NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$).

Niniejsza rozprawa składa się z dziesięciu rozdziałów i jest podzielona na dwie części: część teoretyczną oraz eksperymentalną. Pierwsze trzy rozdziały zawierają teoretyczny opis niezbędny do zrozumienia zjawisk zachodzących w badanych nanostrukturach hybrydowych. Praca rozpoczyna się od przedstawienia zjawiska fotochromizmu wraz z jego zastosowaniem i przeglądem literaturowym. Rozdział drugi został poświęcony wzbudzeniom plazmonowym występującym w nanocząstkach metalicznych, zaprezentowano również wpływ rezonansu plazmonowego na własności optyczne emiterów. Ostatni z rozdziałów teoretycznych zawiera opis mechanizmu up-konwersji i zachodzących zmian w nanokryształach pod wpływem światła. Przedstawiono możliwości up-konwersji oraz wyjaśniono ten efekt na przykładzie jonów ziem rzadkich. Kolejny rozdział został poświęcony przedstawieniu badanych materiałów. Opisano molekuły DTE-py2 wykazujące efekt fotochromizmu oraz nanodruty srebra. Trzecim przedstawionym materiałem były nanokryształy up-konwertujące $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Ostatni rozdział teoretyczny przybliża użyte techniki eksperymentalne. Przedstawiono układy i metody pomiarowe używane podczas wykonywania eksperymentów opisanych w tej rozprawie: fluorescencyjną mikroskopię szerokiego pola oraz konfokalną mikroskopię fluorescencyjną.

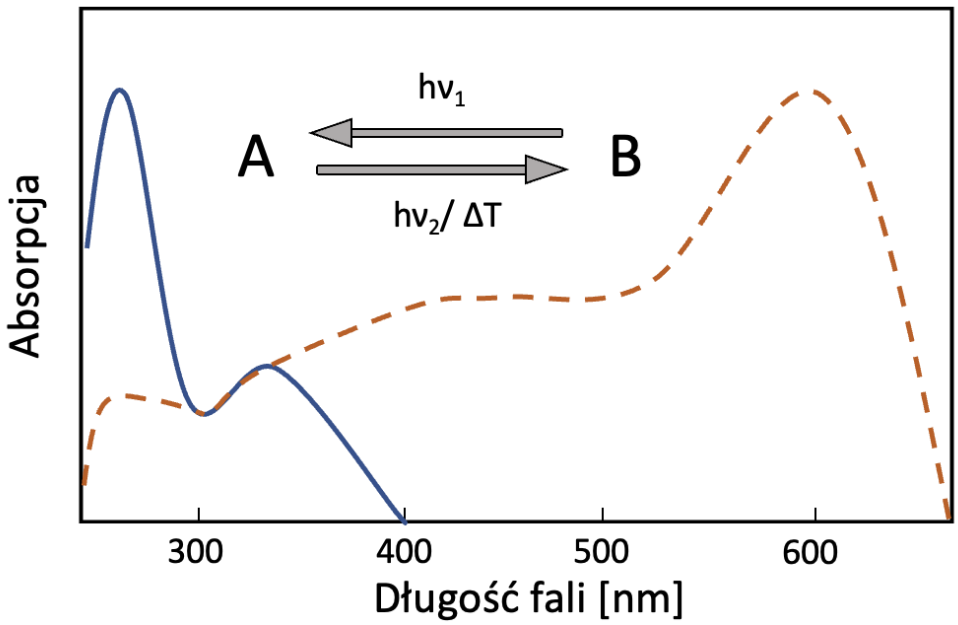
Druga część rozprawy jest częścią eksperymentalną i zawarto w niej wyniki własne, które zaprezentowano w 4 kolejnych rozdziałach. W rozdziale szóstym opisano eksperyment porównujący wpływ struktury próbki na zjawisko fotochromizmu (poziom fluorescencji oraz przełączalność DTE-py2). Wybrano w nim strukturę próbki cechującą się całościowym przełączaniem molekuł. W siódmym rozdziale skupiono się na wpływie rezonansu plazmonowego w AgNWs na fotochromizm DTE-py2. Przedstawiono wyniki i analizę eksperymentów przeprowadzonych dla molekuł DTE-py2 w pobliżu nanodrutu srebra. Określono stosunek natężeń fluorescencji DTE-py2 na AgNWs do wartości referencyjnej oraz najefektywniejszy czas przełączania. Następny rozdział został poświęcony zdalnej aktywacji molekuł poprzez propagację polarytonów plazmonowych wzdłuż pojedynczego nanodrutu srebra. W rozdziale dziewiątym zaprezentowano eksperymenty wykazujące wpływ emisji nanokryształów up-konwertujących na DTE-py2 oraz zmierzono zaniki i widma nanokryształów, aby ocenić wpływ DTE-py2 na właściwości spektralne $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Natomiast ostatni, dziesiąty rozdział pracy doktorskiej, zawiera podsumowanie otrzymanych wyników. Zaprezentowano w nim najważniejsze rezultaty oraz zaproponowano zastosowanie badanych struktur z molekułami DTE-py2.

1. Fotochromizm

Ten rozdział zawiera wprowadzenie do tematyki fotochromizmu. Przedstawiono w nim rys historyczny oraz rodzaje fotochromizmu. Omówiono szczegółowo szerokie zastosowania fotochromizmu wraz z przykładami. Na koniec przedstawiono optyczne właściwości związków fotochromowych wraz z przykładowymi eksperymentami charakteryzującymi molekuły fotochromowe. Zamieszczono przykładowe wyniki pomiarów widm absorpcji/emisji takich molekuł oraz zmiany natężenia fluorescencji w zależności od stanu molekuł.

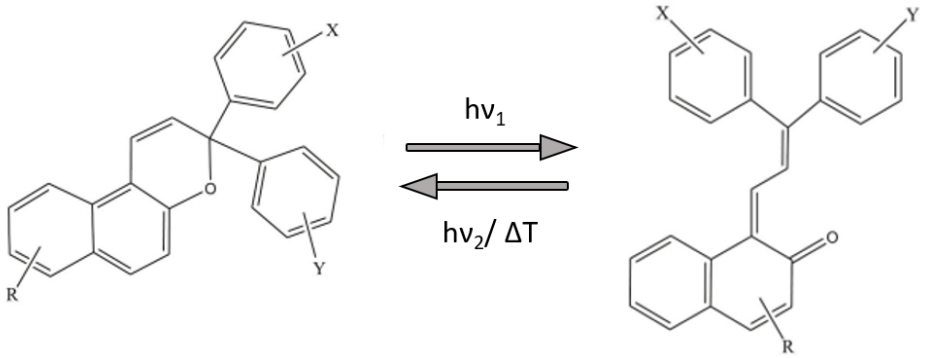
1.1 Fotochromizm: definicja, rys historyczny

Indukowana światłem odwracalna przemiana substancji chemicznej między dwoma stabilnymi stanami nazywana jest fotochromizmem. Pierwszy przykład zmiany koloru roztworu pod wpływem działania promieni słonecznych został opisany przez J. Fritzsche już w 1867 roku. Zaobserwował on powolną utratę pomarańczowego koloru roztworu tetracenu pod wpływem światła. Następnie w 1899 roku, W. Markwald zbadał odwracalną zmianę barwy związku chemicznego (tetrachloronaftalenu) i nazwał to zjawisko ,,fototropią". Od tego czasu zainteresowanie tym zjawiskiem wciąż rosło aż do 1950 roku, kiedy to Y. Hirshberg zaproponował dokładniejszy termin opisujący to zjawisko, czyli ,,fotochromizm". Nazwa ta pochodzi od greckich słów: *phos* i *chroma* odpowiednio znaczących światło i kolor [1, 2].



Rysunek 1. Schematyczne widmo absorpcji dla związku fotochromowego, forma A- linia ciągła niebieska, forma B-linia przerywana pomarańczowa (oprac. własne na podst. [1]).

Zjawisko fotochromizmu opisuje się jako odwracalną przemianę związku chemicznego między dwoma stanami A i B różniącymi się widmami absorpcji. Schemat widm absorpcji dla związku fotochromowego znajdującego się w stanie A oraz B przedstawiono na Rys. 1. Związek znajdujący się w formie A wykazuje silną absorpcję w zakresie ultrafioletu, natomiast w formie B absorpcja w zakresie ultrafioletu zmniejsza się i pojawia się szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie widzialnym. Zmiana w wiązaniach chemicznych podczas fototransformacji prowadzi także do zmiany geometrii oraz zmiany gęstości elektronowej w strukturze cząsteczki [1–3]. Przykłady tego typu zmiany w strukturze geometrycznej dla cząsteczki naftopiranu przedstawiono na Rys. 2.



Rysunek 2. Zmiana geometrii cząsteczki naftopiranu podczas przemiany fotochromowej (oprac. własne na podst. [4]*).*

Cząsteczka fotochromowa może być przedstawiona jako układ dwustanowy, w którym A jest termodynamicznie stabilną formą i pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej długości fali (przeważnie z zakresu UV) może przejść w barwną formę B. Reakcja odwrotna może zachodzić pod wpływem temperatury (spontanicznie), bądź fotochemicznie (pod wpływem naświetlania falą elektromagnetyczną powodującą zmianę geometrii molekuły) [1, 2]. Zmiany między dwoma formami mogą zachodzić wielokrotnie. W zależności od rodzaju związku fotochromowego reakcja przejścia pomiędzy stanami A i B może zajść ponad kilkaset razy [5].

1.2 Rodzaje fotochromizmu

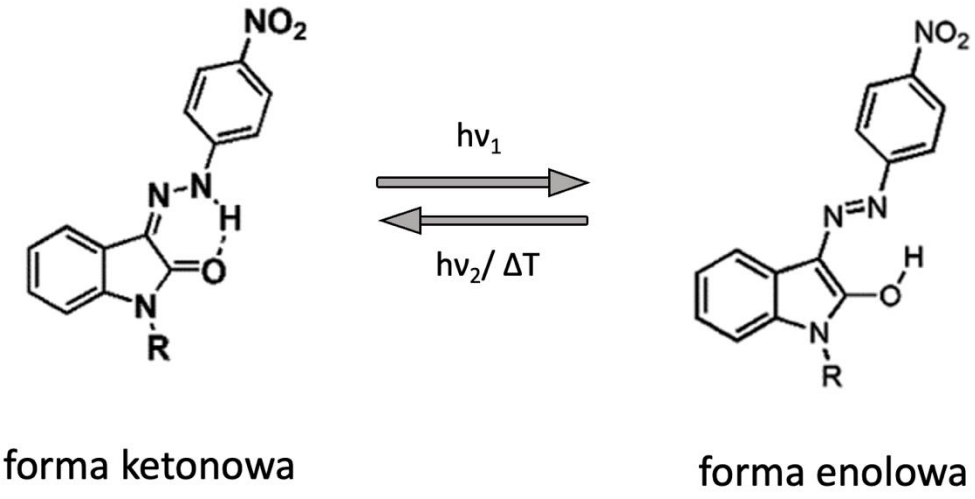
Organiczne materiały fotochromowe można podzielić ze względu na pochodzenie, strukturę oraz zmiany zachodzące w strukturze molekuł podczas przemiany fotochromowej. Biorąc pod uwagę stabilność termiczną obu form A i B, związki fotochromowe możemy podzielić na dwie kategorie: typu T oraz typu P [6].

Związki fotochromowe typu T cechują się niską stabilnością termiczną. Po przejściu związku z formy A do formy B następuje samoistna reakcja wsteczna. Do takich związków należą m.in. azobenzeny, spiropirany i naftopirany. Natomiast związki fotochromowe typu P zmieniają formę pod wpływem promieniowania w zakresie ultrafioletu bądź światła widzialnego (przejście do formy B),

i nie powracają samoistnie do formy A przez długi czas, liczony dla niektórych związków w dniach [2]. Aby przekształcić je do formy A należy naświetlić je promieniowaniem elektromagnetycznym, które wywołuje przemianę fotochromową. Przykładami związków fotochromowych typu P są flugidy i diaryleteny [1, 2, 7].

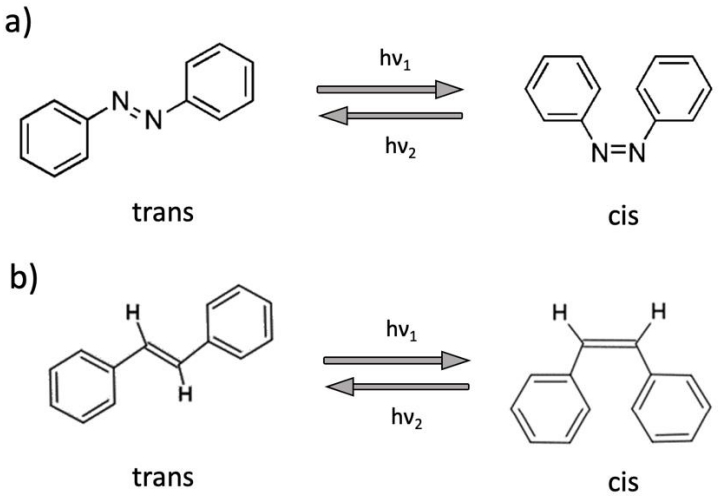
Organiczne związki fotochromowe można podzielić również ze względu na mechanizm reakcji chemicznej zachodzącej pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Najczęściej występujące mechanizmy to: tautomeryzacja, izomeryzacja *trans-cis* czy zamknięcie - otwarcie pierścienia [2, 8].

- Tautomeryzacja: Proces polegający na zmianie położenia atomu wodoru, bez wpływu na długość wiązania. Różnica między izomerami występuje w położeniu protonów i elektronów przy zachowaniu niezmiennego szkieletu węglowego. Najczęściej spotykaną zmianą jest transfer atomu wodoru. Zjawisko to zachodzi np. w związkach posiadających bazę w postaci formy ketonowej, która po napromieniowaniu zmienia się w formę enolową [9, 10]. Przykład struktury chemicznej związku wykazującego tautomeryzację przedstawiono na Rys. 3.



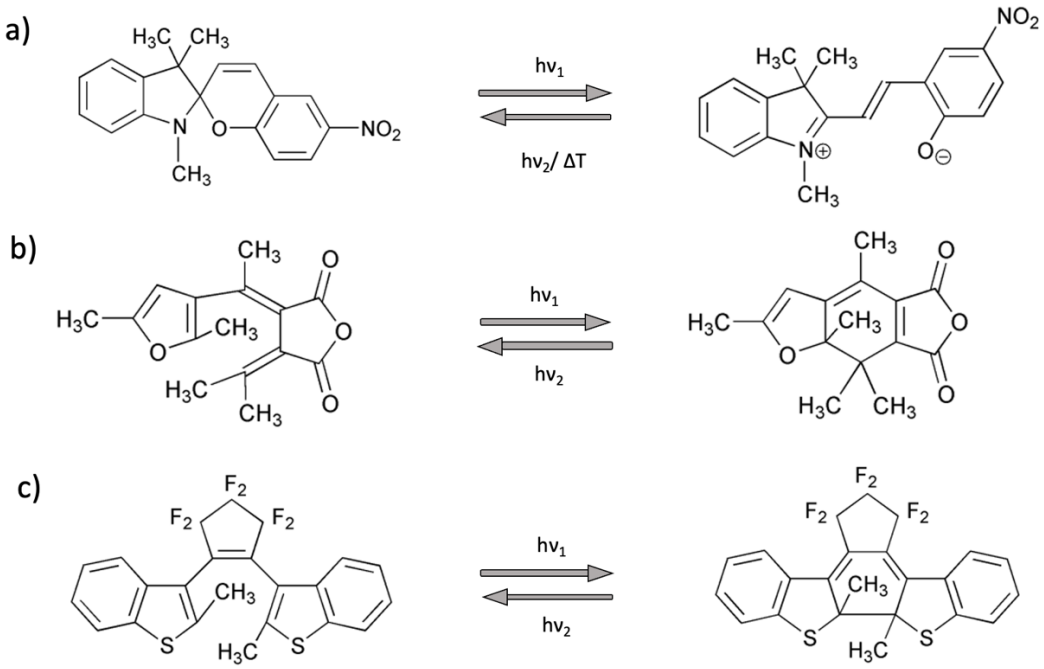
Rysunek 3. Struktura molekularna związku fotochromowego (isatin 4-nitrophenylhydrazones) podczas procesu tautomeryzacji (oprac. własne na podst. [11]).

- Izomeryzacja *trans-cis*: Fotochromizm oparty na zmianie ustawienia podstawników względem wiązania podwójnego bądź zmianie płaszczyzny pierścienia pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Zjawisko izomeryzacji *trans-cis* obserwuje się w azobenzenach i stilbenach [2]. Na Rys. 4 przedstawiono struktury molekuł a) azobenzenu oraz b) stilbenu podczas izomeryzacji *trans - cis.*



Rysunek 4. a) Struktura molekularna podstawy azobenzenu podczas izomeryzacji trans-cis b) Struktura molekularna podstawy stilbenu dla izomeru trans-cis (oprac. własne na podst. [12, 13]*).*

- Otwarcie - zamknięcie pierścienia: Podczas naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym (najczęściej z zakresu UV), bezbarwny izomer (forma A) przechodzi w formę barwną (forma B) (reakcja zamknięcia pierścienia). Forma B jest to stan termicznie stabilny, natomiast reakcja otwarcia pierścienia wyzwalana jest za pomocą promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego. Fotochromizm w takiej formie zachodzi m.in. w flugidach, spirobenzopiranach czy diaryletenach [9]. Struktury molekuł podczas fotoreakcji otwarcia i zamknięcia pierścienia przedstawiono na Rys. 5, kolejno dla a) spirobenzopiranów, b) flugidów, c) diaryletenów.



Rysunek 5. Struktura molekularna podstawy molekuł podczas reakcji otwierania-zamykania pierścienia dla molekuły a) spirobenzopiranu b) flugidu c) diaryletenu (oprac. własne na podst. [14]*).*

Najczęściej procesom fotochromowym towarzyszy mechanizm jednofotonowy, gdzie forma B powstaje z singletu bądź trypletu stanu wzbudzonego. Jednakże w niektórych przypadkach forma B może być uzyskana poprzez absorpcję dwóch fotonów [1, 2]. Reakcje zmiany stanu w związkach fotochromowych są zazwyczaj procesami nieniszczącymi, niemniej mogą występować reakcje uboczne (chemiczna degradacja materiału, utlenianie) powodujące utratę wydajności, określaną ”zmęczeniem”, skutkującym zmniejszeniem liczby cykli jakie może wykonać układ. Jeden cykl stanowi przejście z formy A do formy B oraz powrót do formy A. Używany często jest również termin włącz - wyłącz (ang. *ON-OFF*) bądź przełączenie między stanami A i B.

W niniejszej pracy wykorzystano związki fotochromowe typu P z rodziny diaryletenów, w których reakcja fotochromizmu zachodzi poprzez otwarcie i zamknięcie heterocyklicznego pierścienia. Są to związki stabilne termicznie w obu formach A i B. Zmiana formy z A do B zachodzi pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu ultrafioletu, natomiast odwrotna reakcja (zmiany formy z B na A) zachodzi pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego.

1.3 Zastosowania fotochromizmu

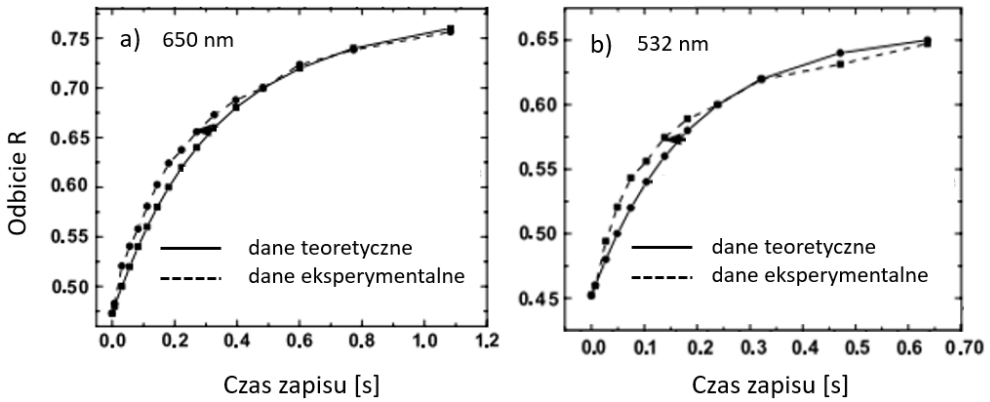
Substancje fotochromowe są przedmiotem szeroko prowadzonych badań pod kątem zastosowania, m.in. w soczewkach [15–17] czy ubraniach [4, 18–20]. Związki fotochromowe mogą być wykorzystywane w soczewkach okularów korekcyjnych jak i przeciwsłonecznych. Redukują one natężenie światła padającego na siatkówkę oka, co przyczynia się bezpośrednio do redukcji mrużenia oczu [16]. W przemyśle tekstylnym związki fotochromowe używane są jako barwniki, które zmieniają kolor pod wpływem światła. Istnieją badania [4, 18–20] związane z wykorzystaniem folii fotochromowej nanoszonej na tkaninę bawełnianą lub poliestrową, która wykazuje odwracalną i szybką reakcję fotochromową. Tak wytworzona odzież może być nie tylko ozdobą w postaci zmiennych wzorów, ale także sensorem i ochroną przed promieniowaniem UV. Może znaleźć ona zastosowanie również w służbach mundurowych jako responsywny kamuflaż czuły na światło [4, 19].

Prowadzone są też badania nad wykorzystaniem molekuł fotochromowych jako nośników danych, w których za pomocą światła można zapisywać i usuwać informację, a pomiar właściwości optycznych pozwoliłby na ich odczyt [21, 22]. To właśnie ze względu na szybką reakcję przełączania (w niektórych przypadkach poniżej nanosekund) oraz niewielkie rozmiary cząsteczek, istnieje duży potencjał w osiągnięciu większej gęstości pamięci [23, 24].

W publikacji H. Guo i in. pt. ,,*Multi-wavelength optical storage of diarylethene PMMA film*” [24], zbadano zachowanie molekuł fotochromowych z rodziny diaryletenów w połączeniu z polimetakrylanem metylu (PMMA) w celu zastosowania tego związku jako pamięci optyczne.

Metoda ta prezentuje duży potencjał na przechowywanie danych dla wielu długości fali (N), co prawdopodobnie pozwoli zwiększyć gęstość zapisu o N razy. W pracy tej wytworzono dyski, gdzie warstwą zapisującą była matryca PMMA z dwoma rodzajami molekuł fotochromowych o różnych widmach absorpcji. Dyski składały się ze szklanego podłoża, aluminiowej warstwy odblaskowej oraz warstwy zapisu.

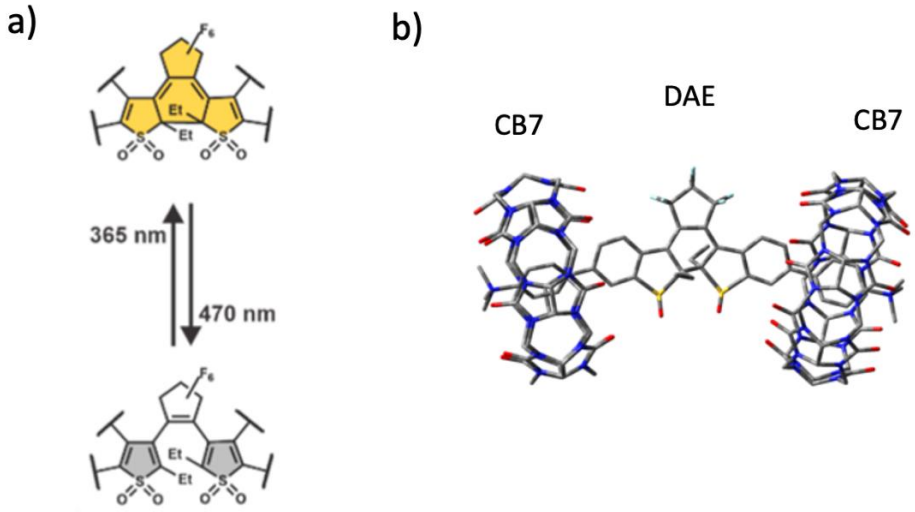
Proces zapisu polegał na przełączeniu molekuł ze stanu B do stanu A i zarejestrowaniu tej zmiany. Uzyskane wartości współczynnika odbicia podczas zapisu zostały przedstawione na Rys. 6. Wykonano eksperymenty z wykorzystaniem dwóch laserów o długości fali 630 nm oraz 532 nm. Odczyt laserowy polegał na skanowaniu obszaru wiązkami laserowymi i rejestrowaniu współczynnika odbicia. Współczynnik odbicia dla obszarów zapisanych (forma A) wykazywał dużo większe wartości niż w rejonie niezapisanym (forma B). Dodatkowo wykazano, że prawidłowy odczyt wyniku współczynnika odbicia utrzymywał się do 60 razy zanim nastąpiła degradacja próbki. Porównując otrzymane dane z obliczeniami teoretycznymi można zauważyć, że pokrywają się one w przypadku zastosowania obu wiązek laserów. Podsumowując, naukowcom udało się wykonać zapis i odczyt danych za pomocą dwóch wiązek laserowych z powtarzalną wydajnością.



Rysunek 6. Porównanie czasów zapisu danych eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi, dla wiązki lasera o długości fali a) 650 nm, b) 532 nm (oprac. własne na podst. [24]*).*

Innym obszarem badań jest wykorzystanie układów fotochromowych do obrazowania w mikroskopii fluorescencyjnej [25–27], a także do opracowania sond fluorescencyjnych [28, 29]. Taka sonda stworzona z molekuł fotochromowych zostaje fotoaktywowana w obecności określonego biomarkera, a następnie zostaje wyłączona. Powtarzanie procesu fotoaktywacji i dezaktywacji pozwala uzyskać obraz superrozdzielczy [29], co oznacza możliwość pokonania granicy dyfrakcji światła w obrazowaniu podstawowych struktur w nanoskali. Do takich technik zaliczyć można stochastyczną optyczną mikroskopię rekonstrukcyjną (STORM) oraz fotoaktywowaną mikroskopię lokalizacyjną (PALM), wykorzystującą fotoaktywne fluorofory do rozdzielenia przestrzennie nakładających się struktur poprzez dodawanie do siebie sygnałów mapowanych punktów w jeden kompletny obraz mikroskopowy.

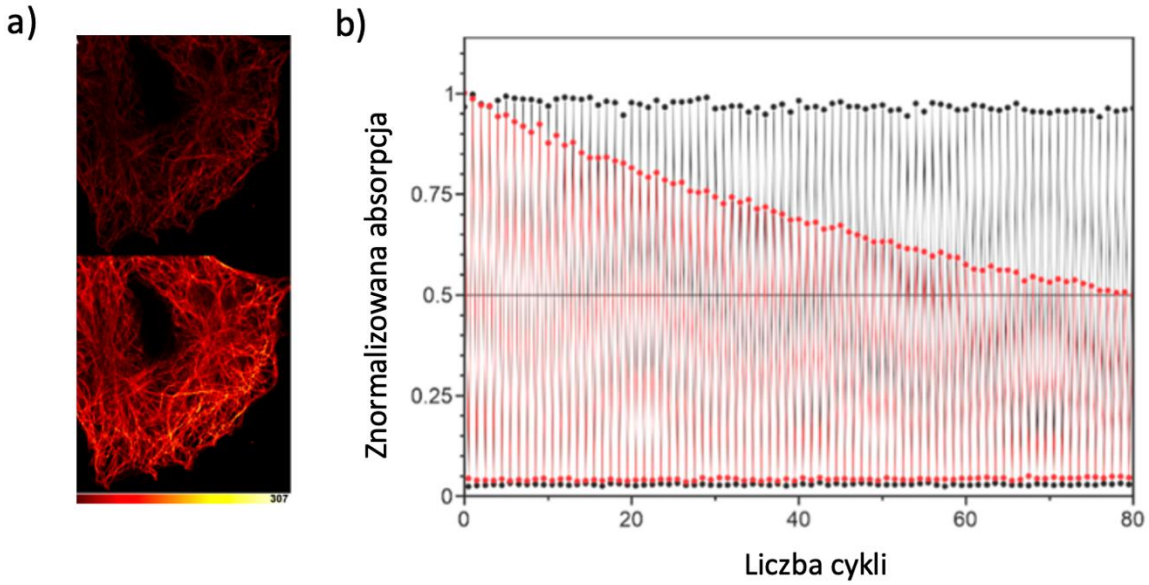
Jeden z przykładów zastosowania molekuł fotochromowych do obrazowania jest opisany w pracy Dojin Kima i in. [27], prezentujący zaprojektowany układ supramolekularny składający się z fluorescencyjnego związku fotochromowego diaryletenowego (DAE) jako gościa oraz dyniturila (Cucurbiturils-CB7) pełniącego rolę gospodarza. Dyniturile to makrocykliczne receptory zdolne do wiązania molekuł gości za pomocą wiązań hydrofobowych wewnątrz jamy. Na Rys. 7a przedstawiono wzór strukturalny molekuły DAE dla form A oraz B, natomiast na Rys. 7b przedstawiono model molekuły DAE wraz z przyłączonym do obu stron dyniturila CB7. Taki układ miał charakteryzować się lepszymi właściwościami emisyjnymi oraz wolniejszą degradacją.



Rysunek 7. a) Schemat struktury molekularnej badanej molekuły DAE, b) Model molekuły DAE pokrytej CB7-DAE@CB7 (oprac. własne na podst. [27]*).*

Zbadano i porównano właściwości fotofizyczne DAE oraz DAE@CB7. Otrzymane widma absorpcji i emisji nie charakteryzowały się przesunięciem głównych pasm, jednak wydajność kwantowa procesu cyklizacji do stanu B dla DAE wynosiła 0,40 i wzrosła do 0,60 dla DAE@CB7. Co więcej, czas zaniku fluorescencji wzrósł dla DAE@CB7 z 1,83 ns do 2,33 ns. Dzięki konfokalnym obrazom fluorescencji komórek Cos7, przedstawionym na Rys. 8a, można zaobserwować różnicę w poziomie natężenia fluorescencji dla molekuł DAE (górna część obrazu) oraz ich zmodyfikowanej formy DAE@CB7 (dolna część obrazu). Dla układu supramolekularnego zaobserwowano znaczący wzrost w poziomie natężenia, co wpływa na większą dokładność i przejrzystość obrazów. Aby ocenić odporność układu na zmęczenie (tzn. liczba cykli, którą układ może wykonać bez znacznego spadku absorpcji/fluorescencji, gdzie połowa cząsteczek DAE będzie zdegradowana), przeprowadzono pomiary absorpcji dla obu stanów podczas kilkudziesięciu cykli. Znormalizowane wyniki pomiaru absorpcji dla związku fotochromowego DAE (czerwona linia) oraz układu supramolekularnego DAE@CB7 (czarna linia) przedstawiono na Rys. 8b. Dla niezmodyfikowanego związku DAE poziom absorpcji po 80 cyklach spadł o połowę, podczas gdy dla DAE@CB7 poziom ten zaobserwowano

dopiero po 2560 cyklach. Przyłączenie molekuł fotochromowych do CB7 pozwoliło na ochronę DAE przed środowiskiem zewnętrznym oraz zwiększenie natężenia fluorescencji i odporności na zmęczenie [27].



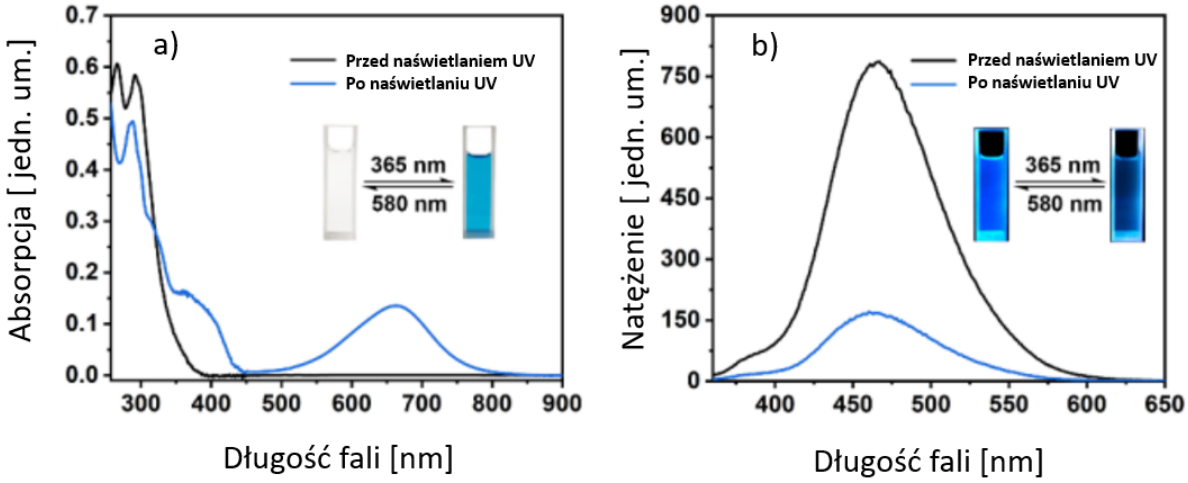
Rysunek 8. a) Konfokalne mapy natężenia fluorescencji dla komórek Cos7 znakowanych molekułami DAE, góra- fluorescencja molekuł DAE, dół- fluorescencjia DAE@CB7 b) Wykres zmęczeniowy- poziom absorpcji dla 80 cykli, czerwona linia- DAE, czarna linia- DAE@CB7 (oprac. własne na podst. [27]*).*

Ze względu na występowanie wielu grup molekuł fotochromowych i prawie nieskończoną możliwość modyfikacji ich podstawników, istnieje wiele potencjalnych zastosowań molekuł fotochromowych. Aby w pełni wykorzystać potencjał jaki stwarzają molekuły fotochromowe należy poznać i zrozumieć procesy zachodzące w układach przez nie współtworzonych [7, 30].

1.4 Właściwości związków fotochromowych

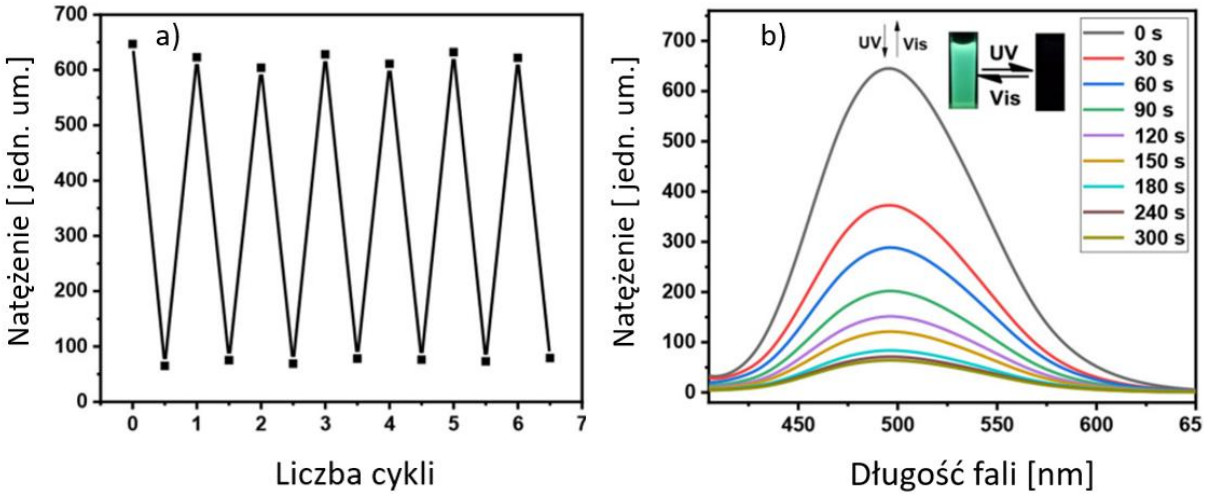
Przedstawione w podrozdziale 1.3 zastosowania molekuł fotochromowych świadczą o ich dużym potencjale. Jednak, aby móc w pełni wykorzystać nowe związki fotochromowe, należy brać pod uwagę ich właściwości. Bardzo ważne jest poznanie charakterystyk emisyjnych, dynamiki zmian między stanami oraz interakcji emitera z otoczeniem. Bardzo ważną cechą jest odporność związku na zmęczenie. Przyjmuje się, że za powtarzalną liczbę cykli uznaje się liczbę cykli fotochromowych, przy których absorpcja/emisja formy A nie spadnie poniżej 80 % w porównaniu do pierwszego cyklu [5]. Co więcej, przełączanie między stanami powinno być wydajne i szybkie. Najlepszymi związkami fotochromowymi do zastosowań jako przełączniki molekularne czy sondy fluorescencyjne są związki fotochromowe typu P, ze względu dużą stabilność stanów fotochromowych wynoszącą nawet wiele dni. Dodatkowo poszukuje się dużego przesunięcia w widmie absorpcji pomiędzy stanem A oraz B, co wpływa na dużą zmianę właściwości optycznych molekuł [1, 2, 7].

Do podstawowych eksperymentów określających właściwości molekuł fotochromowych zalicza się pomiar widm absorpcji oraz emisji dla formy A oraz B. Przykładowe widma absorpcji dla roztworu pochodnych ditienylobenzotiofenu pokazano na Rys. 9a. Dla formy zamkniętej B zaobserwowano pojawienie się pasma absorpcji w okolicy 650 nm. Natomiast po ekspozycji na światło widzialne, pasmo absorpcji w obszarze widzialnym zanikło, co świadczy o przejściu molekuł do stanu otwartego A. Na Rys. 9b zaprezentowano różnicę w widmach emisji molekuł dla obu stanów [31]. Pasmo emisyjne występuje w zakresie od 400 nm do prawie 600 nm i wraz ze zmianą do formy B natężenie spada z ok. 750 jedn. do ok. 150 jedn.



Rysunek 9. a) Widma absorpcji dla roztworu pochodnych ditienylobenzotiofenu b) Widma emisji dla obu stanów fotochromowych roztworu pochodnych ditienylobenzotiofenu, Przed naświetlaniem promieniowaniem z zakresu UV - linia czarna, po naświetlaniu UV - linia niebieska (oprac. własne na podst. [31]*)*

Drugim często przeprowadzanym eksperymentem określającym właściwości molekuł fotochromowych jest wytrzymałość na zmęczenie. W tym celu należy zmierzyć zależność natężenia absorpcji bądź natężenia emisji od liczby cykli. Na Rys. 10a przedstawiono wykres zawierający wartości natężenia emisji molekuł fotochromowych dla wzbudzenia długością fali 495 nm w stanie A oraz B przez 7 cykli. Pomiary wykonane zostały dla pochodnej diaryletenu. W przytoczonym przypadku zaobserwowano, że poziom natężenia w obu stanach jest stabilny przez 7 cykli. Można rejestrować także zmiany natężenia fluorescencji podczas zmiany stanów dla naświetlania światłem w zakresie UV oraz światłem z zakresu widzialnego. Przykładowe wyniki zamieszczono na Rys. 10b, na którym wraz z czasem naświetlania rejestrowano spadek natężenia fluorescencji z 700 jedn. do 50 jedn. po 300 s. Eksperymenty tego typu umożliwiają określenie najwydajniejszego czasu przełączania pomiędzy stanami [32] oraz odporności na zmęczenie danego związku.



Rysunek 10. a) Wykres zmęczeniowy: poziom natężenia emisji dla obu stanów przez 7 cykli b) Zmiany natężenia fluorescencji w widmie emisji podczas naświetlania roztworu pochodnych diaryletenu od 0 do 300 s. (oprac. własne na podst. [32]).

Biorąc pod uwagę stabilność termiczną w temperaturze pokojowej, szybkość przełączania oraz charakterystykę widma absorpcji i emisji popularnych związków fotochromowych, obecnie prowadzone badania skupiają się m.in. na molekułach fotochromowych z rodziny diaryletenów. Jest to grupa związków, w których występuje fotochromizm typu P, a mechanizm zmian bazuje na otwarciu i zamknięciu heterocyklicznego pierścienia, najczęściej tiofenowego lub benzotiofenowego [33]. Związki te wykazują dobrą odporność na zmęczenie (w niektórych związkach cykle włącz - wyłącz można powtarzać ponad 1000 razy). Ponadto molekuły fotochromowe typu P zachowują swoją geometrię w temperaturze pokojowej nawet do kilku lat. Dzięki zastosowaniu odpowiednich podstawników, molekuły te wykazują szerokie pasmo emisyjne, a zmiana między formami A i B zależy od zastosowania światła z zakresu widzialnego (forma A) bądź ultrafioletowego (forma B) [5, 34, 35].

W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano molekuły fotochromowe DTE-py2, pochodzące właśnie z rodziny diaryletenów. Dzięki ich odporności na zmęczenie wynoszącej nawet kilkadziesiąt cykli oraz stabilności form A i B w temperaturze pokojowej, są one dobrym materiałem do badań nad ich oddziaływaniem z otoczeniem. Co więcej, występowanie fluorescencji w zakresie 510 nm w stanie A umożliwia obrazowanie zmiany między formami A i B za pomocą fluorescencyjnej mikroskopii szerokiego pola.

2. Wzbudzenie plazmonowe

W tym rozdziale skupiono się na nanostrukturach metalicznych oraz ich oddziaływaniu z promieniowaniem elektromagnetycznym. Opisano zlokalizowany rezonans plazmonowy oraz jego wpływ na własności optyczne emiterów znajdujących się w pobliżu metalicznych nanocząstek. Przedstawiono także, wraz z przykładem, propagację polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra. Zaprezentowano argumenty stojące za wyborem nanodrutów srebra jako struktur wykorzystanych w ramach tej rozprawy.

2.1 Nanocząstki metaliczne

Nanocząstki definiowane są zazwyczaj jako obiekty, w których przynajmniej jeden wymiar nie przekracza 100 nm. W rzeczywistości są to materiały, których wymiary są na tyle małe, że występujące w nich efekty wynikają z kwantowej natury materii. Wyróżnia się kilka typów nanocząstek m. in.: nanocząstki perowskitowe, kropki kwantowe, nanostruktury węglowe czy wykorzystywane w tej pracy nanocząstki metaliczne [36]. Aby metaliczne nanocząstki wykazywały efekty optyczne, ich rozmiar powinien być porównywalny bądź mniejszy niż długość fali światła z jaką oddziałują. Nanomateriały te mają ogromne znaczenie w medycynie, biotechnologii i elektronice [36]. Ze względu na swoje właściwości, które zależą od wielkości i kształtu, nanocząstki metaliczne wykorzystuje się m.in. w opakowaniach do żywności [37–39], jako nośniki leków [40–42], optyczne nośniki informacji [43, 44] czy platformy do bioobrazowania [45–48]. Tak duża różnorodność zastosowań nanocząstek metalicznych spowodowała silny rozwój technik wytwarzania takich nanostruktur [40, 46, 49].

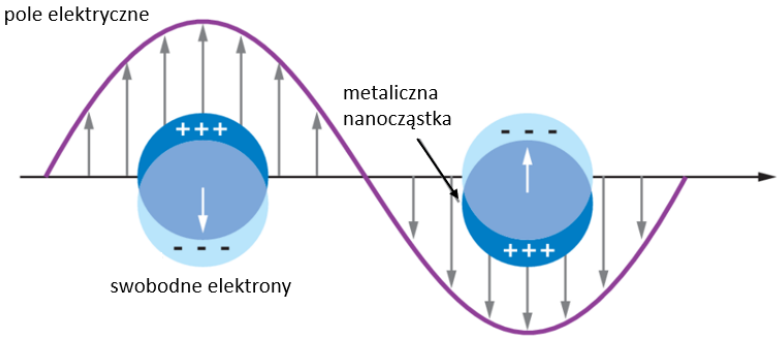
Metody otrzymywania nanocząstek metalicznych możemy podzielić w zależności od stosowanych metali, docelowego rozmiaru czy kształtu. Metody te można przypisać do jednego z dwóch podejść: z góry do dołu (*top-down*), bądź z dołu do góry (*bottom-up)* [50][51]. W pierwszym zmniejsza się rozmiary litego materiału i tworzy nanomateriał, poprzez np. kruszenie, mielenie, rozpuszczanie czy ablację laserową [52]. Natomiast w drugim przypadku początkowym prekursorem jest atom/molekuła, z których tworzy się stopniowo większe struktury [53]. Techniki *bottom-up* możemy podzielić na fizyczne oraz chemiczne [52]. Do tych fizycznych należą np. osadzanie z fazy gazowej [54, 55] czy piroliza laserowa [56]. Jednak bardziej powszechne są metody chemiczne, np. chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) [57, 58] i chemiczna redukcja prekursorów [50, 59].

Nanocząstki metaliczne często wytwarzane są z metali takich jak złoto czy srebro, głównie ze względu na stosunkowo niski koszt produkcji i nietoksyczność. Nanocząstki srebra/złota posiadają

unikalne właściwości optyczne, katalityczne, termiczne czy terapeutyczne [60–63]. Nanocząstki złota najczęściej są wykorzystywane w medycynie diagnostycznej oraz terapiach celowanych, ale znalazły także zastosowania w fotowoltaice, elektronice czy fotonice [48, 62, 64–66], [58, 61, 67–69]. Jednym z przykładów zastosowania nanocząstek złota jako biomarkera jest praca Y. Jiang i in. [70], gdzie zademonstrowano użycie nanocząstek złota (AuNPs) z aptamerami przy konstrukcji biosensora służącego do oceny białek powierzchniowych egzosomów. Wykonana platforma profiluje białka na podstawie agregacji AuNPs. Obecność egzosomów powoduje słabsze wiązanie między aptamerami a AuNPs, co powoduje agregację AuNPs i tym samym skutkuje zmianą w natężeniu fluorescencji białka. Na podstawie zmiany koloru i generujących się wzorów na platformie sensorycznej można w prosty sposób określić różnice w białkach egzosomów. Rozwój takich biosensorów daje możliwość lepszego wykrywania zmian nowotworowych [70]. Innym zastosowaniem nanocząstek metalicznych jest wykorzystanie ich zdolności katalitycznych do utleniania niebezpiecznego związku jakim jest tlenek węgla (CO) w bezpieczną formę dwutlenku węgla (CO_2). Ten mechanizm utleniania został przedstawiony m. in. w pracy Y. Odarchenko i in. [71]. Naukowcy wytworzyli matryce z jednolitymi AuNP ułożonymi w regularne sześciokąty i wykazali, że w obecności złota następuje wzrost efektywności konwersji CO na CO_2. Dodatkowo, najwyższy współczynnik konwersji odpowiada strukturze katalizatora z maksymalną zawartością AuNPs. Natomiast nanocząstki srebra można wykorzystać np. do produkcji przewodzącego atramentu. Oprócz AuNPs atrament zawierać musi także spoiwa z polimeru i różnych rozpuszczalników. Podsumowanie tych technik i ich potencjalnych możliwości omówiono m.in. w pracy J. Zhang i in. [72], opisującej przedstawione metody tworzenia atramentów przewodzących jak i przegląd różnych technik druku.

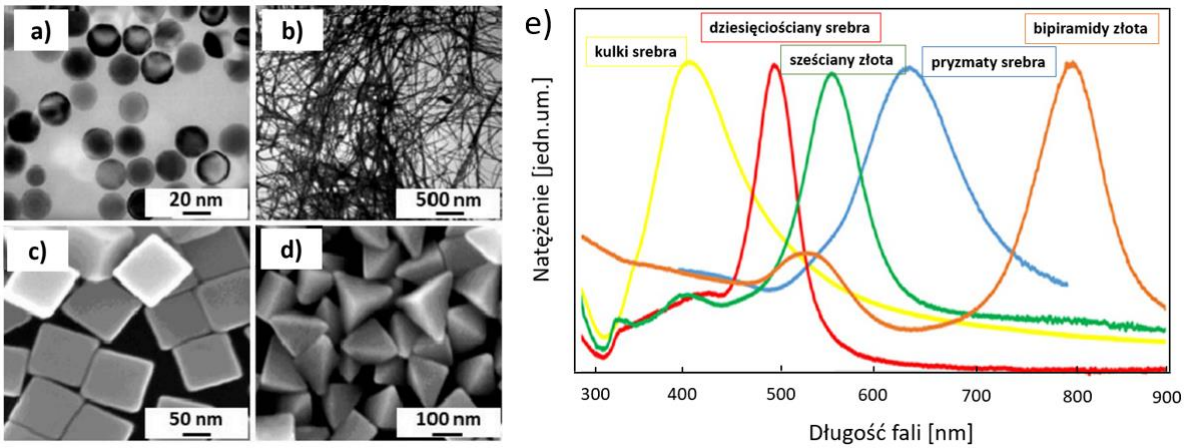
2.2 Zlokalizowany rezonans plazmonowy

Nanocząstki metaliczne zawierają jądro atomowe, elektrony na powłokach elektronowych oraz elektrony swobodne. To właśnie elektrony swobodne biorą bezpośredni udział w przewodnictwie elektrycznym oraz posiadają dużą swobodę poruszania się. Ruch nośników wewnątrz nanocząstki metalicznej może być spowodowany m.in. działaniem pola elektromagnetycznego. Takie pobudzanie swobodnych elektronów do oscylacji zwane jest rezonansem plazmonowym. Schemat przedstawiający oscylację swobodnych elektronów w metalicznej nanocząstce zamieszczono na Rys. 11. Efekt ten jest możliwy tylko dla pewnych częstotliwości fal wzbudzających, przy których nośniki te przemieszczają się w kierunku powierzchni nanocząstki. Działanie przyciągających sił kulombowskich powoduje powrót nośników do stanu przed działaniem pola elektromagnetycznego. W momencie, gdy w nanocząstce ładunek ujemny akumuluje się po jednej stronie, to ładunek dodatni znajduje się po przeciwnej stronie, tworząc dipol elektryczny [73–75].



Rysunek 11. Schemat wzbudzania oscylacji swobodnych elektronów- zlokalizowany rezonans plazmonowy (oprac. własne na podst. [73]*)*

Położenie pasma rezonansowego, jego kształt oraz liczba maksimów zależą od własności metalu, geometrii i rozmiaru nanocząstki [46, 53, 69, 76]. Geometria wytwarzanych nanocząstek różni się w zależności od stosowanej metody wytwarzania, stężenia użytych substratów syntezy, czasu wytwarzania i pH roztworu. Jedną z popularnych metod otrzymywania nanostruktur srebra jest synteza chemiczna z wykorzystaniem azotanu srebra ($AgNO_3$). Zmieniając stężenie azotanu srebra oraz pH roztworu można otrzymać nanocząstki o różnej geometrii. Wytworzone w taki sposób nanocząstki srebra w postaci kul, nanodrutów, sześcianów czy bipiramid przedstawiono na Rys. 12 a-d. Obrazy te zostały wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Co więcej, wraz ze zmianą kształtu, rozmiaru czy rodzaju metalu, z jakiego jest wytworzona nanocząstka, zmieniają się właściwości spektroskopowe. Zachodzi wówczas zmiana położenia maksimum ekstynkcji. Widma ekstynkcji dla pięciu przykładowych nanostruktur przedstawiono na Rys. 12e. Dla bipiramid złota występują dwa rezonanse plazmonowe: jeden w okolicy 500 nm oraz drugi w okolicy 800 nm. Natomiast dla nanokulek srebra rezonans plazmonowy występuje z maksimum w okolicach 400 nm [67, 73, 76, 77].



Rysunek 12. Przykłady geometrii nanocząsteczek wykonane techniką TEM. a) nanosfery, b) nanodruty, c) nanosześciany, d) nanopiramidy, e) Widma ekstynkcji dla nanocząstek metalicznych o różnej geometrii (oprac. własne na podst. [67], [77]).

2.3 Wpływ rezonansu plazmonowego na własności optyczne emiterów

Pole elektromagnetyczne wytwarzane wokół plazmonowo aktywnych nanocząstek metalicznych może mieć znaczący wpływ na fluorofory znajdujące się w ich pobliżu. Rozróżniamy trzy główne efekty, które mogą wystąpić podczas oddziaływania metalicznej nanocząstki z fluoroforem: transfer energii z fluoroforu do metalu, wzmocnienie absorpcji fluoroforu i wzmocnienie emisji fluoroforu [78–81]. Ponadto odległość pomiędzy nanocząstką metaliczną a emiterem ma duży wpływ na oddziaływanie pomiędzy obiema nanostrukturami.

By dokładnie przedstawić wpływ rezonansu plazmonowego w nanocząstce metalicznej na własności optyczne emiterów, porównano procesy zachodzące dla emitera izolowanego oraz znajdującego się w pobliżu nanocząstki metalicznej. Na Rys. 13a przedstawiono uproszczony diagram Jabłońskiego dla emitera nieoddziałującego z nanocząstką metaliczną. W takim przypadku elektron znajdujący się w stanie podstawowym S_0 na skutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego może zostać przeniesiony do stanu wzbudzonego $S^{'}$. Przejście to nazywane jest absorpcyjnym, a jego efektywność możemy wyrazić jako szybkość wzbudzenia γ_{exc}, [78, 79]. Kolejno zachodzi bardzo szybkie (pikosekundowe) przejście bezpromieniste do pierwszego stanu wzbudzonego S_1. Następnie elektron dążąc do minimum energetycznego powraca do stanu podstawowego. Proces ten może odbyć się promieniście (poprzez emisję fotonu) bądź bezpromieniście. Procesy te są charakteryzowane za pomocą ich szybkości odpowiednio γ_r i γ_{nr} [82]. Izolowany emiter można opisać za pomocą dwóch wielkości: wydajności kwantowej fluorescencji oraz czasu życia stanu wzbudzonego. Stosunek szybkości emisji do sumy szybkości dyssypacji energii jest definiowany jako wydajność kwantowa fluorescencji Q_0:

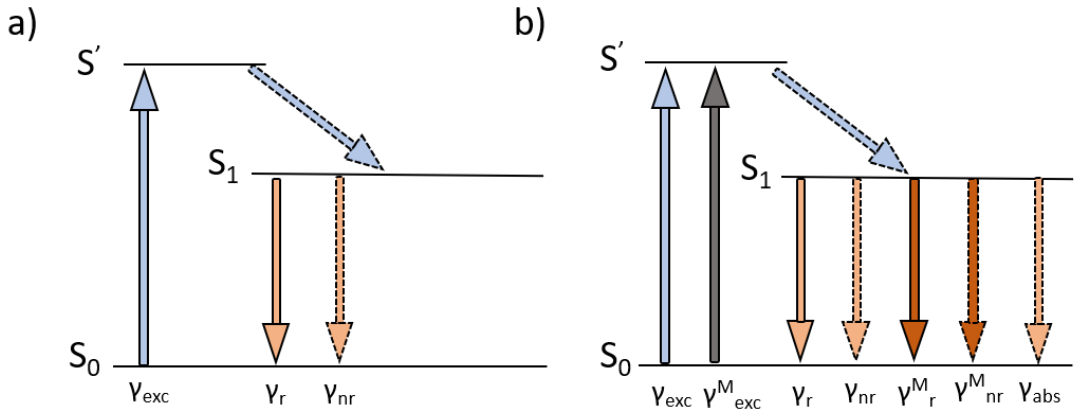
$$Q_0 = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \tag{3.31}$$

Czas życia stanu wzbudzonego wyrażany jest jako odwrotność sumy szybkości obu procesów przekształcania energii τ_0:

$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \tag{3.32}$$

Jeżeli fluorofor znajduje się w pobliżu metalicznej nanocząstki, to w momencie naświetlania tej struktury odpowiednią długością fali, rezonans plazmonowy wpływa bezpośrednio na właściwości optyczne fluoroforu, m.in. poprzez występowanie dodatkowych kanałów dyssypacji energii. Uproszczony diagram Jabłońskiego dla rozpatrywanej sytuacji przedstawiono na Rys. 13b. Dla emitera znajdującego się pod wpływem pola elektromagnetycznego może dojść do wzmocnienia absorpcji fluoroforu (γ^M_{exc}). Objawia się to zwiększeniem natężenia emisji fluoroforu bez zmian czasu życia stanu

wzbudzonego, co zobrazowano na Rys. 14a. Inną możliwością jest wzmocnienie kanałów dyssypacji energii, gdzie dochodzi do wzmocnienia emisji bezpromienistej (γ^{M}_{nr}) lub wzmocnienia emisji promienistej (γ^{M}_{r}). Podczas tego procesu zachodzi zmiana wydajności kwantowej oraz zmiana czasu życia poziomu wzbudzonego emitera, co przedstawiono na Rys. 14b. Ponieważ nanocząstki metaliczne wydajnie rozpraszają energię, może też dojść do bezpromienistego transferu energii z emitera do nanocząstki, co skutkuje wzrostem temperatury nanocząstki. Proces ten opisujemy szybkością γ_{abs}. Na Rys. 14c przedstawiono zachodzące zmiany dla tego procesu: spadek natężenia emisji oraz skrócenie czasu zaniku fluorescencji poziomu wzbudzonego [79, 81, 82].



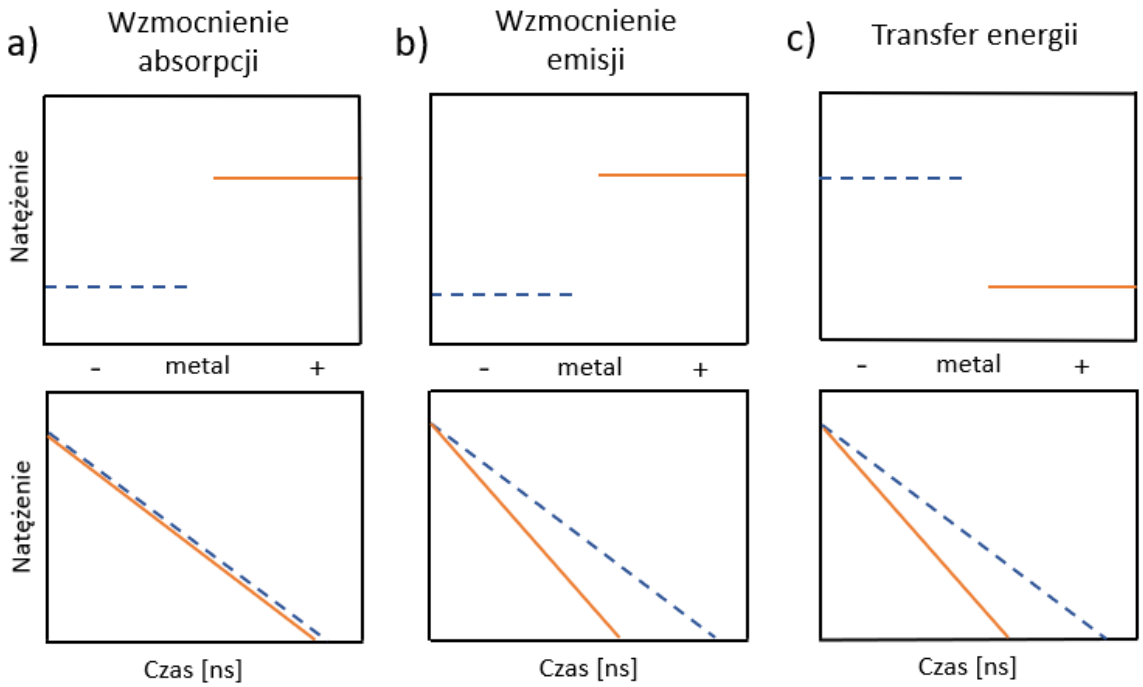
Rysunek 13. Uproszczony diagram Jabłońskiego a) dla izolowanego emitera, b) dla emitera w otoczeniu nanocząstki metalicznej (oprac. własne na podst. [79, 82]).

Wszystkie opisane powyżej procesy mogą prowadzić do modyfikacji wydajności kwantowej i czasu zaniku emisji, a więc należy je uwzględnić definiując oba parametry [81]:

$$Q^M = \frac{\gamma_r + \gamma_r^M}{\gamma_r + \gamma_r^M + \gamma_{nr} + \gamma_{nr}^M + \gamma_{abs}} \tag{3.33}$$

$$\tau^M = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_r^M + \gamma_{nr} + \gamma_{nr}^M + \gamma_{abs}} \tag{3.34}$$

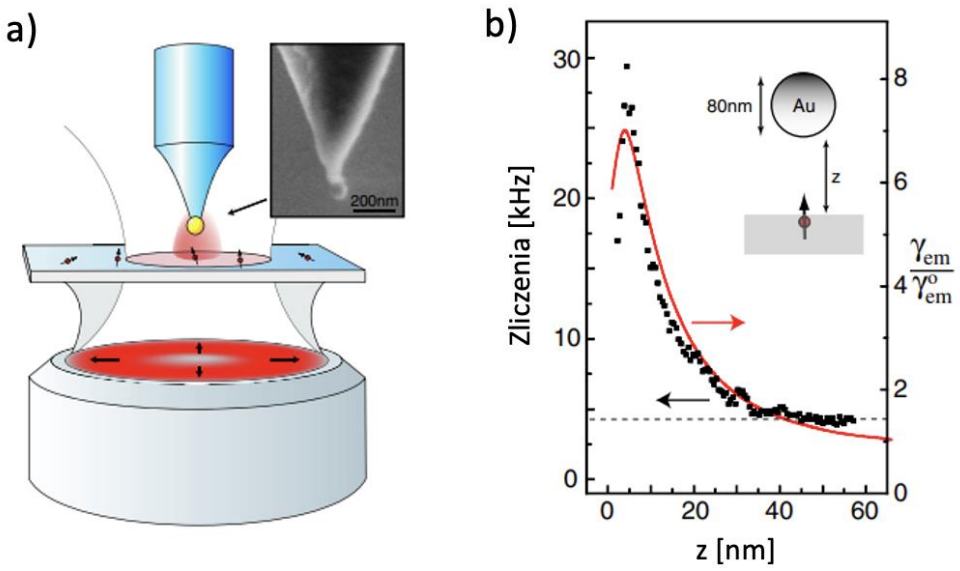
W celu określenia efektów występujących w konkretnym przypadku należy przeanalizować natężenie emisji fluoroforu oraz czasy zaniku fluorescencji. Na Rys. 14 przedstawiono zmiany natężenia emisji oraz czasów zaniku fluorescencji dla trzech procesów mogących zachodzić dla fluoroforu oddziałującego z nanocząstką metaliczną. Przerywaną linią zaznaczono poziom natężenia fluorescencji oraz czasy zaniku fluorescencji dla przypadku odizolowanego emitera. Linią ciągłą przedstawiono zachowanie emitera w pobliżu nanocząstek metalicznych [80].



Rysunek 14. Porównanie natężenia emisji (góra) oraz czasów zaniku fluorescencji (dół) emitera w pobliżu nanocząstki metalicznej (ciągła linia) oraz odizolowanego emitera (przerywana linia) a) wzmocnienie absorpcji fluoroforu b) wzmocnienie emisji fluoroforu c) transfer energii z fluoroforu do metalu (oprac. własne na podst. [80]*).*

Istotny wpływ na oddziaływanie pomiędzy nanocząstką metaliczną a emiterem ma również odległość pomiędzy obiema nanostrukturami [80, 83]. Wpływ ten szczegółowo zademonstrowano w grupie prof. Lukasa Novotnego [83]. Wykonano eksperyment polegający na badaniu zmian natężenia emisji barwnika w funkcji odległości od nanocząstki złota. W celu kontroli odległości nanocząstki od emitera wykorzystano mikroskop sił atomowych. Nanocząstka została umieszczona na końcu ostrza, co pozwoliło w kontrolowany sposób zbliżać ją do emitera. Schemat eksperymentu przedstawiono na Rys. 15a.

W eksperymencie udowodniono, że zbliżanie nanocząstki złota w zakresie od 40 nm do 5 nm powoduje wzrost natężenia emisji użytego barwnika. Uzyskane dane zaprezentowano na Rys. 15b. Maksimum wzmocnienia luminescencji emitera zaobserwowano dla odległości 5 nm, co było spowodowane lokalnym wzmocnieniem pola elektromagnetycznego wokół nanocząstki. Natomiast dla odległości mniejszych niż 5 nm zaobserwowano wygaszanie emisji barwnika. Dla tak małych odległości proces transferu energii przeważa nad procesem wzmocnienia fluorescencji, co skutkuje wygaszeniem emisji. Był to pierwszy taki eksperyment pokazujący płynne zmiany w natężeniu emisji barwnika podczas zmian odległości od nanostruktury metalicznej, pokrywający się z obliczeniami teoretycznymi przedstawionymi na Rys. 15b w postaci czerwonej linii ciągłej. Za pomocą tego eksperymentu jednoznacznie przedstawiono występowanie konkurencyjnych procesów i ich efektywności na natężenie emisji barwnika w zależności od odległości [83].

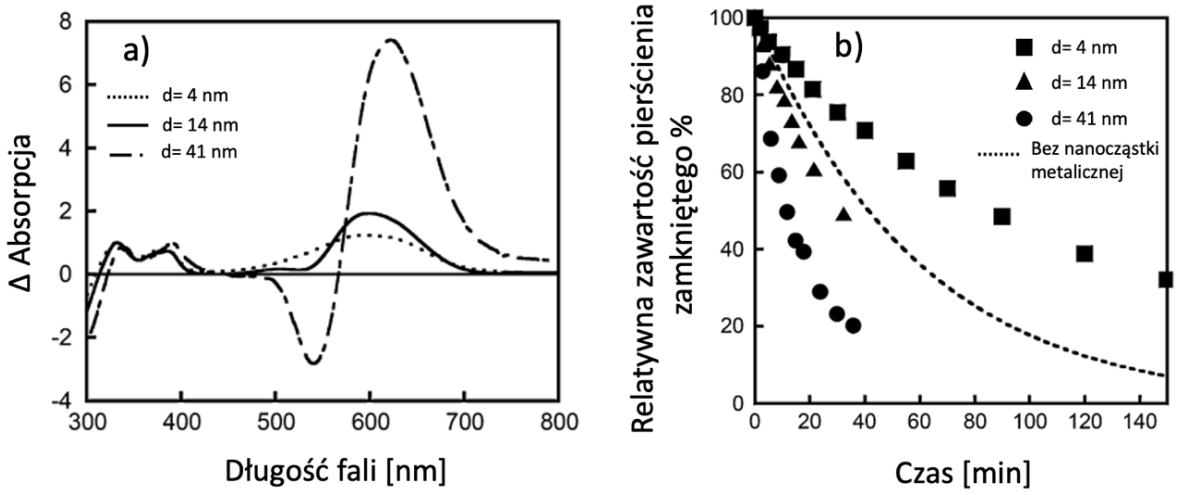


Rysunek 15. a) Schemat eksperymentu przedstawiającego zmiany emisji barwnika od odległości metalicznej nanocząstki złota z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych, b) Wykres natężenia emisji fluoroforu w zależności od odległości nanocząstki złota (oprac. własne na podst. [83]*).*

Zmiany w natężeniu oraz czasach zaniku fluorescencji emiterów w pobliżu nanocząstek metalicznych w zależności od występującego efektu wskazują na rodzaj eksperymentów, które powinny zostać przeprowadzone, aby móc ocenić rodzaj występujących oddziaływań. Po pierwsze należy przeprowadzić eksperymenty pozwalające na obserwację i porównanie natężenia emisji emitera odizolowanego od nanostruktur metalicznych, do takich emiterów, które znajdują się w otoczeniu nanocząstek metalicznych [80]. Dodatkowo, aby uzyskać pełną informację o oddziaływaniach, należy wykonać eksperymenty czasowo-rozdzielcze, które pozwolą uzyskać wgląd w dynamikę procesów promienistych [80, 81]. Oba typy eksperymentów dopełniają się i pozwalają określić procesy zachodzące dla badanych materiałów. Przy wykonywaniu powyższych pomiarów należy, zwrócić uwagę na położenie pasm ekstynkcji nanostruktur metalicznych oraz charakterystyki absorpcyjno-emisyjne emiterów. Pozwolą one na dobranie odpowiednich parametrów: długości fali wzbudzenia i detekcji fluorescencji emiterów. Należy pamiętać, że przedstawione powyżej procesy w warunkach eksperymentalnych nie występują oddzielnie, tylko wpływają z różną siłą na zachowanie optyczne emiterów.

Przykładem wykorzystania wzbudzeń plazmonowych indukowanych w nanostrukturach do modyfikacji właściwości optycznych związków fotochromowych jest praca H. Nishi et al. [84]. Dokumentuje ona wpływ nanocząstek złota na reakcję fotochromizmu w polimerach zawierających cząsteczki diaryletenowe. Naukowcy zsyntezowali różnej wielkości nanocząstki złota, które zostały pokryte polimerami zawierającymi molekuły fotochromowe. Wykazano, że szybkość reakcji fotoprzełączania dla roztworu jest modyfikowana w zależności od średnicy nanocząstki metalicznej oraz odległości polimerów od powierzchni nanocząstki. Znormalizowane różnicowe widma absorpcji

układu: nanocząstka złota o średnicy 4 nm, 14 nm oraz 41 nm, pokryta polimerem z cząstkami fotochromowymi (Au-poli(DE)) przedstawiono na Rys 16a. Widma różnicowe otrzymano poprzez odjęcie widma absorpcji przed naświetlaniem od widma absorpcji po naświetlaniu światłem o długości fali 313 nm. Widma znormalizowane zostały do 1 przy λ_{abs}= 325 nm. Zmiany w widmie różnicowym odpowiadają zmianom pasma rezonansu plazmonowego ze względu na zmianę współczynnika załamania dla molekuł diaryletenowych wokół nanocząstki metalicznej. Co więcej, na zmiany w paśmie rezonansowym duży wpływ ma średnica nanocząstki złota. Dla średnicy 4 nm wartość różnicowa absorpcji w zakresie widzialnym była najmniejsza, natomiast dla nanocząstki metalicznej o średnicy 41 nm wartość ta była największa.

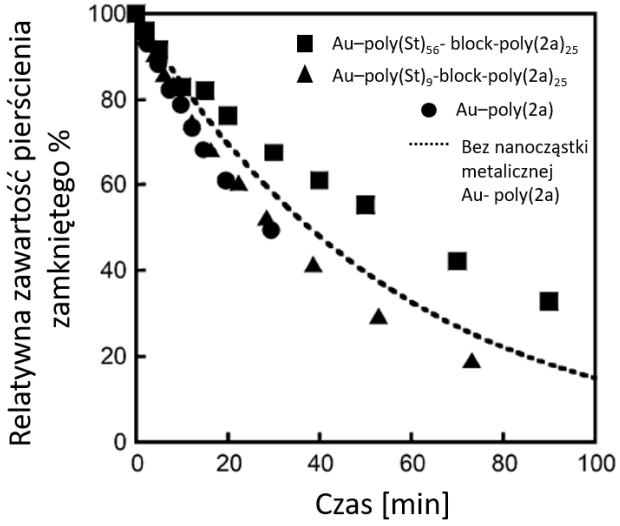


Rysunek 16. a) Znormalizowane widma różnicowe dla nanocząstki złota pokrytej polimerem z molekułami fotochromowymi: Au-poli(DE)(d=4 nm), Au-poli(DE)(d=14 nm), Au-poli(DE)(d=41 nm), b) Zawartość pierścienia w formie zamkniętej dla polimerów otaczających nanocząsteki złota (oprac. własne na podst. [84]*).*

Zbadano także przyspieszenie reakcji fotochromizmu w funkcji wielkości rdzenia nanocząstki. Uzyskane dane zostały zamieszczono na Rys. 16b, gdzie przedstawiono względną zawartość pierścienia zamkniętego w czasie naświetlania światłem o długości fali 600 nm. Zmierzono tą zależność dla nanocząstek złota o średnicy 4 nm, 14 nm oraz 41 nm. Aby sporządzić wykres przyjęto, że forma zamknięta przed naświetlaniem światłem z zakresu widzialnego zawiera 100 % zamkniętych pierścieni. Na podstawie tych eksperymentów zauważono, że szybsza reakcja fotochromizmu zachodzi wokół nanocząstek metalicznych o średnicy 41 nm, co wynika bezpośrednio z większego natężenia pola elektrycznego dla większej nanocząstki złota.

Następnie badano zmiany relatywnej zawartości pierścienia zamkniętego cząsteczki fotochormowej przy zmianach odległości między cząsteczką fotochromową, a nanocząstką złota. Wykonano pomiary dla nanocząstki złota z bazowym polimerem z cząsteczkami fotochromowymi (Au-poly(2a)) oraz dla nanocząski złota z polimerem łączonym z cząsteczkami fotochromowymi przez blok polimeru polistyrenowego (Au-poly$(St)_{56}$-block-poly$(2a)_{25}$). Wykorzystanie bloku polimeru

polistyrenowego zwiększało odległość pomiędzy nanocząstką złota a cząsteczkami fotochromowymi. Otrzymane wyniki przedstawione są na Rys. 17. Porównano względną zawartość formy zamkniętej w czasie dla dwóch próbek: Au-poly(2a) oraz (Au-poly(St)$_{59}$-block-poly(2a)$_{25}$. Reakcja fotochromizmu dla Au-poly(2a), nastąpiła szybciej niż dla polimeru bez metalicznej nanocząstki. Tak więc reakcja w tym przypadku jest wzmacniana przez nanocząstkę złota. Natomiast dla Au–poly(St)$_{56}$-block-poly(2a) wzmocnienie reakcji przełączania nie było już obserwowane, a reakcja zachodziła wolniej. Obliczono stopień zwiększenia szybkości reakcji fotochromizmu związku Au-poly(2a) i uzyskano wartość 1,35. Podsumowując, wykazano wzmocnienie reakcji fotochromizmu poprzez dodanie nanocząstki złota. Z drugiej strony, zwiększając odległość molekuł od nanocząstki złota, wpływ rezonansu plazmonowego spada, co przekłada się na zmniejszenie szybkości reakcji fotoprzełączania.



Rysunek 17. Relatywna zawartość pierścienia zamkniętego molekuł fotochromowych w polimerze dla Au-poly(2a) (kółka), Au-poly(St)$_9$-blockpoly(2a)$_{25}$,(trójkąty), Au–poly(St)$_{56}$-block-poly(2a) (kwadraty), oraz dla polimeru bez nanocząstki złota (linia przerywana)(oprac. własne na podst. [84]*).*

2.4 Powierzchniowe polarytony plazmonowe

Wzdłuż granicy metal-dielektryk mogą propagować się oscylacje swobodnych elektronów, które sprzężone z falą elektromagnetyczną nazywane są powierzchniowymi polarytonami plazmonowymi (SPP) [75]. Tak propagujące się polarytony plazmonowe są zdolne do przeniesienia energii na odległości do nawet kilkudziesięciu mikrometrów [75]. Aby opisać polarytony plazmonowe używa się równań Maxwella w przypadku propagacji fali na granicy metal-dielektryk.

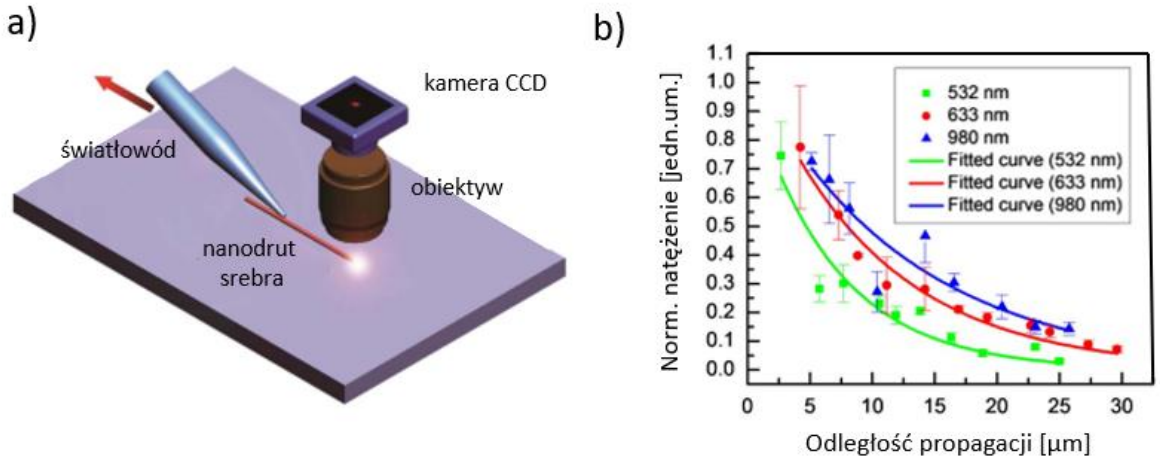
W zależności od metalu z jakiego jest wytworzona nanocząstka, fale elektromagnetyczne mogą wnikać na inną głębokość w materiał. Jest to tzw. głębokość wnikania i definiuje się ją jako odległość, przy której natężenie pola elektromagnetycznego maleje e razy [75]. W metalu występują także straty omowe powodujące nagrzewanie się materiału, które znacząco wpływają na zasięg propagacji SPP. Długość propagacji określa się poprzez odległość jaką mogą pokonać powierzchniowe polarytony

plazmonowe przy stratach energii o współczynnik 1/e. Zależy ona od długości fali światła padającego oraz stałej dielektrycznej metalu [85].

$$L_{SPP} = \frac{1}{2k''_{SPP}} = \frac{\lambda}{2\Pi}\left(\frac{\varepsilon'_2+\varepsilon_1}{\varepsilon'_2\varepsilon_1}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon''_2} \tag{3.30}$$

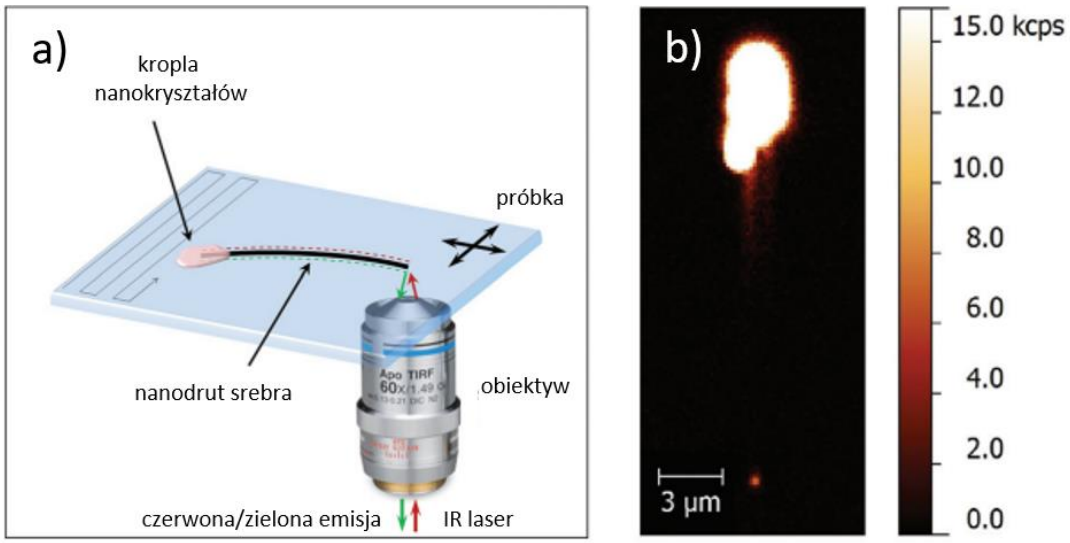
Przykładowo dla aluminium, które znacząco absorbuje światło o długości fali 500 nm, zakres propagacji wynosi 2 µm. Natomiast dla metalu o małych stratach, jakim jest np. srebro, dla światła o tej samej długości fali, zakres propagacji polarytonów osiąga nawet 20 µm [85].

Propagacja SPP zachodzi również w podłużnych strukturach, więc dobrze sprawdzają się struktury, takie jak metaliczne nanodruty [86, 87]. Długość propagacji zależy od wielu czynników, nie tylko od materiału nanocząstki metalicznej [86], ale także od grubości struktury [88] czy polaryzacji światła padającego [89, 90]. Istnieją badania poświęcone wyznaczaniu strat propagacji SPP w srebrnych nanodrutach [89, 91, 92]. W jednej z prac Y. Ma i in. [91] przedstawiono proces wzbudzania polarytonów plazmonowych w srebrnym nanodrucie przy użyciu cienkiego światłowodu. Schemat eksperymentu przedstawiono na Rys. 18a. Zademonstrowano proces propagacji SPP poprzez obserwację rozproszonego światła na końcu nanodrutu. Dodatkowo zmierzono natężenie rozproszonego światła przez całą długość nanodrutu od 2 do nawet 30 µm, a także dla kilku różnych długości fali wzbudzenia. Uzyskane dane zostały przedstawione na Rys. 18b. Kolory zielony, czerwony i niebieski odpowiednio oznaczają wzbudzenie laserem o długości fali 532 nm, 633 nm oraz 980 nm. Można zauważyć, że natężenie rozproszonego światła spada wraz z odległością na jaką propagują się polarytony. Takim sposobem wyznaczono średni zasięg propagacji powierzchniowych polarytonów plazmonowych. Dla wzbudzenia wiązką lasera o długości fali 633 nm odległość na jaką propagowały się SPP wyniósł ok. 12 µm [91].



Rysunek 18. a) Schemat eksperymentu wzbudzania SPP w nanodrucie srebra, b) Wykres natężenia światła od długości propagacji SPP (oprac. własne na podst. [91]*).*

Propagacja powierzchniowych polarytonów plazmonowych w podłużnych strukturach np. nanodrutach srebra może zostać wykorzystana do zdalnej aktywacji fluoroforu, co zostało przedstawione w publikacji A. Prymaczek i in. [93]. W pracy zademonstrowano zdalną aktywację i wykrywanie luminescencji nanokryształów up-konwertujących za pomocą propagacji SPP przez nanodrut srebra. Zbadano strukturę składającą się z pojedynczego nanodrutu srebra i kropli roztworu nanokryształów osadzonej na jednym z końców nanodrutu. Schemat eksperymentu przedstawiono na Rys. 19a. Laser skupiony na końcu nanodrutu może rozchodzić się wzdłuż struktury i przenosić energię, która jest wystarczająca do wzbudzenia nanokryształów znajdujących się na drugim końcu.



Rysunek 19. a) Schemat przeprowadzonego eksperymentu do zdalnego wzbudzania nanokryształów. b) Konfokalna mapa natężenia fotoluminescencji dla układu: kropla nanokryształów na końcu nanodrutu srebra (oprac. własne na podst. [93]*).*

Zbadano propagację powierzchniowych polarytonów plazmonowych dla wzbudzania nanokryształów laserem o długości fali 980 nm. Otrzymaną mapę natężenia fotoluminescencji dla nanokryształów umieszczonych na końcu nanodrutu zamieszczono na Rys. 19b. Dla większej mocy lasera przyłożonego w jednym końcu nanodrutu (koniec bez naniesionych nanokryształów) pojawia się dobrze zdefiniowane miejsce wykazujące emisję. Wzbudzenie nanodrutu na pustym końcu powoduje propagację polarytonów, które kierują się do drugiego końca nanodrutu. Tym samym dostarczają energię do wzbudzenia naniesionych na końcu nanokryształów. Następnie emisja pochodząca z nanokryształów powoduje propagację polarytonów z powrotem do wzbudzonego punktu na końcu nanodrutu. Eksperyment ten potwierdził propagację powierzchniowych polarytonów plazmonowych przez nanodrut srebra a także możliwość SPP przez emisję wywołaną zdalnie.

W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano nanodruty srebra. Zostały one wybrane ze względu na długość do nawet dziesiątek mikrometrów, co umożliwia ich łatwą lokalizację na podłożu oraz zapewnia relatywnie dużą powierzchnię do oddziaływań z emiterem. Co więcej, ze względu na

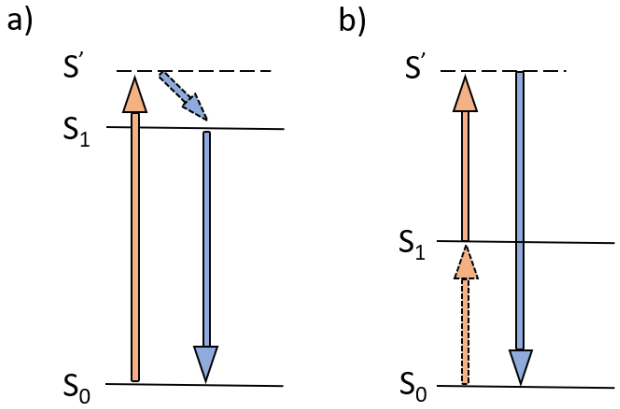
geometrię, może w nich występować propagacja powierzchniowych polarytonów plazmonowych. Natomiast rezonans plazmonowy pokrywa cały zakres widzialny, dzięki czemu każda cząstka wzbudzana w zakresie widzialnym może oddziaływać z nanodrutami srebra [46, 94, 95].

3. Proces up-konwersji

Niniejszy rozdział został poświęcony nanokryształom $NaYF_4$ domieszkowanym jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+}. Wyjaśniono proces up-konwersji oraz przedstawiono dwa podstawowe mechanizmy odpowiadające za up-konwersję. Opisano właściwości jonów ziem rzadkich oraz uzasadniono wybór nanokryształów wykazujących efekt up-konwersji do stworzenia układu hybrydowego w celu aktywacji molekuł fotochromowych poprzez emisję nanokryształów.

3.1 Up-konwersja

Luminescencja jest procesem aktywowanym światłem, polegającym na emisji promieniowania elektromagnetycznego. Luminescencję możemy podzielić w zależności od energii absorbowanych i emitowanych fotonów na procesy Stokesowskie oraz anty-Stokesowskie [96, 97]. Dla procesów Stokesowskich, energia emitowanych fotonów jest mniejsza od energii fotonów wzbudzających, co przedstawiono na Rys. 20a. W procesach anty-Stokesowskich relacja ta jest odwrotna. Występuje absorpcja dwóch lub więcej fotonów, powodująca emisję fotonu wysokoenergetycznego. Schemat energetyczny dla procesu anty-Stokesowskiego przedstawiono na Rys. 20b.



Rysunek 20. Schemat energetyczny fotoluminescencji dla procesu a) Stokesowskiego b) anty-Stokesowskiego (oprac. własne na podst. [96]*).*

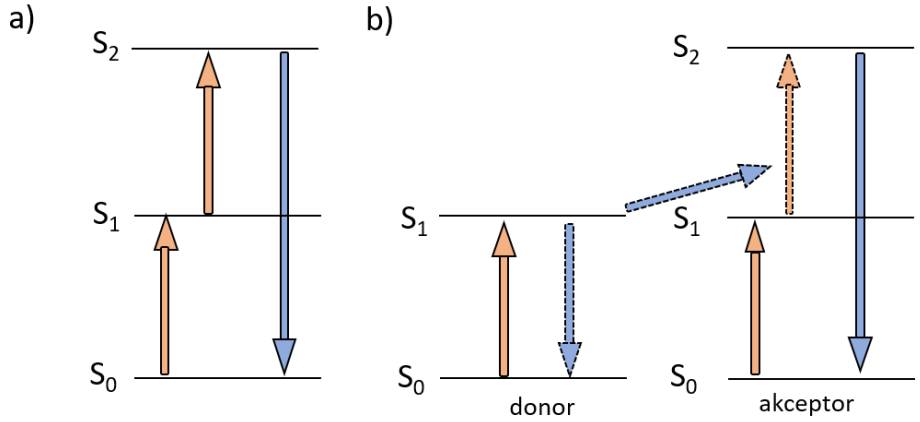
Up-konwersja zwana również konwersją energii w górę, jest przykładem procesu anty-Stokesowskiego [96, 97]. Mechanizm ten został pierwszy raz zarejestrowany w 1966 roku przez F. Auzela [97]. W procesie up-konwersji możliwe jest pobudzanie układu światłem w zakresie podczerwonym, a następnie obserwacja fotoluminescencji w zakresie widzialnym.

Badania dotyczące mechanizmów up-konwersji oraz materiałów up-konwertujących są obszerne i obejmują wiele dziedzin takich jak fotonika, plazmonika, biologia czy optyka.

Obecnie materiały up-konwertujące są stosowane jako czujniki temperatury [98–100], ośrodki czynne w laserach [101–103], markery do bioobrazowania [104, 105] czy dostarczania leków [106–108].

3.2 Mechanizmy up-konwersji

Wyróżnia się siedem mechanizmów up-konwersji, dwa najczęściej występujące to: absorpcja w stanie wzbudzonym (ESA) oraz up-konwersja poprzez transfer energii (ETU) [97, 109].



Rysunek 21. Uproszczony schemat energetyczny a) absorpcji w stanie wzbudzonym [ESA] b) up-konwersji przez transfer energii [ETU] (oprac. własne na podst. [96, 97]*).*

W przypadku absorpcji w stanie wzbudzonym (ESA), następuje proces absorpcji fotonów przez układ znajdujący się w stanie wzbudzonym. Mechanizm ten został schematycznie przedstawiony na Rys. 21a. Dla odpowiedniej energii następuje przejście elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego S_1. Następnie elektron ze stanu S_1 sukcesywnie absorbuje energię, co skutkuje przejściem elektronu na wyższy stan wzbudzony S_2, z którego następuje przejście do stanu podstawowego poprzez emisję fotonu. Jest to możliwe ze względu na długi czas życia poziomu pośredniego, dzięki czemu kolejny akt absorpcji jest bardziej prawdopodobny niż relaksacja do stanu podstawowego. Podsumowując, w przypadku ESA bardzo ważna jest separacja poziomu pośredniego od pozostałych, aby ograniczyć możliwość relaksacji bezpromienistej [96].

Up-konwersja poprzez transfer energii jest zaliczana do najbardziej wydajnych mechanizmów konwersji światła. W tym przypadku absorpcja promieniowania oraz up-konwertowana emisja zachodzą w różnych centrach optycznych, czyli obejmują dwa sąsiednie jony. Uproszczony schemat energetyczny dla tego przypadku zamieszczono na Rys. 21b. Transfer energii może zachodzić nie tylko pomiędzy identycznymi jonami, ale także między dwoma różnymi jonami. Kluczowe jest dopasowanie struktury energetycznej jonów w taki sposób, aby różnica energii między stanem podstawowym a stanem wzbudzonym jonu donora odpowiadała określonemu przejściu w jonie akceptora [96, 97, 109]. Początkowo oba jony wzbudzane są do stanu wzbudzonego S_1. Jon 1, zwany donorem, po zaabsorbowaniu fotonów przekazuje bezpromieniście energię do akceptora (jon 2) i relaksuje bezpromieniście do stanu podstawowego S_0. W tym czasie akceptor jest wzbudzany,

co powoduje przejście do wysokoenergetycznego poziomu S_2, z którego następuje emisja. Możliwe jest też wzbudzenie akceptora jako pierwszego poprzez transfer energii, wskutek czego proces absorpcji w stanie wzbudzonym nastąpi jako drugi. Co więcej, możliwy jest też bezpromienisty transfer energii kilku elektronów do jednego jonu akceptora, zwany kooperatywnym transferem energii [97]. Silny wpływ na wydajność tego mechanizmu odgrywa średnia odległość między jonami. Taką odległość najlepiej kontrolować poprzez dobranie odpowiedniego stężenia domieszki w postaci jonów ziem rzadkich [97, 109].

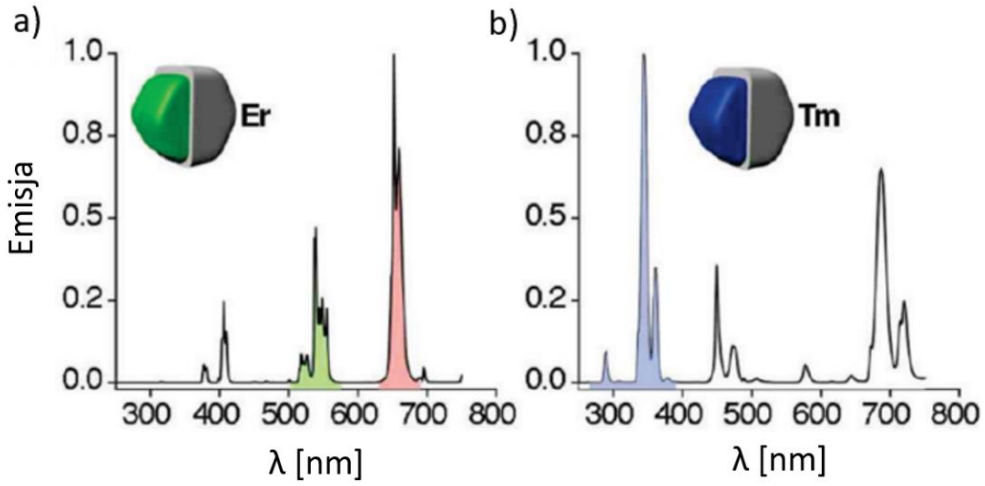
3.3 Jony ziem rzadkich

Mianem jonów ziem rzadkich określa się pierwiastki z grupy III: skand (Sc), itr (Y) oraz 15 lantanowców, których liczba atomowa wynosi od 57 do 71 (lantan (La), cer (Ce), prazeodym (Pr), neodym (Nd), promet (Pm), samar (Sm), europ (Eu), gadolin (Gd), terb (Tb), dysproz (Dy), holm (Ho), erb (Er), tul (Tm), iterb (Yb) i lutet (Lu)) [110, 111]. Lantanowce charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, które wynikają z ich specyficznej konfiguracji elektronowej. Lantanowce najczęściej występują w trzecim stopniu utlenienia. Dla takich jonów konfiguracja elektronowa jest stopniowo rozbudowaną konfiguracją ksenonu [Xe] $4f^n5s^25p^6$, gdzie n-liczba elektronów na podpowłoce 4f może osiągać wartość od 0 (dla lantanu) do 14 (dla lutetu) [111]. Bardzo ważną cechą lantanowców jest ekranowanie aktywnych optycznie elektronów z podpowłoki 4f przez elektrony z podpowłok 5s oraz 5p, co ogranicza wpływ czynników zewnętrznych na właściwości fizykochemiczne jonów. Z ekranowania optycznie aktywnych elektronów wynika występowanie wąskich linii absorpcyjnych i emisyjnych dla przejść wewnątrz konfiguracji podstawowej 4f↔4f [97]. Co więcej, wraz ze wzrostem liczby atomowej zmienia się liczba elektronów walencyjnych, a więc elektrony są elektrostatycznie mocniej przyciągane przez jądro, na skutek czego zmniejszają się promienie jonowe. Efekt ten zwany jest kontrakcją lantanowców.

Promieniste przejścia zachodzące w lantanowcach można podzielić na dwa typy. Mogą to być intensywne przejścia międzykonfiguracyjne pomiędzy konfiguracjami 4f↔ 5d. Są one bardzo szybkie i charakteryzują się szerokim widmem absorpcji i emisji. Można również zaobserwować ostre linie na widmach absorpcyjno-emisyjnych, które pochodzą od wewnątrzkonfiguracyjnych przejść 4f ↔ 4f. W zależności od jonu, lantanowce mogą być wzbudzane w całym zakresie widzialnym, a nawet w bliskiej podczerwieni i zakresie UV.

Pierwiastki z grupy III znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, ceramicznym, elektronicznym czy energetycznym. Są używane do produkcji katalizatorów samochodowych [112], wyświetlaczy [113, 114], wzmacniaczy światłowodowych [115, 116], czy magnesów [117–119]. Istnieje wiele prac poświęconych badaniu nanokryształów, które

w matrycy dielektrycznej zawierają jony ziem rzadkich [120–124]. Matryca takich nanokryształów często jest zbudowana ze związków fluoru, dzięki czemu charakteryzuje się ona dużą stabilnością chemiczną oraz niską energią fononów sieci. Dzięki niskiej energii fononów (~500 cm^{-1}), drgania termiczne w niewielkim stopniu mają wpływ na obniżenie obsadzeń poziomów w drodze relaksacji bezpromienistej. W takich matrycach jony erbu często wykorzystywane są jako aktywatory ze względu na ich liczne poziomy energetyczne, z których to następuje emisja. Natomiast jony iterbu posiadają duży przekrój czynny na absorpcję, co umożliwia efektywne ich pobudzanie. Poziomy energetyczne obu wyżej wspomnianych jonów pokrywają się. I to właśnie taki układ składający się z jonów Er^{3+} i Yb^{3+} jest jednym z najbardziej wydajnych, w którym zachodzi mechanizm up-konwersji. Ponadto struktura energetyczna układu Er^{3+} - Yb^{3+} jest bardzo dobrze poznana [122, 123, 125, 126], a zastosowanie matryc dielektrycznych domieszkowanych powyższymi jonami umożliwia uzyskanie wydajnej emisji anty-Stokesowskiej [127, 128].

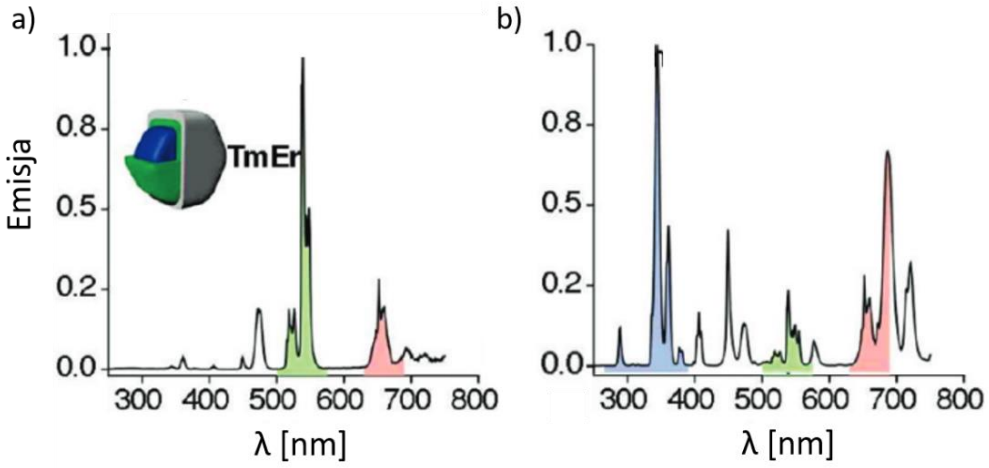


Rysunek 22. Widma emisji zastosowanych nanokryształów, a) $NaYF_4$: ErYb, b) $NaYF_4$: TmYb (oprac. własne na podst. [129]).

Wykorzystując nanokryształy o odpowiednim paśmie emisji można sterować zmianami form molekuł fotochromowych. Takie badania zostały przedstawione w grupie N. R. Branda [129], gdzie wykorzystując właściwości emisyjne nanokryształów $NaYF_4$ typu rdzeń-powłoka zawierających jony Er^{3+}/Yb^{3+} oraz Tm^{3+}/Yb^{3+} zsyntezowano nanokryształy z dwoma powłokami: $NaYF_4$ TmEr mające właściwości emisyjne obu nanokryształów przedstawionych na Rys. 22. Takie materiały umożliwiły przełączanie molekuł w roztworze między stanami A i B poprzez wzbudzenie nanokryształów mocą dobraną odpowiednio do selektywnej emisji badanego materiału.

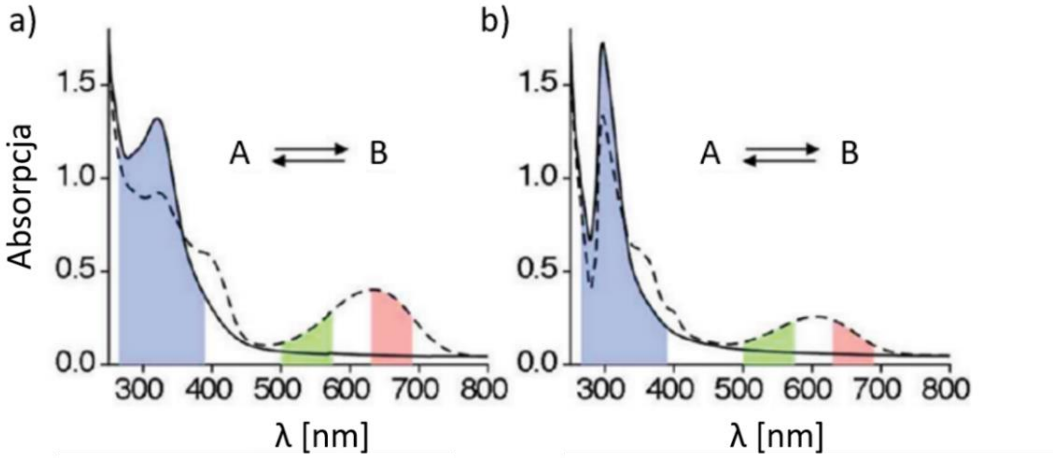
Nanokryształy z domieszką erbu emitują dwa pasma w zakresie 500-700 nm, co odpowiada zakresowi spektralnemu jakim należy naświetlać molekuły, aby przełączyć je do stanu A. Natomiast nanokryształy z domieszką tulu wzbudzane odpowiednią mocą charakteryzują się pasmem emisyjnym w zakresie ultrafioletu, co umożliwia przejście molekuł do formy B. Tym samym autorzy pracy

postanowili zsyntezować nanokryształy z domieszką tulu: $NaYF_4$:TmYb, które pokryto warstwą erbu tworząc $NaYF_4$: TmEr. Wytworzone nanocząstki w zależności od mocy wzbudzenia lasera charakteryzowały się innym widmem emisyjnym. Otrzymane widma emisyjne dla wzbudzania laserem o niskiej (5 W/cm^2) i wysokiej (500 W/cm^2) mocy przedstawiono na Rys. 23.



Rysunek 23. Widma emisji nanokryształów $NaYF_4$: TmYb, dla lasera o a) niskiej mocy (5 W/cm^2), b) wysokiej mocy (500 W/cm^2) (oprac. własne na podst. [129]).

Wzbudzanie nanokryształów laserem o niskiej mocy powodowało, że emisja występowała w dwóch zakresach: dla 550 nm oraz 650 nm. Natomiast wysoka moc wzbudzenia wywoływała emisję w trzech zakresach, przy czym największe natężenie emisji występowało dla maksimum w ok. 360 nm. W taki sposób zmieniając moc wzbudzenia laserem, kontrolowano stan molekuł, co obserwowano poprzez zmianę w widmie absorpcji dla obu związków fotochromowych. Otrzymane widma absorpcji dla obu form przedstawiono na Rys. 24 i świadczą one o prawidłowym procesie fotocyklizacji z formy A do formy B.



Rysunek 24. Zmiany w widmie absorpcji dla dwóch związków fotochromowych podczas fotocyklizacji (oprac. własne na podst. [129]).

W przytoczonej pracy zademonstrowano możliwość połączenia występowania obu pasm emisyjnych z dwóch jonów w nanokryształach up-konwertujących do manipulacji stanem molekuł fotochromowych. W zsyntezowanych nanocząstkach typu rdzeń – powłoka - powłoka można było selektywnie wybrać pasmo emisyjne, aby wywołać zmianę formy molekuły pomiędzy stanem A i B. Wykazano tym samym, że natężenie emisji nanokryształów $NaYF_4$: TmYb w zakresie UV oraz widzialnym jest wystarczające, aby skutecznie wywołać reakcję fotochromizmu.

4. Materiały

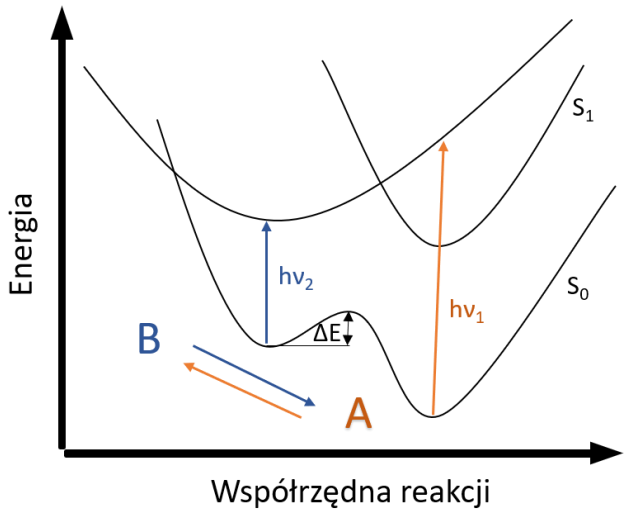
W tym rozdziale przedstawiono materiały wykorzystane w niniejszej rozprawie doktorskiej. Szczegółowo omówiono budowę oraz właściwości optyczne molekuł fotochromowych DTE-py2. Opisano również metodę wytwarzania nanodrutów srebra i ich widmo ekstynkcji. Przedstawiono także szczegółową charakterystykę optyczną nanokryształów up-konwertujących $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^3$.

4.1 Molekuły fotochromowe DTE-py2

W niniejszej pracy zostały wykorzystane ditienyloetenowe molekuły fotochromowe z rodziny diaryletenów. Są to związki fotochromowe typu P. Molekuły fotoprzełączalne, które wykorzystano w tej pracy noszą nazwę:

- 1,2-di[2-metylo-5-(4-pirydylo)-3-tienylo] perfluorocyklopenten (DTE-py2).

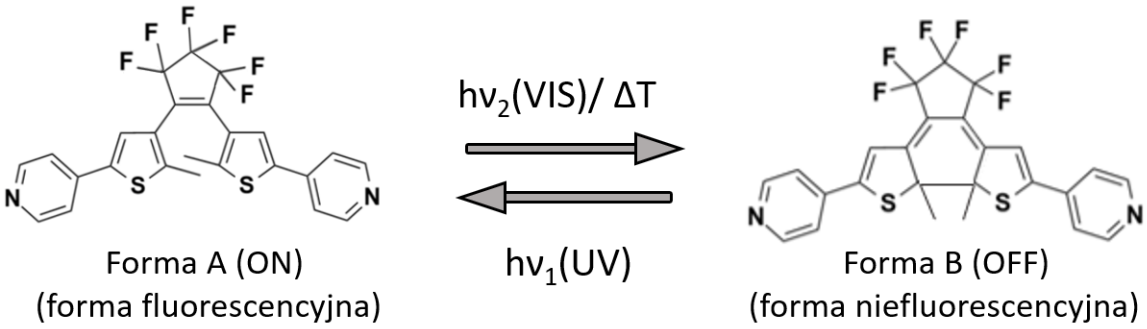
Wykorzystane molekuły fotochromowe zostały zsyntezowane przez prof. Saioe Cobo z Wydziału Chemii Molekularnej na Uniwersytecie w Grenoble we Francji.



Rysunek 25. Schemat diagramu konfiguracyjnego dla molekuły diaryloetenowej posiadającej dwie formy.

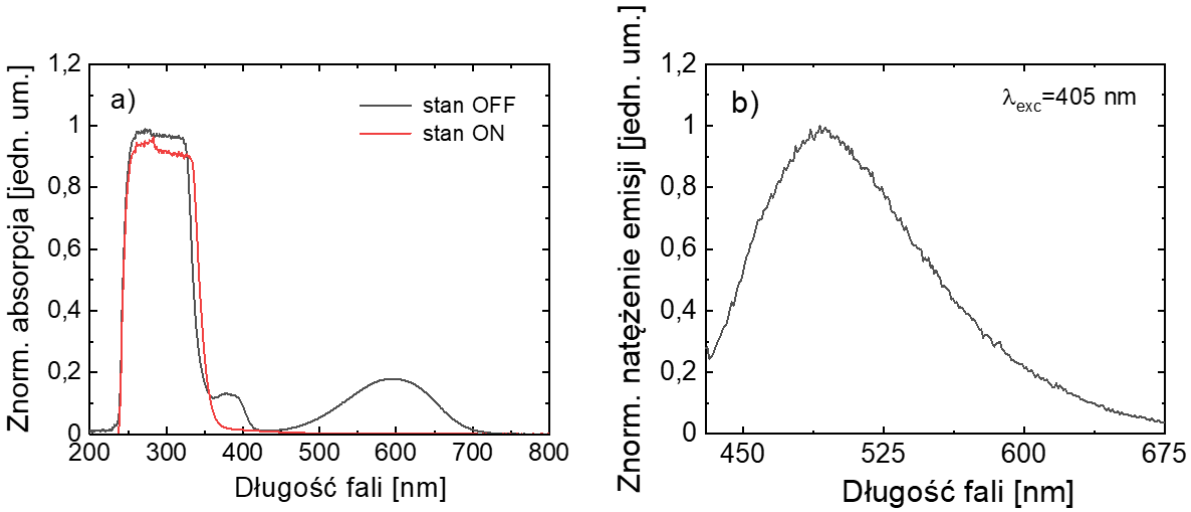
Zmieniając długość fali promieniowania elektromagnetycznego padającego na molekuły można kontrolować przełączanie cząsteczki między dwoma formami A i B. Schemat diagramu konfiguracyjnego przedstawiający relację energetyczną w molekule DTE-py2 został zamieszczony na Rys. 25. Roztwór molekuł w swojej stabilnej formie A (pierścień otwarty) jest bezbarwny. Naświetlenie długością fali w zakresie ultrafioletu pozwala na przeniesienie elektronu, co powoduje dostarczenie odpowiednio dużej energii, aby elektrony przeszły do poziomu wzbudzonego. Dzięki temu molekuła ze stanu wzbudzonego S_1 formy A może zrelaksować do poziomu S_1-B. W formie tej roztwór przybiera kolor niebieski. Aby odwrócić reakcję zamknięcia pierścienia należy dostarczyć molekułom energię

z zakresu światła widzialnego. Takie naświetlanie powoduje przejście molekuł do początkowego stanu A. Zmiany zachodzące we wzorze strukturalnym pomiędzy formą fluorescencyjną (A) oraz niefluorescencyjną (B) molekuł DTE-py2 podczas zjawiska fotochromizmu przedstawiono na Rys. 26.



Rysunek 26. Schemat zmian we wzorze strukturalnym molekuły DTE-py2 podczas reakcji fotochromizmu.

Molekuły DTE-py2 charakteryzują się widmem absorpcji zależnym od stanu, w jakim się znajdują. Widma absorpcji dla roztworu DTE-py2 w stanie ON oraz OFF przedstawiono na Rys. 27a. Czarną linią zaznaczono wartości absorpcji dla stanu OFF, a czerwoną linią dla stanu ON. Widmo emisji molekuł w stanie fluorescencyjnym dla wzbudzenia długością fali 405 nm występuje w zakresie od 420 nm do 650 nm, co przedstawiono na Rys. 27b.

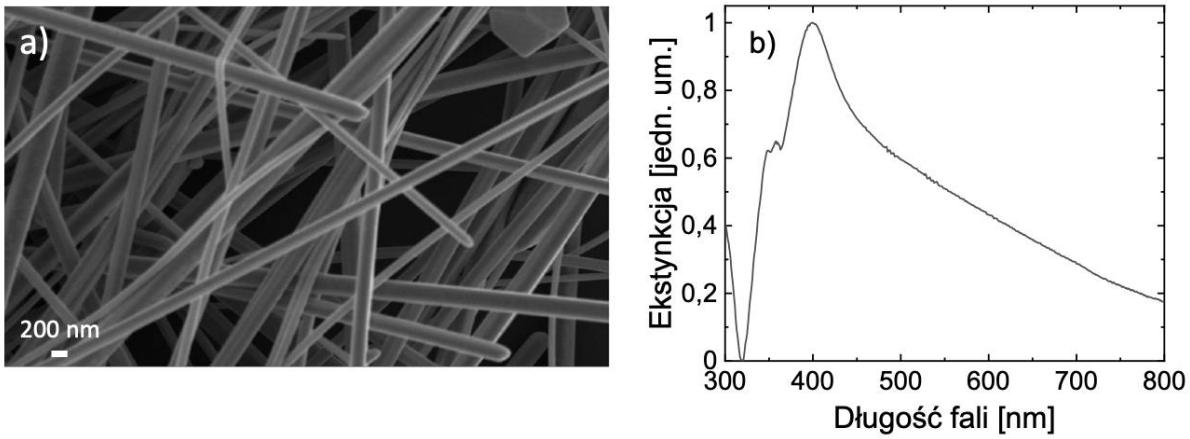


Rysunek 27. a) Widmo absorpcji DTE-py2, czarną linią zaznaczono wartości dla stanu OFF, natomiast czerwoną linią wartość absorbcji dla molekuł w stanie ON, b) Widmo emisji DTE-py2.

4.2 Nanodruty srebra

W badaniach przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej użyto metalicznych nanostruktur w postaci nanodrutów srebra (AgNWs). Są to podłużne nanostruktury o średnicy od 40 do 120 nm oraz długości od 5 do nawet 20 µm. Przykładowe zdjęcie nanodrutów uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przedstawiono na Rys. 28a. Nanodruty uzyskano w procesie syntezy metodą poliolową [130, 131]. Metoda ta polega na redukcji azotanu

srebra ($AgNO_3$) i chlorku miedzi (II) ($CuCl_2$) z wykorzystaniem glikolu etylowego ($C_2H_6O_2$). Atomy miedzi oraz jony srebra, które powstają w wyniku redukcji, łączą się ze sobą tworząc zarodki. Aby nastąpił wzrost nanodrutów tylko w jednej płaszczyźnie należy dodać roztwór poli(winylopirolidon)u (PVP), który blokuje wzrost na niektórych płaszczyznach krystalograficznych. Dokładna procedura syntezy została opisana w pracy S. Yugang i in. [130].

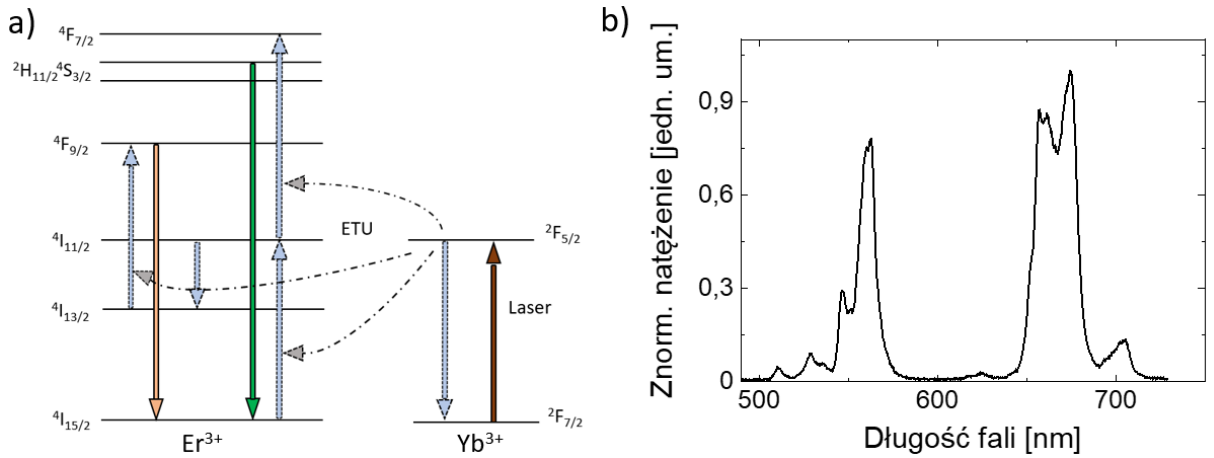


Rysunek 28. a) Zdjęcie nanodrutów srebra wykonane za pomocą SEM [132]*, b) Widmo ekstynkcji wodnego roztworu nanodrutów srebra.*

Właściwości optyczne nanodrutów scharakteryzowano poprzez pomiar widma ekstynkcji wodnej zawiesiny AgNWs za pomocą spektrofotometru UV-Vis, wyniki przedstawiono na Rys. 28b. Maksimum ekstynkcji roztworu AgNWs przypada dla długości fali ok. 400 nm. Można wyróżnić na nim dwa piki rezonansowe jeden w okolicy 350 nm, który odpowiada podłużnym oscylacjom elektronów w nanodrucie, i drugi w okolicy 400 nm, który odpowiada poprzecznym oscylacjom elektronów. Widmo to jest szerokie w całym zakresie widzialnym ze względu na anizotropowość nanocząstek. Nanodruty srebra zsyntezowano w Katedrze Nanofotoniki na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu pod okiem dr inż. Karoliny Sulowskiej.

4.3 Nanokryształy up-konwertujące $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$

Materiałem wykorzystanym także w pracy doktorskiej były nanokryształy wykazujące efekt up-konwersji, składające się z matrycy opartej na związku fluoru ($NaYF_4$). Nanokryształy te były domieszkowane optycznie czynnymi jonami erbu i iterbu. Zastosowana matryca dielektryczna zapewnia dużą fotostabilność, ze względu na niską energię fononów sieci krystalicznej. Średnica jednego nanokryształu wynosi od 20 do 50 nm. Taki nanokryształ zawiera od kilkuset do nawet kilku tysięcy jonów Er^{3+} i Yb^{3+}. Nanokryształy $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ wykorzystano w celu kontroli zmiany stanu molekuł fotochromowych [133].



Rysunek 29. a) Diagram energetyczny przejść w nanokryształe $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, b) Widmo emisji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ (oprac. własne na podst. [128, 133]*).*

Diagram energetyczny przejść w nanokryształe $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ został przedstawiony na Rys. 29a. Wzbudzenie nanokryształu promieniowaniem o długości fali 980 nm powoduje obsadzenie poziomu $^2F_{5/2}$ w jonie iterbu oraz $^4 I_{11/2}$ jonie erbu. Poziom $^2F_{5/2}$ jest dopasowany do poziomu $^4I_{11/2}$ w erbie, co umożliwia wydajny transfer energii, który polega na bezpromienistym powrocie elektronu w jonie erbu do stanu podstawowego, tym samym powodując przeniesienie elektronu na stan energetyczny $^4I_{11/2}$ jonu erbu. Kolejno zachodzi obsadzanie poziomów promienistych i dochodzi do pierwszej relaksacji krzyżowej ($^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ $(Yb^{3+}) \Rightarrow {}^4 I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (Er^{3+})) i transferu energii. Docelowo stany $^4S_{3/2,}$ $^4H_{11/2}$ oraz $^4F_{9/2}$ zostają obsadzone i następuje przejście promieniste dla długości fali 520 nm ($^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 550 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) oraz 650 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

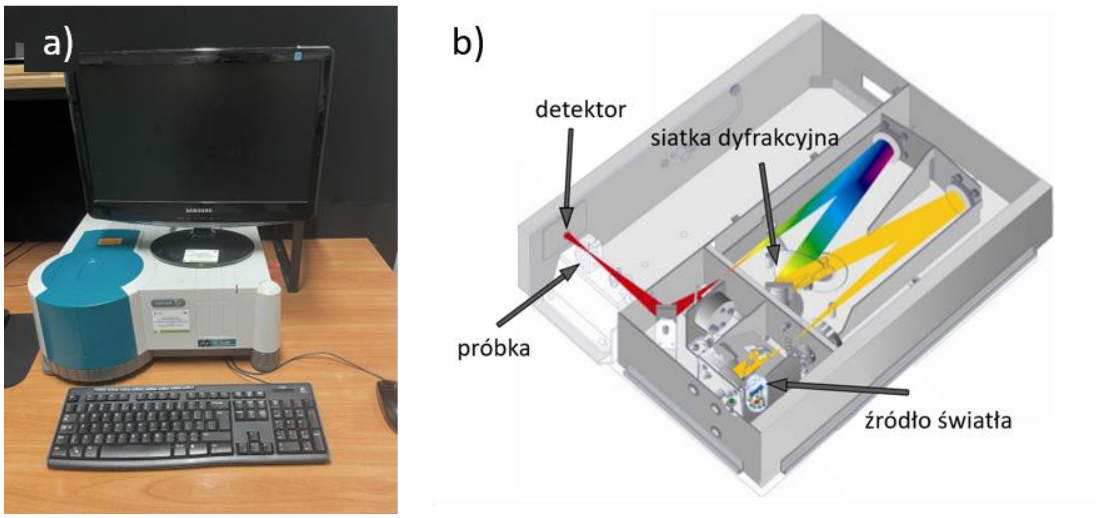
Nanokryształy wykorzystane w rozprawie posiadają dwie główne linie emisyjne z maksimum dla 550 nm oraz 650 nm. Widmo emisji przedstawiono na Rys. 29b. Emisja tych nanokryształów może być aktywowana w procesie Stokesowskim i anty-Stokesowskim. Warto zaznaczyć, że zmiany w wielkości nanokryształów, występowanie defektów czy zanieczyszczeń, a nawet zmiana gęstości mocy wzbudzenia może powodować zmiany w stosunkach natężeń pasm emisyjnych. Powyższe nanokryształy zostały zsyntezowane w grupie prof. dr. hab. inż. Marcina Nyka z Instytutu Materiałów Zaawansowanych, na Wydziale Chemicznym na Politechnice Wrocławskiej. Dokładna procedura syntezy została opisana w pracy [134].

5. Techniki eksperymentalne

W rozdziale przedstawiono i szczegółowo omówiono układy pomiarowe wykorzystane do przeprowadzenia badań niezbędnych do scharakteryzowania molekuł DTE-py2 oraz oddziaływań zachodzących pomiędzy molekułami fotoprzełączalnymi a nanodrutami srebra i nanokryształami up-konwertującymi. W pierwszej kolejności zaprezentowano spektrofotometr UV-Vis, a następnie skupiono się na omówieniu fluorescencyjnej mikroskopii szerokiego pola oraz konfokalnej mikroskopii fluorescencyjnej.

5.1 Spektrofotometria UV-Vis

Do pomiarów widm ekstynkcji wodnych zawiesin nanodrutów srebra wykorzystano spektrofotometr UV-Vis Varian Cary 50 firmy Agilent Technologies. Zdjęcie stanowiska pomiarowego zostało przedstawione na Rys. 30a.

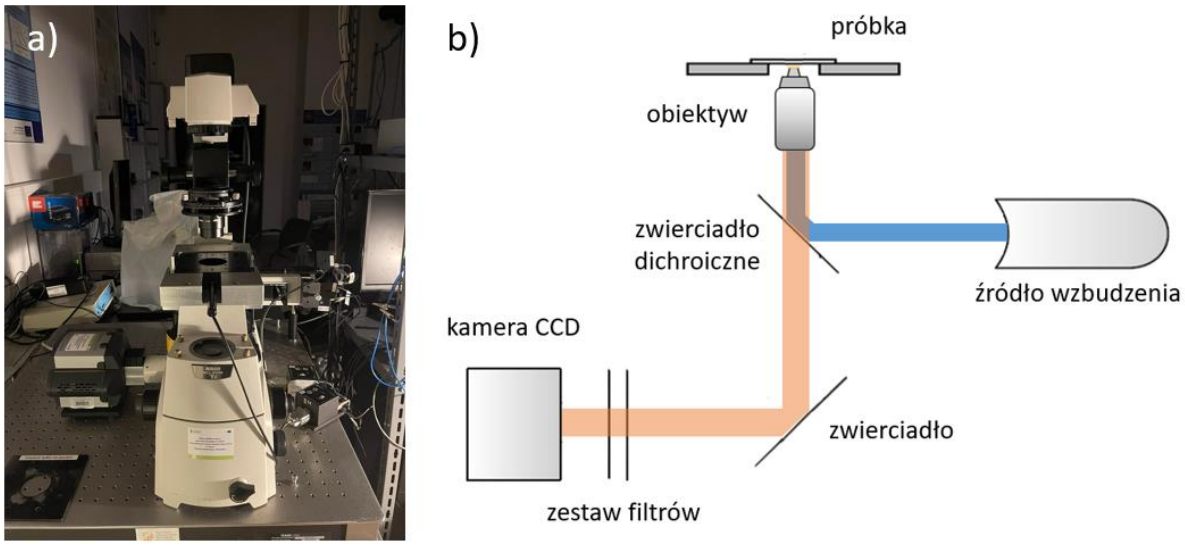


Rysunek 30. a) Zdjęcie stanowiska pomiarowego, b) Schemat spektrofotometru UV - VIS (oprac. własne na podst. [135]*).*

Najważniejsze elementy spektrofotometru zaznaczono na Rys. 30b. Spektrofotometr składa się ze źródła światła białego, w tym przypadku jest to lampa ksenonowa. Emitowane światło jest kierowane do monochromatora, w którym na siatce dyfrakcyjnej światło białe ulega rozszczepieniu. Rozszczepione światło kierowane jest na aperturę, która przepuszcza konkretną długość fali. Tak wydzielona wiązka trafia na próbkę, a następnie po przejściu przez próbkę, wiązka trafia na detektor, którym jest fotodioda. Dzięki pomiarom wykonanym dla nanodrutów srebra uzyskano informację na temat kształtu i położenia pasma rezonansu plazmonowego.

5.2 Fluorescencyjna mikroskopia szerokiego pola

Podstawowym mikroskopem wykorzystywanym podczas eksperymentów wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej był mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola przedstawiony na zdjęciu na Rys. 31a. Umożliwia on pomiary map natężenia fluorescencji, map transmisji w świetle białym oraz rejestrację kinetyk, czyli zmian natężenia fluorescencji w czasie. Uproszczony schemat budowy mikroskopu zamieszczono na Rys. 31b.



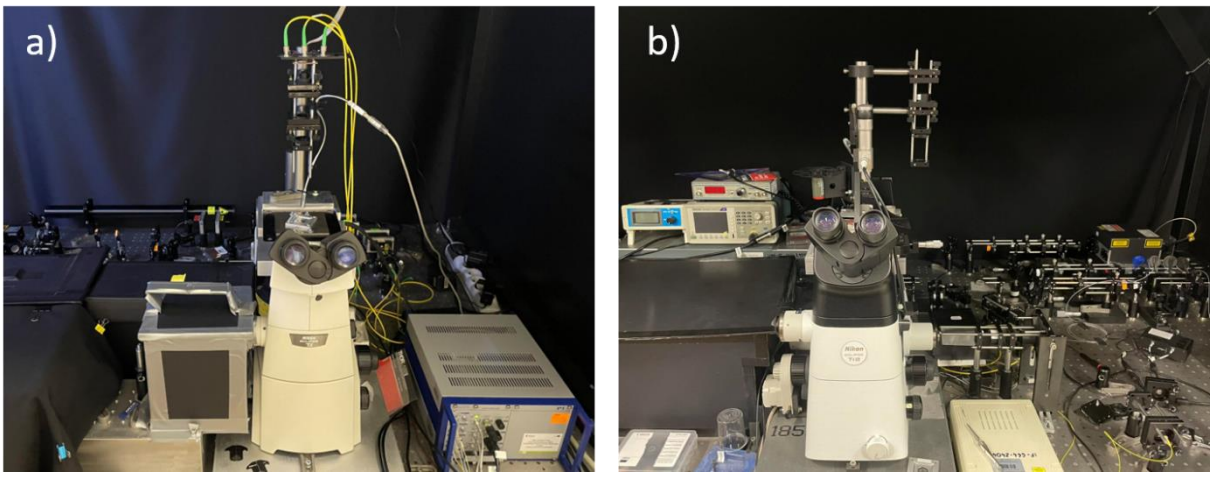
Rysunek 31. a) Zdjęcie fluorescencyjnego mikroskopu szerokiego pola wykorzystywanego w badaniach, b) Uproszczony schemat mikroskopu fluorescencyjnego szerokiego pola.

Mikroskop bazuje na korpusie Nikon Eclipse Ti-U. Źródłem światła są oświetlacze LED firmy Prizmatix. W niniejszej pracy wykorzystano oświetlacze z maksimum natężenia dla fal o długościach: 365 nm, 405 nm, 480 nm, 535 nm oraz 630 nm. Światło wzbudzające z oświetlacza pada na zwierciadło dichroiczne (wykorzystywano 650 LPXR (Chroma), 495 LPXR (Chroma), FF458 (Semrock)), które w zależności od granicznej długości transmituje bądź odbija wiązkę. Światło odbite kierowane jest w stronę obiektywu. Wiązka przechodząc przez obiektyw staje się wiązką równoległą i jednorodnie oświetla fragment próbki. Do pomiarów stosowano olejowy obiektyw immersyjny firmy Nikon o powiększeniu 100x i aperturze numerycznej 1.4. Sygnał pochodzący z próbki trafia do obiektywu, a następnie na zwierciadło dichroiczne, skąd wiązka prowadzona jest do detektora. Przed detektorem umieszczony jest zestaw filtrów. Do pomiarów emisji DTE-py2 użyto filtrów górnoprzepustowych (felh500 oraz fel500) oraz filtra pasmowego (530/10) z firmy Thorlabs. W opisywanym układzie detektorem jest kamera EMCCD iXon3 firmy Andor. Kamera posiada matrycę 1024 x 1024 pikseli. Ten typ kamer posiada również funkcję wzmocnienia mierzonego sygnału (EM Gain), poprzez zmianę napięcia przyłożonego do elektrod. Tak wzmocniony sygnał charakteryzuje się lepszym stosunkiem sygnału do szumu, co umożliwia rejestrowanie fluorescencji emiterów o niskiej wydajności kwantowej. Wykonane pomiary są rejestrowane i obsługiwane za pomocą oprogramowania Andor Solis.

Oprogramowanie to umożliwia także pomiar kinetyk, czyli sekwencji map natężenia fluorescencji zbieranych przez określony czas, końcowo tworząc film. Drugim trybem pracy mikroskopu jest pomiar map transmisji, który służył do wybrania miejsca pomiarowego. Do pomiaru transmisji używa się lampy halogenowej umieszczonej nad mikroskopem. Światło białe zostaje skupione przez kondenser i pada na próbkę. Następnie światło przechodzące przez próbkę zbierane jest przez obiektyw i kierowane na kamerę EMCCD.

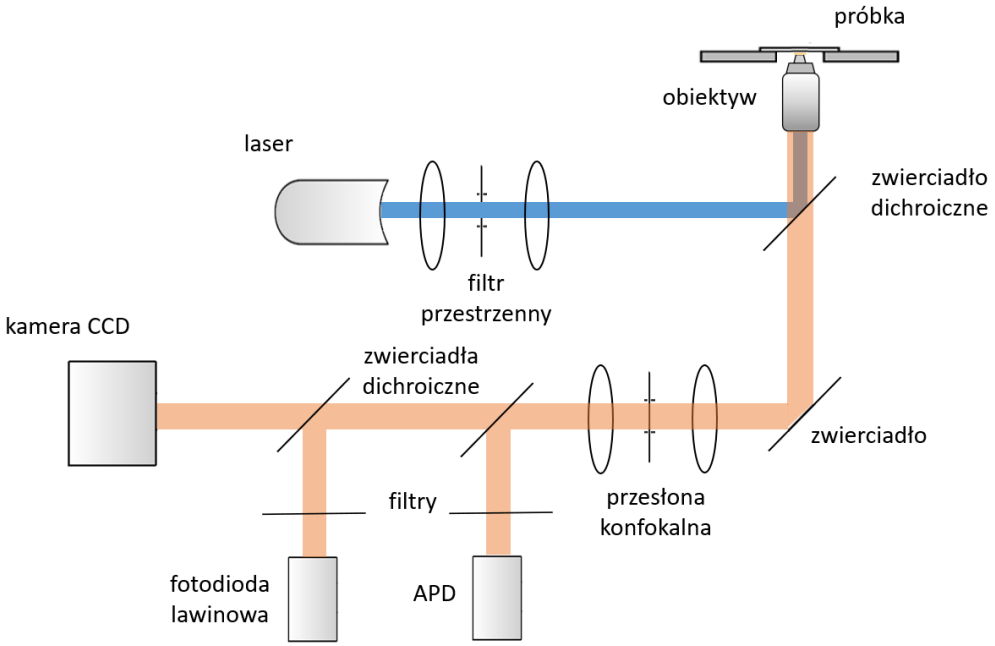
5.3 Konfokalna mikroskopia fluorescencyjna

Kolejną techniką wykorzystaną w rozprawie jest konfokalna mikroskopia fluorescencyjna. W przypadku tej techniki wykorzystano dwa mikroskopy konfokalne różniące się zakresem spektralnym światła wzbudzającego oraz detektorami.



Rysunek 32. Zdjęcie fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego w układzie a) ze wzbudzeniem w zakresie widzialnym, b) ze wzbudzeniem w zakresie podczerwonym.

Pierwszy układ posiadający wzbudzenie w zakresie widzialnym został użyty do pomiarów krzywych zaniku fluorescencji oraz widm emisyjnych struktur hybrydowych stworzonych z molekuł DTE-py2 oraz nanodrutów srebra. Jego zdjęcie zostało przedstawione na Rys. 32a. Natomiast drugi układ posiadający wzbudzenie w zakresie podczerwieni wykorzystany został do rejestracji map natężenia emisji, pomiaru krzywych zaniku luminescencji nanokrsztalów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ oraz widm luminescencji $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Zdjęcie przedstawiające układ zamieszczono na Rys. 32b. Za pomocą tego układu badane były struktury złożone z DTE-py2, nanodrutów srebra oraz nanokryształów up-konwertujących.



Rysunek 33. Uproszczony schemat konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego.

Ogólną zasadę działania i budowę mikroskopu omówiono na przykładzie mikroskopu konfokalnego ze wzbudzeniem w zakresie widzialnym. Pod koniec podrozdziału wymieniono elementy drugiego układu dla wzbudzenia w zakresie podczerwonym. Uproszczony schemat mikroskopu został przedstawiony na Rys. 33. Jako źródło światła wzbudzającego wykorzystano lasery o długościach fali 405 nm i 640 nm. Wiązka lasera w pierwszej kolejności trafia na filtr przestrzenny, a następnie za pomocą zwierciadeł nakierowywana jest na płytkę światłodzielącą 50/50. Dzięki temu połowa natężenia światła jest odbijana i kierowana na obiektyw, natomiast druga połowa jest transmitowana przez płytkę. Za pomocą obiektywu wiązka jest skupiana na powierzchni próbki. W omawianych eksperymentach wykorzystano obiektyw immersyjny olejowy firmy Nikon o powiększeniu 60x i aperturze numerycznej 1.4. Pomiar odbywa się w określonym punkcie na próbce, a miejsce zmieniane jest za pomocą stolika piezoelektrycznego. Za pomocą obiektywu sygnał pochodzący od emitera jest zbierany i kierowany do części detekcyjnej. Kolejno wiązka przechodzi przez filtr górnoprzepustowy, aby usunąć odbite promieniowanie lasera (odpowiednio dla użytych laserów: felh450 (Thorlabs), hq655LP (Chroma)). W ostatnim kroku za pomocą ruchomych zwierciadeł, wiązkę kieruje się na odpowiedni detektor.

W pomiarach map natężenia fluorescencji wiązka emitowanego światła przechodzi przez filtr pasmowy 530/10 (Thorlabs), a następnie pada na fotodiodę lawinową (APD) Perkin Elmer SPCM-AQRH-16. Aby uzyskać mapę należy rejestrować natężenie fluorescencji skanując próbkę punkt po punkcie. Po wykonaniu pomiaru mapa jest zapisywana w programie LabView przy zastosowaniu oprogramowania napisanego przez dr. hab. Dawida Piątkowskiego. Obszar skanowania wynosi 100 x 100 µm i jest zależny od zastosowanego obiektywu i zakresu stolika piezoelektrycznego.

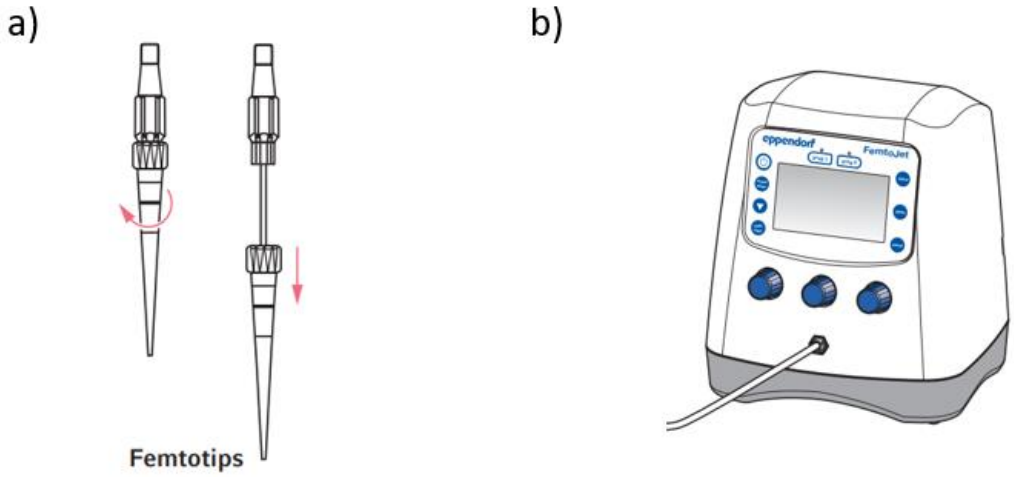
Drugim pomiarem jaki możemy wykonać przy pomocy omawianego mikroskopu jest pomiar widm natężenia fluorescencji emiterów. Jako element dyspersyjny jest zastosowany pryzmat Amiciego, który rozszczepia padające światło na składowe monochromatyczne. Detektorem używanym do tych pomiarów jest kamera CCD iDus DV 420A-BU firmy Andor. Sygnał zbierany przez detektor jest przetwarzany na widmo fluorescencji w programie Andor Solis.

Mikroskop pozwala również na pomiar czasów zaniku fluorescencji przy zastosowaniu modułu TCSPC. Wiązka światła pochodząca od emitera przechodzi przez filtr pasmowy 530/10 (Thorlabs), a następnie trafia do detektora, którym jest szybka fotodioda lawinowa (idQuantique id100-50) o rozdzielczości czasowej 40 ps. Pomiar odbywa się przy wykorzystaniu lasera impulsowego, który wysyła impulsy z częstotliwością 20 MHz, generując przy tym impuls elektryczny (referencyjny). Generowany sygnał elektryczny jest przetwarzany przez kartę pomiarową Becker&Hickl (SPC-150). Drugim sygnałem odbieranym przez kartę pomiarową jest sygnał pochodzący z fotodiody lawinowej, odpowiadający fotonom pochodzącym ze wzbudzonej próbki. Karta umożliwia analizę czasu pomiędzy rejestracją obu impulsów elektrycznych pozwalając precyzyjnie określić krzywą zaniku natężenia fluorescencji emitera.

W przypadku mikroskopu konfokalnego ze wzbudzaniem w zakresie podczerwonym jako źródło światła wzbudzającego wykorzystano laser impulsowy o długości fali 980 nm. Do pomiaru czasów zaniku oraz map natężenia luminescencji do przetwarzania i zapisu sygnału wykorzystano moduł zliczania pojedynczych fotonów SPCM (COUNT-100C) sprzężony z kartą pomiarową Becker&Hickl (PMS-400A). Układ wyposażony jest także w monochromator Shamrock 500i firmy Andor, który jest sprzężony z kamerą CCD (DV 420A-BU) firmy Andor w celu pomiaru widm natężenia luminescencji. Na ścieżce detekcji wykorzystano filtry pasmowe odpowiednio dobrane pod linie emisyjne erbu: 550/40 (Throlabs) oraz 650/40 (Throlabs) oraz filtr górnoprzepustowy fesh950 (Thorlabs).

5.4 Nanoszenie mikrokropel

Do przeprowadzenia eksperymentów ze zdalną aktywacją molekuł wykorzystano układ do precyzyjnego nanoszenia mikrokropel firmy Eppendorf [93]. Ciecz z emiterem wstrzykiwano do szklanej kapilary Femtotip (Eppendorf) o średnicy 0,5 µm, którą przedstawiono na Rys. 34a. Następnie za pomocą mikroiniektora FemtoJet możliwe było kontrolowanie ciśnienia wewnątrz kapilary, co pozwoliło na nanoszenie małych objętości cieczy (od piko do mikrolitrów). Schemat mikroiniektora zamieszczono na Rys. 34b. Ruch kapilary był kontrolowany w trzech kierunkach (osie XYZ) za pomocą mikromanipulatorów.



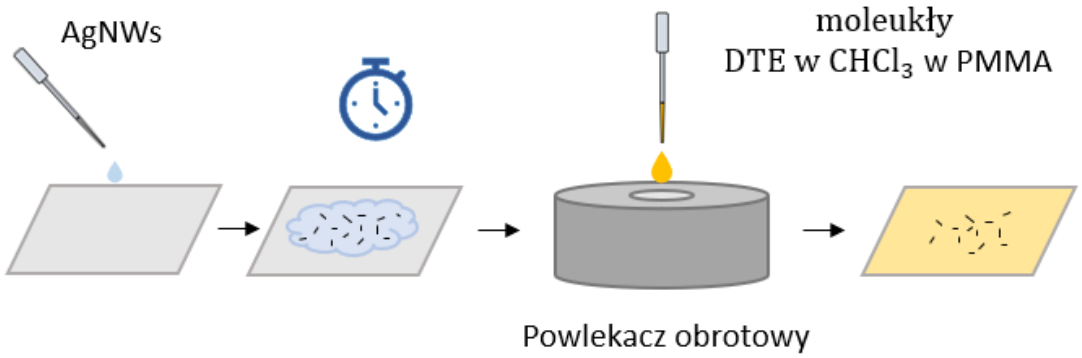
Rysunek 34. a) Rysunek kapilary do nanoszenia mikrokropel (oprac. własne na podst. [136]*) b) Rysunek mikroiniektora FemtoJet (oprac. własne na podst.* [137]*).*

6. Wpływ struktury próbki na fotochromizm molekuł DTE-py2

W tym rozdziale opisano pomiary fluorescencji molekuł DTE-py2 dla trzech różnych próbek zawierających DTE-py2 oraz AgNWs. W pierwszej kolejności wykonano pomiary dla próbki, w której na nanodruty srebra osadzone na szkiełku nawirowano molekuły DTE-py2 w polimerze PMMA. Następnie wykonano pomiary dla próbki, w której AgNWs wraz z molekułami znajdowały się w polimerze PMMA. Ostatecznie, aby poprawić efektywność przełączania molekuł, zrezygnowano z polimeru i na nanodruty srebra znajdujące się na szkiełku nakroplono molekuły fotochromowe w chloroformie. Szczegółowo porównano i wybrano odpowiednią strukturę próbki tak, aby molekuły fotochromowe można było przełączać wielokrotnie między stanami ON oraz OFF. Celem było przełączanie wszystkich molekuł tak, aby znajdowały się w stanie niefluorescencyjnym (OFF), natomiast wraz z przełączaniem molekuł do stanu ON, obserwować wzrost natężenia fluorescencji.

6.1 DTE-py2 w matrycy polimerowej PMMA na AgNWs

Przygotowując próbki do badań, złożone z kilku nanostruktur próbowano wybrać odpowiednią metodę wytwarzania próbki, po to by badana struktura hybrydowa była jednorodna oraz wykazywała pełny efekt fotoprzełączania między stanami ON-OFF. W pracy D. Kowalskiej i in. [138] przedstawiono dwie metody wytworzenia próbki przy użyciu polimeru PVA: *layer-by-layer* oraz MIX na podstawie wyników z tej pracy postanowiono wykonać próbkę *layer-by-layer* przy użyciu polimeru PMMA [139].

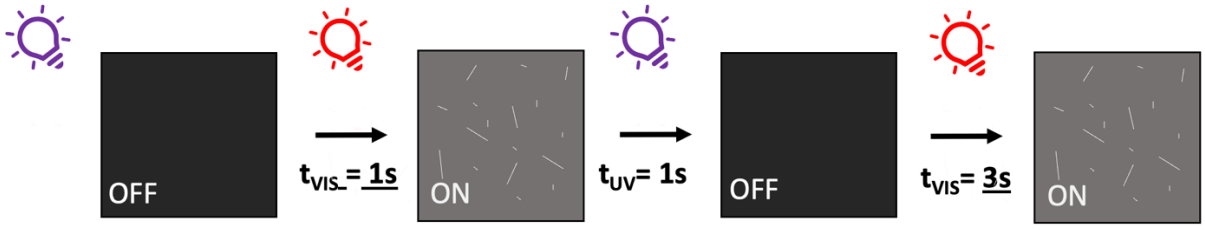


Rysunek 35. Schemat przygotowania próbki z wykorzystaniem DTE-py2 w polimerze PMMA.

Przygotowano próbkę zawierającą molekuły fotochromowe DTE-py2 oraz nanodruty srebra poprzez umieszczenie molekuł w matrycy polimerowej PMMA. Procedurę wytwarzania próbki schematycznie przedstawiono na Rys. 35. Szkiełka nakrywkowe firmy Carl Roth zostały umyte w myjce ultradźwiękowej w 2% roztworze Hellmanexu przez 30 min w temperaturze 35 $^{\circ}$ C. Następnie wymieniono roztwór na wodę destylowaną i myto szkiełka w myjce ultradźwiękowej jeszcze przez 15 min w 35 $^{\circ}$C. Taką procedurę mycia zastosowano do wszystkich szkiełek użytych w niniejszej rozprawie.

Na szkiełko nakrywkowe nakroplono 3 µl AgNWs zawieszonych w wodzie. Pozostawiono AgNWs do odparowania wody, w tym czasie przygotowano cząsteczki DTE-py2 w PMMA. W tym celu do roztworu polimeru 1% PMMA (Mw 97,000, Sigma Aldrich) w $CHCl_3$ (Uvasol chloroform for spectroscopy, Merck) dodano DTE-py2, a następnie rozcieńczono chloroformem w celu otrzymania roztworu molekuł DTE-py2 w polimerze 0,1% PMMA. 20 µl roztworu molekuł DTE-py2 w 0,1% PMMA nawirowano na szkiełko z osadzonymi AgNWs przy pomocy powlekacza obrotowego (20 rps).

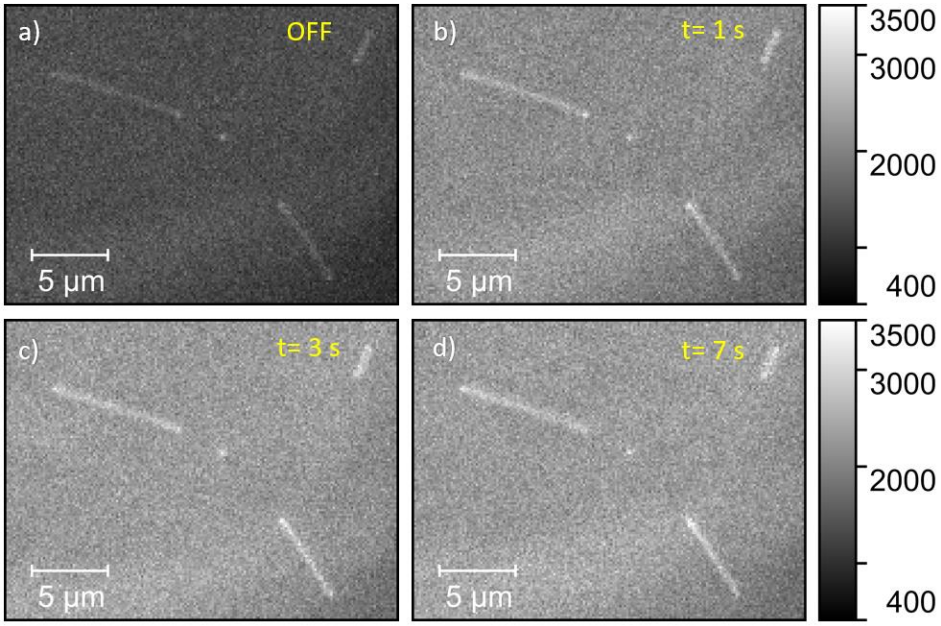
Aby zbadać proces przełączania molekuł w próbce z polimerem PMMA, wykonano pomiar map natężenia fluorescencji dla DTE-py2 w stanie ON oraz OFF. Eksperyment umożliwił zebranie informacji na temat poziomów natężenia fluorescencji dla molekuł DTE-py2 będących w różnych stanach, i oszacowanie, jak dużo molekuł ulega fotoprzełączaniu. Do tego eksperymentu wykorzystano mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola. Na Rys. 36 przedstawiono schemat tego eksperymentu. Początkowo za pomocą trybu transmisji w świetle białym znaleziono konkretny obszar próbki, który oprócz molekuł DTE-py2 zawierał kilka odseparowanych nanodrutów srebra. Umożliwiło to obserwację zmian w natężeniu fluorescencji molekuł w otoczeniu AgNWs. W pierwszym kroku przełączono molekuły do stanu OFF poprzez naświetlanie światłem o długości fali 360 nm przez 1 s. Ten etap zakończono zebraniem mapy natężenia fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 405 nm. Następnie naświetlano to samo miejsce światłem o długości fali 630 nm przez 1 s i ponownie zebrano mapę natężenia fluorescencji DTE-py2 przy wzbudzeniu 405 nm. Kolejnym etapem było przełączenie molekuł do stanu OFF poprzez naświetlanie światłem o długości fali 360 nm przez 1 s i zebranie mapy natężenia fluorescencji. Ponowna aktywacja molekuł do stanu ON (λ_{nas}= 630 nm) następowała z czasem 3 s. Taka sekwencja pomiarowa została przeprowadzona dla czasów naświetlania od 1 s do 15 s z krokiem 2 s.



Rysunek 36. Schemat przeprowadzonego eksperymentu ze zmiennym czasem aktywacji molekuł DTE-py2 od 1 s do 3 s.

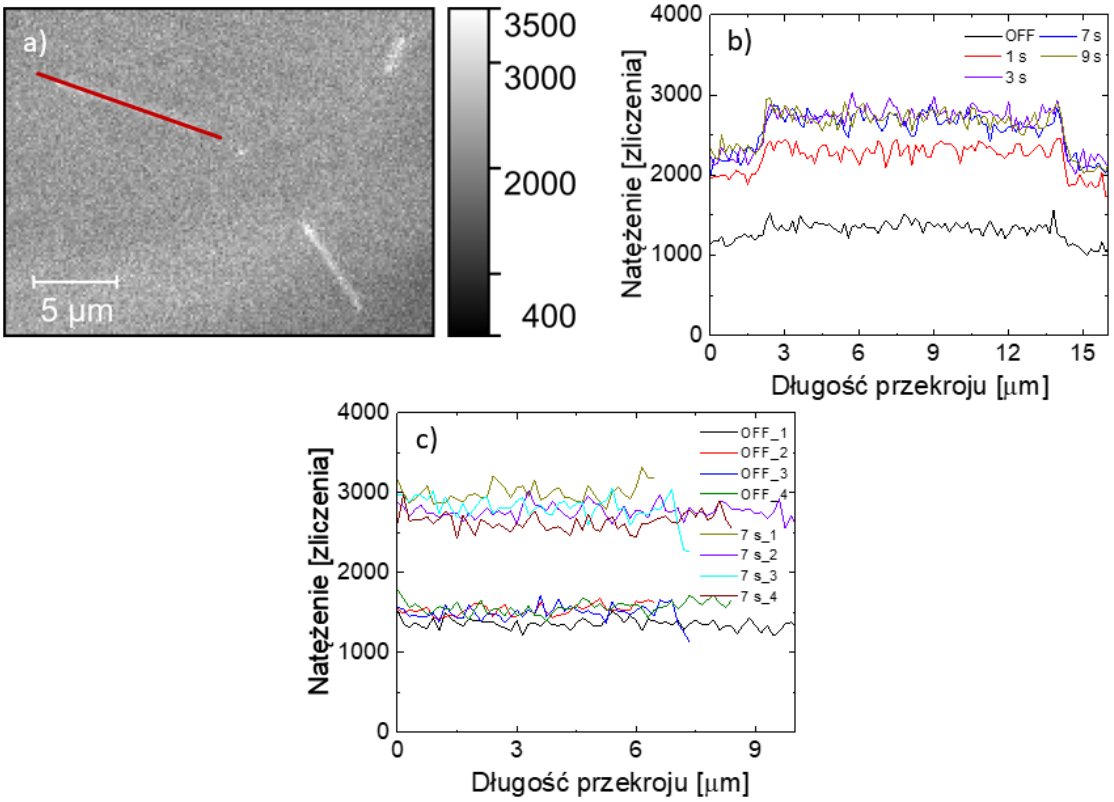
Przykładowe mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla stanu OFF oraz trzech czasów naświetlania zostały przedstawione na Rys. 37. Jako pierwszą zamieszczono mapę natężenia fluorescencji molekuł dla stanu OFF (naświetlanie λ_{nas}= 360 nm, t= 1 s). Rys. 37b, c, d ilustruje kolejno mapy natężenia fluorescencji molekuł naświetlanych światłem o długości fali 630 nm przez: 1 s, 3 s oraz 7 s, wykonane dla tego samego miejsca. Na mapach można zobaczyć położenie AgNWs. Dla DTE-py2 w stanie OFF obserwuje się fluorescencję na AgNWs, natomiast na samym szkle poziom

fluorescencji jest znacznie niższy. Dla czasów naświetlania 1s, 3s, 7s nie ma wyraźnych zmian w natężeniu fluorescencji w funkcji czasu naświetlania. Dodatkowo nie obserwuje się zmiany natężenia fluorescencji DTE-py2 w okolicy AgNWs. Zaobserwowano, że w stanie OFF fluorescencja DTE-py2 jest wciąż widoczna, nie wszystkie molekuły przeszły do stanu niefluorescencyjnego (OFF). Po aktywacji następuje wzrost natężenia fluorescencji, lecz wydłużając czas naświetlania nie obserwuje się znacznego wzrostu natężenia fluorescencji DTE-py2. Dodatkowo natężenie fluorescencji molekuł jest większe przy nanodrutach srebra niż na szkle. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki można stwierdzić, że nie udało się przełączyć wszystkich molekuł DTE-py2 do stanu OFF jak i następnie do stanu ON.



Rysunek 37. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla eksperymentu ze zmiennym czasem naświetlania długością fali 630 nm, a) dla stanu OFF, b) po 1 s naświetlania, c) po 3 s naświetlania, d) po 7 s naświetlania.

W celu analizy danych z tego eksperymentu wykonano przekroje wzdłuż AgNWs oraz na szkle, aby porównać poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 podczas różnych etapów eksperymentu. Przekrój stanowi linia, z której z każdego piksela zebrano wartości natężenia fluorescencji. Do wykonywania przekrojów używano programu ImageJ. Przykładowe miejsce przekroju przez drut zostało przedstawione na Rys. 38a, a otrzymane w ten sposób natężenie fluorescencji z tego przekroju dla DTE-py2 w stanie OFF oraz dla czterech kolejnych czasów naświetlania przedstawiono na Rys. 38b. Wartość natężenia fluorescencji molekuł na AgNWs dla stanu OFF znajduje się na poziomie 1400 zliczeń. Poziom ten jest bardzo wysoki, co potwierdza przypuszczenie, że część molekuł nie przeszła do stanu OFF. Natomiast dla molekuł w stanie ON na AgNWs, po naświetlaniu przez 1 s wartość natężenia fluorescencji wynosi około 2400 zliczeń, a dla dłuższych czasów wartość ta rośnie do 2900 zliczeń. Zaobserwowano, iż po 3 s naświetlania osiągnięto maksimum natężenia fluorescencji i poziom ten nie zmienił się mimo wydłużenia czasu do 9 s. Dodatkowo wykres ten wskazuje, że stosunek natężenia fluorescencji DTE-py2 na AgNWs do wartości DTE-py2 na szkle wynosi 1,2.

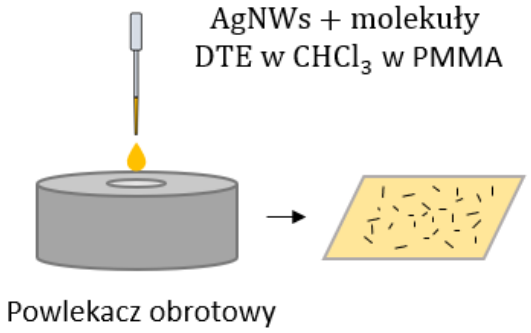


Rysunek 38. a) Mapa natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 z zaznaczonym miejscem przekroju b) wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 w miejscu przekroju, c) przykładowe natężenia DTE-py2 na AgNWs dla 4 nanodrutów w stanie OFF oraz po 7 s naświetlania długością fali 630 nm.

Aby sprawdzić jednorodność próbki i zachowanie molekuł DTE-py2 na AgNWs w takiej strukturze, wykonano przekroje dla czterech różnych AgNWs na różnych mapach w stanie OFF oraz stanie ON (po 7 s naświetlania, λ_{nas}= 630 nm). Zostały one przedstawione na Rys. 38c. Wartość natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF znajduje się w zakresie między 1400 a 1700 zliczeń. Jest to dosyć wysoki poziom natężenia fluorescencji pomimo naświetlania (λ_{nas}= 360 nm), który świadczy o występowaniu wielu molekuł w stanie ON. Wartość natężenia fluorescencji molekuł w stanie ON oscyluje w przedziale od 2500 do 3100 zliczeń. Na tej podstawie można wnioskować, że zachowanie molekuł na różnych AgNWs jest podobne, a próbka jest jednorodna. Wysoki poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF może wynikać z obecności polimeru, który blokuje przełączanie cząsteczek pomiędzy formą A i B. Aby mieć pewność, że wszystkie molekuły przeszły do stanu OFF otrzymywany poziom natężenia fluorescencji molekuł w tym stanie powinien znajdować się w okolicach 200 zliczeń, czyli na poziomie zliczeń rejestrowanych z samego szkiełka nakrywkowego. Podsumowując, dla tak przygotowanej próbki nie otrzymano pełnego przełączenia molekuł, co uniemożliwia jednoznaczną ocenę wpływu AgNWs na fotoprzełączanie.

6.2 DTE-py2 wraz z AgNWs w matrycy polimerowej PMMA

Dążąc do uzyskania struktury hybrydowej, w której jest możliwa odwracalna zmiana stanu molekuł z ON do OFF oraz uzyskanie silnego wzmocnienia plazmonowego, zdecydowano się przygotować strukturę metodą MIX polegającą na zmieszaniu DTE-py2 wraz z AgNWs i umieszczeniu ich w matrycy polimerowej [138], [140]. Zastosowanie tej metody pozwoliłoby na wymieszanie DTE-py2 z nanodrutami zmniejszając wzajemny dystans. Ze względu na to, że molekuły ($CHCl_3$) i polimer PMMA rozpuszczone są w chloroformie, należy przenieść zawieszone w wodzie AgNWs do chloroformu. W tym celu umieszczono AgNWs w wirówce (20 min, 2000 rpm), po czym odciągnięto z nich wodę. Następnie fiolkę pozostawiono na noc, aby pozostałość wody odparowała, następnego dnia AgNWs zalano 50 µl $CHCl_3$.

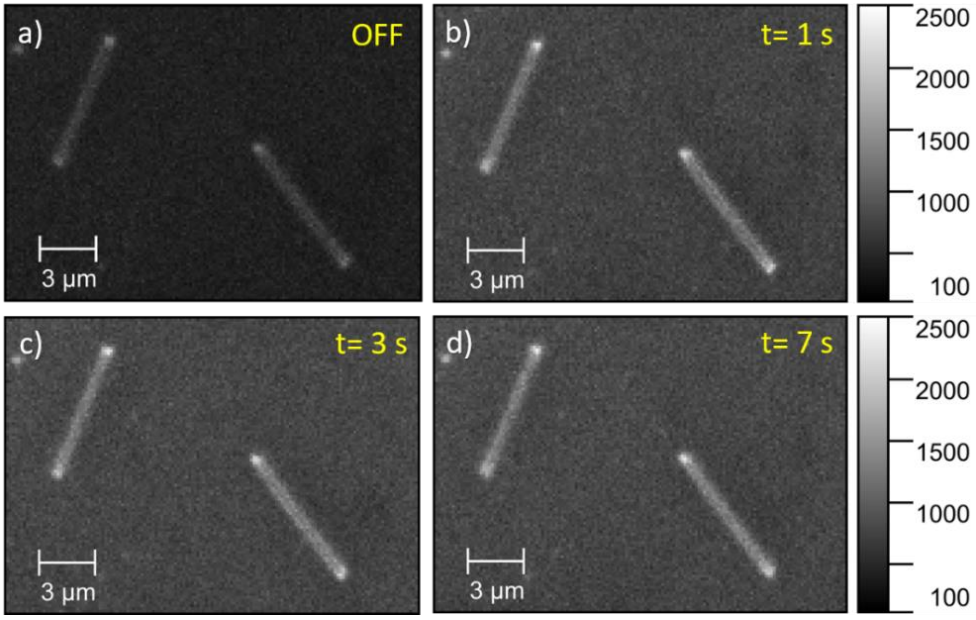


Rysunek 39. Schemat przygotowania próbki warstwowej do eksperymentów z wykorzystaniem DTE-py2 oraz nanodrutów srebra w polimerze PMMA.

W celu przygotowania próbki zmieszano 20 µl roztworu AgNWs w $CHCl_3$ z 15 µl $CHCl_3$ oraz 5 µl roztworu molekuł fotochromowych w 0,5% PMMA. Procedurę wytwarzania próbki schematycznie przedstawiono na Rys. 39. Aby otrzymać jednorodną warstwę na całym szkiełku, nawirowano 20 µl przygotowanego roztworu molekuł DTE-py2 z AgNWs w 0,1% PMMA przy użyciu powlekacza obrotowego (20 rps).

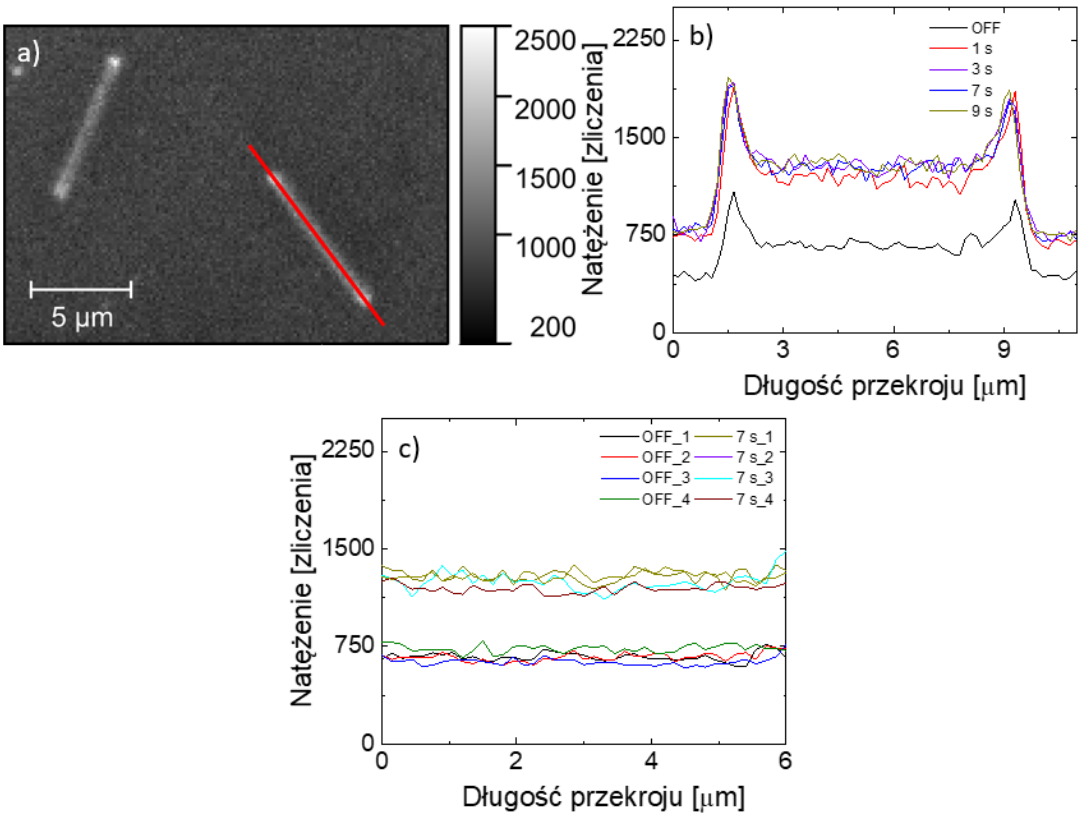
Aby zbadać proces przełączania molekuł oraz wpływu AgNWs na fluorescencję DTE-py2 wykonano eksperyment polegający na pomiarze map natężenia fluorescencji dla każdego stanu molekuł. Aktywacja DTE-py2 następowała poprzez naświetlanie tego samego miejsca na próbce światłem o długości fali 630 nm z różnym czasem od 1 s do 15 s. Przełączanie DTE-py2 do stanu OFF następowało przy naświetlaniu światłem o długości fali 360 nm z czasem 1 s. Przykładowe mapy natężenia fluorescencji dla próbki, w której molekuły wraz z AgNWs zostały umieszczone w polimerze PMMA przedstawiono na Rys. 40. Mapę natężenia fluorescencji molekuł dla stanu OFF zamieszczono na Rys. 40a. Następnie na Rys. 40b zamieszczono mapę natężenia fluorescencji molekuł dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm przez 1 s. Następnym krokiem było przełączenie molekuł do stanu OFF (λ_{nas}= 360 nm) i ich ponowna aktywacja poprzez naświetlanie (λ_{nas}= 630 nm) przez 3 s, co przedstawiono na Rys. 40c. Ostatnią przedstawioną mapą natężenia fluorescencji (Rys. 40d) jest

mapa uzyskana dla czasu naświetlania 7 s (λ_{nas}= 630 nm). Na przedstawionych mapach można zauważyć AgNWs poprzez wyraźnie zwiększoną fluorescencję oraz wzrost natężenia pomiędzy stanem OFF a ON. W stanie OFF wyraźnie widoczna jest fluorescencja molekuł. Nie widać dużych zmian w natężeniu pomiędzy kolejnymi czasami naświetleń. Co więcej, natężenie fluorescencji molekuł DTE-py2 jest większe przy nanodrutach srebra niż na szkle, a także na końcach AgNWs widać znaczny wzrost natężenia fluorescencji molekuł. W porównaniu do próbki, w której tylko DTE-py2 znajdowało się w polimerze otrzymano większy kontrast pomiędzy natężeniem molekuł na AgNWs a tym na szkle.



Rysunek 40. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla eksperymentu ze zmiennym czasem naświetlania długością fali 630 nm, a) dla stanu OFF, b) po 1 s naświetlania, c) po 3 s naświetlania, d) po 7 s naświetlania.

Analiza wyników obejmowała wykonanie przekrojów wzdłuż AgNWs oraz na szkle, co pozwoliło zebrać natężenie fluorescencji DTE-py2 z każdego piksela w zaznaczonej linii. Przykładową linię przekroju przedstawiono na Rys. 41a. Wykresy natężenia fluorescencji molekuł dla stanu OFF oraz kolejnych stanów ON z różnym czasem naświetlania umieszczono na Rys. 41b. Wartość natężenia fluorescencji w stanie OFF wynosi ok. 650 zliczeń. Jest to mniejsza wartość niż dla próbki, w której tylko molekuły zostały zawieszone w polimerze PMMA. Wynika stąd, że większość molekuł pod wpływem naświetlania światłem o długości fali 360 nm przechodzi do stanu ciemnego. Natomiast dla molekuł w stanie ON wartość natężenia fluorescencji DTE-py2 wynosi ok. 1300 zliczeń i nie jest ona zależna od czasu naświetlania, co wskazuje na aktywowanie się wszystkich molekuł już po 3 s naświetlania. W przypadku omawianej próbki występują także charakterystyczne wzrosty natężenia fluorescencji na końcu nanodrutu. Wynika to z zaokrąglenia AgNWs na końcu, co wpływa na większą powierzchnię oddziaływania, co przekłada się na większą ilość molekuł oddziałujących z AgNWs.

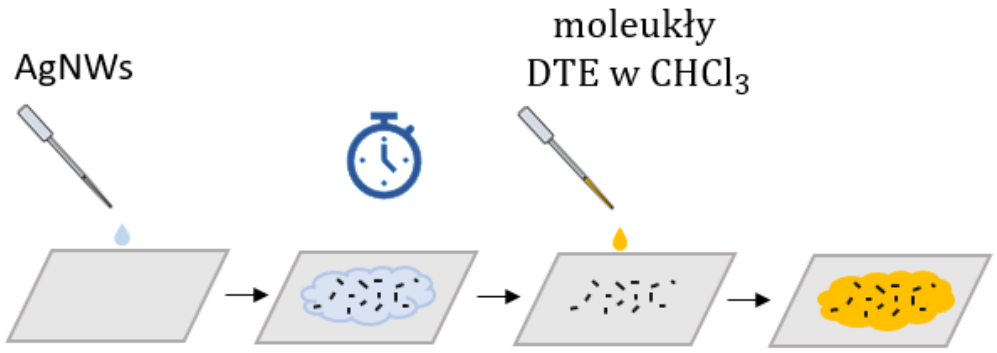


Rysunek 41. a) mapa natężenia fluorescencji DTE-py2 z zaznaczonym miejscem przekroju b) wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 w miejscu przekroju, c) przykładowe natężenia DTE-py2 na AgNWs dla 4 nanodrutów w stanie OFF oraz po 7 s naświetlania długością fali 630 nm.

Aby sprawdzić jednorodność rozkładu DTE-py2 oraz zmiany natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 w pobliżu AgNWs w stanie OFF oraz w stanie ON (po 7 s naświetlania), wykonano przekroje przez cztery nanodruty srebra. Otrzymane wartości z przekrojów przedstawiono na Rys. 41c. Można zauważyć, iż wartość natężenia fluorescencji badanych molekuł w stanie OFF znajduje się w okolicach 650 zliczeń dla każdego z czterech nanodrutów, natomiast dla molekuł w stanie ON wartość ta oscyluje w okolicy 1300 zliczeń, i nie ma większych odchyleń od uzyskiwanych wartości. Różnica pomiędzy wartością natężenia fluorescencji dla stanu ON i OFF wynosi 650 zliczeń, co przekłada się na dwukrotny wzrost natężenia fluorescencji. Wartości natężenia fluorescencji molekuł otrzymane dla stanu OFF wciąż są zbyt duże. Uniemożliwia to poprawne badanie molekuł, gdyż nie otrzymano pełnego przełączenia pomiędzy stanem ON-OFF. Analiza takich wyników nie pozwoliłaby określić właściwości optycznych DTE-py2 i ich oddziaływania z AgNWs.

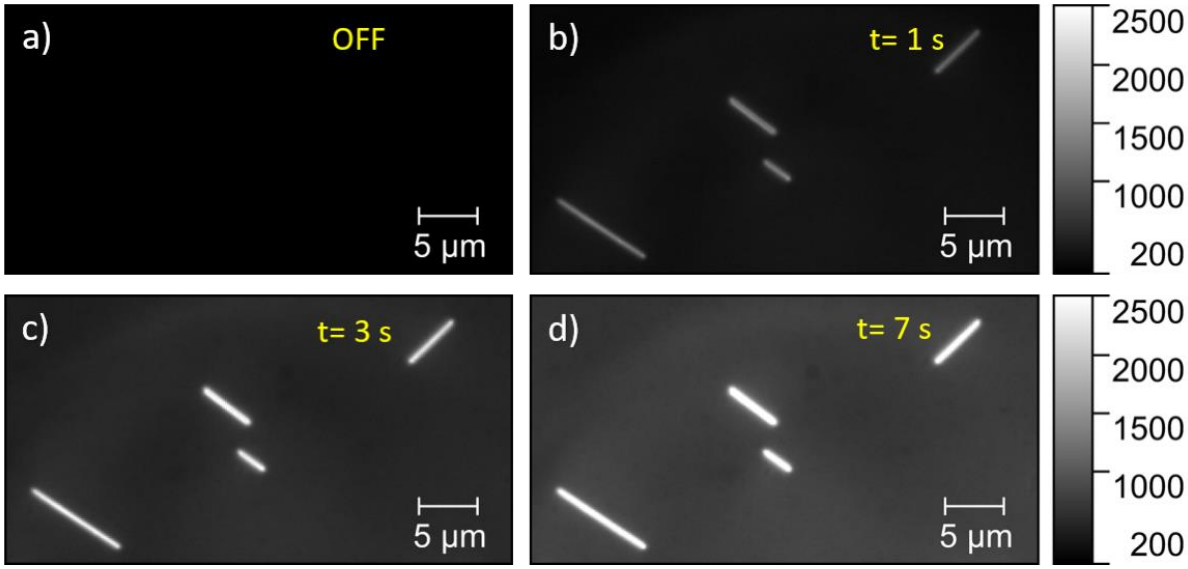
6.3 DTE-py2 nakroplone na AgNWs

Próbki zawierające polimer PMMA nie wykazywały efektywnego przełączania molekuł DTE-py2 między stanami ON oraz OFF. Przypuszczając, że polimer może blokować przełączenie molekuł w trakcie reakcji otwarcia-zamknięcia pierścienia, zdecydowano się przygotować próbkę bez jego użycia. W takim wariancie molekuły DTE-py2 mogą bezpośrednio oddziaływać z AgNWs, co zwiększa szanse na uzyskanie dużego wzmocnienia plazmonowego. Procedurę wytwarzania próbki schematycznie przedstawiono na Rys. 42. Na umyte szkiełko nakrywkowe za pomocą pipety nakroplono 3 µl zawieszonych w wodzie AgNWs. Następnie po odparowaniu wody ze szkiełka, nakroplono 1 µl DTE-py2 zawieszonych w $CHCl_3$. Tak wytworzona próbka została zbadana za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu szerokiego pola.



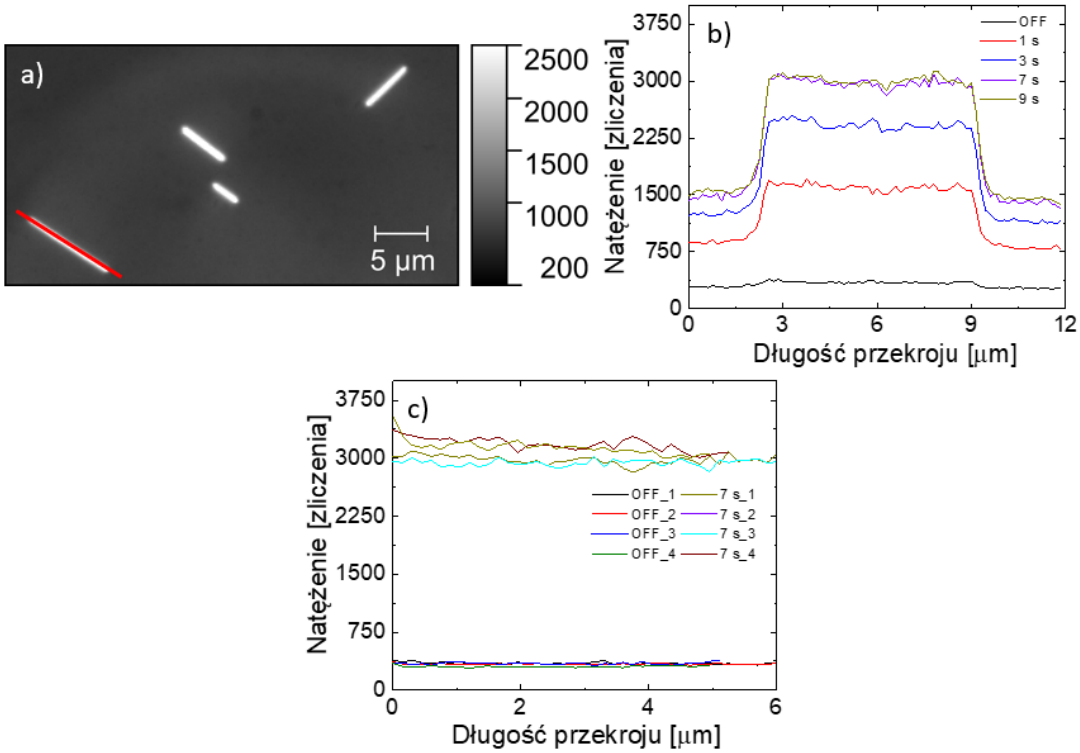
Rysunek 42. Schemat przygotowania próbki z kropli do eksperymentów z wykorzystaniem DTE-py2 oraz nanodrutów srebra.

Wykonano eksperyment polegający na pomiarze natężenia fluorescencji DTE-py2 z czasem naświetlania od 1 s do 15 s (λ_{nas}= 630 nm). Po każdej aktywacji DTE-py2 przełączano molekuły do stanu OFF (λ_{nas}= 360 nm). Rys. 43a przedstawia mapę natężenia fluorescencji molekuł dla stanu OFF, natomiast na Rys. 43b, 43c, 43d kolejno zamieszczono mapy natężenia fluorescencji molekuł dla naświetlania (λ_{nas}= 630 nm) przez 1 s, 3 s i 7 s. Dla stanu OFF nie obserwuje się fluorescencji, a naświetlenie światłem o długości fali 630 nm powoduje wzrost natężenia fluorescencji. Na AgNWs natężenie jest dużo większe co powoduje łatwe zlokalizowanie nanodrutów na mapie. Co więcej, zwiększając czas naświetlania mocno wzrasta natężenie fluorescencji DTE-py2 na nanodrutach do nawet 3000 zliczeń. W porównaniu do próbek zawierających polimer PMMA, nie zarejestrowano emisji dla molekuł w stanie OFF, a w stanie ON otrzymane natężenie fluorescencji DTE-py2 jest znacznie większe na nanodrutach srebra niż na szkle.



Rysunek 43. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla eksperymentu ze zmiennym czasem naświetlania długością fali 630 nm, a) dla stanu OFF, b) po 1 s naświetlania, c) po 3 s naświetlania, d) po 7 s naświetlania.

Aby szczegółowo przeanalizować uzyskane dane wykonano przekroje wzdłuż AgNWs oraz na szkle, przykład przekroju został pokazany na Rys. 44a. Wykresy natężenia fluorescencji molekuł dla stanu OFF oraz stanu ON z różnym czasem naświetlania (λ_{nas}= 630 nm) przedstawiono na Rys. 44b. Dla molekuł w stanie OFF rejestrowana liczba zliczeń wynosiła tylko ok. 300. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania (λ_{nas}= 630 nm) zaobserwowano znaczący wzrost natężenia fluorescencji do ponad 3000 zliczeń dla próbki naświetlanej co najmniej 7 s. Natężenie fluorescencji DTE-py2 na AgNWs było dwukrotnie wzmocnione. Niski poziom natężenia fluorescencji dla molekuł w stanie OFF sugeruje przełączenie się molekuł do stanu niefluorescencyjnego. Natomiast zmiany natężenia fluorescencji w funkcji czasu naświetlania przedstawiają charakterystykę przełączania się kolejnych molekuł do stanu ON.

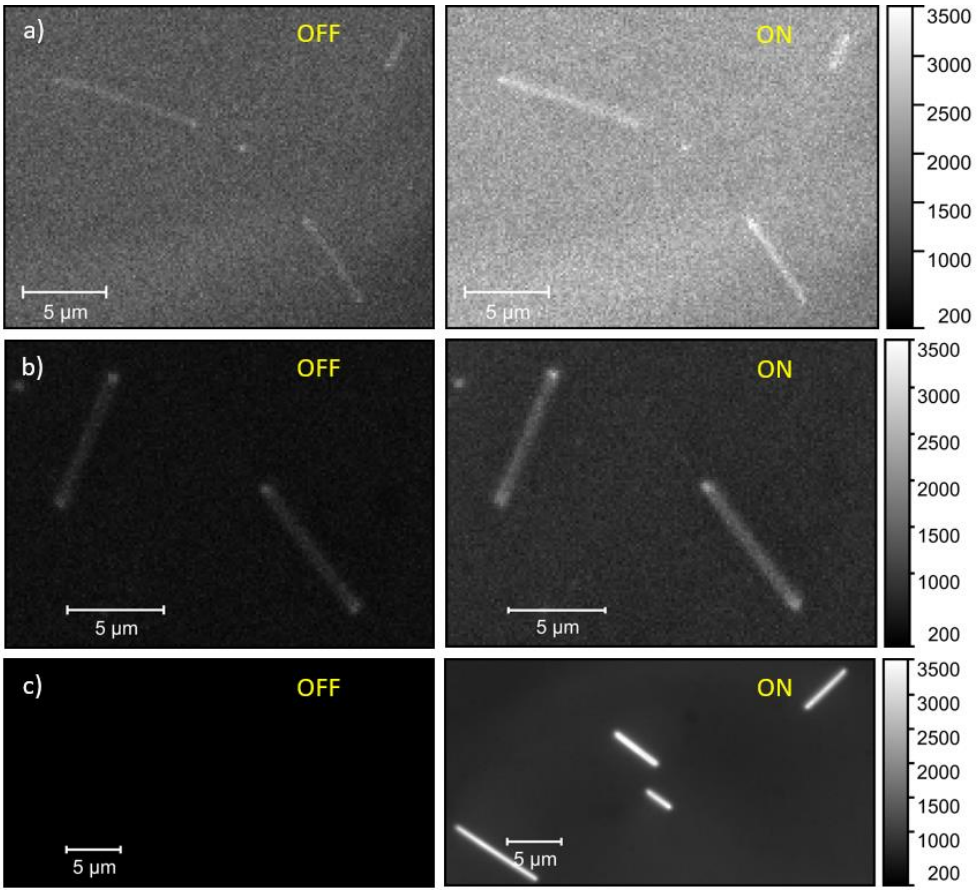


Rysunek 44. a) Mapa natężenia fluorescencji DTE-py2 z zaznaczonym miejscem przekroju b) Wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 w miejscu przekroju, c) Przykładowe natężenia DTE-py2 na AgNWs dla 4 nanodrutów w stanie OFF oraz po 7 s naświetlania długością fali 630 nm.

W celu oszacowania jednorodności próbki wykonano przekroje dla czterech różnych nanodrutów srebra. Wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 dla 4 nanodrutów w stanie OFF (po 1 s naświetlania, λ_{nas}= 360 nm) oraz stanie ON (po 7 s naświetlania, λ_{nas}= 630 nm) przedstawiono na Rys. 44c. Wartość natężenia fluorescencji badanych molekuł w stanie OFF dla każdego AgNW oscyluje w okolicach 300 zliczeń, natomiast dla molekuł w stanie ON natężenie utrzymuje się w okolicach od 3000 do 3500 zliczeń. Różnica pomiędzy wartością natężenia fluorescencji dla stanu ON a OFF wynosi ponad 2500 zliczeń. Dla takiej konfiguracji próbki, dla której nie obserwuje się fluorescencji w stanie OFF można założyć, że większość molekuł zostaje przełączona do stanu OFF. Co więcej, wraz z czasem naświetlania narasta natężenie fluorescencji molekuł, co umożliwia dobranie najefektywniejszego czasu przełączania. Ponadto stosunek natężenia DTE-py2 w otoczeniu AgNWs do tych molekuł na szkle jest dwukrotny, co potwierdza duże oddziaływanie pomiędzy DTE-py2 a AgNWs. Próbka bez polimeru z naniesionymi molekułami DTE-py2 w postaci kropli spełnia wszystkie parametry dotyczące pełnego fotoprzełączania i umożliwia przeprowadzenie bardziej złożonych eksperymentów.

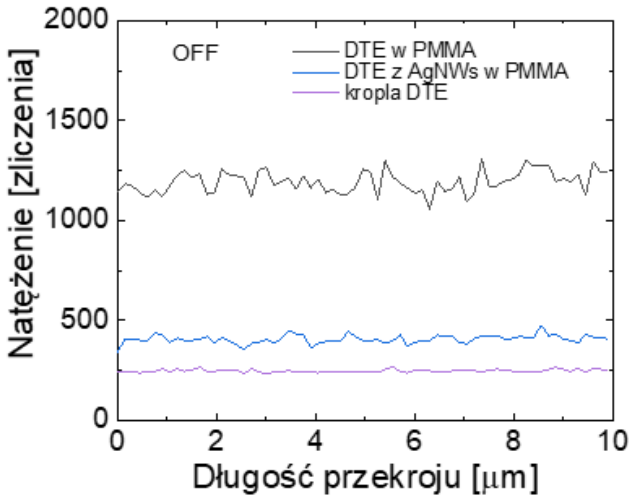
6.4 Porównanie

W celu wytworzenia próbki charakteryzującej się wysoką efektywnością przełączania molekuł pomiędzy stanami OFF oraz ON przetestowano trzy różne struktury zawierające DTE-py2 oraz srebrne nanodruty. W pierwszej metodzie na osadzone AgNWs naniesiono warstwę molekuł w polimerze PMMA. Druga metoda polegała na naniesieniu warstwy molekuł wymieszanych z AgNWs w polimerze PMMA. Natomiast ostatnia metoda wykluczała użycie polimeru, a badane materiały naniesiono bezpośrednio na szkiełko w postaci kropli za pomocą pipety. Na Rys. 45 przedstawiono uzyskane mapy natężenia fluorescencji molekuł dla każdej metody wytworzenia próbki dla stanu OFF (po 1s naświetlania, λ_{nas}= 360 nm) oraz ON (po 7 s naświetlania, λ_{nas}= 630 nm). Porównując mapy natężenia fluorescencji w stanie OFF zaobserwowano, że poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle dla próbek z polimerem jest zauważalnie większy niż dla próbki bez polimeru. Co więcej, dla próbki, w której molekuły DTE-py2 znajdowały się w polimerze (Rys. 45a) nie obserwuje się znaczącej zmiany natężenia fluorescencji pomiędzy stanem ON a OFF. Dopiero usuwając polimer i przygotowując próbkę poprzez naniesienie kropli (Rys. 45c) uzyskano pełne przełączanie molekuł między stanami. Można wnioskować, że polimer w pewnym stopniu blokuje przełączanie molekuł, co powoduje, że nie wszystkie molekuły DTE-py2 przechodzą do określonego stanu.



Rysunek 45. Porównanie otrzymanych map natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF oraz ON a) warstwa DTE-py2 w polimerze PMMA b) warstwa DTE-py2 z AgNWs w polimerze PMMA, c) kropla DTE-py2 na AgNWs.

Dodatkowo można zaobserwować, że dla każdej metody w stanie ON natężenie fluorescencji molekuł na AgNWs jest większe niż na szkle. Jednakże największy stosunek natężeń fluorescencji uzyskano dla próbki, w której molekuły były nakroplone bezpośrednio na AgNWs. Polimer negatywnie wpływał nie tylko na przełączanie DTE-py2, ale także ograniczał oddziaływanie między DTE-py2 a AgNWs.



Rysunek 46. Wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle w stanie OFF dla trzech struktur próbek. Próbki przygotowanej z molekułami w polimerze PMMA- czarna linia, próbki przygotowanej, z DTE-py2 wraz z AgNWs umieszczonych w polimerze PMMA- niebieska linia, próbka z naniesioną kroplą- linia fioletowa.

Dla pełnego porównania efektywności procesu przełączania molekuł do stanu OFF wykonano przekroje dla DTE-py2 na szkle w stanie OFF. Na Rys. 46 zamieszczono wykres przedstawiający poziomy natężenia fluorescencji molekuł dla trzech metod wytwarzania próbki. Ilustruje on znaczącą różnicę w poziomie natężenia fluorescencji w stanie OFF pomiędzy strukturami zawierającymi polimer PMMA, a próbką niezawierającą polimeru. Dla próbki, w której DTE-py2 naniesiono w postaci kropli, sygnał wynosi ok. 200 zliczeń, a więc można założyć, iż wszystkie molekuły zostały przełączone w stan niefluorescencyjny (OFF), a mierzony sygnał jest jedynie sumą ciemnych zliczeń oraz odbić na szkle. W metodach, w których stosowano polimer PMMA nie udało się uzyskać pełnego przełączenia DTE-py2.

Podsumowując, próbki bez polimeru PMMA charakteryzują się bardzo efektywnym przełączaniem molekuł między stanem fluorescencyjnym i niefluorescencyjnym. Ponadto mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie ON są jednorodne i wykazują wysoki poziom natężenia emisji molekuł. Uzyskano także dwukrotnie wyższe natężenie fluorescencji molekuł w okolicach AgNWs niż na szkle. Na tej podstawie zdecydowano się prowadzić dalsze eksperymenty na próbkach, w których DTE-py2 jest bezpośrednio nakroplone na AgNWs.

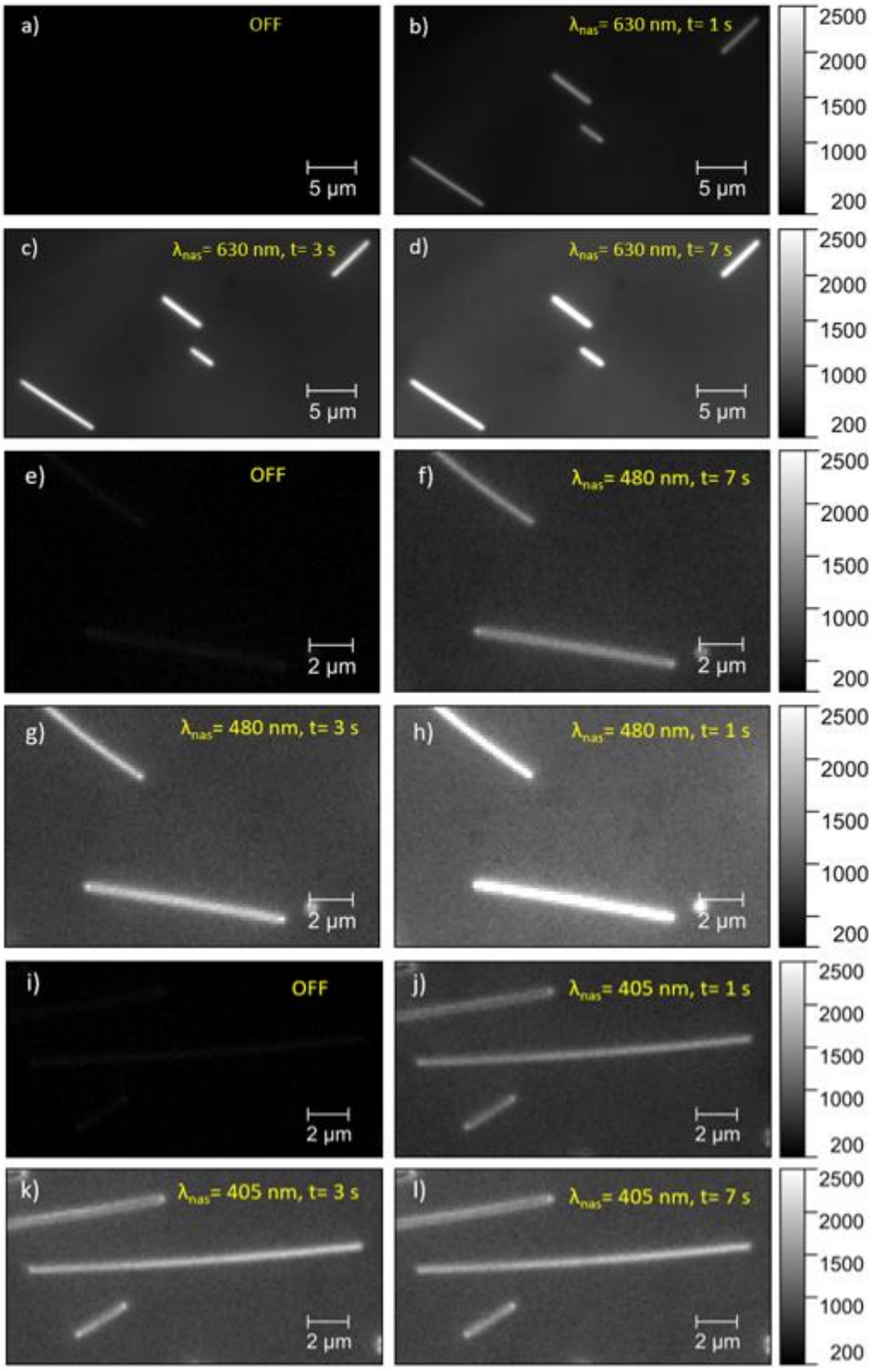
7. Wpływ rezonansu plazmonowego w AgNWs na fotochromizm molekuł DTE-py2

W niniejszym rozdziale przedstawiono eksperymenty poświęcone badaniom wpływu rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra na fotoprzełączanie DTE-py2. W tym celu zmierzono poziom natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 w funkcji długości fali naświetlania oraz czasu aktywacji. Następnie zbadano odporność na zmęczenie DTE-py2, porównano otrzymane wyniki dla DTE-py2 w otoczeniu AgNWs z tymi odizolowanymi. Analiza zebranych danych wykazała wpływ rezonansu plazmonowego na fotoprzełączanie, a także na tej podstawie wyznaczono najefektywniejszy czas przełączania molekuł do stanu ON oraz OFF.

7.1 Wyznaczenie wzmocnienia plazmonowego oraz czasu aktywacji DTE-py2

Tworząc strukturę hybrydową oddziaływania występujące między materiałami mogą znacząco wpływać na np. właściwości optyczne takiej struktury. Chcąc określić wpływ zlokalizowanego rezonansu plazmonowego (LSPR) w nanodrutach srebra na fotoprzełączanie zbadano poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 dla różnych długości fal aktywacji w funkcji czasu naświetlania. Próbkę przygotowano według schematu zamieszczonego na Rys. 42.

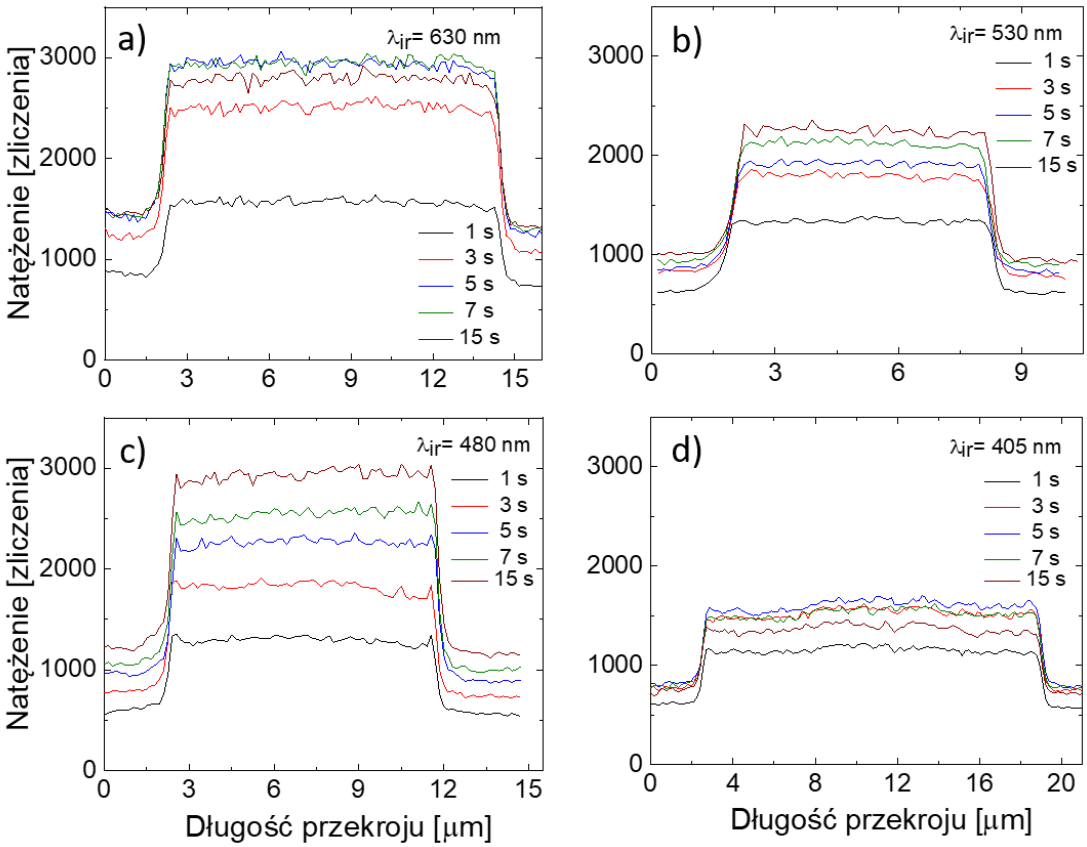
W tym eksperymencie zmierzono mapy natężenia fluorescencji molekuł w zależności od czasu naświetlania od 1 s do 25 s. Aby określić wpływ rezonansu plazmonowego na fotoprzełączanie pomiary przeprowadzono dla naświetlania światłem o czterech długościach fali: 630 nm, 530 nm, 480 nm oraz 405 nm. Te długości fali naświetlania zostały wybrane tak aby umożliwić zbadanie wpływu AgNWs na własności optyczne DTE-py2 w całym zakresie rezonansu plazmonowego. Schemat przedstawiający poszczególne etapy pomiaru dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm zamieszczono na Rys. 36. Po wybraniu miejsca pomiarowego za pomocą trybu transmisyjnego, naświetlono molekuły światłem o długości fali 360 nm, powodując tym samym ich przejście do stanu OFF. Następnie zebrano mapę natężenia fluorescencji przy wzbudzeniu długością fali 405 nm. W następnym kroku aktywowano molekuły poprzez naświetlanie ich przez 1 s światłem o długości fali 630 nm. Ten etap zakończono zebraniem mapy natężenia fluorescencji DTE-py2. Na każdym etapie przełączano molekuły do stanu OFF, a następnie ponownie aktywowano zmieniając czas naświetlania. Wszystkie etapy eksperymentu dla jednej długości fali naświetlania zostały wykonane dla tego samego miejsca na próbce. Przykładowe mapy natężenia fluorescencji dla stanu OFF (λ= 360 nm) oraz kolejno dla stanu ON po 1 s, 3 s oraz 7 s naświetlania (dla λ= 630 nm, λ= 480 nm, λ= 405 nm) zostały przedstawione na Rys. 47.



Rysunek 47. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla eksperymentu ze zmiennym czasem naświetlania a-d) długością fali 630 nm, e-h) długością fali 480 nm, i-l) długością fali 405 nm, kolejno dla stanu OFF, po 1 s naświetlania, po 3 s naświetlania, po 7 s naświetlania.

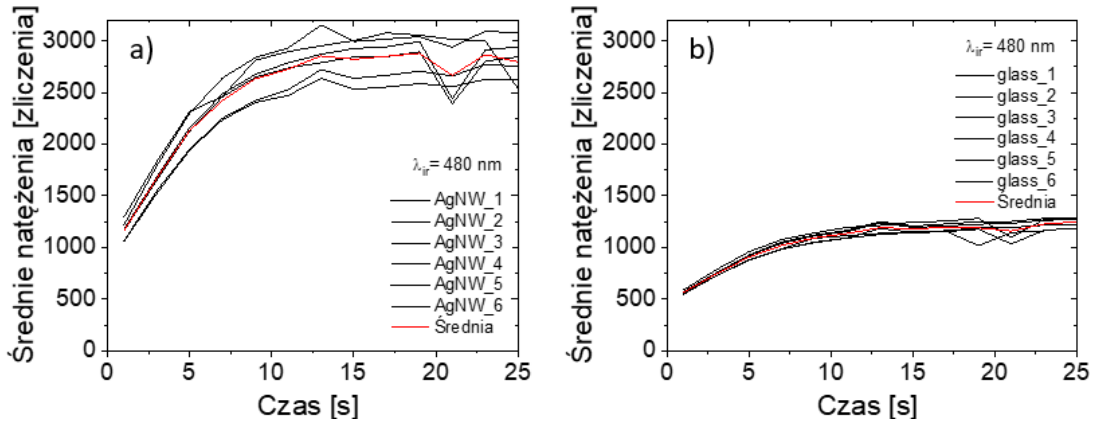
Można zaobserwować, że molekuły jednorodnie pokrywają AgNWs oraz wykazują na nich większe natężenia emisji niż na szkle. Pierwsze cztery obrazki (Rys. 47a, b, c, d) odpowiadają mapom natężenia fluorescencji dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm. Dla stanu OFF nie występuje fluorescencja molekuł, natomiast w stanie ON wraz z wydłużaniem czasu naświetlania następuje znaczy wzrost natężenia fluorescencji DTE-py2 na AgNWs oraz na szkle. Rys. 47e, f, g, h przedstawiają następne cztery mapy natężenia fluorescencji zebrane dla pomiarów z naświetlaniem światłem o długości fali 480 nm. W tym przypadku natężenie fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF jest na podobnym poziomie jak podczas pomiarów z naświetlaniem światłem o długości fali 630 nm. Jednakże wzrost natężenia fluorescencji pomiędzy 1 s naświetlania a 3 s jest zauważalnie niższy. Ostatnie cztery mapy natężenia fluorescencji (Rys. 47i, j, k, l) ukazują pomiary dla naświetlania światłem o długości fali 405 nm. Dla naświetlania światłem o takiej długości fali natężenie fluorescencji molekuł DTE-py2 w stanie OFF utrzymuje się na bardzo niskim poziomie, choć większym niż dla innych długości fal naświetlania. Co więcej, zwiększając czas naświetlania z 1 s do 3 s czy 7 s nie obserwuje się znaczącego wzrostu natężenia fluorescencji molekuł.

Analiza uzyskanych wyników polegała na wykonaniu przekrojów przez AgNWs dla każdego czasu naświetlania oraz dla czterech długości fal naświetlania. Uzyskane w ten sposób natężenia fluorescencji DTE-py2 dla przykładowego nanodrutu srebra w funkcji czasu naświetlania oraz dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm zamieszczono na Rys. 48a. Odnotowano znaczący przyrost natężenia fluorescencji na AgNWs pomiędzy 1 s a 3 s naświetlania wynoszący ok. 1000 zliczeń. Wydłużając czas naświetlania do 5 s uzyskano maksymalne natężenie fluorescencji DTE-py2. Oznacza to, że wszystkie molekuły przeszły do stanu ON. Zwiększanie czasu naświetlania do 15 s powoduje spadek poziomu natężenia fluorescencji DTE-py2. Wyniki dla naświetlania światłem o długości fali 530 nm zamieszczono na Rys. 48b. W tym przypadku maksymalne natężenie fluorescencji molekuł otrzymujemy po 15 s naświetlania. Pomiędzy 3 s a 15 s z każdym wydłużeniem czasu następował przybliżony wzrost natężenia fluorescencji DTE-py2 o ok. 200 zliczeń. Z kolei dla naświetlenia światłem o długości fali 480 nm, przy każdym następnym czasie różnica natężeń malała, co przestawiono na Rys. 48c. Dla czwartej długości fali naświetlania (λ= 405 nm) przekroje zamieszczono na Rys. 48d. Pierwszą widoczną zmianą jest uzyskany maksymalny poziom natężenia fluorescencji molekuł, który otrzymano dla 5 s naświetlania i osiąga on 1600 zliczeń. Zwiększając czas naświetlania natężenie spada, co jest prawdopodobnie spowodowane powolną degradacją DTE-py2 w trakcie naświetlania. Jest to najmniej efektywna długość fali do aktywacji molekuł. Porównując wykresy dla każdej długości fali naświetlania zauważono, że natężenie fluorescencji molekuł na AgNWs jest nawet dwukrotnie większe niż na szkle, co wynika z oddziaływania DTE-py2 z nanodrutami srebra.



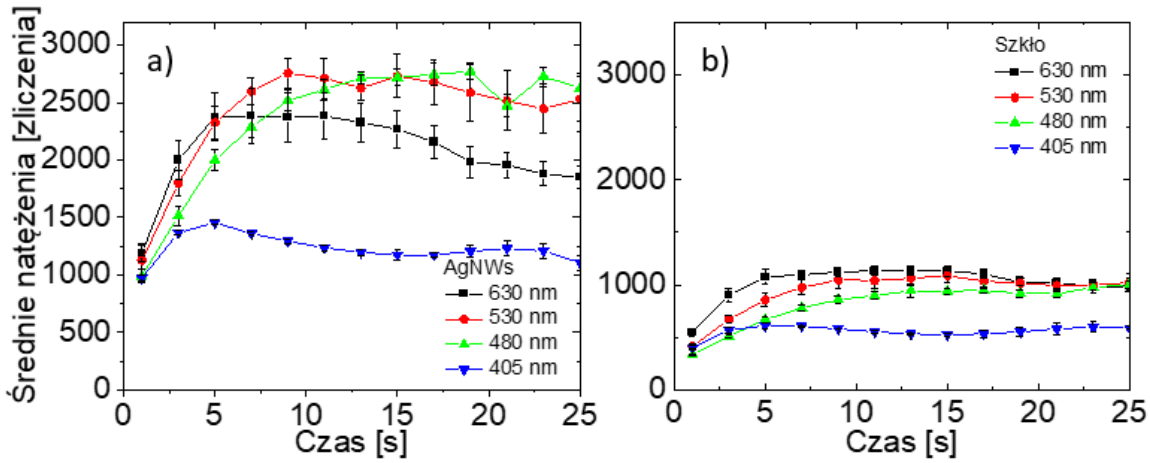
Rysunek 48. Przekrój przez pojedynczy nanodrut srebra dla różnych czasów naświetlania, dla naświetlania długością fali a) 630 nm, b) 530 nm, c) 480 nm, d) 405 nm.

W celu uzyskania charakterystyki zmian natężeń fluorescencji podczas procesu fotoprzełączania wykonano przekroje dla sześciu AgNWs i sześciu miejsc z DTE-py2 na szkle dla różnych map. Następnie uśredniono wartości z każdego przekroju. Przykład otrzymanych uśrednionych natężeń fluorescencji DTE-py2 w funkcji czasu przy naświetlaniu światłem o długości fali 480 nm dla DTE-py2 na AgNWs oraz na szkle przedstawiono kolejno na Rys. 49a oraz Rys. 49b. W następnym kroku uśredniono wartości natężenia fluorescencji DTE-py2 na AgNWs oraz na szkle, co przedstawiono czerwoną krzywą na Rys. 49.



Rysunek 49. Uśrednione wartości natężenia fluorescencji DTE-py2 dla każdego przekroju w czasie dla długości fali naświetlania 480 nm, a) dla DTE-py2 na AgNWs, b) dla DTE-py2 na szkle.

Tak uzyskane średnie natężenie fluorescencji DTE-py2 na AgNWs oraz na szkle wraz z błędami pomiarowymi w postaci odchylenia standardowego ze średniej wykreślono w funkcji czasu naświetlania od 1 s do 25 s i przedstawiono je odpowiednio na Rys. 50a oraz 50b. W zależności od długości fali naświetlania średnie wartości natężeń fluorescencji różnią się osiąganym maksimum natężenia emisji molekuł oraz czasem, po którym otrzymano tą wartość. Dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm oraz 405 nm maksimum natężenia fluorescencji molekuł na AgNWs osiągane jest dla 5 s, natomiast dla 530 nm jest to już 9 s. W przypadku naświetlania długością fali 480 nm maksimum występuje dla 19 s. Dla molekuł DTE-py2 na szkle wartości natężenia fluorescencji dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm, 530 nm oraz 480 nm oscylują w okolicy 1000 zliczeń natomiast dla naświetlania długością fali 405 nm wartości te wynoszą ok. 500 zliczeń.

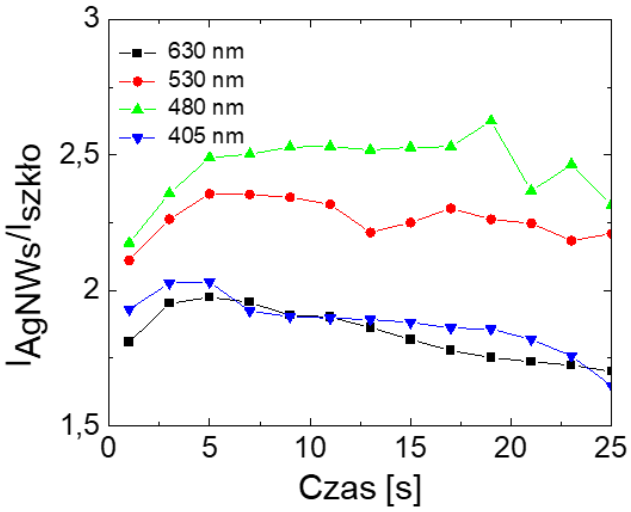


Rysunek 50. Średnie natężenia fluorescencji DTE-py2 w czasie naświetlania (1-25 s) dla czterech długości fali (czarna linia- 630 nm, czerwona linia- 530 nm, zielona linia- 480 nm, niebieska linia- 405 nm) a) dla DTE-py2 na AgNWs (średnia z 6 AgNWs), b) dla DTE-py2 na szkle (średnia z 6 miejsc po ok. 60 px).

Porównując uzyskane wartości natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle z tymi osiągniętymi na AgNWs można zauważyć, że wartości dla molekuł na szkle są największe dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm, a najniższe wartości natężenia otrzymano dla naświetlania światłem o długości fali 405 nm. Natomiast natężenie fluorescencji DTE-py2 na AgNWs uzyskane dla naświetlania światłem o długości fali 530 nm oraz 480 nm są znacznie większe niż dla długości fali naświetlnia 630 nm. Z czterech użytych długości fal naświetlnia zaobserwowano, że na szkle najwydajniejsze jest światło o długości fali naświetlnia 630 nm, natomiast najmniej wydajnie przełącza światło o długości fali naświetlania 405 nm. Można założyć, że zmiany w poziomie natężenia fluorescencji DTE-py2 dla światła o długości fali naświetlnia 530 nm oraz 480 nm występujące na AgNWs wynikają z oddziaływań nanodrutów srebra z DTE-py2.

Kolejnym etapem analizy było określenie stosunku natężenia fluorescencji DTE-py2 na AgNWs do natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle. Pozwoliłoby to określić wpływ wzmocnienia fluorescencji

wraz z współistniejącym efektem koncentracji spowodowanym przyspieszaniem reakcji fotoprzełączania przez AgNWs. W tym celu podzielono średnie wartości natężeń otrzymane na AgNWs przez te otrzymane na szkle. Wykres przedstawiający ten stosunek zamieszczono na Rys. 51. Użyta do aktywacji DTE-py2 długość fali 630 nm jest długością, dla której w AgNWs rezonans plazmonowy wzbudzany jest najsłabiej, stąd też uzyskany stosunek osiąga maksymalnie wartość 2. Wraz ze zmianą długości fali w kierunku fal krótszych, uzyskane wartości przekraczają nieznacznie 2,5 w przypadku długości fali 480 nm. Biorąc pod uwagę wielkość wpływu rezonansu plazmonowego w funkcji odpowiedniej długości fali można by spodziewać się, że największy stosunek uzyska się dla naświetlania światłem o długości fali 405 nm. Jednakże w tym przypadku maksymalnie osiąga on wartość 2. Jest to ściśle związane z szybszą degradacją molekuł w tym obszarze naświetlania, co można zauważyć na Rys. 51.

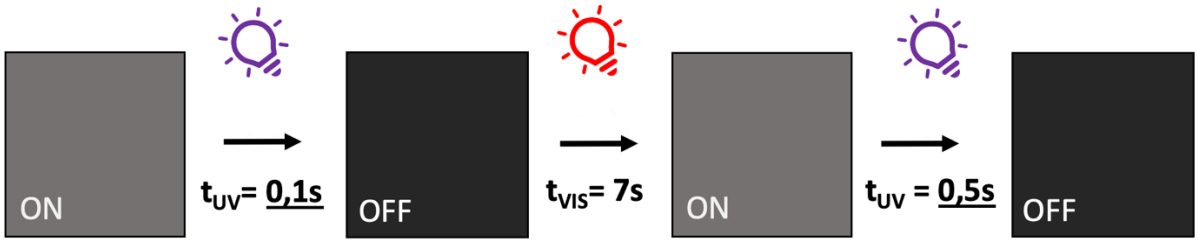


Rysunek 51. Stosunek średnich natężeń fluorescencji dla DTE-py2 na AgNWs do średnich natężeń dla DTE-py2 na szkle w zależności od czasu (1-25 s) (czarna linia- 630 nm, czerwona linia- 530 nm, zielona linia- 480 nm, niebieska linia- 405 nm).

Na podstawie tych eksperymentów określono stosunek średnich natężeń fluorescencji w funkcji długości fali aktywacji i czasu naświetlania. Największy wpływ rezonansu plazmonowego zanotowano dla naświetleń długością fali 480 nm oraz 530 nm. Trzeba zwrócić uwagę, iż wszystkie mapy natężenia fluorescencji zostały wykonane przy wzbudzeniu 405 nm. Uzyskane różnice w natężeniach fluorescencji molekuł DTE-py2 są związane ze zmianą długości fali światła jaką naświetlano molekuły, powodując tym samym przełączenie molekuł do stanu ON. Tym samym wykazano wpływ AgNWs na fotoprzełączanie DTE-py2. Dodatkowo ten eksperyment umożliwił określenie najefektywniejszego czasu przełączania dla każdej użytej długości fali naświetlania (630 nm - 5 s, 530 nm - 5 s, 480 nm - 9 s, 405 nm – 17s). Do dalszych badań przyjęto jeden czas naświetlania dla wszystkich długości fali, który wynosi 7s. Wartość ta pozwala na aktywację większości molekuł, wykluczając tym samym spadek natężenia fluorescencji powodowany degradacją DTE-py2.

7.2 Wyznaczenie najefektywniejszego czasu dezaktywacji DTE-py2

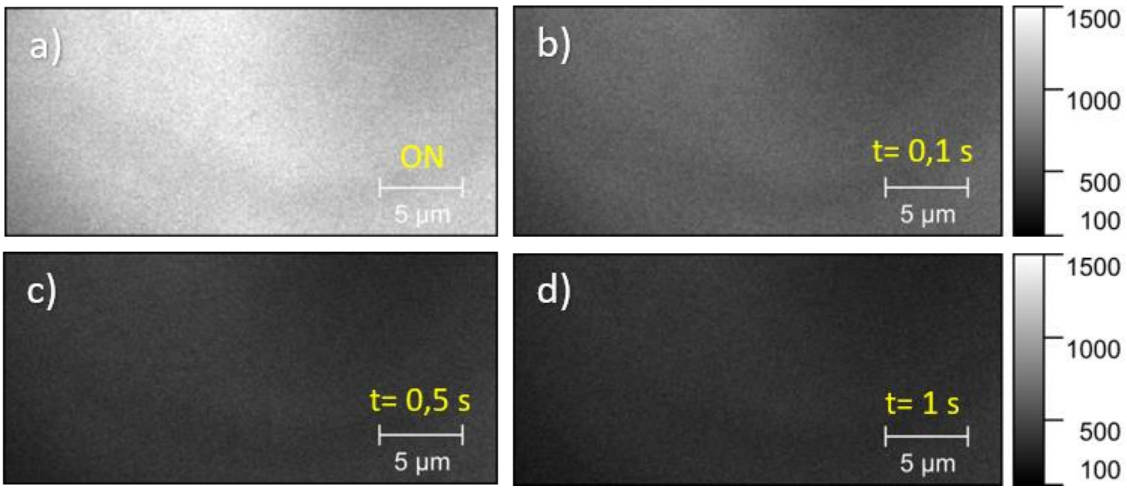
Wiedząc, iż czas naświetlania DTE-py2 do stanu ON jest kluczowy do przełączenia większości molekuł, postanowiono zbadać także wpływ czasu naświetlania światłem o długości fali 360 nm na dezaktywację molekuł. W tym celu przeprowadzono eksperyment polegający na pomiarze map natężenia fluorescencji DTE-py2 w funkcji czasu naświetlania (λ_{nas} = 360 nm).



Rysunek 52. Schemat eksperymentu ze zmiennym czasem dezaktywacji DTE-py2 od 0,1 s do 5 s.

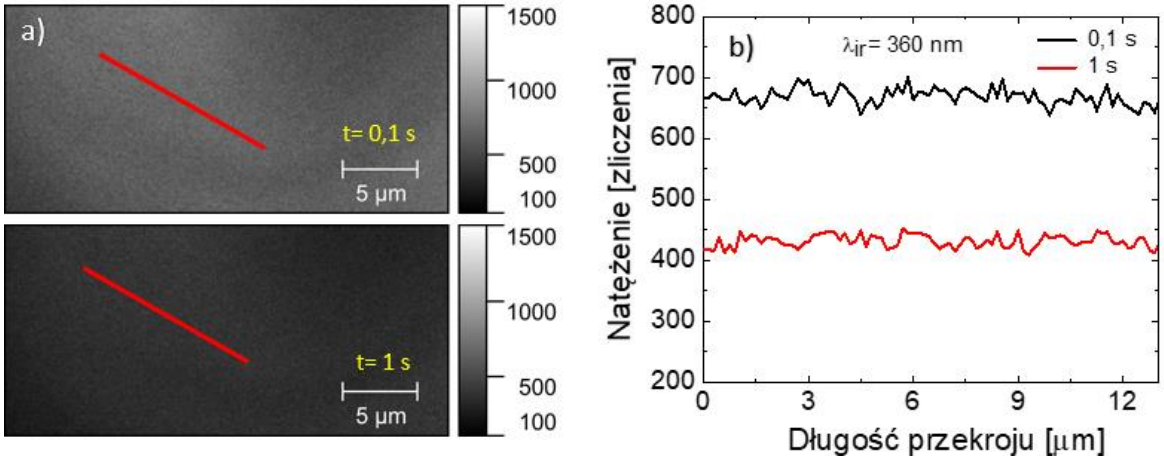
Schemat przeprowadzonego eksperymentu został przedstawiony na Rys. 52. W pierwszym etapie w trybie transmisji wybrano konkretny obszar zawierający jednorodnie ułożone molekuły DTE-py2. Zebrano dla niego mapę natężenia fluorescencji dla stanu ON przy wzbudzeniu długością fali 405 nm. Następnie naświetlono molekuły światłem o długości fali 360 nm przez 0,01 s w celu dezaktywacji DTE-py2 do stanu OFF. Ten etap zakończono zebraniem mapy natężenia fluorescencji. Kolejno naświetlono próbkę długością fali 630 nm przez 7 s i zebrano mapę. Ponownie naświetlano miejsce światłem o długości fali 360 nm, tym razem przez 0,05 s i ponownie zbierano mapę natężenia fluorescencji. Taka sekwencja pomiarów została przeprowadzona dla naświetlania światłem o długości fali 360 nm dla czasów: 0,01 s, 0,05 s, 0,1 s, 0,5 s, 1 s, 1,5 s, 2 s i 5 s.

Uzyskane mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla stanu ON, oraz trzech czasów naświetlania światłem o długości fali 360 nm: 0,1 s, 0,5 s, 1 s przedstawiono na Rys. 53. Widać znaczną różnicę w zmianie poziomu natężenia fluorescencji: wraz z wydłużaniem czasu naświetlania przestaje się obserwować fluorescencję. W stanie ON poziom natężenia fluorescencji molekuł przyjmuje wartość w okolicach 1500 zliczeń. Natomiast wraz ze zwiększaniem czasu naświetlania światłem 360 nm poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 spadał do około 200 zliczeń, co wynika z dezaktywacji coraz większej liczby molekuł.



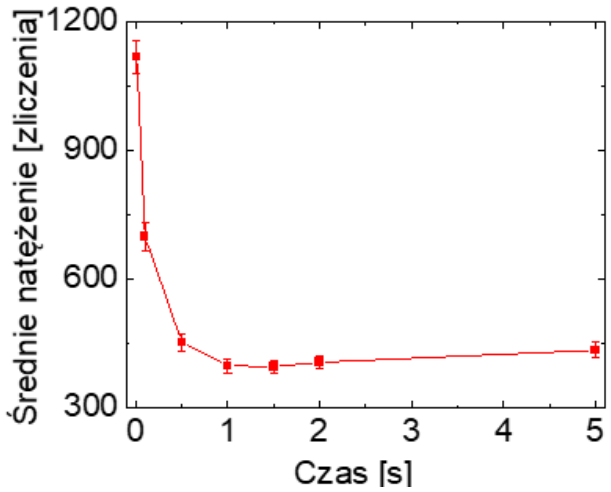
Rysunek 53. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla eksperymentu ze zmiennym czasem dezaktywacji-naświetlanie, długością fali 360 nm, a) dla stanu ON, b) po 0,1 s, c) po 0,5 s, d) po 1 s.

Analiza zebranych danych polegała na wykonaniu przekrojów dla DTE-py2 na szkle w funkcji czasu. Przykładowy zaznaczony przekrój dla mapy naświetlanej przez 0,1 s oraz 1 s zamieszczono na Rys. 54a. Przekroje umożliwiły uzyskanie wartości natężeń z zaznaczonych pikseli, które następnie uśredniono dla każdego czasu dezaktywacji. Uzyskane dane dla czasu naświetlania 0, 1 s oraz 1 s zamieszczono na Rys. 54b.



Rysunek 54. a) Mapa natężenia fluorescencji DTE-py2 z zaznaczonym miejscem przekroju dla naświetlania czasem 0,1 s oraz 1 s (λ_{ir}= 360 nm), b) Wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 w miejscach przekroju.

Uśrednione natężenie fluorescencji dla stanu OFF w zależności od czasu naświetlania przedstawiono na wykresach na Rys. 55. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania (λ_{nas}= 360 nm) średnie natężenie fluorescencji DTE-py2 spadało i osiągnęło wartość minimalną 395 zliczeń dla 1 s. Następnie poziom natężenia delikatnie wzrastał i dla 5 s wynosił 430 zliczeń. Na tej podstawie przyjęto najefektywniejszy czas dezaktywacji DTE-py2 jako 1 s. Jest to pierwszy czas, po którym natężenie fluorescencji spada do minimum, tym samym ograniczamy czas naświetlania DTE-py2 światłem z zakresu UV. Warto zauważyć też, że proces dezaktywacji, jest wydajniejszy w porównaniu do czasu aktywacji, który jest siedmiokrotnie dłuższy.

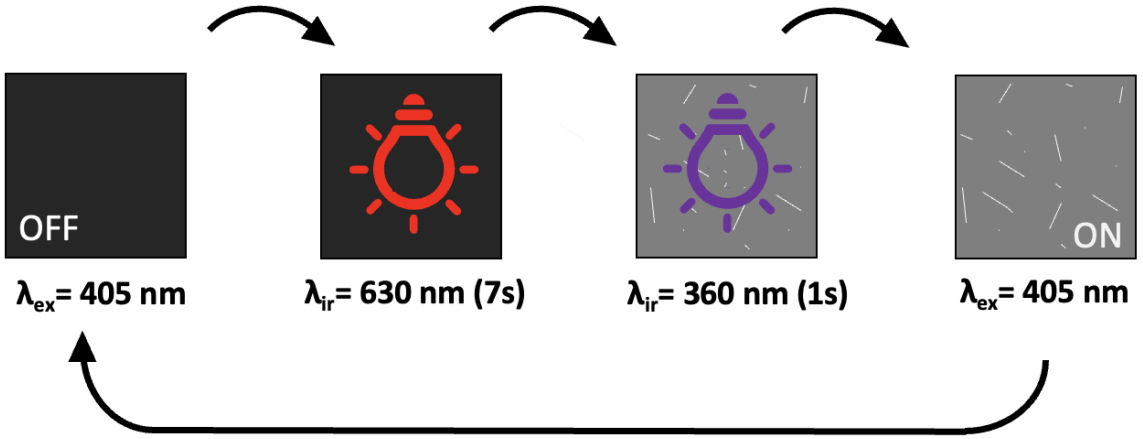


Rysunek 55. Wykres średniego natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle (średnia z 4 miejsc po ok. 60 px) podczas zmiennego czasu dezaktywacji.

7.3 Zmiany poziomu natężenia fluorescencji DTE-py2 w zależności od liczby cykli

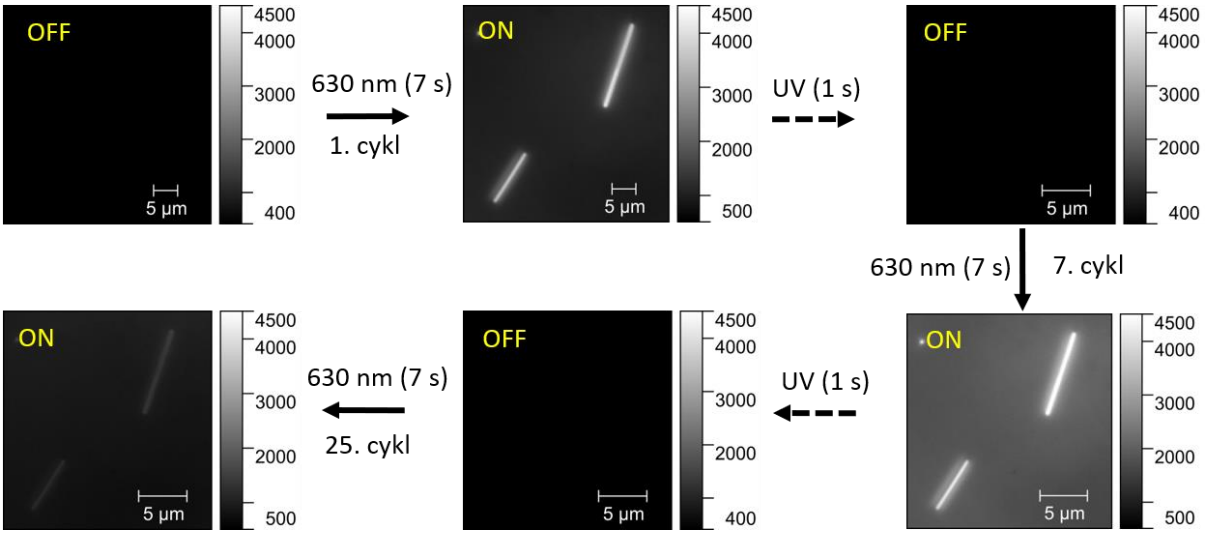
Posiadając wiedzę na temat wpływu AgNWs na wzmocnienie fluorescencji DTE-py2 oraz na przyspieszenie reakcji fotoprzełączania a także znając czasy przełączania molekuł do stanu ON oraz OFF, można zbadać stabilność poziomu fluorescencji w zależności od liczby cykli oraz wpływ AgNWs na zmęczenie DTEpy2. W tym celu przeprowadzono eksperyment pozwalający wyznaczyć natężenie fluorescencji molekuł w zależności od liczby cykli ON - OFF. Pomiary te wykonano przy użyciu fluorescencyjnego mikroskopu szerokiego pola, który umożliwił zbieranie map natężenia fluorescencji molekuł na każdym etapie cyklu. Schemat eksperymentu zamieszczono na Rys. 56.

W pierwszej kolejności w trybie transmisji znaleziono miejsce z kilkoma pojedynczymi AgNWs, które zostało naświetlone przez 1 s światłem o długości fali 360 nm, w celu przełączenia DTE-py2 do stanu OFF. Następnie zebrano mapę natężenia fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 405 nm. Kolejno wykonano aktywację DTE-py2 do stanu ON poprzez naświetlenie światłem o długości fali 630 nm przez 7 sekund, a na zakończenie tego etapu zebrano mapę natężenia fluorescencji DTE-py2. Ostatnim etapem pełnego cyklu było naświetlenie obszaru próbki przez 1 s światłem o długości fali 360 nm i ponowne zebranie mapy natężenia fluorescencji dla molekuł w stanie OFF. Taką sekwencję pomiarową powtarzano 30 razy dla czterech długości fal aktywacyjnych 630 nm/ 530 nm/ 480 nm /405 nm. Pomiary wykonano tak, aby dla każdego przypadku móc przeanalizować natężenia fluorescencji DTE-py2 na kilku odseparowanych od siebie nanodrutach srebra i poza nimi.



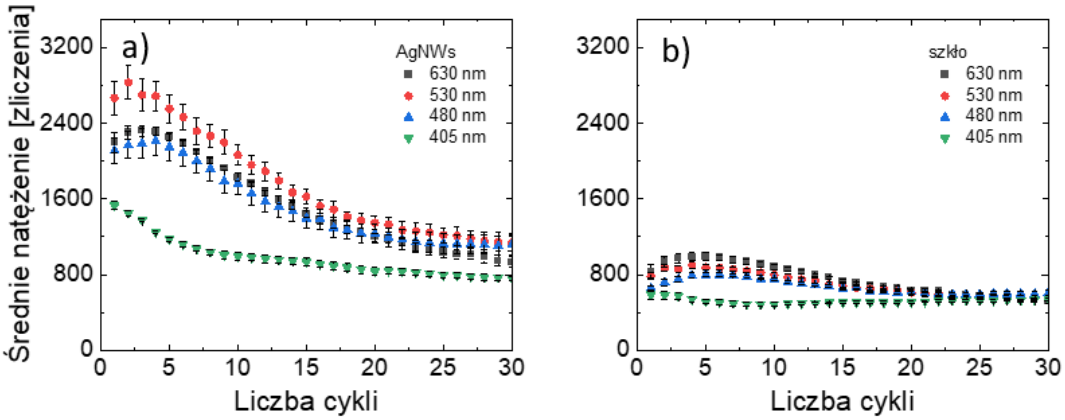
Rysunek 56. Schemat przeprowadzonego eksperymentu włącz-wyłącz (ON-OFF).

Zebrane mapy natężenia fluorescencji dla kilku cykli przedstawiono na Rys. 57, na którym umieszczono mapy dla stanu OFF oraz ON w pierwszym, siódmym i dwudziestym piątym cyklu dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm. Zwracając uwagę na mapy w stanie OFF po każdym cyklu nie rejestruje się fluorescencji molekuł. Natomiast pomiędzy stanami ON otrzymano różnice w poziomie natężenia fluorescencji DTE-py2. Pomiędzy pierwszym i siódmym cyklem następuje wzrost natężenia fluorescencji, następnie do dwudziestego piątego cyklu natężenie fluorescencji molekuł znacznie spada. Natężenie fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF jest stabilne przez 25 cykli, natomiast w stanie ON zależy ono silnie od cyklu. Najprawdopodobniej jest to spowodowane powolną degradacją DTE-py2 wraz z kolejnymi cyklami, co uniemożliwia reakcję fotoprzełączenia.



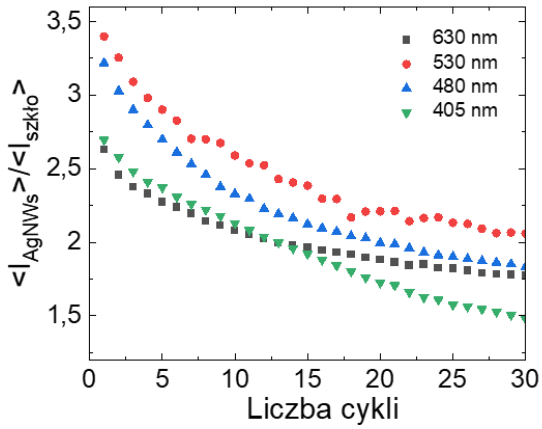
Rysunek 57. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 dla eksperymentu ON-OFF, dla pierwszego, siódmego i dwudziestego piątego cyklu. Strzałka ciągła- aktywacja DTE-py2, przerywana strzałka- dezaktywacja DTE-py2.

Aby przeanalizować zebrane dane i uzyskać informację o stabilności fluorescencji DTE-py2 w funkcji liczby cykli wykonano przekroje przez pięć AgNWs oraz przez 5 miejsc na szkle. Otrzymane wartości uśredniono. Wyniki dla czterech długości fal naświetlania w trzydziestu kolejnych cyklach przedstawiono na Rys. 58.



Rysunek 58. Średnie natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 dla naświetlania 630 nm- czarny, 530 nm- czerwony, 480 nm- niebieski, 405 nm- zielony a) na AgNWs (średnia z 5 AgNWs) b) na szkle (średnia z 6 miejsc po ok. 50 px).

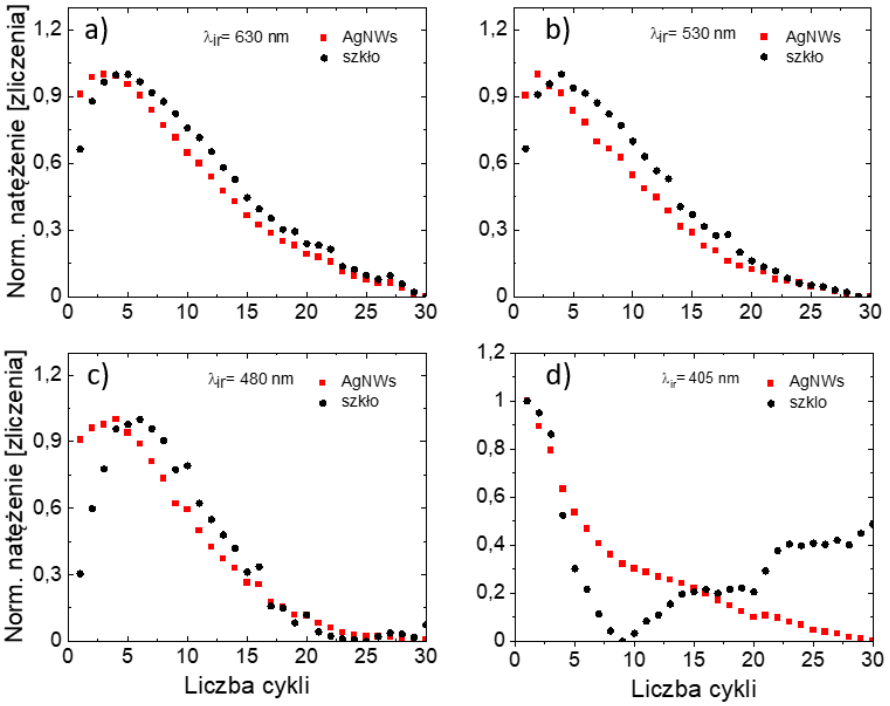
Zaobserwowano, że największe natężenie fluorescencji dla DTE-py2 na AgNWs uzyskano dla naświetlania światłem o długości fali 530 nm, natomiast najmniejsze uzyskano dla naświetlania światłem o długości fali 405 nm. Dla każdej długości fali średnie natężenie osiąga maksimum po 3-7 cyklach, po czym stopniowo maleje. Maksymalne średnie natężenia fluorescencji na AgNWs dla naświetlania światłem o długości fali 530 nm wynosiło ok. 2700 zliczeń, zaś tylko 1600 zliczeń dla długości fali 405 nm. Maksimum natężenia fluorescencji na AgNWs dla naświetlania światłem: 630 nm, 530 nm i 480 nm uzyskano odpowiednio dla drugiego, trzeciego bądź czwartego cyklu. Wraz ze zwiększeniem liczby cykli poziom natężenia fluorescencji znacząco spada, co świadczy o degradacji części molekuł. Porównując otrzymane charakterystyki na nanodrutach srebra oraz na szkle ponownie można zaobserwować wpływ AgNWs na wartość natężenia fluorescencji DTE-py2. Na AgNWs poziom natężenia fluorescencji jest największy po naświetleniu długością fali 530 nm, następnie 630 nm i 480 nm, w przeciwieństwie do molekuł na szkle, gdzie największe wartości natężenia fluorescencji uzyskano dla naświetlania światłem dla długości fali 630 nm. Na szkle, gdzie rezonans plazmonowy nie występuje, otrzymywane wartości są znacznie mniejsze, osiągają maksymalnie ok. 900 zliczeń.



Rysunek 59. Stosunek średnich natężeń DTE-py2 na AgNWs do średnich natężeń DTE-py2 na szkle w zależności od liczby cykli (czarna linia- 630 nm, czerwona linia- 530 nm, zielona linia- 480nm, niebieska linia- 405 nm).

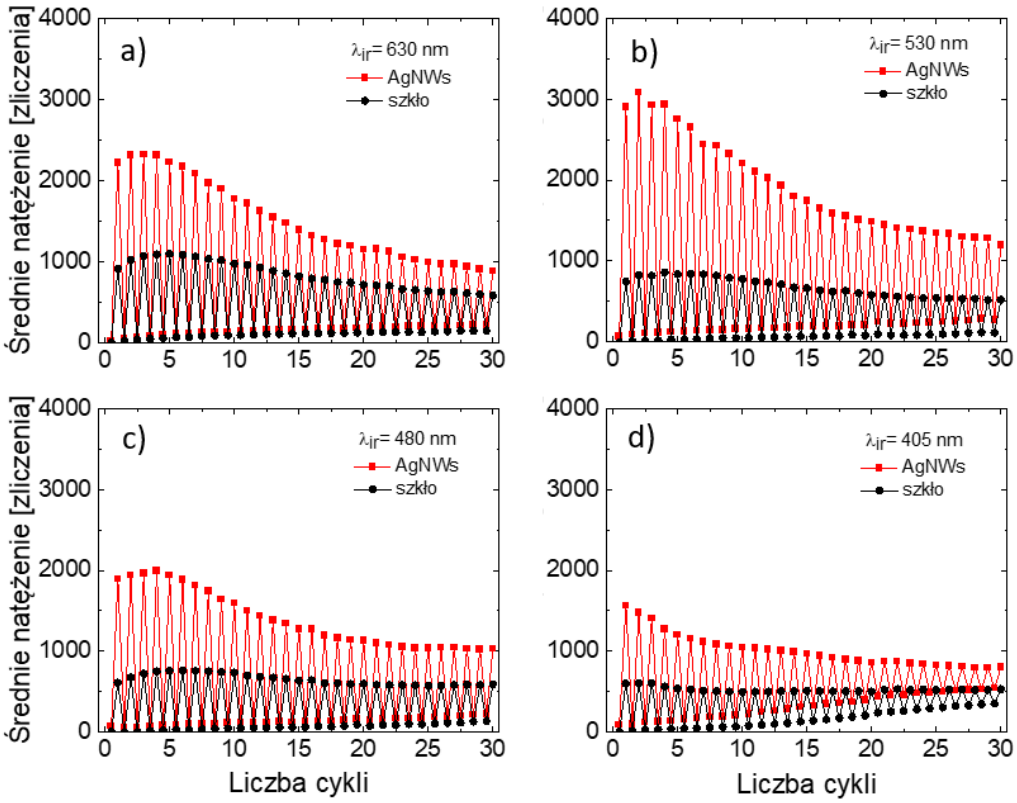
Aby wyznaczyć wzmocnienie fluorescencji DTE-py2 na AgNWs podzielono otrzymane wartości średnich natężeń DTE-py2 na AgNWs przez średnie natężenia DTE-py2 na szkle w funkcji liczby cykli, co przedstawiono na Rys. 59. Największą wartość stosunku natężeń uzyskano dla naświetlania światłem o długości fali 530 nm, następnie 480 nm, 405 nm oraz 630 nm. Wynika to bezpośrednio z charakterystyki rezonansu plazmonowego AgNWs oraz efektywności przełączania DTE-py2. W ciągu 30 cykli stosunek natężeń dla długości fali 530 nm z początkowej wartości 3,4 spadł do 2,1. Najmniejszą degradację DTE-py2 zaobserwowano dla naświetlania światłem o długości fali 630 nm, natomiast dla światła o długości fali 480 nm oraz 405 nm degradacja miała podobną charakterystykę. Otrzymane wartości mają charakter malejący ze względu na znaczące zmniejszenie się natężenia DTE-py2 na AgNWs w funkcji liczby cykli.

W celu porównania charakterystyk natężenia fluorescencji molekuł na AgNWs oraz na szkle podczas 30 cykli, maksymalne wartości unormowano do 1 i zestawiono je dla każdej długości fali naświetlania. Wyniki zaprezentowano na Rys. 60 kolejno dla długości fali 630 nm, 530 nm, 480 nm, 405 nm. Na każdym wykresie, niezależnie od długości fali, występuje przesunięcie charakterystyki natężenia fluorescencji w funkcji liczby cykli dla molekuł na AgNWs względem tych na szkle. Przesunięcie w maksimum wyniosło 2 cykle dla długości fali 630 nm, 530 nm oraz 480 nm. Wpływ nanodrutów srebra powoduje szybsze osiągnięcie maksimum natężenia fluorescencji, a także szybszy i silniejszy spadek natężenia fluorescencji w funkcji liczby cykli.



Rysunek 60. Znormalizowane natężenie DTE-py2 na AgNWs (czerwony kwadrat) oraz na szkle (czarne kółko) w zależności od liczby cykli (1-30 cykli), dla naświetlania długością fali a) 630 nm, b) 530 nm, c) 480 nm, d) 405 nm.

Z przeprowadzonej analizy uzyskano przebieg średniego natężenia fluorescencji molekuł pomiędzy stanem OFF i ON w funkcji liczby cykli. Przedstawiono otrzymane średnie natężenia fluorescencji na wykresach dla każdej długości fali naświetlania na Rys. 61. Czerwone kwadraty na wykresie przedstawiają zmiany natężeń fluorescencji DTE-py2 na AgNWs, natomiast czarne kółka na wykresie odpowiadają natężeniom DTE-py2 na szkle. Poziom natężenia fluorescencji dla stanu OFF jest zbliżony dla wszystkich cykli. Wyjątkiem jest natężenie DTE-py2 w stanie OFF dla naświetlania światłem o długości fali 405 nm, gdyż po 10 cyklu ono wzrasta, co przypuszczalnie wskazuje na degradację DTE-py2 i uniemożliwienie przejścia do stanu ON. Co więcej, obserwuje się największe wzmocnienie fluorescencji DTE-py2 na AgNWs dla naświetlania światłem o długości fali 530 nm. Na nanodrutach srebra uzyskuje się większe natężenia fluorescencji niż na szkle jednak wraz z liczbą cykli natężenie to znacznie spada, natomiast na szkle, poziom natężenia fluorescencji DTE-py2 jest bardziej stabilny.

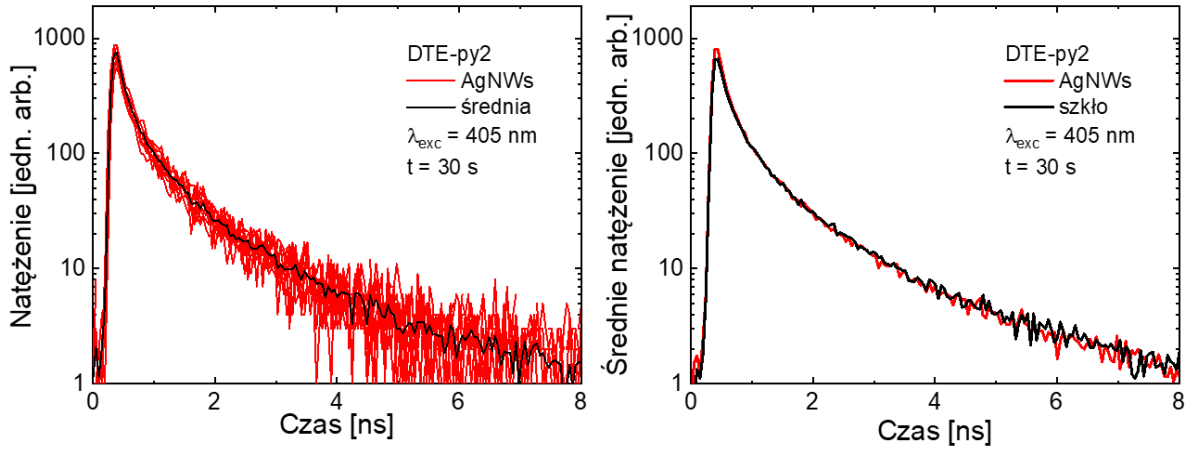


Rysunek 61. Wykres zmęczeniowy przedstawiający średnie natężenie fluorescencji molekuł DTE-py2 na AgNWs (średnia z 5 drutów) (czerwone kwadraty) i na szkle (średnia z 5 miejsc po ok. 100 px) (czarne kółka) w zależności od liczby cykli, dla naświetlania długością fali a) 630 nm, b) 530 nm, c) 480 nm, d) 405 nm.

7.4 Krzywe zaniku fluorescencji DTE-py2

Zwiększenie natężenia fluorescencji DTE-py2 na AgNWs może być spowodowane wzmocnieniem absorpcji DTE-py2 bądź wzmocnieniem emisji molekuł. W celu poznania procesów występujących w badanej strukturze hybrydowej należy przeanalizować natężenie emisji molekuł oraz krzywe zaniku fluorescencji badanych emiterów. Z eksperymentów wykonanych w ramach rozprawy

doktorskiej wynika, że występuje wzrost natężenia fluorescencji DTE-py2 na AgNWs. Z tego względu postanowiono zmierzyć krzywe zaniku fluorescencji DTE-py2. Eksperyment został wykonany dla próbki, w której nakroplono molekuły bez polimeru. Pomiary przeprowadzono wykorzystując fluorescencyjny mikroskop konfokalny. Do wzbudzenia fluorescencji DTE-py2 użyto lasera o długości fali 405 nm, i mocy 9 nW. Zakres emisyjny w jakim zbierano krzywe zaniku fluorescencji został ograniczony przez filtr pasmowy 525/50 firmy Thorlabs. Zmierzono krzywe zaniku fluorescencji DTE-py2 dla 20 miejsc na szkle oraz 20 miejsc na AgNWs. Ze względu na zbliżone wyniki pomiarów uśredniono otrzymane dane. Przykładowe krzywe zaniku otrzymane dla molekuł na AgNWs zamieszczono na Rys. 62a, wraz z uśrednioną krzywą, którą zaznaczono czarną linią. Uzyskane średnie krzywe zaniku fluorescencji DTE-py2 na AgNWs oraz na szkle zestawiono na Rys. 62b. Obie krzywe mają zbliżoną charakterystykę, zmiana w natężeniu fluorescencji molekuł świadczy o występowaniu głównie wzmocnienia absorpcji na skutek oddziaływania z LSPR.



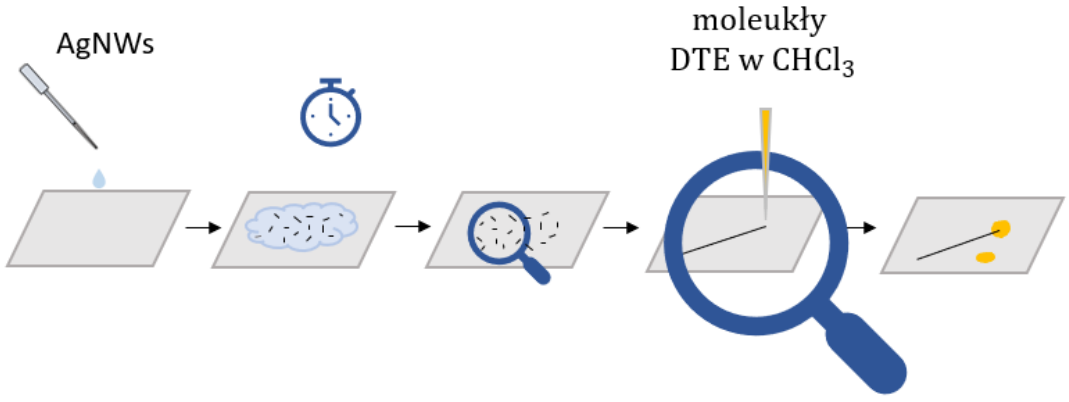
Rysunek 62. a) Przykładowe 10 krzywych zaniku fluorescencji molekuł na AgNWs (czerwone linie) oraz wyznaczona średnia (czerwona linia) b) Uśrednione krzywe zaniku fluorescencji dla DTE-py2 na AgNWs (średnia z 20 punktów pomiarowych) (czerwona linia) oraz na szkle (średnia z 20 punktów pomiarowych).

8. Aktywacja DTE-py2 przez propagację energii wzdłuż nanodrutu srebra

Rozdział ten został poświęcony badaniom aktywacji molekuł bez bezpośredniego naświetlania ich światłem. Do propagacji energii wzdłuż drutu wykorzystano powierzchniowe polarytony plazmonowe aktywowane w nanodrutach srebra. W tym eksperymencie struktura hybrydowa składała się z nanodrutu srebra i mikrokropli DTE-py2 naniesionej na jeden z jego końców. Pomiar polegał na skupieniu wiązki lasera na pustym końcu nanodrutu i propagacji energii wzdłuż nanodrutu, co wywołało aktywację DTE-py2. Przedstawione podejście umożliwiło zdalną kontrolę stanem molekuły na odległość kilkunastu mikrometrów.

8.1 Kropla DTE-py2 na końcu AgNW

Nanodruty srebra oprócz rezonansu plazmonowego, który wpływa na szybkość procesu przełączania i poziom natężenia fluorescencji DTE-py2, mogą także propagować powierzchniowe polarytony plazmonowe. Tym samym mogą one przenosić energię na odległość rzędu kilkunastu mikrometrów [93, 141]. Aby wykorzystać podłużną strukturę nanodrutu do propagacji energii pomiędzy jednym końcem a drugim, naniesiono kroplę DTE-py2 na jeden z końców AgNWs. Precyzyjne nanoszenie kropli zostało wykonane przez dr. inż. Macieja Ćwierzonę w Katedrze Nanofotoniki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Schemat przygotowania próbki został przedstawiony na Rys. 63.



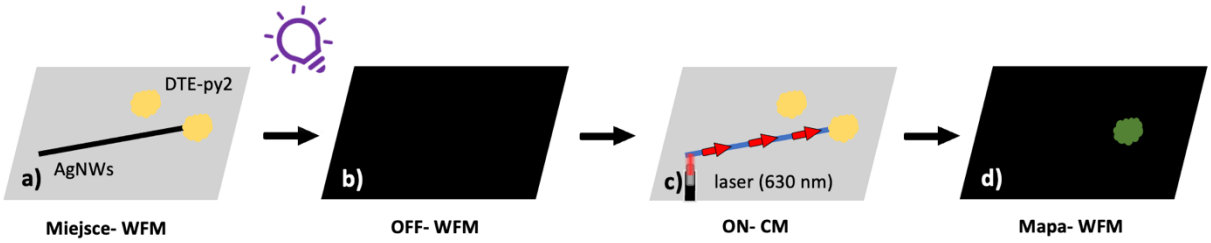
Rysunek 63. Schemat przygotowania próbki do eksperymentów ze zdalną aktywacją DTE-py2 przez pojedynczy nanodrut.

Na umyte szkiełko nakrywkowe nakroplono 3 µl roztworu AgNWs zawieszonych w wodzie. Po wyschnięciu i osadzeniu się nanodrutów na szkle, próbkę przeniesiono na układ wyposażony w mikroiniektor FemtoJet służący do nakrapiania mikrokropel. Za pomocą kamery kontrolowano

położenie szklanej kapilary. Na koniec AgNW naniesiono mikrokroplę molekuł DTE-py2 w $CHCl_3$. Następnie nakroplono drugą mikrokroplę oddaloną od AgNWs, która posłużyła jako referencja. Tak wytworzoną próbkę użyto do eksperymentu ze zdalną optyczną aktywacją DTE-py2.

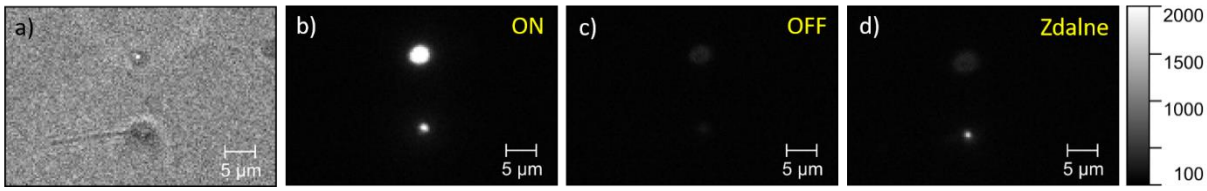
8.2 Zdalna optyczna aktywacja DTE-py2

Eksperyment zdalnej aktywacji wykorzystujący propagację energii przez pojedynczy AgNW został przeprowadzony przy wykorzystaniu dwóch mikroskopów: szerokiego pola oraz konfokalnego. Na Rys. 64 przedstawiono kolejno etapy eksperymentu.



Rysunek 64. Schemat przeprowadzonego eksperymentu ze zdalną aktywacją, a) Wybrane miejsce za pomocą WFM, b) dezaktywacja DTE-py2, c) propagacja wiązki lasera przez AgNWs, d) mapa natężenia fluorescencji DTE-py2 znajdujących się na końcu AgNWs, (WFM-mikroskop szerokiego pola, CM-mikroskop konfokalny).

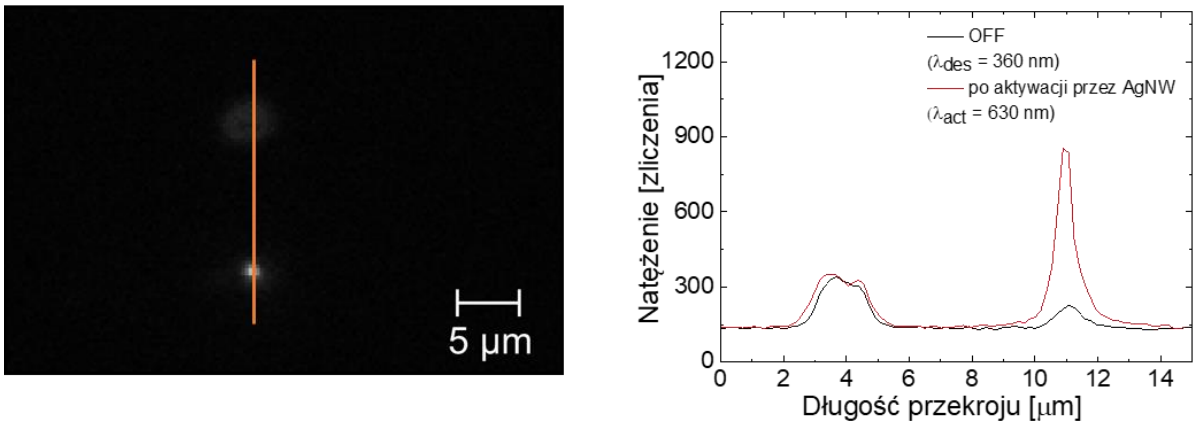
Używając trybu transmisji mikroskopu fluorescencyjnego szerokiego pola znaleziono miejsce pomiarowe z pojedynczym AgNW, na który wcześniej naniesiono kroplę, a także kroplę referencyjną. Aby przełączyć DTE-py2 do stanu OFF, naświetlono to miejsce przez 1 s światłem o długości fali 360 nm, a następnie zebrano mapę natężenia fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 405 nm. Tak przygotowaną próbkę przeniesiono następnie na mikroskop konfokalny, gdzie po ponownym znalezieniu miejsca pomiarowego, skupiono wiązkę lasera o długości fali 630 nm na pustym końcu nanodrutu (bez DTE-py2) i naświetlano to miejsce przez 2 min z mocą 0,27 µW. Parametry takie jak czas i moc lasera zostały eksperymentalnie dobrane w celu efektywnej propagacji energii i aktywacji molekuł. Następnie próbkę ponownie przeniesiono na fluorescencyjny mikroskop szerokiego pola. Po ponownym znalezieniu obszaru pomiarowego zebrano jedną mapę natężenia fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 405 nm.



Rysunek 65. a) Mapa transmisji, przedstawiająca pojedynczy nanodrut z kroplą DTE-py2 naniesioną na koniec AgNW oraz kroplą referencyjną obok, b) Mapa natężenia fluorescencji DTE-py2 po naświetlaniu długością fali 630 nm (7 s), c) Mapa natężenia fluorescencji DTE-py2 po naświetlaniu długością fali 360 nm (1 s), d) Mapa natężenia fluorescencji molekuł fotochromowych po zdalnej aktywacji- 2 min naświetlania laserem 630 nm.

Uzyskana mapa transmisji badanego miejsca została przedstawiona na Rys. 65a. Można na niej zauważyć dwie krople, jedną na końcu AgNW oraz drugą referencyjną powyżej. Natomiast mapy natężenia fluorescencji kropel DTE-py2 zebrane dla stanu ON oraz OFF umieszczono kolejno na Rys. 65b oraz 65c. W stanie ON na mapie można zaobserwować dwa punkty charakteryzujące się wysokim poziomem natężenia fluorescencji, które odpowiadają miejscom depozycji mikrokropel molekuł DTE-py2. Przełączenie molekuł do stanu OFF powoduje zanik natężenia fluorescencji DTE-py2. Na tej podstawie przyjęto, że obie krople zachowują się tak samo. Po zdalnej aktywacji zebrano mapę fluorescencji, która została przedstawiona na Rys. 65d. W tym przypadku tylko jeden punkt charakteryzuje się wysokim natężeniem fluorescencji i jego położenie odpowiada położeniu kropli DTE-py2 na końcu AgNWs. Energia SPP propagująca się wzdłuż drutu spowodowała aktywację molekuł, a więc uzyskano zdalną aktywację molekuł przez pojedynczy nanodrut srebra.

Aby porównać natężenie fluorescencji molekuł w obu przypadkach pomiarowych wykonano przekrój przez obie krople przed zdalną aktywacją oraz po niej. Miejsce przekroju zostało przedstawione na mapie zmierzonej po zdalnej aktywacji (Rys. 66a). Uzyskane wartości natężenia fluorescencji obrazuje wykres na Rys. 66b. Czarna krzywa przedstawia wartości natężenia fluorescencji molekuł w stanie OFF, natomiast czerwona krzywa przedstawia wartości po zdalnej aktywacji przez pojedynczy AgNW. Lewa część wykresu odpowiada molekułom z kropli referencyjnej, prawa strona odpowiada kropli DTE-py2 na końcu AgNW. Dla kropli referencyjnej nie zaobserwowano zmian natężenia fluorescencji DTE-py2. Natomiast dla kropli na końcu AgNW po zdalnej aktywacji zarejestrowano pięciokrotny wzrost natężenia fluorescencji DTE-py2. Powyższy wynik obrazuje możliwość przeprowadzenia procesu zdalnej aktywacji molekuł DTE-py2, przez pojedynczy nanodrut. Tym samy udowodniono, że z odległości kilkunastu mikrometrów można kontrolować stan molekuł.



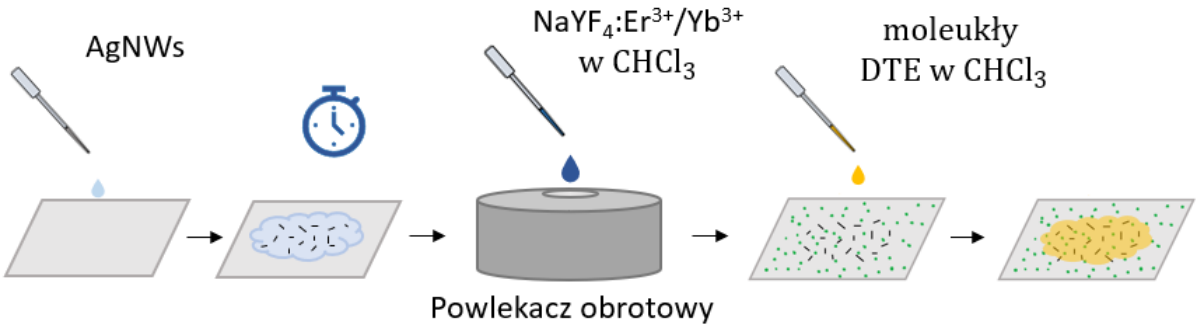
Rysunek 66. a) Mapa natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 z linią przekroju, b) Wykres natężenia fluorescencji molekuł dla kropli referencyjnej oraz kropli na końcu nanodrutu w stanie OFF (czarna linia) oraz po zdalnej aktywacji (czerwona linia).

9. Oddziaływanie pomiędzy nanokryształami $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ a molekułami DTE-py2

W tym rozdziale opisano eksperymenty dotyczące struktury hybrydowej składającej się z molekuł fotochromowych DTE-py2 oraz nanokryształów up-konwertujących $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Wiedząc, że emisja $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ występuje w zakresie fal elektromagnetycznych umożliwiających przełączanie molekuł DTE-py2 do stanu ON, zbadano wpływ tej emisji na proces fotoprzełączania molekuł. Eksperyment ten polegał na wzbudzaniu nanokryształów up-konwertujących laserem o długości fali 980 nm, wywołując emisję, która aktywowała molekuły DTE-py2 do stanu ON. Co więcej, sprawdzono wpływ DTE-py2 na dynamikę procesów zachodzących w nanokryształach up-konwertujących. W tym celu zmierzono krzywe zaniku luminescencji dwóch pasm emisyjnych w zależności od stanu DTE-py2. Zaobserwowano znaczną różnicę w czasach zaniku luminescencji nanokryształów pomiędzy nanokryształami sprzężonymi z molekułami w stanie ON i w stanie OFF.

9.1 Przygotowanie próbki

Do eksperymentu wykorzystano nanokryształy up-konwertujące $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, które charakteryzują się występowaniem emisji w dwóch pasmach z maksimum na 550 nm oraz 650 nm. Widmo emisji nanokryształów pokrywa się z zakresem promieniowania elektromagnetycznego jakim należy naświetlać DTE-py2, aby efektywnie aktywować je do stanu ON.

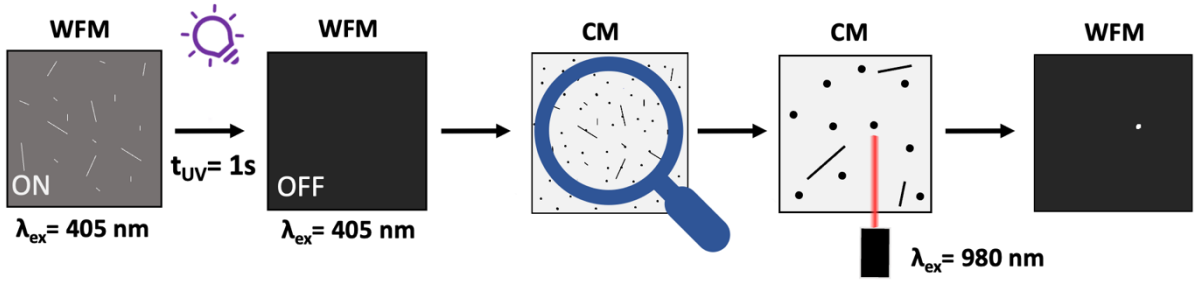


Rysunek 67. Schemat przygotowania próbki zawierającej DTE-py2, AgNWs oraz nanokryształy $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$.

Próbkę przygotowano według procedury zobrazowanej na Rys. 67. W pierwszej kolejności na szkiełko naniesiono 3 µl wodnego roztworu AgNWs, które służyły do nawigacji i rozróżniania miejsc pomiarowych. Następnie nawirowano 15 µl roztworu nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ zawieszonych w $CHCl_3$. Stężenie nanokryształów było dobrane tak, aby na szkiełku utworzyła się warstwa odseparowanych od siebie nanokryształów. Ostatnim etapem było nakroplenie 1 µl roztworu DTE-py2 w $CHCl_3$.

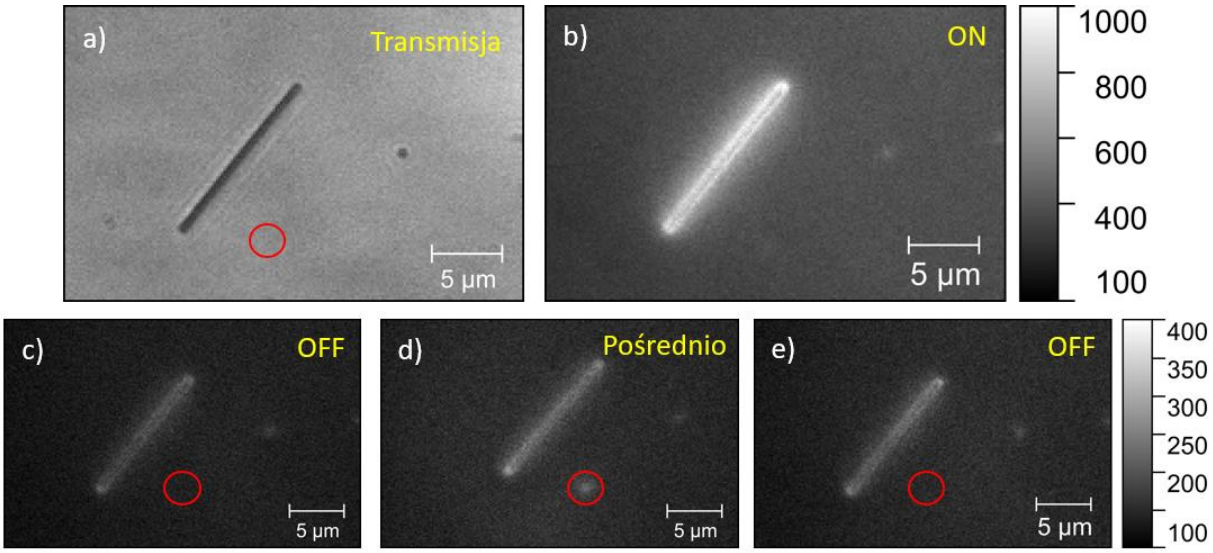
9.2 Aktywacja molekuł poprzez emisję nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$

Do eksperymentu polegającego na aktywacji molekuł poprzez emisję nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ wykorzystano fluorescencyjny mikroskop szerokiego pola oraz fluorescencyjny mikroskop konfokalny umożliwiający wzbudzanie nanokryształów laserem o długości fali 980 nm. Pomiary wykorzystujące efekt up-konwersji $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ zostały wykonane we współpracy z mgr. Michałem Żebrowskim, członkiem Katedry Nanofotoniki. Schemat eksperymentu został przedstawiony na Rys. 68.



Rysunek 68. Schemat przeprowadzonego eksperymentu pośredniej aktywacji molekuł DTE-py2 przez emisję nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$.

Eksperyment składał się z kilku etapów. W pierwszej kolejności za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego szerokiego pola wybrano miejsce ze specyficznie ułożonymi AgNWs, tak aby można było łatwo odnaleźć badane miejsce. W kolejnym etapie zebrano mapę natężenia fluorescencji DTE-py2 (λ_{wzb}= 405 nm), a następnie naświetlono próbkę w celu przełączenia molekuł do stanu OFF (λ_{nas}= 360 nm) i zarejestrowano tą zmianę poprzez wykonanie mapy natężenia fluorescencji (λ_{wzb}= 405 nm). Następnie przeniesiono próbkę na mikroskop konfokalny, gdzie w wybranym wcześniej miejscu, poprzez wykonanie mapy natężenia luminescencji nanokryształów dla wzbudzenia laserem o długości fali 980 nm znaleziono pojedynczy nanokryształ. W celu aktywacji molekuł wybrany pojedynczy nanokryształ wzbudzany był światłem lasera (λ_{wzb}= 980 nm) o mocy 1 mW przez 12 min. Czas naświetlania oraz moc lasera zostały dobrane tak, aby efektywnie aktywować molekuły oddziaływujące z nanokryształem. Ostatnim etapem było przeniesienie próbki na mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola, odnalezienie miejsca pomiarowego i zebranie mapy natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2. Aby sprawdzić możliwość ponownego przełączania molekuł naświetlono to miejsce światłem o długości fali 360 nm i zmierzono mapę natężenia fluorescencji (λ_{wzb}= 405 nm). Uzyskane dane dla tego eksperymentu przedstawiono na Rys. 69.

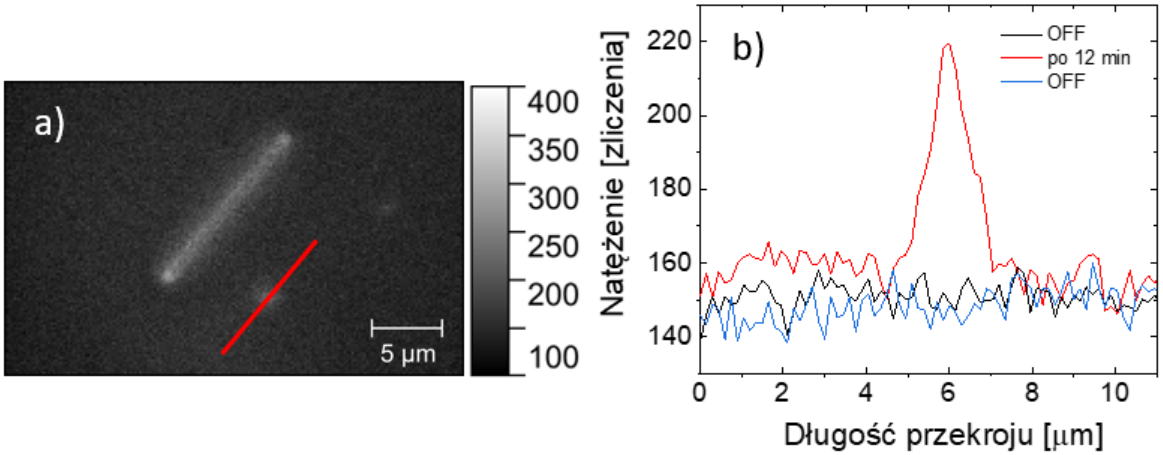


Rysunek 69. a) Mapa transmisji miejsca, czerwonym kółkiem zaznaczono miejsce wybranego nanokryształu, mapa natężenia fluorescencji molekuł fotochromowych b) w stanie ON, c) w stanie OFF, d) po naświetlaniu wybranego nanokryształu laserem 980 nm przez min. 12 min, 1mW mocy, e) po pośredniej aktywacji w stanie OFF.

Mapa transmisji obrazująca miejsce pomiarowe została przedstawiona na Rys. 69a. Można na niej zaobserwować pojedynczy nanodrut, natomiast czerwonym kółkiem zaznaczono miejsce, gdzie znajduje się wybrany pojedynczy nanokryształ. Następnie wykonano pomiar natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie ON, co przedstawiono na Rys. 69b. Kolejno przełączono DTE-py2 do stanu OFF, a otrzymaną mapę przedstawiono na Rys. 69c. Zaobserwowano jednorodność emisji molekuł na szkle oraz znaczny spadek natężenia fluorescencji molekuł między stanem ON (1000 zliczeń), a stanem OFF (400 zliczeń). Za pomocą mikroskopu konfokalnego wzbudzano nanokryształ przez 12 min (λ_{wzb}= 980 nm). Aby zarejestrować zmiany w natężeniu fluorescencji DTE-py2, próbkę ponownie przeniesiono na mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola, za pomocą którego zmierzono mapę natężenia fluorescencji molekuł przedstawioną na Rys. 69d. W miejscu wzbudzanego nanokryształu zaobserwowano wzrost natężenia emisji DTE-py2, co świadczy o aktywacji molekuł DTE-py2. W celu sprawdzenia odwracalności reakcji naświetlono miejsce pomiarowe światłem o długości fali 360 nm i zebrano mapę natężenia fluorescencji molekuł. Została ona przedstawiona na Rys. 69e. Poziom natężenia fluorescencji dla molekuł w stanie OFF w otoczeniu nanokryształu powrócił do poziomu wyjściowego (Rys. 69c).

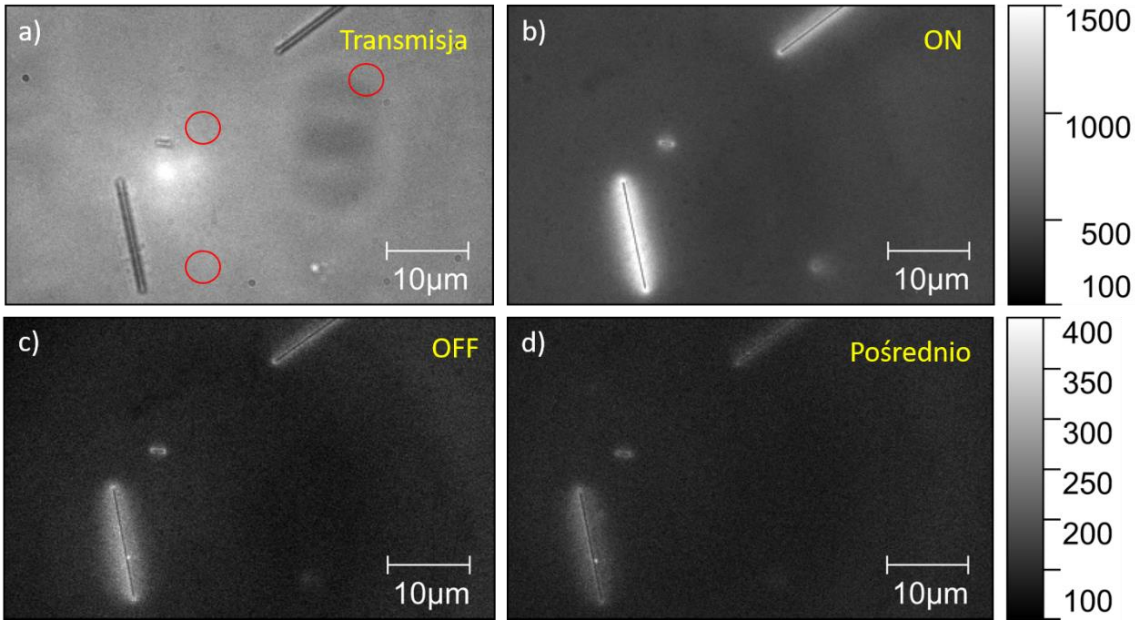
W celu porównania wartości natężenia fluorescencji DTE-py2 po przejściu do stanu ON poprzez emisję nanokryształów z natężeniem fluorescencji molekuł w stanie OFF wykonano przekrój przez miejsce, w którym znajdował się pojedynczy nanokryształ $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Miejsce przekroju zaznaczono czerwoną linią na mapie natężenia fluorescencji DTE-py2 i przedstawiono na Rys. 70a. Uzyskane wartości natężenia fluorescencji dla przekrojów: DTE-py2 w stanie OFF (λ_{nas}= 360 nm), DTE-py2 pośrednio aktywowanego przez emisję nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ oraz molekuł DTE-py2

w stanie OFF po pośredniej aktywacji zamieszczono na Rys. 70b. Pomiędzy wartościami otrzymanymi z przekroju dla molekuł w stanie OFF, a tymi otrzymanymi dla molekuł aktywowanych emisją nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ zaobserwowano wzrost natężenia wynoszący ok. 70 zliczeń. Wynik ten jednoznacznie wskazuje, że udało się uzyskać aktywację molekuł DTE-py2 poprzez wzbudzenie nanokryształu up-konwertującego $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ laserem o długości fali 980 nm. Co więcej, po ponownym naświetleniu molekuł światłem o długości fali 360 nm otrzymano wartości przybliżone do tych poprzedzających eksperyment, czyli DTE-py2 zostało całkowicie przełączone do stanu OFF.



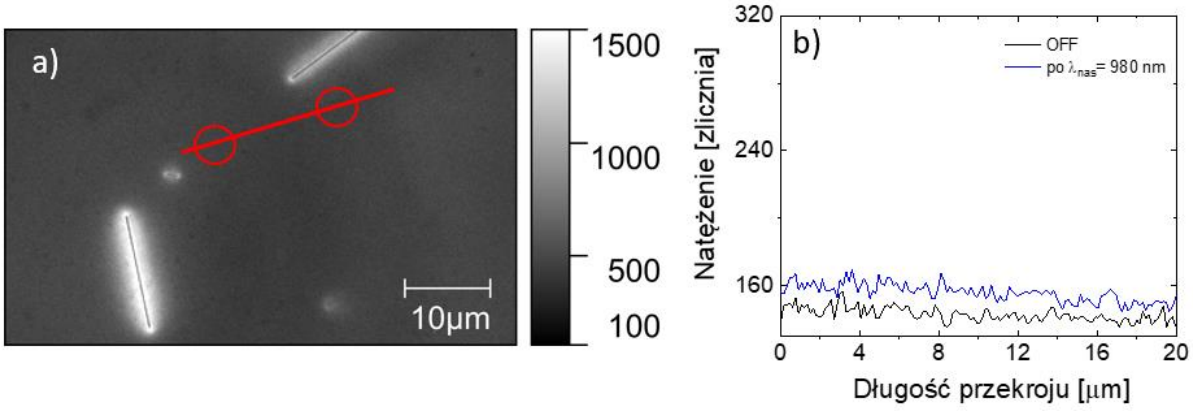
Rysunek 70. a) Miejsce przekroju z pojedynczym nanokryształem $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ zaznaczone czerwoną linią, b) Wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 w miejscu występowania nanokryształu dla DTE-py2 w stanie OFF (czarna linia), dla DTE-py2 po pośredniej aktywacji (czerwona linia) oraz ponownym przełączeniu do stanu OFF (niebieska linia).

Aby udowodnić istotny wpływ emisji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ na aktywację DTE-py2 i wykluczyć ewentualną aktywację DTE-py2 bezpośrednio przez wiązkę lasera czy energię termiczną, wykonano eksperyment referencyjny. W tym celu za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego szerokiego pola znaleziono miejsce z charakterystycznie ułożonymi AgNWs, a następnie przełączono molekuły do stanu OFF poprzez naświetlanie światłem o długości fali 360 nm przez 1 s. Kolejno przeniesiono próbkę na mikroskop konfokalny, gdzie mierząc mapę natężenia luminescencji nanokryształów poznano ich rozkład w miejscu pomiarowym. Na tej podstawie wybrano trzy miejsca bez nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Miejsca te wzbudzano zachowując parametry pomiaru jak dla wzbudzania nanokryształu, czyli każde z trzech miejsc naświetlano przez 12 min laserem o długości fali 980 nm i mocy 1 mW. Uzyskane mapy natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 zamieszczono odpowiednio na Rys. 71.



Rysunek 71. a) mapa transmisji, czerwonym kółkiem zaznaczono wybrane miejsca pomiarowe bez nanokryształów, Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2: b) w stanie ON, c) w stanie OFF, d) po naświetlaniu trzech wybranych miejsc laserem 980 nm.

Eksperyment przeprowadzono dla trzech miejsc, w których nie występowały nanokryształy. Miejsca, w których skupiono wiązkę lasera zostały zaznaczone czerwonym kółkiem na mapie transmisji na Rys. 71a. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie ON oraz OFF przedstawiono kolejno na Rys. 71b oraz 71c. Dla molekuł w stanie ON natężenie fluorescencji na szkle jest wysokie i wynosi ok. 1000 zliczeń, natomiast dla DTE-py2 w stanie OFF natężenie fluorescencji na szkle wynosił tylko ok. 150 zliczeń. Mapa natężenia fluorescencji molekuł DTE-py2 po naświetleniu trzech wybranych punktów została zamieszczona na Rys. 71d. Nie zaobserwowano wzrostu natężenia fluorescencji w miejscach naświetlania.



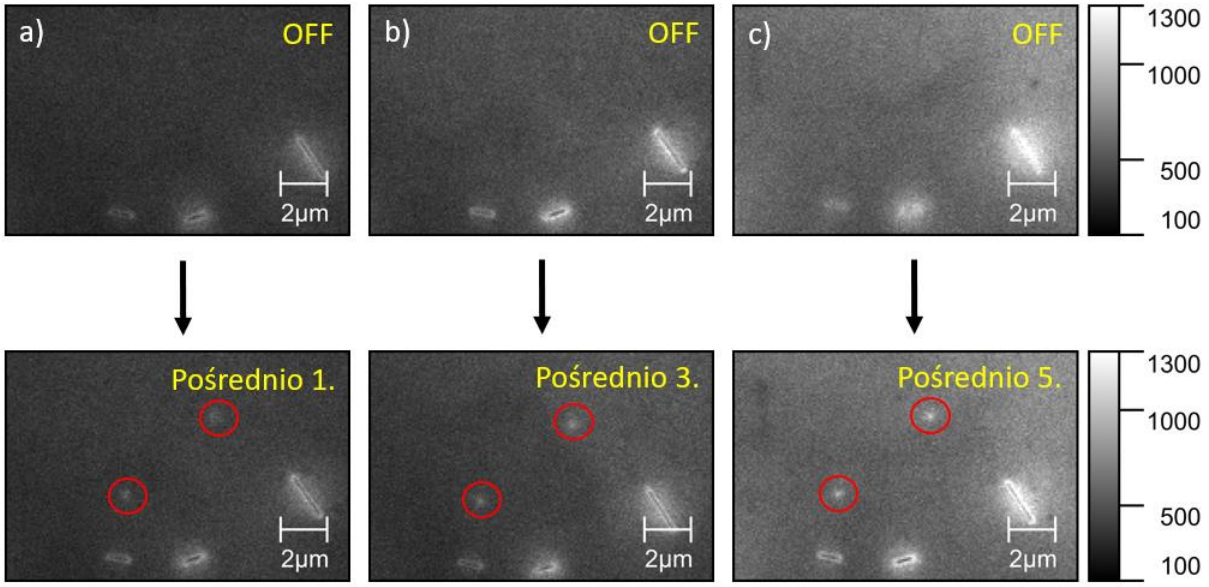
Rysunek 72. a) Linia przekroju, b) Wykres natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF (czarna linia) po wzbudzaniu miejsca laserem (niebieska linia).

W celu analizy wykonano przekroje przez dwa naświetlane miejsca. Linia przekroju została przedstawiona na Rys. 72a. Wykres przedstawiający wartość natężeń fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF oraz po naświetlaniu wybranych miejsc wiązką lasera o długości fali 980 nm zamieszczono na

Rys. 72b. Nie zaobserwowano wzrostu natężenia fluorescencji w miejscach naświetlania. Tym samym udowodniono, że uzyskane zmiany w natężeniach fluorescencji DTE-py2 w otoczeniu nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ (Rys. 69d) powstały przez efektywne przełączenie molekuł do stanu ON na skutek emisji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$.

9.3 Kilkukrotna aktywacja DTE-py2 poprzez emisję $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$

Wykorzystując możliwość wielokrotnej zmiany DTE-py2 pomiędzy stanem ON oraz OFF wykonano pięciokrotną aktywację molekuł poprzez emisję nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Mapy natężenia fluorescencji dla stanu OFF oraz po pośredniej aktywacji dla pierwszego, trzeciego i piątego cyklu przedstawiono na Rys. 73. Czerwonymi kółkami zaznaczono miejsce występowania pojedynczych nanokryształów. Miejsca te wyznaczono poprzez wykonanie mapy natężenia luminescencji $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. W każdym kolejnym cyklu w stanie OFF w miejscu nanokryształów poziom natężenia fluorescencji jest zbliżony do poziomu emisji na szkle. Natomiast po wzbudzeniu nanokryształów dla każdego cyklu aktywacji można zauważyć dwa miejsca ze zwiększonym natężeniem fluorescencji DTE-py2. Świadczy to o przejściu molekuł do stanu ON w otoczeniu wzbudzanych nanokryształów. Zauważalną różnicą pomiędzy kolejnymi aktywacjami jest wzrost natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle, który mógł być spowodowany degradacją molekuł w miarę wystawiania próbki na światło podczas przenoszenia próbki pomiędzy układami pomiarowymi i poszukiwaniem tego samego miejsca pomiarowego.

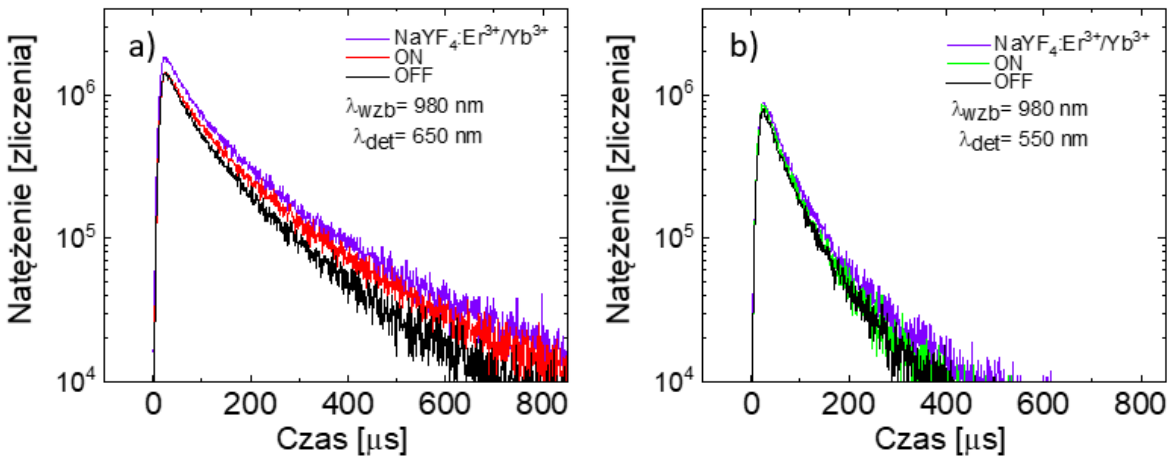


Rysunek 73. Mapy natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF (górny rząd) oraz po pośredniej aktywacji (wzbudzeniu dwóch $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$) laserem o długości fali 980 nm (dolny rząd) dla a) pierwszego cyklu, b) trzeciego cyklu, c) piątego cyklu.

9.4 Wpływ obecności DTE-py2 na zanik luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$

Nanokryształy $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ mogą bezpośrednio wpływać na stan w jakim znajdują się molekuły DTE-py2, tzn. molekuły te mogą zostać aktywowane przez emisję nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, co zostało przedstawione w podrozdziale 9.2. Kolejnym krokiem w celu zrozumienia oddziaływania DTE-py2 z wykorzystanymi nanokryształami up-konwertującymi było sprawdzenie jaki wpływ na krzywe zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ ma obecność molekuł DTE-py2. W tym celu przy użyciu mikroskopu konfokalnego zmierzono krzywe zaniku luminescencji nanokryształów referencyjnych oraz pokrytych molekułami DTE-py2 w stanie ON oraz OFF.

Początkowo dla obu pasm emisji (λ_{det}= 650 nm /550 nm) zmierzono krzywe zaniku luminescencji jednego losowego nanokryształu przy wzbudzeniu wiązką lasera o długości fali 980 nm, co przedstawiono fioletową linią na Rys. 74 Można zaobserwować, iż w zależności od mierzonego zakresu emisji krzywe zaniku mają inny charakter: czas zaniku luminescencji jest krótszy dla emisji z maksimum w 550 nm. Jest to charakterystyczne dla nanokryształów domieszkowanych erbem i iterbem [127]. Następnym etapem było naniesienie na próbkę molekuł DTE-py2 i przy pomocy mikroskopu fluorescencyjnego szerokiego pola przełączenie ich do stanu ON (λ_{nas}= 630 nm). Wykonano pomiar krzywych zaniku luminescencji nanokryształu otoczonego DTE-py2 w stanie ON, a wynik pomiaru przedstawiono kolejno dla emisji z maksimum 650 nm oraz 550 nm odpowiednio na Rys. 74 oraz Rys. 74

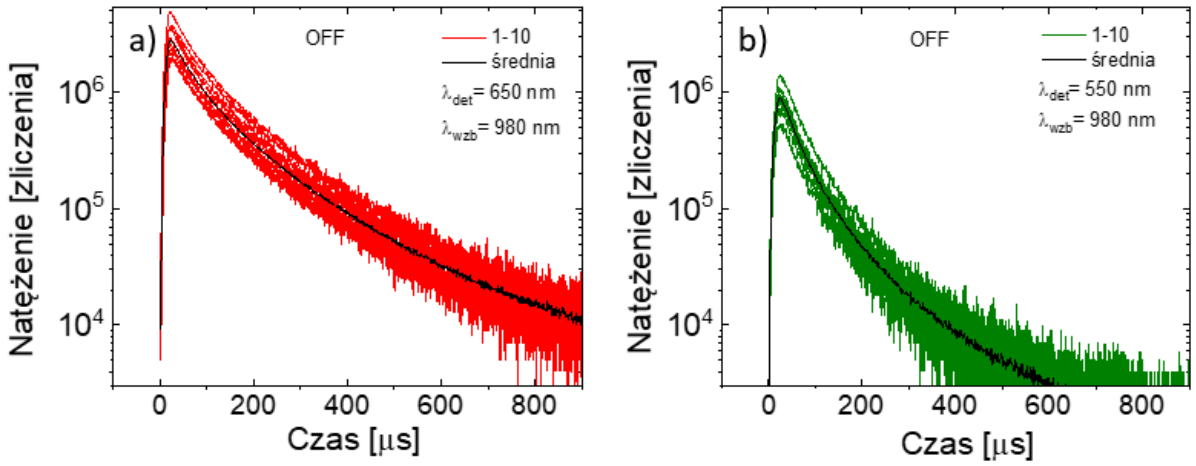


Rysunek 74. Przykładowe krzywe zaniku natężenia luminescencji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, pokrytych DTE-py2 w stanie ON oraz OFF a) emisja w zakresie czerwonym z b) emisja w zakresie zielonym.

Zaobserwowano, że po dodaniu DTE-py2 zanik uległ skróceniu. Ostatnim etapem było przełączenie molekuł do stanu OFF (λ_{nas}= 360 nm) i zmierzenie krzywych zaniku luminescencji dla nanokryształu pokrytego molekułami w stanie OFF. Otrzymanemu zanikowi luminescencji nanokryształu odpowiada czarna linia na Rys. 74 zanik ten ponownie uległ skróceniu. Ponieważ

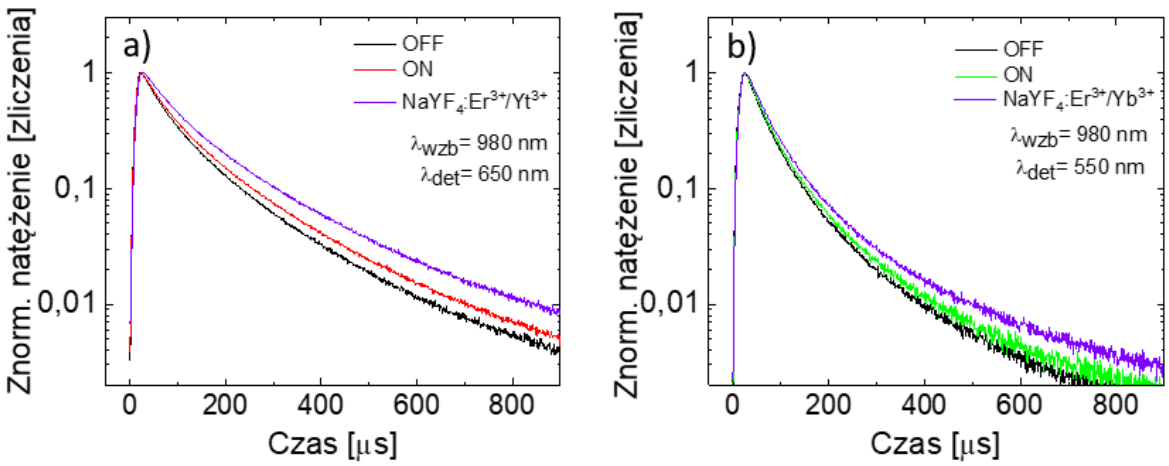
zaobserwowano różnicę w dynamice procesów zachodzących w nanokryształach up-konwertujących otoczonych DTE-py2, eksperyment przeprowadzono dla 50 pojedynczych nanokryształów.

Dla przykładowych 10-ciu nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie OFF przedstawiono uzyskane krzywe zaniku luminescencji dla emisji w maksimum na 650 nm oraz 550 nm, odpowiednio na Rys. 75a oraz 75b. Dodatkowo czarną linią wykreślono średnią krzywą zaniku dla każdego zakresu emisji. Tym samym udowodniono, iż zmierzone krzywe cechują się jednorodnością otrzymanych wyników, co pozwoliło uśrednić 50 pojedynczych pomiarów.



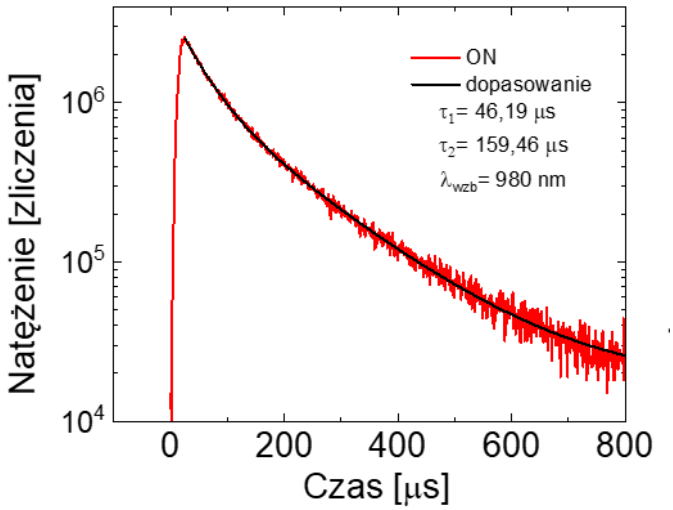
Rysunek 75. Przykładowe krzywe zaniku natężenia luminescencji 10-ciu nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytych DTE-py2 w stanie OFF dla a) emisja w zakresie czerwonym oraz b) emisja w zakresie zielonym. Czarną linią zaznaczono średnią krzywą zaniku luminescencji.

W celu porównania otrzymanych danych statystycznych wykreślono znormalizowane średnie krzywe zaniku luminescencji $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ dla trzech wariantów: nanokryształów referencyjnych, nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie ON oraz nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie OFF. Wykresy dla emisji w zakresie 650 nm przedstawiono na Rys. 76a, natomiast na Rys. 76b znajdują się uśrednione, znormalizowane krzywe zaniku natężenia luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ dla emisji w zakresie 550 nm. Dla obu zakresów można zauważyć, że dodanie DTE-py2 powoduje skrócenie zaniku luminescencji. Co więcej, przełączenie molekuł do stanu OFF powoduje otrzymanie najkrótszego zaniku. Obecność molekuł wpływa bezpośrednio na uzyskiwane krzywe zaniku luminescencji NaYF4:Er3+/Yb3+, co objawia się ich skróceniem, dodatkowo na podstawie tych pomiarów można rozróżnić stan w jakim znajdują się molekuły DTE-py2.



Rysunek 76. Uśrednione, znormalizowane krzywe zaniku natężenia luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytych DTE-py2 w stanie OFF oraz ON, a także bez molekuł, a) dla emisji 650 nm, b) dla emisji 550 nm.

W celu wyznaczenia czasów zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ stosuje się dopasowanie zależności wielowykładniczej. Ze względu na budowę nanokryształów, w których tysiące jonów oddziałują z otoczeniem zależnie od położenia w nanokrysztale, można przyjąć występowanie dwóch rodzajów jonów: jedne znajdują się blisko powierzchni oraz drugie ulokowane wewnątrz nanokryształu [142, 143]. Dlatego do uzyskanych krzywych zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ dopasowano krzywą dwuwykładniczą przy użyciu programu Origin. Takie dopasowanie pozwala na uzyskanie składowych czasu zaniku luminescencji nanokryształów. Przykład przedstawiający zanik dla nanokryształu pokrytego DTE-py2 w stanie ON wraz z dopasowaniem (czarna linia) przedstawiono na Rys. 77. Uzyskano czasy: τ_1= 46,19 ± 0,98 μs oraz τ_2= 159,46 ± 3,66 μs.

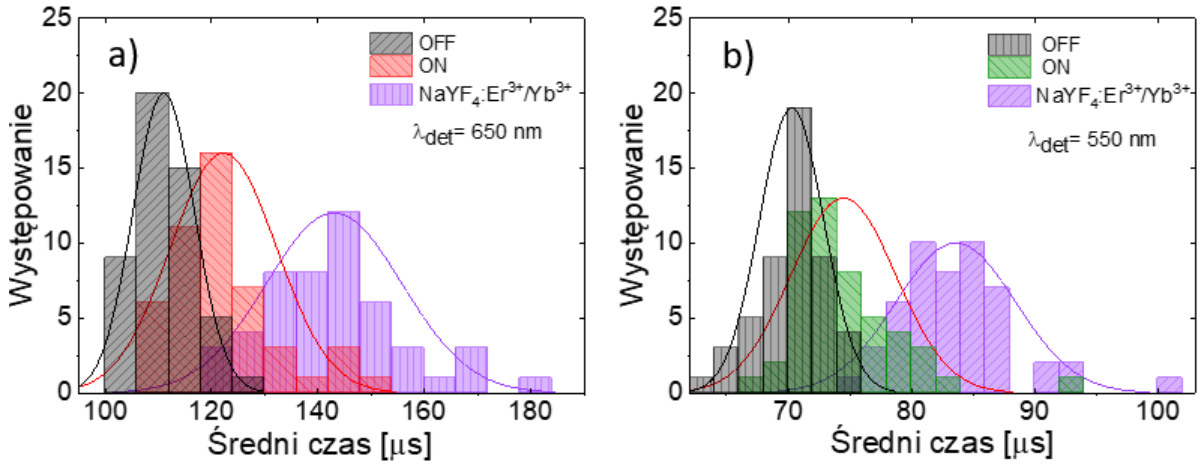


Rysunek 77. Przykładowe dopasowanie krzywej zaniku natężenia luminescencji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ krzywą ekspotencjalną pozwalającą uzyskać składowe czasu zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$.

Dla każdego zmierzonego zaniku dopasowano krzywą dwuwykładniczą, a następnie uśredniono oba uzyskane czasy zaniku luminescencji nanokryształów. Do wyznaczenia średniego czasu zaniku luminescencji nanokryształów wykorzystano wzór zawierający wartości amplitud oraz czasów uzyskanych z dopasowania dwuwykładniczego [142]:

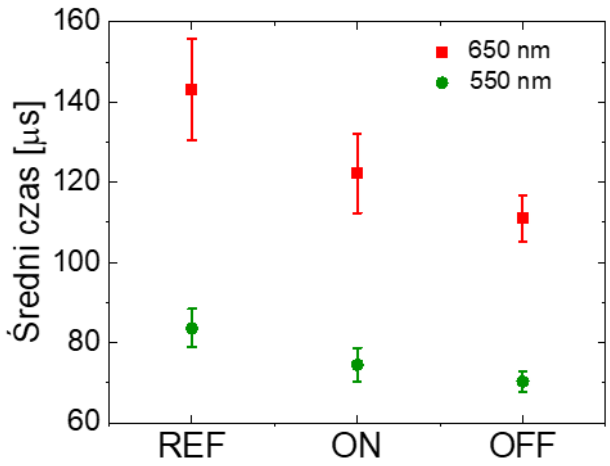
$$\tau_{śr} = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2}$$

Tak uzyskane średnie czasy zaniku przedstawiono za pomocą histogramów dla emisji z zakresu 650 nm oraz 550 nm odpowiednio na Rys. 78a oraz 78b. Uzyskane czasy grupują się i charakteryzują się przesunięciem średniego czasu w zależności od konfiguracji próbki. Czas zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ otoczonych DTE-py2 w stanie ON jest krótszy niż czas zaniku otrzymany dla pomiarów referencyjnych. Co więcej, przełączając molekuły do stanu OFF zarejestrowano ponowne skrócenie się czasu zaniku w porównaniu do DTE-py2 w stanie ON. Taką zależność uzyskano dla obu zakresów emisji: 550 nm i 650 nm. Obserwuje się istotny wpływ obecności molekuł na czasy zaniku luminescencji $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, co więcej stan molekuł otaczających nanokryształ także ma duże znaczenie.



Rysunek 78. Histogram przedstawiający średnie czasy zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ dla obu stanów DTE-py2 oraz referencji bez molekuł DTE-py2, a) dla emisji w zakresie 650 nm, b) dla emisji w zakresie 550 nm.

Następnym krokiem analizy było wyznaczenie średniej wartości czasu zaniku luminescencji wraz z niepewnościami pomiarowymi dla każdego przypadku. Wykres przedstawiający średni czas zaniku dla obu zakresów emisji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ zamieszczono na Rys. 79. Czerwonymi punktami zaznaczono wartości otrzymane dla emisji w zakresie 650 nm, natomiast zielonymi punktami wyniki pomiarów w zakresie emisji 550 nm. Wyznaczone niepewności pomiarowe są znacznie większe dla zakresu 650 nm niż 550 nm.



Rysunek 79. Średnie czasy zaniku luminescencji w zakresie czerwonym i zielonym dla nanokryształów oraz dla nanokryształów pokrytych molekułami DTE-py2 w stanie ON oraz OFF.

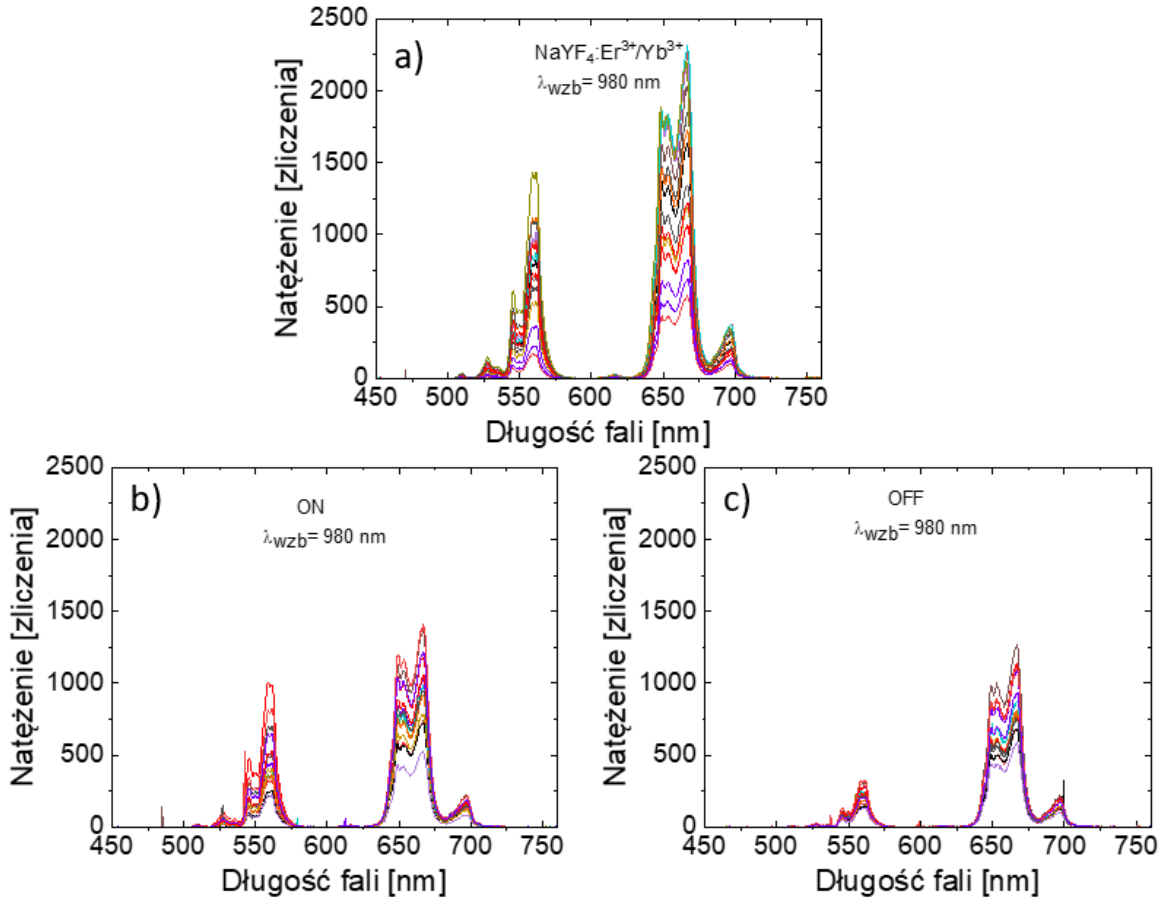
Dla emisji w zakresie 650 nm średni czas zaniku luminescencji nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie ON wyniósł 126,6 µs, natomiast dla nanokryształów referencyjnych wyniósł on 141,6 µs. Tym samym dodając molekuły w stanie ON czas skrócił się o 15 µs. Co więcej, średni czas zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytych DTE-py2 w stanie OFF wyniósł 119,1 µs, czyli zmiana stanu DTE-py2 spowodowała skrócenie czasu zaniku luminescencji nanokryształów. Różnica pomiędzy czasem zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytych DTE-py2 w stanie ON a OFF wyniosła 7,5 µs. W przypadku emisji w zakresie 550 nm średni czas zaniku nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie ON wyniósł 71,5 µs, gdzie dla kryształów referencyjnych wyniósł on 83,1 µs. W tym przypadku molekuły spowodowały skrócenie czasu zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ o 11,6 µs. Dla nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie OFF średni czas zaniku wyniósł 70,1 µs, z czego wynika, że skrócenie czasu zaniku pomiędzy DTE-py2 w stanie ON a OFF wynosi jedynie 1,4 µs.

Otrzymane różnice w czasach zaniku luminescencji nanokryształów występują ze względu na odziaływanie pomiędzy nanokryształami a DTE-py2. Przekrywanie się stanów wzbudzonych DTE-py2 w stanie ON oraz OFF ze stanami wzbudzonymi nanokryształów powoduje powstanie dodatkowego kanału dysypacji energii związanego z transferem energii z nanokryształów do molekuł.

9.5 Wpływ obecności DTE-py2 na widma luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$

Ze względu na znaczący wpływ molekuł DTE-py2 na czasy zaniku luminescencji nanokryształów postanowiono zweryfikować, czy stan DTE-py2 spowoduje zmiany w widmie luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. W tym celu zmierzono widma luminescencji dla 15 nanokryształów

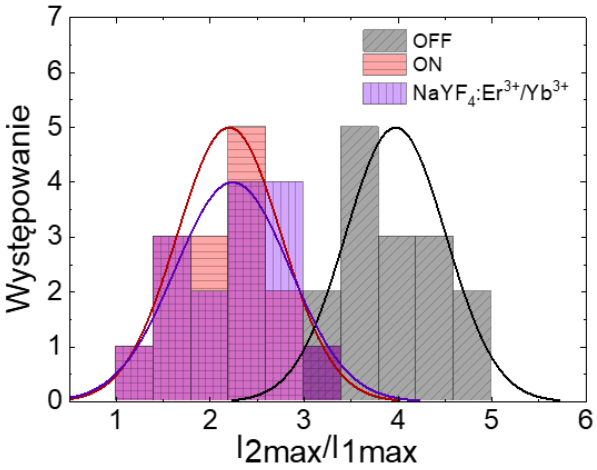
pokrytych DTE-py2 w stanie ON, a także w stanie OFF. Dla porównania zmierzono także widma luminescencji dla 15 nanokryształów referencyjnych. Uzyskane widma przedstawiono na Rys. 80.



Rysunek 80. Widma luminescencji nanokryształów up-konwertujących NaYF4:Er3+/Yb3+ a) referencyjne, b) pokrytych DTE-py2 w stanie ON, c) pokrytych DTE-py2 w stanie OFF.

Widma luminescencji dla nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ referencyjnych (Rys. 80a) charakteryzują się występowaniem dwóch pików emisyjnych; jednego z maksimum 550 nm i drugiego z maksimum 650 nm. Dla każdego pomiaru obserwuje się inne natężenie luminescencji, jednak stosunek maksimum natężeń pasm emisyjnych I_{650nm}/I_{550nm} jest zbliżony. Dodanie molekuł DTE-py2 w stanie ON powoduje spadek natężenia luminescencji o prawie 800 zliczeń, co przedstawiono na Rys. 80b, jednakże stosunek natężeń tych pasm pozostaje podobny. Natomiast przełączając molekuły do stanu OFF obserwuje się znaczący spadek natężenia emisji pasma z maksimum 550 nm, co istotnie wpływa na stosunek natężeń obu pasm emisyjnych. W tym przypadku dla zakresu z maksimum 550 nm emisja jest mocniej wygaszana, co może świadczyć o większej absorpcji świata z tego zakresu przez DTE-py2. Aby wyznaczyć stosunek natężeń luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ dla wszystkich trzech przypadków nanokryształów: referencyjnych , pokrytych DTE-py2 w stanie ON oraz pokrytych DTE-py2 w stanie OFF, wyznaczono maksimum natężenia luminescencji dla długości fali 663 nm oraz 560 nm. Następnie podzielono wartości natężenia luminescencji dla 663 nm przez

maksymalne natężenie luminescencji dla 560 nm. Uzyskane wartości wykreślono za pomocą histogramu, który przedstawiono na Rys. 81.



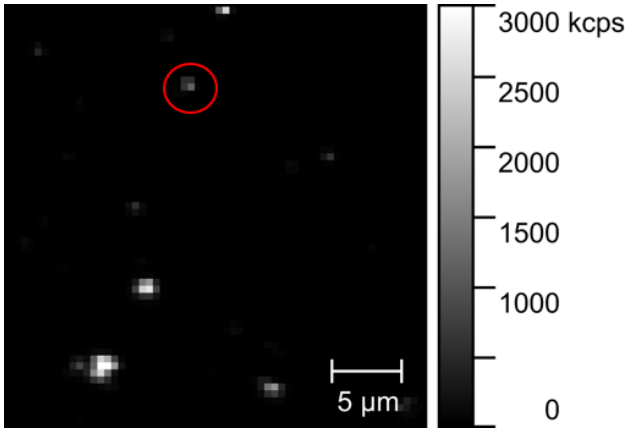
Rysunek 81. Histogram stosunku maksimum natężeń luminescencji nanokryształówNaYF$_4$:Er^{3+}/Yb^{3+} dla piku występującego dla długości fali 663 nm do maksimum natężeń dla piku występującego dla długości fali 560 nm.

Pomiędzy wartościami dla nanokryształów NaYF$_4$:Er^{3+}/Yb^{3+} pokrytych DTE-py2 w stanie ON a nanokryształami referencyjnymi nie obserwuje się zmiany w stosunku natężenia luminescencji dla obu pików emisyjnych. Natomiast uzyskane wartości stosunku natężeń luminescencji dla nanokryształów pokrytych DTE-py2 w stanie OFF są dwukrotnie większe. Jest to spowodowane dużo niższym natężeniem piku w zakresie 550 nm, co prawdopodobnie jest związane z przekrywaniem się stanu DTE-py2 wzbudzonego OFF z poziomem, z którego następuje emisja nanokryształów w zakresie 550 nm. Skrócone czasy zaniku oraz spadek natężenia luminescencji jednoznacznie wskazują na występowanie transferu energii pomiędzy nanokryształami NaYF$_4$:Er^{3+}/Yb^{3+} a DTE-py2.

9.6 Wpływ obecności DTE-py2 na pojedynczy nanokryształ NaYF$_4$:Er^{3+}/Yb^{3+}

Statystyczny pomiar widm oraz krzywych zaniku luminescencji nanokryształów pokrytych DTE-py2 dostarcza wielu informacji na temat oddziaływań pomiędzy tymi nanostrukturami. Zdecydowano się przyjrzeć jednemu pojedynczemu nanokryształowi i jego zachowaniu dla każdej konfiguracji pomiarowej. W tym celu na próbce z nanokryształami pozbawionej DTE-py2 wybrano miejsce z charakterystycznie ułożonymi AgNWs. Zmierzono mapę natężenia luminescencji nanokryształów przy wzbudzeniu wiązką lasera o długości fali 980 nm i na tej podstawie wybrano pojedynczy nanokryształ. Za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego zmierzono dla tego nanokryształu NaYF$_4$:Er^{3+}/Yb^{3+} widmo oraz krzywe zaniku luminescencji dla obu pasm emisyjnych. W ten sposób uzyskano wartości referencyjne. Następnie nakroplono na tę próbkę 2 µl roztworu DTE-py2 w $CHCl_3$. Próbkę przeniesiono na mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola, aby odnaleźć to samo miejsce i ten sam pojedynczy nanokryształ. Kolejno, aby przełączyć molekuły do stanu OFF, naświetlono to miejsce przez 1 s światłem o długości fali 360 nm. Taką próbkę ponownie przeniesiono

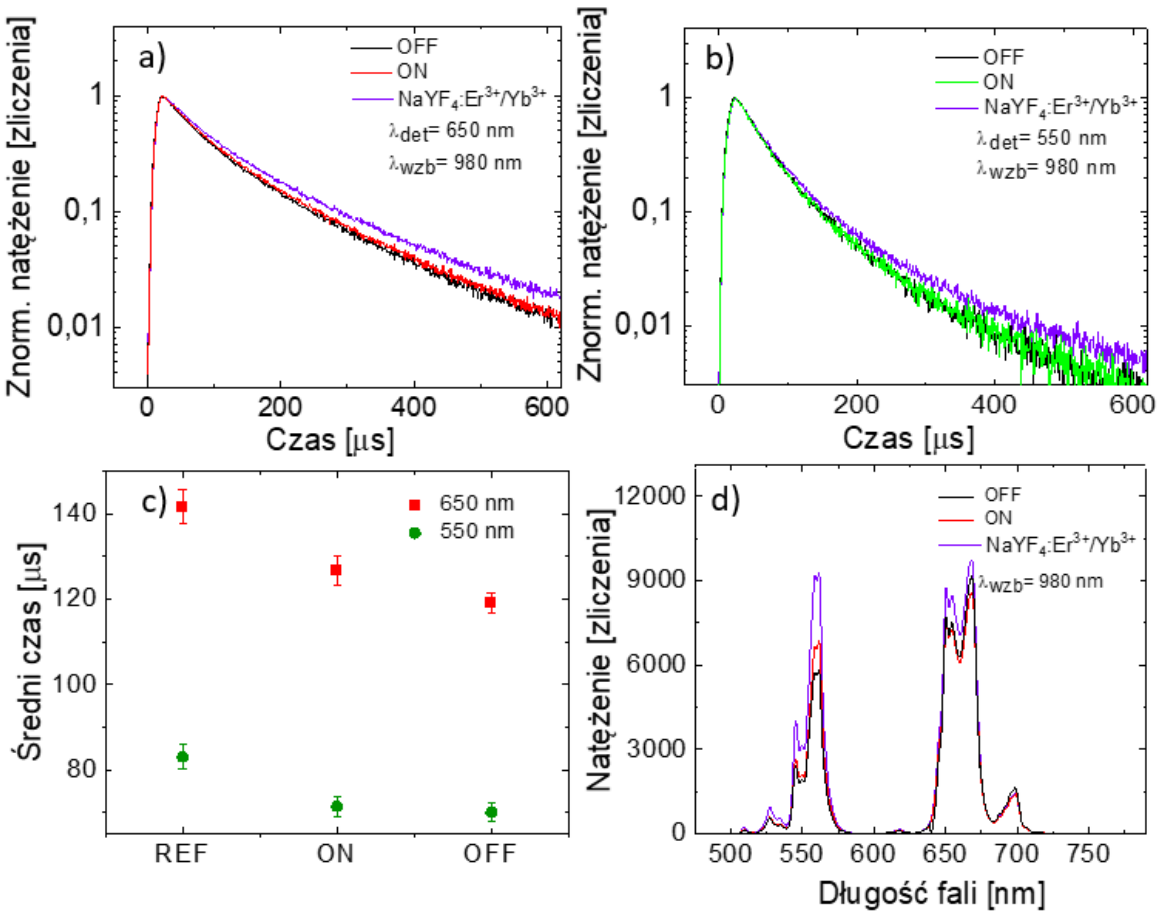
na mikroskop konfokalny, aby po ponownym odnalezieniu nanokryształu zmierzyć jego widmo oraz krzywe zaniku luminescencji. Po pomiarach próbka została przeniesiona kolejny raz na mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola, gdzie DTE-py2 zostało aktywowane do stanu ON poprzez naświetlenie światłem o długości fali 630 nm przez 7 s. Tak przygotowana próbka została przeniesiona na mikroskop konfokalny w celu pomiaru widm i zaników luminescencji nanokryształu pokrytego DTE-py2 w stanie ON. Wybrany pojedynczy nanokryształ $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ został zaznaczony czerwonym kółkiem na Rys. 82.



Rysunek 82. Mapa natężenia luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ z zaznaczeniem wybranego nanokryształu- czerwone kółko.

Uzyskane krzywe zaniku luminescencji z tego samego nanokryształu dla referencji i dla nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytego DTE-py2 w stanie OFF oraz w stanie ON, unormowano i umieszczono odpowiednio dla emisji z maksimum 650 nm oraz 550 nm na Rys. 83a oraz 83b. Zaniki luminescencji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$pokrytego DTE-py2 w stanie ON dla obu zakresów emisyjnych są skrócone w porównaniu dla tych otrzymanych dla nanokryształu referencyjnego. Co więcej, dla emisji z maksimum 650 nm obserwuje się także skrócenie zaniku po przełączeniu molekuł do stanu OFF. Charakterystyka krzywych zaniku luminescencji dla tego nanokryształu jest zbliżona do uzyskanych danych statystycznych (Rys. 76). Zmiana krzywej zaniku luminescencji nanokryształu pokrytego DTE-py2 w stanie ON w porównaniu z krzywą zaniku luminescencji $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytego molekułami w stanie OFF jest znacznie większa dla zakresu 650 nm. Dopasowując krzywe dwuwykładnicze oraz uśredniając otrzymane składowe czasu zaniku można wykreślić średni czas zaniku luminescencji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ w zależności od konfiguracji struktury hybrydowej. Wartości te wraz z niepewnościami zostały przedstawione na Rys. 83c. Obecność DTE-py2 powoduje skrócenie średnich czasów zaniku w porównaniu do referencji. Ponadto, występuje różnica w czasie zaniku w zależności od stanu molekuł pokrywających nanokryształ, co odpowiada danym otrzymanym z eksperymentu statystycznego. Zmierzone widma luminescencji zamieszczono na Rys. 83d, na którym widoczna jest znacząca różnica w natężeniach piku w zakresie

550 nm. Dla maksimum 650 nm spadek natężenia luminescencji dla nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytego DTE-py2 jest nieznaczny.



Rysunek 83. Krzywe zaniku natężenia luminescencji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ referencyjnych oraz pokrytych DTE-py2 w stanie ON oraz OFF a) 650 nm, b) 550 nm, c) Czasy zaniku emisji w zakresie 650 nm oraz 550 nm dla trzech badanych konfiguracji, c) Widma emisyjne nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ dla trzech konfiguracji.

Zmierzono zaniki i widma luminescencji dla jednego i tego samego nanokryształu przed naniesieniem molekuł DTE-py2 oraz po ich naniesieniu. Otrzymane krzywe zaniku i średnie czasy luminescencji nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ zgadzają się z wynikami statystycznymi. Wskazuje to na istnienie większych oddziaływań pomiędzy nanokryształami a molekułami DTE-py2 w stanie OFF niż w stanie ON. Przekrywanie się stanów wzbudzonych DTE-py2 ze stanami wzbudzonymi nanokryształów up-konwertujących powoduje powstanie dodatkowego kanału dysypacji energii związanego z transferem energii z nanokryształów do molekuł. Tym samym wykazano nie tylko możliwość aktywacji DTE-py2 do stanu ON poprzez emisję pojedynczego nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, ale także wpływ obecności molekuł na dynamikę procesów zachodzących w nanokryształach up-konwertujących.

10. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie zaprezentowano szereg eksperymentów skupiających się na zbadaniu wpływu nanodrutów srebra (AgNWs), a także nanokryształów up-konwertujących $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, na własności optyczne molekuł fotoprzełączalnych DTE-py2. Charakteryzują się one tym, że poprzez naświetlenie promieniowaniem o długości fali 360 nm, można wygasić ich fluorescencje. Wykonane eksperymenty można podzielić na dwie części, w zależności od konfiguracji struktury hybrydowej. Pierwsza składała się z molekuł DTE-py2 naniesionych na AgNWs natomiast druga składała się z DTE-py2 nakroplonych na nanokryształy $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$.

Pierwszym etapem były badania wstępne mające na celu optymalizację metody wytwarzania nanostruktury hybrydowej (DTE-py2-AgNWs). Rozważono zastosowanie polimeru PMMA, jednakże próbki zawierające polimer charakteryzowały się wysokim poziomem natężenia fluorescencji DTE-py2 w stanie OFF. Prawdopodobnie było to spowodowane zablokowaniem molekuł przez polimer. W konsekwencji, zdecydowano się przygotowywać próbki przez nakroplenie roztworu molekuł bezpośrednio na AgNWs.

Główne eksperymenty opisane w rozprawie dowodzą wpływu rezonansu plazmonowego w nanodrutach srebra na szybkość reakcji fotoprzełączania oraz na wzmocnienie natężenia fluorescencji DTE-py2. Zaobserwowano zwiększone natężenie fluorescencji DTE-py2 na AgNWs a także wzrost szybkości fotoprzełączenia ich do stanu ON. Wyznaczono najefektywniejszy czas przełączania molekuł do stanu ON (7 s) oraz do stanu OFF (1 s). Kolejnym etapem pomiarów było zbadanie odporności DTE-py2 na zmęczenie. O ile na nanodrutach srebra uzyskuje się większe natężenia fluorescencji, to jednak natężenie to w ciągu 30 cykli ON - OFF znacznie spada, w porównaniu z poziomem natężenia fluorescencji DTE-py2 na szkle. Co więcej, wykorzystano również możliwość propagacji powierzchniowych polarytonów plazmonowych w nanodrucie srebra i wykazano, że możliwa jest zdalna aktywacja i przełączanie molekuł między stanami przez pojedynczy AgNW. W tym eksperymencie molekuły nakroplono na jeden z końców nanodrutu i je optycznie dezaktywowano. Wiązka lasera o długości fali 630 nm została następnie skupiona na pustym końcu AgNW, co umożliwiło propagację SPP na drugi koniec AgNW i pozwoliło aktywować DTE-py2 do stanu ON. Tym samym udowodniono możliwość zdalnej aktywacji molekuł fotoprzełączalnych.

Drugą strukturą hybrydową opisaną w tej rozprawie są nanokryształy iup-konwertujące $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokryte DTE-py2. Nanokryształy $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ wzbudzane laserem o długości fali 980 nm, wykazują emisję w maksimum na 550 nm oraz 650 nm, co odpowiada długości fali aktywacji DTE-py2, do stanu ON. Przeprowadzone eksperymenty udowodniły możliwość aktywacji DTE-py2

poprzez emisję pojedynczego nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. Luminescencja wyemitowana przez pojedynczy nanokryształ wzbudzony laserem o długości fali 980 nm, aktywuje znajdujące się w jego pobliżu DTE-py2 do stanu ON. Co więcej, obecność molekuł powoduje zmiany w natężeniach oraz czasach zaniku luminescencji pojedynczych nanokryształów. Zaobserwowano skrócenie czasu zaniku luminescencji nanokryształów $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ pokrytych DTE-py2 w stanie ON, a tymi w stanie OFF. Ważnym wynikiem w tym kontekście jest pomiar tych zależności na jednym i tym samym krysztale pozbawionym, a następnie otoczonym molekułami DTE-py2.

Przeprowadzone badania potwierdzają istotny wpływ AgNWs oraz $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ na właściwości optyczne molekuł fotochromowych DTE-py2. Zademonstrowano również, zdalną kontrolę stanu DTE-py2 przez pojedynczy nanodrut czy też emisję pojedynczego nanokryształu up-konwertującego. Eksperymenty te, będące badaniami o charakterze podstawowym, wyjaśniają oddziaływania pomiędzy wykorzystanymi nanostrukturami, a z drugiej strony, mogą się przyczynić do optymalizacji ich właściwości optycznych i zastosowania takich układów hybrydowych jako przełączniki molekularne, markery biologiczne czy pamięci optyczne.

SUMMARY

of the doctoral dissertation entitled: "The influence of plasmon resonance in silver nanowires and luminescence of up-converting nanoparticles on the photoswitching process of photochromic molecules"

There are molecules that have the ability to change its state from non-fluorescent to fluorescent form over many cycles. In such a molecule there is an effect called photochromism, which is defined as a light-induced reversible transformation of a chemical compound between two states (ON-OFF) characterized with different absorption spectra. This property has great potential as such molecules can be used for molecular switches or fluorescent probes. To implement such molecules, it is required to develop and understand various possibilities to manipulate the properties via interactions with the surrounding nanostructures.

The aim of this dissertation was to investigate the influence of silver nanowires and up-converting nanoparticles on the photochromic reaction in DTE-py2 molecules. The first nanostructure studied was composed of DTE-py2 molecules and silver nanowires, characterized with lengths of about 10 μm and diameters of about 100 nm. Thanks to that, they exhibit plasmon resonance over almost the whole visible range. The second hybrid nanostructure consisted of DTE-py2 and up-converting nanocrystals $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. The nanocrystals were doped with Er^{3+}/Yb^{3+} ions, featuring luminescence at maximum at 550 nm and 650 nm.

In first part through the series of experiments, the effective interaction between DTE-py2 and AgNWs has been established. In the vicinity of AgNWs an increase in fluorescence intensity of DTE-py2 was observed and the photoswitching reaction was considerably faster. Moreover, due to efficient propagation of surface plasmon polaritons in silver nanowires it was possible to demonstrate remote activation of DTE-py2 through the AgNW. In the second set of experiments the interactions between DTE-py2 and $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ were examined. It was demonstrated that excitation of nanocrystals with a laser at wavelength 980 nm causes luminescence of $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, which can switch the molecules in their vicinity to the ON state. The research also has shown that the presence of DTE-py2 molecules near $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ causes a shortening of the decay time, and that the degree of reduction depends on the state of the molecules. In the OFF state of DTE-py2 the decay time is the shortest. Overall, the research carried out in the frame of dissertation has demonstrated substantial influence of the plasmon resonance in silver nanowires and luminescence of up-converting nanoparticles on the optical properties of DTE-py2.

Spis literatury

[1] Bouas-Laurent, H., Dürr, H., ,,Organic photochromism (IUPAC Technical Report)'' *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*(4), 639–665.

[2] Nakatani, K., Piard, J., Yu, P., Métivier, R., Introduction: Organic Photochromic Molecules, in: Tian, H., Zhang, J. (Eds.), *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*, First Edit, Wiley, **2016**, pp. 1–45.

[3] Brazevic Sabina, Fotochromizm 3H-naftopiranów badany czasowo-rozdzielczą spektroskopią oscylacyjną i elektronową, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu **2022**.

[4] Abate, M.T., Seipel, S., Yu, J., Viková, M., et al., ,,Supercritical CO2 dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles'' *Dyes and Pigments* **2020**, *183*, 108671.

[5] Irie, M., ,,Diarylethenes for Memories and Switches'' *Chem Rev* **2000**, *100*(5), 1685–1716.

[6] Tian, H., Zhang, J., ,,Introduction: Organic Photochromic Molecules'' *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications. Wiley-VCH* **2016**, 1–45.

[7] Irie, M., Fukaminato, T., Matsuda, K., Kobatake, S., ,,Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators'' *Chem Rev* **2014**, *114*(24), 12174–12277.

[8] Crano, J.C., Guglielmetti, R.J., ,,Organic Photochromic and Thermochromic Compounds'' *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* **2002**, 11–221.

[9] Ortyl Ewelina, Zjawiska fotochromowe w wybranych polimerach, Politechnika Wrocławska **2005**.

[10] Attia, S., Schmidt, M.C., Schröder, C., Pessier, P., et al., ,,Surface-Driven Keto–Enol Tautomerization: Atomistic Insights into Enol Formation and Stabilization Mechanisms'' *Angewandte Chemie* **2018**, *57*(51), 16659–16664.

[11] Filo, J., Tisovský, P., Csicsai, K., Donovalová, J., et al., ,,Tautomeric photoswitches: Anion-assisted azo/azine-to-hydrazone photochromism'' *RSC Adv* **2019**, *9*(28), 15910–15916.

[12] Standaert, R.F., Park, S.B., ,,Abc amino acids: Design, synthesis, and properties of new photoelastic amino acids'' *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*(21), 7952–7966.

[13] Gutiérrez-Arzaluz, L., Rocha-Rinza, T., Cortés-Guzmán, F., ,,Stilbene photoisomerization driving force as revealed by the topology of the electron density and QTAIM properties'' *Comput Theor Chem* **2015**, *1053*, 214–219.

[14] Kobatake, S., Irie, M., ,,Photochromism'' *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C* **2003**, *99*, 277–313.

[15] Kishimoto, Y., Abe, J., ,,A fast photochromic molecule that colors only under UV light'' *J Am Chem Soc* **2009**, *131*(12), 4227–4229.

[16] Buch, J., Sonoda, L., Cannon, J., ,,Unexpected vision performance with photochromic contact lenses in normal and low light conditions: An analysis of two randomized trials'' *J Optom* **2023**, *16*(2), 135–142.

[17] Moon, B.Y., Kim, S.Y., Yu, D.S., ,,Differences in the optical properties of photochromic lenses between cold and warm temperatures'' *PLoS One* **2020**, *15*(5).

[18] Bao, B., Bai, S., Fan, J., Su, J., et al., ,,A novel and durable photochromic cotton-based fabric prepared via thiol-ene click chemistry'' *Dyes and Pigments* **2019**, *171*, 107778.

[19] Khattab, T.A., Rehan, M., Hamouda, T., ,,Smart textile framework: Photochromic and fluorescent cellulosic fabric printed by strontium aluminate pigment'' *Carbohydr Polym* **2018**, *195*, 143–152.

[20] Chowdhury, M.A., Joshi, M., Butola, B.S., ,,Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications'' *J Eng Fiber Fabr* **2014**, *9*, 107–123.

[21] Zhang, Y., Luo, L., Li, K., ,,Advances in Photochromic Materials for Optical Data Storage Media Light-controlled reversible photoluminescence modulation in photochromic Sr 2 SnO 4 :Eu 3+'' *Jpn J Appl Phys* **1989**, *28*, 215.

[22] Kawata, S., Kawata, Y., ,,Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials'' *Chem Rev* **2000**, *100*(5), 1777–1788.

[23] Masson, J.F., Liddell, P.A., Banerji, S., Battaglia, T.M., et al., ,,Nondestructive monitoring of the photochromic state of dithienylethene monolayers by surface plasmon resonance'' *Langmuir* **2005**, *21*(16), 7413–7420.

[24] Guo, H., Zhang, F., Wu, G.S., Sun, F., et al., ,,Multi-wavelength optical storage of diarylethene PMMA film'' *Opt Mater (Amst)* **2003**, *22*(3), 269–274.

[25] Di Martino, M., Sessa, L., Diana, R., Piotto, S., et al., ,,Recent Progress in Photoresponsive Biomaterials'' *Molecules* **2023**, *28*(9), 3712.

[26] Fukaminato, T., Ishida, S., Métivier, R., ,,Photochromic fluorophores at the molecular and nanoparticle levels: fundamentals and applications of diarylethenes'' *NPG Asia Mater* **2018**, *10*(9), 859–881.

[27] Kim, D., Aktalay, A., Jensen, N., Uno, K., et al., ,,Supramolecular Complex of Photochromic Diarylethene and Cucurbit[7]uril: Fluorescent Photoswitching System for Biolabeling and Imaging'' *J Am Chem Soc* **2022**, *144*(31), 14235–14247.

[28] Mandal, M., Banik, D., Karak, A., Manna, S.K., et al., ,,Spiropyran-Merocyanine Based Photochromic Fluorescent Probes: Design, Synthesis, and Applications'' *ACS Omega* **2022**, *7*(42), 36988–37007.

[29] Chai, X., Han, H.H., Sedgwick, A.C., Li, N., et al., ,,Photochromic Fluorescent Probe Strategy for the Super-resolution Imaging of Biologically Important Biomarkers'' *J Am Chem Soc* **2020**, *142*(42), 18005–18013.

[30] Yokoyama, Y., Nakatani, K., Photon-working switches, Springer, Japan **2017**.

[31] Wang, X., Pan, G., Ren, H., Li, J., et al., ,,Reversible Photoswitching between Fluorescence and Room Temperature Phosphorescence by Manipulating Excited State Dynamics in Molecular Aggregates'' *Angewandte Chemie* **2022**, *134*(4).

[32] Zhang, H., Hu, X., Zhu, H., Shen, L., et al., ,,A Solid-State Fluorescence Switch Based on Triphenylethene-Functionalized Dithienylethene With Aggregation-Induced Emission'' *Front Chem* **2021**, *9*.

[33] Vik, M., Periyasamy, A.P., Chromic Materials, 1st ed., Apple Academic Press, **2018**.

[34] Li, Z., He, C., Lu, Z., Li, P., et al., ,,Recent progress in all-visible-light-triggered diarylethenes'' *Dyes and Pigments* **2020**, *182*, 108623.

[35] Fukaminato, T., Hirose, T., Doi, T., Hazama, M., et al., ,,Molecular design strategy toward diarylethenes that photoswitch with visible light'' *J Am Chem Soc* **2014**, *136*(49), 17145–17154.

[36] Harish, V., Tewari, D., Gaur, M., Yadav, A.B., et al., ,,Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging, Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications'' *Nanomaterials* **2022**, *12*(3), 457.

[37] Kumar, A., Kumar, A., Vats, C., Sangwan, P., et al., ,,Recent insights into metallic nanoparticles in shelf-life extension of agrifoods: Properties, green synthesis, and major applications'' *Front. Sustain. Food Syst.* **2022**, *6*, 1025342.

[38] Adeyemi, J.O., Fawole, O.A., ,,Metal-Based Nanoparticles in Food Packaging and Coating Technologies: A Review'' *Biomolecules* **2023**, *13*(7), 1092.

[39] Couto, C., Almeida, A., ,,Metallic Nanoparticles in the Food Sector: A Mini-Review'' *Foods* **2022**, *11*(3), 402.

[40] Chandrakala, V., Aruna, V., Angajala, G., ,,Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems'' *Emergent Mater* **2022**, *5*(6), 1593–1615.

[41] Neha Desai, Momin, M., Khan, T., Gharat, S., et al., ,,Metallic nanoparticles as drug delivery system for the treatment of cancer'' *Expert Opin Drug Deliv* **2021**, *18*(9), 1261–1290.

[42] Sharma, A.R., Lee, Y.H., Bat-Ulzii, A., Bhattacharya, M., et al., ,,Recent advances of metal-based nanoparticles in nucleic acid delivery for therapeutic applications'' *J Nanobiotechnology* **2022**, *20*(1), 501.

[43] Pescaglini, A., Iacopino, D., ,,Metal nanoparticle-semiconductor nanowire hybrid nanostructures for plasmon-enhanced optoelectronics and sensing'' *J Mater Chem C Mater* **2015**, *3*(45), 11785–11800.

[44] Sekhar, M.R., Laha, R., Kar, M., ,,Tuning optical and optoelectronic properties of gold nanoparticle and ZnO thin film hetero-structures'' *Nano Express* **2020**, *1*(3), 030037.

[45] Höppener, C., Novotny, L., ,,Exploiting the light-metal interaction for biomolecular sensing and imaging'' *Q Rev Biophys* **2012**, *45*(2), 209–255.

[46] Mahmudin, L., Suharyadi, E., Utomo, A.B.S., Abraha, K., ,,Optical Properties of Silver Nanoparticles for Surface Plasmon Resonance (SPR)-Based Biosensor Applications'' *Journal of Modern Physics* **2015**, *06*(08), 1071–1076.

[47] Chota, A., George, B.P., Abrahamse, H., ,,Recent Advances in Green Metallic Nanoparticles for Enhanced Drug Delivery in Photodynamic Therapy: A Therapeutic Approach'' *Int J Mol Sci* **2023**, *24*(5), 4808.

[48] Lin, Y.C., Perevedentseva, E., Lin, Z.R., Chang, C.C., et al., ,,Multimodal bioimaging using nanodiamond and gold hybrid nanoparticles'' *Sci Rep* **2022**, *12*(1), 5331.

[49] Khodashenas, B., Ghorbani, H.R., ,,Synthesis of silver nanoparticles with different shapes'' *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12*(8), 1823–1838.

[50] Jamkhande, P.G., Ghule, N.W., Bamer, A.H., Kalaskar, M.G., ,,Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications'' *J Drug Deliv Sci Technol* **2019**, *53*, 101174.

[51] Sindhu, R.K., Chitkara, M., Singh Sandhu, I., Nanotechnology Pronciples and Applications, Jenny Stanford Publishing, **2021**.

[52] Gahlot, A., ,,Physical Methods of Nanoparticles Preparation-An Overview'' *International Journal of Advances in Engineering and Management (IJAEM)* **2021**, *3*(12), 812–816.

[53] Bulavinets, T., Varyshchuk, V., Yaremchuk, I., Bobitski, Y., Design and synthesis of silver nanoparticles with different shapes under the influence of photon flows, in: *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Aplication*, Springer Science and Business Media, LLC, **2018**, pp. 231–241.

[54] Stagon, S.P., Huang, H., ,,Syntheses and applications of small metallic nanorods from solution and physical vapor deposition'' *Nanotechnol Rev* **2013**, *2*(3), 259–267.

[55] Pandey, P.A., Bell, G.R., Rourke, J.P., Sanchez, A.M., et al., ,,Physical vapor deposition of metal nanoparticles on chemically modified graphene: Observations on metal-graphene interactions'' *Small* **2011**, *7*(22), 3202–3210.

[56] Dutu, E., Dumitrache, F., Fleaca, C.T., Morjan, I., et al., ,,Metallic tin-based nanoparticles synthesis by laser pyrolysis: Parametric studies focused on the decreasing of the crystallite size'' *Appl Surf Sci* **2015**, *336*, 290–296.

[57] Maślak, E., Arendowski, A., Złoch, M., Walczak-Skierska, J., et al., ,,Silver Nanoparticle Targets Fabricated Using Chemical Vapor Deposition Method for Differentiation of Bacteria Based on Lipidomic Profiles in Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry'' *Antibiotics* **2023**, *12*(5), 874.

[58] Piszczek, P., Radtke, A., Silver Nanoparticles Fabricated Using Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Techniques: Properties, Applications and Perspectives: Review, in: *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*, InTech, **2018**.

[59] Lue, J.-T., ,,A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles'' *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2001**,(62), 1599–1612.

[60] Gurunathan, S., Park, J.H., Han, J.W., Kim, J.H., ,,Comparative assessment of the apoptotic potential of silver nanoparticles synthesized by Bacillus tequilensis and Calocybe indica in MDA-MB-231 human breast cancer cells: Targeting p53 for anticancer therapy'' *Int J Nanomedicine* **2015**, *10*, 4203–4223.

[61] Zhang, X.F., Liu, Z.G., Shen, W., Gurunathan, S., ,,Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches'' *Int J Mol Sci* **2016**, *17*(9), 1534.

[62] Yeh, Y.C., Creran, B., Rotello, V.M., ,,Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bionanotechnology'' *Nanoscale* **2012**, *4*(6), 1871–1880.

[63] Amendola, V., Meneghetti, M., Stener, M., Guo, Y., et al., Physico-Chemical Characteristics of Gold Nanoparticles, in: *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier B.V., **2014**, pp. 81–152.

[64] Gutiérrez-Sánchez, C., Pita, M., Vaz-Domínguez, C., Shleev, S., et al., ,,Gold nanoparticles as electronic bridges for laccase-based biocathodes'' *J Am Chem Soc* **2012**, *134*(41), 17212–17220.

[65] Hammami, I., Alabdallah, N.M., Jomaa, A. Al, Kamoun, M., ,,Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications'' *J King Saud Univ Sci* **2021**, *33*(7), 101560.

[66] Rad, A.G., Abbasi, H., Afzali, M.H., Gold nanoparticles: Synthesising, characterizing and reviewing novel application in recent years, in: *Physics Procedia*, Elsevier B.V., **2011**, pp. 203–208.

[67] Loiseau, A., Asila, V., Boitel-Aullen, G., Lam, M., et al., ,,Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing'' *Biosensors (Basel)* **2019**, *9*(2), 78.

[68] Li, W.R., Xie, X.B., Shi, Q.S., Zeng, H.Y., et al., ,,Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli'' *Appl Microbiol Biotechnol* **2010**, *85*(4), 1115–1122.

[69] Natsuki, J., ,,A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications'' *International Journal of Materials Science and Applications* **2015**, *4*(5), 325.

[70] Jiang, Y., Shi, M., Liu, Y., Wan, S., et al., ,,Aptamer/AuNP Biosensor for Colorimetric Profiling of Exosomal Proteins'' *Angewandte Chemie - International Edition* **2017**, *56*(39), 11916–11920.

[71] Odarchenko, Y., Martin, D.J., Arnold, T., Beale, A.M., ,,CO oxidation over supported gold nanoparticles as revealed by: Operando grazing incidence X-ray scattering analysis'' *Faraday Discuss* **2018**, *208*, 243–254.

[72] Zhang, J., Ahmadi, M., Fargas, G., Perinka, N., et al., ,,Silver Nanoparticles for Conductive Inks: From Synthesis and Ink Formulation to Their Use in Printing Technologies'' *Metals (Basel)* **2022**, *12*(2).

[73] Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., ,,The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment'' *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*(3), 668–677.

[74] Maier, S.A., Plasmonics : fundamentals and applications, Springer, **2007**.

[75] Novotny, L., Hecht, B., Principles of Nano-Optics, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge **2009**.

[76] Helmlinger, J., Sengstock, C., Groß-Heitfeld, C., Mayer, C., et al., ,,Silver nanoparticles with different size and shape: Equal cytotoxicity, but different antibacterial effects'' *RSC Adv* **2016**, *6*(22), 18490–18501.

[77] Kołątaj, K., Krajczewski, J., Kudelski, A., ,,Plasmonic nanoparticles for environmental analysis'' *Environ Chem Lett* **2020**, *18*(3), 529–542.

[78] Deng, W., Xie, F., Baltar, H.T.M.C.M., Goldys, E.M., ,,Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: Here, now and beyond'' *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*(38), 15695–15708.

[79] Geddes, C.D., Lakowicz, J.R., ,,Metal-Enhanced Fluorescence'' *J Fluoresc* **2002**, *12*(2), 121–129.

[80] Niedziółka-Jönsson, J., Mackowski, S., ,,Plasmonics with metallic nanowires'' *Materials* **2019**, *12*(9).

[81] Lakowicz, J.R., Shen, Y., D'Auria, S., Malicka, J., et al., ,,Radiative decay engineering: 2. Effects of silver island films on fluorescence intensity, lifetimes, and resonance energy transfer'' *Anal Biochem* **2002**, *301*(2), 261–277.

[82] Maćkowski, S., ,,Hybrid nanostructures for efficient light harvesting'' *Journal of Physics Condensed Matter* **2010**, *22*(19), 193102.

[83] Anger, P., Bharadwaj, P., Novotny, L., ,,Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence'' *Phys Rev Lett* **2006**, *96*(11), 113002.

[84] Nishi, H., Asahi, T., Kobatake, S., ,,Plasmonic enhancement of gold nanoparticles on photocycloreversion reaction of diarylethene derivatives depending on particle size, distance

from the particle surface, and irradiation wavelength'' *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*(14), 4898–4905.

[85] Zhang, J., Zhang, L., Xu, W., ,,Surface plasmon polaritons: Physics and applications'' *J Phys D Appl Phys* **2012**, *45*(11).

[86] Wild, B., Cao, L., Sun, Y., Khanal, B.P., et al., ,,Propagation lengths and group velocities of plasmons in chemically synthesized gold and silver nanowires'' *ACS Nano* **2012**, *6*(1), 472–482.

[87] Goodfellow, K.M., Beams, R., Chakraborty, C., Novotny, L., et al., ,,Integrated nanophotonics based on nanowire plasmons and atomically thin material'' *Optica* **2014**, *1*(3), 149.

[88] Wei, H., Zhang, S., Tian, X., Xu, H., ,,Highly tunable propagating surface plasmons on supported silver nanowires'' *Proc Natl Acad Sci U S A* **2013**, *110*(12), 4494–4499.

[89] Song, M., Dellinger, J., Demichel, O., Buret, M., et al., ,,Selective excitation of surface plasmon modes propagating in Ag nanowires'' *Opt Express* **2017**, *25*(8), 9138–9149.

[90] Guo, G.P., Yang, R., Ren, X.F., Wang, L.L., et al., ,,Excitation of surface plasmons in a single silver nanowire using higher-order-mode light'' *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **2010**, *42*(5), 1751–1754.

[91] Ma, Y., Li, X., Yu, H., Tong, L., et al., ,,Direct measurement of propagation losses in silver nanowires'' *Opt Lett* **2010**, *35*(8), 1160–1162.

[92] Ćwierzona, M., Sulowska, K., Antoniak, M.A., Żebrowski, M., et al., ,,Precise laser-cutting of single silver nanowires for direct measurement of SPPs propagation losses'' *Appl Phys Lett* **2022**, *120*(26).

[93] Prymaczek, A., Cwierzona, M., Grzelak, J., Kowalska, D., et al., ,,Remote activation and detection of up-converted luminescence: Via surface plasmon polaritons propagating in a silver nanowire'' *Nanoscale* **2018**, *10*(26), 12841–12847.

[94] Misirli, G.M., Sridharan, K., Abrantes, S.M.P., ,,A Review on Nanostructured Silver as A Basic Ingredient in Medicine: Physicochemical Parameters and Characterization'' *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2021**, *12*, 440–461.

[95] Bulavinets, T., Varyshchuk, V., Yaremchuk, I., Bobitski, Y., Design and synthesis of silver nanoparticles with different shapes under the influence of photon flows, in: *Springer Proceedings in Physics*, Springer Science and Business Media, LLC, **2018**, pp. 231–241.

[96] Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y., et al., ,,Upconversion luminescent materials: Advances and applications'' *Chem Rev* **2015**, *115*(1), 395–465.

[97] Auzel, F., ,,Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids'' *Chem Rev* **2004**, *104*(1), 139–173.

[98] Wiwatowski, K., Sulowska, K., Houssaini, R., Pilch-Wróbel, A., et al., ,,Single up-conversion nanocrystal as a local temperature probe of electrically heated silver nanowire'' *Nanoscale* **2023**, *15*(25), 10614–10622.

[99] Feng, Z., Lin, L., Wang, Z., Zheng, Z., ,,Highly efficient and wide range low temperature sensing of upconversion luminescence of NaYF4: Er3+ nanoparticles: Effects of concentration of active or sensitive ions, excitation power and particle size on temperature sensing sensitivity'' *Opt Commun* **2021**, *491*, 126842.

[100] Li, X., Qian, C., Shen, R., Xiao, H., et al., ,,Fluorescence fiber optic temperature sensor based on fused upconversion luminescent nanoparticles'' *Opt Express* **2018**, *26*(23), 30753–30761.

[101] Moon, B.S., Lee, T.K., Jeon, W.C., Kwak, S.K., et al., ,,Continuous-wave upconversion lasing with a sub-10 W cm−2 threshold enabled by atomic disorder in the host matrix'' *Nat Commun* **2021**, *12*(1), 4437.

[102] Jiang, B., Hu, Y., Ren, L., Zhou, H., et al., ,,Four-And five-photon upconversion lasing from rare earth elements under continuous-wave pump and room temperature'' *Nanophotonics* **2022**, *11*(18), 4315–4322.

[103] Sandrock, T., Scheife, H., Heumann, E., Huber, G., High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature, **1997**.

[104] González-Béjar, M., Francés-Soriano, L., Pérez-Prieto, J., ,,Upconversion nanoparticles for bioimaging and regenerative medicine'' *Front Bioeng Biotechnol* **2016**, *4*(47).

[105] Liang, G., Wang, H., Shi, H., Wang, H., et al., ,,Recent progress in the development of upconversion nanomaterials in bioimaging and disease treatment'' *J Nanobiotechnology* **2020**, *18*(1), 154.

[106] Lai, W.F., Rogach, A.L., Wong, W.T., ,,Molecular design of upconversion nanoparticles for gene delivery'' *Chem Sci* **2017**, *8*(11), 7339–7358.

[107] Lee, G., Park, Y. Il, ,,Lanthanide-doped upconversion nanocarriers for drug and gene delivery'' *Nanomaterials* **2018**, *8*(7), 511.

[108] Wang, C., Cheng, L., Liu, Z., ,,Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy'' *Biomaterials* **2011**, *32*(4), 1110–1120.

[109] Zhang, F., Photon Upconversion Nanomaterials, Lockwood, Springer, **2015**.

[110] Balaram, V., ,,Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact'' *Geoscience Frontiers* **2019**, *10*(4), 1285–1303.

[111] Brzyska, W., Lantanowce i aktynowce, Wydawnictwo WNT, **1996**.

[112] Osazuwa, O.U., Abidin, S.Z., ,,An overview on the role of lanthanide series (rare earth metals) in H2 and syngas production from CH4 reforming processes'' *Chem Eng Sci* **2020**, *227*, 115863.

[113] Archana, L.S., Rajendran, D.N., Luminescence of rare earth doped ZnS nanophosphors for the applications in optical displays, in: *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, **2020**, pp. 461–467.

[114] Tripathi, S., Tiwari, R., Shrivastava, A.K., Singh, V.K., et al., ,,A review reports on rare earth activated AZrO3 (A = Ba, Ca, Sr) phosphors for display and sensing applications'' *Optik (Stuttg)* **2018**, *157*, 365–381.

[115] Kuriki, K., Koike, Y., Okamoto, Y., ,,Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes'' *Chem Rev* **2002**, *102*(6), 2347–2356.

[116] Schartner, E.P., Jin, D., Ebendorff-Heidepriem, H., Piper, J.A., et al., ,,Lanthanide upconversion within microstructured optical fibers: Improved detection limits for sensing and the demonstration of a new tool for nanocrystal characterization'' *Nanoscale* **2012**, *4*(23), 7448–7451.

[117] Fischbacher, J., Kovacs, A., Gusenbauer, M., Oezelt, H., et al., ,,Micromagnetics of rare-earth efficient permanent magnets'' *J Phys D Appl Phys* **2018**, *51*(19), 193002.

[118] Coey, J.M.D., ,,Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets'' *Engineering* **2020**, *6*(2), 119–131.

[119] Trench, A., Sykes, J.P., ,,Rare Earth Permanent Magnets and Their Place in the Future Economy'' *Engineering* **2020**, *6*(2), 115–118.

[120] Feofilov, S.P., ,,Spectroscopy of Dielectric Nanocrystals Doped by Rare-Earth and Transition-Metal Ions'' *Physics of the Solid /State* **2002**, *44*(8), 1407–1414.

[121] Iacob, M., Airinei, A., Asandulesa, M., Dascalu, M., et al., ,,Silicone elastomers filled with rare earth oxides'' *Mater Res Express* **2020**, *7*(3).

[122] Naccache, R., Yu, Q., Capobianco, J.A., ,,The Fluoride host: Nucleation, growth, and upconversion of lanthanide-doped nanoparticles'' *Adv Opt Mater* **2015**, *3*(4), 482–509.

[123] Niu, W., Wu, S., Zhang, S., Su, L.T., et al., ,,Multicolor tunability and upconversion enhancement of fluoride nanoparticles by oxygen dopant'' *Nanoscale* **2013**, *5*(17), 8164–8171.

[124] Chew, C.K.T., Salcianu, C., Bishop, P., Carmalt, C.J., et al., ,,Functional thin film coatings incorporating gold nanoparticles in a transparent conducting fluorine doped tin oxide matrix'' *J Mater Chem C Mater* **2015**, *3*(5), 1118–1125.

[125] Philipps, J.F., Töpfer, T., Ebendorff-Heidepriem, H., Ehrt, D., et al., ,,Spectroscopic and lasing properties of Er3+:Yb3+-doped fluoride phosphate glasses'' *Appl Phys B* **2001**, *72*(4), 399–405.

[126] Wiesholler, L.M., Frenzel, F., Grauel, B., Würth, C., et al., ,,Yb,Nd,Er-doped upconversion nanoparticles: 980 nm: Versus 808 nm excitation'' *Nanoscale* **2019**, *11*(28), 13440–13449.

[127] Suyver, J.F., Grimm, J., Van Veen, M.K., Biner, D., et al., ,,Upconversion spectroscopy and properties of NaYF4 doped with Er3+, Tm3+ and/or Yb3+'' *J Lumin* **2006**, *117*(1), 1–12.

[128] Piatkowski, D., Schmidt, M.K., Twardowska, M., Nyk, M., et al., ,,Spectral selectivity of plasmonic interactions between individual up-converting nanocrystals and spherical gold nanoparticles'' *Materials* **2017**, *10*(8).

[129] Boyer, J.C., Carling, C.J., Gates, B.D., Branda, N.R., ,,Two-way photoswitching using one type of near-infrared light, upconverting nanoparticles, and changing only the light intensity'' *J Am Chem Soc* **2010**, *132*(44), 15766–15772.

[130] Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B.T., Herricks, T., et al., ,,Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)'' *Chemistry of Materials* **2002**, *14*(11), 4736–4745.

[131] Grzelak, J., Sulowska, K., Leśniewski, A., Roźniecka, E., et al., ,,Capturing fluorescing viruses with silver nanowires'' *Sens Actuators B Chem* **2018**, *273*, 689–695.

[132] Olejnik, M., Twardowska, M., Zaleszczyk, W., Mackowski, S., Bioconjugation of Silver Nanowires with Photosynthetic Light-Harvesting Complexes, **2012**.

[133] Prymaczek, A., Struktura hybrydowa grafen - nanokryształy NaYF4:Er3+/Yb3+ jako nowa platforma dla optoelektroniki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika , **2020**.

[134] Nyk, M., Kumar, R., Ohulchanskyy, T.Y., Bergey, E.J., et al., ,,High contrast in vitro and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in Tm 3+ and Yb 3+ doped fluoride nanophosphors'' *Nano Lett* **2008**, *8*(11), 3834–3838.

[135] Agilent Technologies, Technical report: Measuring baseline-corrected spectra on a Cary 60 UV-Vis, n.d.

[136] Instructions for use Femtotips ® /Femtotip II, n.d.

[137] Eppendorf, Operating manual FemtoJet 4i, n.d.

[138] Kowalska, D., Krajnik, B., Olejnik, M., Twardowska, M., et al., ,,Metal-enhanced fluorescence of chlorophylls in light-harvesting complexes coupled to silver nanowires'' *The Scientific World Journal* **2013**, *2013*.

[139] Twardowska, M., Olejnik, M., Mackowski, S., ,,Photostability of photosynthetic complexes coupled to silver nanowires'' *Photonics Lett Pol* **2013**, *5*(2), 51–53.

[140] Olejnik, M., Krajnik, B., Kowalska, D., Twardowska, M., et al., ,,Imaging of fluorescence enhancement in photosynthetic complexes coupled to silver nanowires'' *Appl Phys Lett* **2013**, *102*(8), 083703.

[141] Paul, A., Zhen, Y.R., Wang, Y., Chang, W.S., et al., ,,Dye-assisted gain of strongly confined surface plasmon polaritons in silver nanowires'' *Nano Lett* **2014**, *14*(6), 3628–3633.

[142] Du, X., Wang, X., Meng, L., Bu, Y., et al., ,,Enhance the Er3+ Upconversion Luminescence by Constructing NaGdF4:Er3+@NaGdF4:Er3+ Active-Core/Active-Shell Nanocrystals'' *Nanoscale Res Lett* **2017**, *12*(1), 163.

[143] Klier, D.T., Kumke, M.U., ,,Upconversion Luminescence Properties of $NaYF_4$:Yb:Er Nanoparticles Codoped with Gd^{3+}'' *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*(6), 3363–3373.

4

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe:

- A. Jakimińska, K. Sulowska, M. Biały, M. Jankowska, K. Wiwatowski, W. Macyk, S. Maćkowski, J. Niedziółka-Jönsson ,,Remote Photocatalysis–The Photocatalytic Activity of TiO2 Excited Via Surface Plasmon Polariton Propagation in a Single Silver Nanowire" The Journal of Physical Chemistry C, 128 (50), (2025), 21343-21348
- M. Biały, M. Jankowska, K. Sulowska, M. Szalkowski, J. Niedziółka-Jönsson, S. Maćkowski „Controlled encapsulation of colloidal semiconductor quantum dots in a microdroplet" Phys. Chem. Chem. Phys., 27, (2025), 346-354
- M. Jankowska, K. Sulowska, K. Wiwatowski, J. Niedziółka-Jönsson, S. Maćkowski ,,Real-Time Fluorescence Imaging of His-Tag-Driven Conjugation of mCherry Proteins to Silver Nanowires" Chemosensors, 10 (4) (2022),149
- M. Ćwik, K. Sulowska, D. Buczyńska , E. Roźniecka , M. Jankowska, S. Maćkowski, J. Niedziółka-Jönsson ,,Controlling plasmon propagation and enhancement via reducing agent in wet chemistry synthesized silver nanowires" Optics Express, 29 (6) (2021), 8834-8845

Udział w konferencjach naukowych:

<u>18th Conference on Methods and Application in Fluorescence, Walencja, Hiszpania</u>

Prezentacja, Activation of photochromic molecules by luminescence emission of up-conversion nanoparticles

Martyna Jankowska, Michał Żebrowski, Saioa Cobo, Magda Antoniak, Marcin Nyk, Dawid Piątkowski, Sebastian Maćkowski

<u>Single-Molecule Sensors and nanoSystems International Conference, Paryż, Francja</u>

Prezentacja, Difference in optical properties of hybrid nanostructures containing silica-coated Ag2S quantum dots with gold island and gold layer

Martyna Jankowska, Marta Gordel-Wójcik, Sebastian Maćkowski

<u>Photonic West, San Francisco, Stany Zjednoczone 2023</u>

Prezentacja, Controlling fluorescent from photochromic molecules vis plasmonic silver nanowires,

M. Jankowska, K. Sulowska, M. Ćwierzona, S. Cobo, D. Piątkowski, S. Maćkowski

Nanophotonics and Micro/Nano optics International Conference, Barcelona, Hiszpania, 2023

Plakat, Influence of distance berween silver nanowires and DTE molecules on the photochromic reaction

M. Jankowska, A. Lech, G. Celichowski, S. Cobo, S. Maćkowski

Nanophotonics In Toruń, Toruń, Polska, 2022

Plakat, Metal enhancement fluorescence of photochromic DTE molecules

M. Jankowska, K. Sulowska, S. Cobo, S. Maćkowski

International Conference on Hole Burning, Single Molecule and Related Spectroscopies, Bayeruth, Niemcy, 2022

Prezentacja, Remote switching of photochromic molecules via silver nanowire

M. Jankowska, K. Sulowska, M. Ćwierzona, S. Cobo, D. Piątkowski, S. Maćkowski

17th Conference on Methods and Application in Fluorescence, Gothenburg, Szwecja, 2022

Plakat, Metal enhancement fluorescence of photochromic DTE molecules

M. Jankowska, K. Sulowska, S. Cobo, S. Maćkowski

NanoTech Poland, Poznań, Polska, 2022

Prezentacja, Real-time fluorescence imaging of conjugation between mCherry protein and silver nanowires

M. Jankowska, K. Sulowska, K. Wiwatowski, J. Niedziolka-Jonsson, S. Maćkowski

Quantum Nanophotonics, Benasque, Hiszpania, 2020

Plakat, Plasmon Enhancement of photoswitchable fluorescent protein

M. Domagalska, K. Sulowska, J. Grzelak, J. Niedziółka-Jönsson, S. Maćkowski