ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 6, с. 436–445

ФОТОХИМИЯ

УДК 514.14

МУЛЬТИФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ КАК “СУПЕР-ФОТОХРОМЫ” ДЛЯ ФОТОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛОГИЧЕСКИХ ВЕНТИЛЕЙ

© 2021 г. М. Ф. Будыка[a], *, П. А. Никулин[a], [1]

[a] *Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1l, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**E-mail: budyka@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.
После доработки 31.05.2021 г.
Принята к публикации 06.07.2021 г.

При функционировании фотохромов в качестве фотонных молекулярных логических вентилей (МЛВ) на уровне одной молекулы возникает проблема неопределенности конечного состояния вентиля, поскольку фотоизомеризация фотохрома представляет собой вероятностный процесс. Для решения этой проблемы в качестве МЛВ предложено использовать самоорганизующиеся мультифотохромные системы (МФС) на основе гибридных органо-неорганических наночастиц (ГНЧ) – коньюгатов коллоидных квантовых точек (КТ) и органических фотохромов. КТ в ГНЧ является платформой для координации фотохромного лиганда (ФЛ), содержащего специальные “якорные” группы. ФЛ имеет, как минимум, 2 спектрально различимых изомера. МФС, содержащая *n* молекул ФЛ, представляет собой “супер-фотохром”, имеющий, как минимум, (n + 1) спектрально различимых изомеров. Впервые показано, что МФС на основе КТ CdS и антрилхинолилэтиленового ФЛ, переключающаяся по механизму обратимой *транс-цис* фотоизомеризации, способна функционировать как полностью фотонный МЛВ, поскольку выходной сигнал считывается по флуоресценции ФЛ или КТ. Гомогенность входных и выходных сигналов. которыми являются кванты света, открывает новые возможности для дизайна и создания молекулярных фотонных устройств, в том числе средств обработки цифровой информации на молекулярном уровне.

Ключевые слова: квантовая точка, гибридная наночастица, фотохром, диарилэтилен, фотоизомеризация, квантовый выход, люминесценция, молекулярный логический вентиль

DOI: 10.31857/S0023119321060036

Гибридные органо-неорганические наночастицы (**ГНЧ**) – коньюгаты – активно исследуются в последнее время, как для выявления фундаментальных закономерностей, так и с точки зрения возможного практического применения [1–5]. Как правило, ГНЧ представляет собой коллоидную полупроводниковую квантовую точку (**КТ**), содержащую в органической оболочке “функциональный” лиганд, который способен определенным образом реагировать на внешнее воздействие, т.е. выполняет функцию рецептора. В зависимости от состояния лиганда, в ГНЧ возможен перенос энергии (**ПЭ**) и/или фотоиндуцированный перенос электрона (**ФПЭ**) между КТ и лигандом, оба процесса приводят к тушению КТ. Благодаря этому люминесцентными свойствами КТ в составе ГНЧ можно управлять путем внешнего воздействия на функциональный лиганд. При этом меняется состояние лиганда и условия для ПЭ и/или ФПЭ между КТ и лигандом, что приводит к включению–выключению люминесценции КТ. Этот эффект активно применяется в хемо- и биосенсорах [4–7].

Особый интерес привлекают ГНЧ, в которых функциональным является фотохромный лиганд (**ФЛ**), поскольку управлять свойствами таких ГНЧ можно с помощью света, переводя ФЛ из одной изомерной формы в другую за счет реакции фотоизомеризации, меняя длину волны света, его интенсивность, время облучения [1, 8–15]. Фотоуправляемые люминесцентные ГНЧ представляют интерес для флуоресцентной микроскопии, систем хранения и обработки информации, разных оптических устройств [1, 7, 16]. Несмотря на то, что имеются примеры двухцветных фотопере-

[1] Текущий адрес: Institute for Molecules and Materials, Radboud University Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands.

ключаемых ГНЧ, в которых используется люминесценция как КТ, так и ФЛ [13, 15], в преобладающем большинстве случаев основным "функциюобразующим" элементом фотоуправляемой ГНЧ является КТ, а фотохром выполняет лишь вспомогательную роль, модулируя свойства КТ [17–20].

В настоящей работе предложен принципиально другой подход к использованию ГНЧ на основе КТ и фотохромов. При таком подходе основным функцию-образующим элементом ГНЧ является фотохром, а КТ выступает как платформа для самосборки мультифотохромной системы (**МФС**); кроме того, люминесценцию КТ можно использовать как дополнительный канал считывания информации. В МФС многократно повышается вероятность переключения фотохрома, поэтому она способна полноценно функционировать на уровне единичной частицы как фотонный МЛВ и таким образом решить проблему вероятности переключения единичной молекулы фотохрома.

Фотохромы, благодаря свойству обратимо переходить под действием света между двумя состояниями, сами по себе активно исследуются как фотонные молекулярные переключатели (**МП**) и молекулярные логические вентили (**МЛВ**) [21–26]. Преимуществом таких устройств по сравнению с применяемыми в настоящее время полупроводниковыми аналогами является малый размер, определяемый размером молекулы, и быстрота переключения, определяемая скоростью фотоизомеризации.

Однако при использовании фотохромов в качестве МП и МЛВ возникает ряд фундаментальных проблем [24]. Одна из них – проблема квантового выхода и связанная с ней проблема вероятности переключения фотонного молекулярного устройства. Эта проблема возникает при переходе от модельных исследований массива молекул фотохрома к исследованию единичных молекулы. При облучении единичной молекулы происходит неконтролируемое (внезапное) переключение фотохрома из одного состояния в другое, причем наблюдается довольно широкое распределение времен переключения [27]. Из-за этого нельзя точно предсказать, в каком состоянии окажется фотохром после внешнего воздействия.

Рассмотрим эту проблему на примере обратимой реакции *транс-цис* фотоизомеризации, схема 1, которая, наряду с другими реакциями фотохромов, применяется для моделирования функций фотонных МП и МЛВ [24].

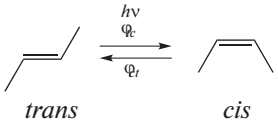

Схема 1. Обратимая реакция *транс-цис* фотоизомеризации.

Квантовый выход реакции (φ), например, в направлении *транс* → *цис* (φ_{tc}) определяется отношением константы скорости реакции изомеризации в возбужденном состоянии (k_{tc}) к сумме констант скоростей (k_i) всех процессов, происходящих в этом состоянии (без учета фактора распределения) [28]:

$$\varphi_{tc} = \frac{k_{tc}}{\sum_i k_i}.$$

На уровне единичной молекулы квантовый выход φ – это вероятность изомеризации фотохрома, т.е. вероятность переключения фотонного МП из одного состояния в другое. Поглотив квант света, МП с вероятностью φ может переключиться в другое состояние и с вероятностью (1 – φ) может остаться в исходном состоянии. Предельное значение φ = 1, но обычно оно меньше. Например, при изомеризации диарилэтиленов по диабатическому механизму предельное значение φ равно 0.5, а для некоторых фотохромов φ имеет порядок величины 10^{-4}–10^{-3} [28]. Здесь следует отметить, что значение φ = 1 является идеальным для переключения МП только в одну сторону. Потому что, если прямая и обратная фотоизомеризация происходят по одному и тому же пути, то для обратной реакции φ = 0, и такой МП невозможно под действием света вернуть в исходное состояния, т.е. переключатель перестает быть полностью фотонным.

Большинство исследований фотохромов проводится в растворах, полимерных пленках или кристаллах с участием больших ансамблей молекул, и на этом уровне квантовый выход – это статистический параметр, который экспериментально определяется как отношение числа прореагировавших (или образовавшихся) молекул к числу поглощенных квантов света или как отношение скоростей соответствующих процессов.

Поскольку спектры *транс*- и *цис*- изомеров частично или полностью перекрываются, при облучении фотохрома светом в области поглощения обоих изомеров одновременно протекают обе реакции, показанные на схеме 1. Поэтому какой бы из изомеров не был взят в качестве субстрата, при облучении, в конце концов, достигается фотостационарное состояние (ФС), в котором скорости прямой и обратной реакций равны, и концентрации изомеров перестают меняться. В ФС всегда присутствуют оба изомера, а состав $ФС_\lambda$ зависит от длины волны λ действующего света и определяется уравнением (1).

$$(\varphi_{tc}\varepsilon_t(c_t))_\lambda = (\varphi_{ct}\varepsilon_c(c_c))_\lambda, \quad (1)$$

где c_i – концентрация изомера *i* (c_t, *транс*-изомера, или c_c, *цис*-изомера), а ε_i – его молярный показатель поглощения (**МПП**) на длине волны

облучения λ. Обычно состав ФС характеризуется параметром α – долей *цис*-изомера в смеси, $\alpha_\lambda = (c_c/(c_t + c_c))_\lambda$.

При моделировании функций МП и МЛВ с ансамблями молекул переключение происходит не между чистыми *транс*- и *цис*-изомерами, а между ФС, различающимися по содержанию этих изомеров. В стандартном спектроскопическом образце – кювете, содержащей 2 мл 10^{-5} М раствора, содержится 1.2×10^{16} молекул фотохрома. Чувствительность переключения зависит от оптических свойств фотохрома. При считывании выходного сигнала по оптической плотности, при различии МПП *транс*- и *цис*-изомеров на ~10^3 $М^{-1}$ $см^{-1}$ и чувствительности спектрофотометра 0.001, можно различить два ФС, различающиеся по составу на 10%, что для ансамбля в кювете составляет 1.2×10^{14} молекул фотохрома. При считывании выходного сигнала по люминесценции чувствительность выше, и размер ансамбля молекул можно уменьшить. Минимальный возможный размер ансамбля для этого примера равен 10 молекулам, потому что различие ФС на 10% соответствует всего 1 молекуле – минимально возможному различию. При переходе от ансамбля молекул на уровень одной молекулы, на котором должен функционировать фотонный МП, понятие ФС неприменимо, поэтому результаты, полученные с ансамблями молекул, могут быть неприменимы для предсказания поведения одной молекулы.

Таким образом, при действии входного сигнала (кванта света) на МП, состоящий из единичной молекулы, неизвестно, какой будет выходной сигнал, т.к. на выходе может быть любой из изомеров – *транс*- или *цис*-изомер. Увеличение времени облучения не решает проблему, на выходе все равно будет неопределенность, т.к. вероятность оказаться в той или иной изомерной форме не зависит от числа последовательно поглощенных квантов. Действительно, в эксперименте с одной молекулой при непрерывном облучении наблюдались внезапные неконтролируемые переключения между изомерами, причем время переключения варьировалось в широком интервале [29]. В этом смысле изомеризация одной молекулы – это стохастический (случайный) процесс.

В отличие от этого, при облучении массива молекул при достаточной дозе (интенсивности света и времени облучения) на выходе всегда будет ФС с определенным соотношением *транс*- и *цис*-изомеров, поэтому изомеризация массива – это детерминированный процесс.

Из этого следует, что перейти от стохастического к детерминированному режиму переключения фотонного МП можно путем использования не единичной молекулы фотохрома, а ансамбля параллельно работающих молекул [24]. Даже в сравнительно небольшом ансамбле можно существенно повысить вероятность переключения. Так, при вероятности переключения одной молекулы фотохрома φ, вероятность переключения хотя бы одной молекулы в ансамбле из *n* молекул равна $1 - (1 - \varphi)^n$, поэтому, например, при $\varphi = 0.3$ и $n = 10$ вероятность переключения составляет уже 0.97, а вероятность остаться в исходном состоянии, соответственно, 0.03, вместо 0.7 для одной молекулы. Для ансамбля из 1000 молекул вероятность остаться в исходном состоянии равна 1.3×10^{-157}, для ансамбля молекул в кювете вероятность можно считать равной 0. Переключение ансамбля – детерминированный процесс.

Ансамбль из нескольких (десятков) молекул фотохрома, т.е. МФС – это наноконтейнер (нанореактор). Функцию такого наноконтейнера для сборки МФС могут выполнять мицеллы, нанопористые материалы, ГНЧ, и т.п.

Отметим, что фотохимические свойства массива молекул фотохрома и массива наночастиц МФС совпадают – для них можно получить любой состав ФС в пределах возможных значений, определяемых уравнением (1). Однако на уровне единичной молекулы или наночастицы свойства фотохрома и МФС принципиально различаются: для молекулы фотохрома понятие ФС неприменимо, в то время как для МФС можно получить набор дискретных ФС с минимальной разницей между ними в 1 молекулу фотохрома, и использовать это свойство для моделирования фотонных МЛВ.

В настоящей работе в качестве фотонных МЛВ – самоорганизующихся МФС – использованы ГНЧ на основе КТ CdS размером 3.5 нм, стабилизированные олеиновой кислотой (и октадеценом), содержащие в органической оболочке ФЛ, в качестве которого использован фотохром 1-(9-антрил)-2-(2-хинолил)этилен (AQE) с карбоксильной группой в положении 6, схема 2. В AQE-ФЛ карбоксильная группа выполняет роль “якорной” группы для связывания с поверхностью КТ. Под действием света AQE-ФЛ подвергается фотоизомеризации между *транс*- (*E*-) и *цис*- (*Z*-) изомерами, схема 2. Размер КТ и структура AQE-ФЛ подобраны таким образом, чтобы обеспечить оптимальное соотношение между спектральными свойствами компонентов ГНЧ, а именно, перекрывание полосы излучения КТ (417 нм) и полосы поглощения *E*-AQE-ФЛ (409 нм), что является необходимым условием для Фёрстеровского резонансного ПЭ (FRET) от КТ на *E*-AQE-ФЛ.

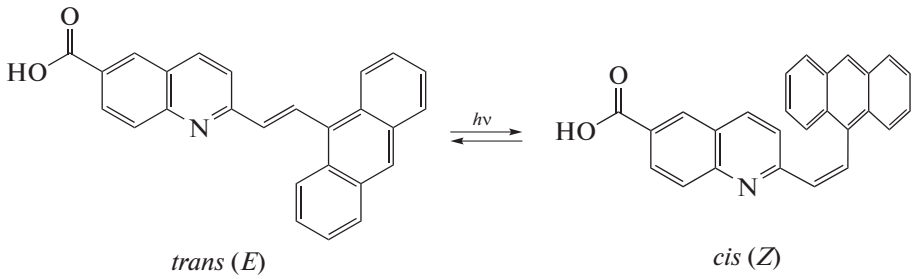

Схема 2. Реакция фотоизомеризации AQE-ФЛ.

Как показали исследования, предложенный подход позволил получить МФС, способную функционировать в качестве фотонного МЛВ и выполнять такие важные функции, как логическое сложение “ИЛИ” (OR) и логическое умножение “И” (AND), а также некоторые другие. Переключение между разными состояниями МЛВ происходит по механизму обратимой *транс-цис* фотоизомеризации ФЛ, а выходной сигнал считывается по флуоресценции ФЛ (*транс*-изомера) или КТ. В последнем случае модулирование люминесценции КТ происходит за счет разной эффективности FRET от КТ на ФЛ в зависимости от изомерного состояния (*транс*- или *цис*-) ФЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез КТ, AQE-ФЛ и ГНЧ на их основе описан ранее [15]. Диаметр синтезированных КТ CdS 3.5 нм, максимум длинноволновой полосы поглощения (ДВПП) 403 нм, молярный показатель поглощения (МПП) в максимуме $\varepsilon_{QD,\,max} = 3.1 \times \times 10^5$ M^{-1} $см^{-1}$, максимум и квантовый выход флуоресценции 417 нм и 0.12 соответственно [15]. Функциональный лиганд AQE-ФЛ в форме *транс*-изомера имеет максимум ДВПП при 409 нм и МПП 1.4×10^4 M^{-1} $см^{-1}$, для *цис*-изомера эти параметры равны 392 нм и 8.8×10^3 M^{-1} $см^{-1}$, соответственно. Максимум и квантовый выход флуоресценции *транс*-изомера 520 нм и 0.02 соответственно, *цис*-изомер не люминесцирует [15].

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400 с шагом 1 нм, спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55 в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН.

Все исследования выполнены при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в хлороформе в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $l = 1$ см при красном свете. В качестве источников света использовали светодиоды LED-371 ($\lambda_{max} = 371$ нм, ширина на полувысоте FWHM = 8 нм) и LED-462 ($\lambda_{max} = 462$ нм, FWHM = 20 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры *транс*- и *цис*-изомеров AQE-ФЛ, а также зависимость состава ФС – параметра α – от длины волны облучения. Как видно, максимальное содержание *цис*-изомера в ФС 90% достигается при облучении лиганда светом в диапазоне длин волн 450–455 нм, минимальное содержание 46% – при облучении светом в диапазоне 297–310 нм. Для этого фотохрома можно получить ФС, различающиеся на 40%, что для ансамбля с $n = 10$ соответствует 4 молекулам ФЛ. Минимальное различие в 1 молекулу для этого ансамбля соответствует различию в составе ФС 10%. Такие дискретные ФС, различающиеся на заданное количество молекул ФЛ, можно использовать для построения фотонных МЛВ.

По сравнению с органическими ковалентно-связанными МФС, например, диадами и триадами [21], состав которых точно известен, в ГНЧ трудно контролировать точное число молекул лиганда на конкретной наночастице. В то же время для ГНЧ состава QDL_n, где QD – это КТ, L – это ФЛ, а n – это среднее число молекул ФЛ в ГНЧ, параметр n легко определить путем аппроксимации экспериментальных спектров поглощения спектрами чистых КТ и ФЛ. Предполагается, что при связывании этих компонентов в единую гибридную наносистему их спектры не изменяются. Для исходной ГНЧ, включающей только *транс*-изомер ФЛ, оптическая плотность A_{QDL} определяется как

$$A_{QDL} = \varepsilon_{QDL} cl = (\varepsilon_{QD} + n\varepsilon_t)cl, \qquad (2)$$

где ε_{QDL}, ε_{QD}, ε_t – молярные показатели поглощения (МПП) ГНЧ, КТ и *транс*-изомера ФЛ соответственно, c – концентрация ГНЧ (равная концентрации КТ), l – оптический путь. После облучения светом оболочка ГНЧ состоит из смеси *транс*- и *цис*-изомеров ФЛ в соотношении $(1 - \alpha)/\alpha$, в этом случае в уравнении (2) член $n\varepsilon_t$ необходимо заменить на $n((1 - \alpha)\varepsilon_t + \alpha\varepsilon_c))$, где ε_c – МПП *цис*-изомера.

Запишем спектры компонентов в виде матрицы МПП $\mathbf{E} = [\mathbf{E}_{QD}, \mathbf{E}_t, \mathbf{E}_c]$, где $\mathbf{E}_i$ – вектор-столбец значений МПП компонента i (КТ, *транс*- и *цис*-изомера) в заданном диапазоне длин волн. Для

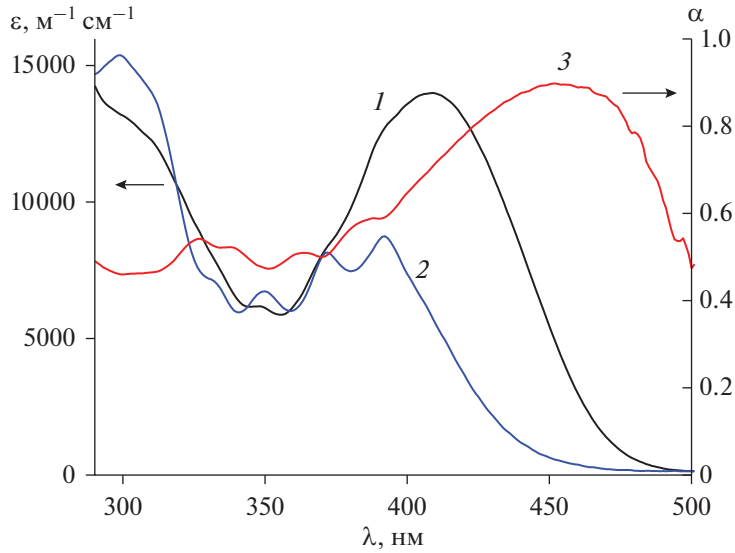

Рис. 1. Спектры поглощения AQE-ФЛ, *транс*-изомер (*1*) и *цис*-изомер (*2*); зависимость состава ФС (параметра α) от длины волны облучения.

определения параметра n необходимо найти матрицу (вектор-столбец) концентраций $\mathbf{C} = [c_{QD}; c_t; c_c]$, где c_{QD}, c_t и c_c – концентрация КТ, *транс*-изомера и *цис*-изомера ФЛ соответственно.

В матричном виде закон Бугера–Ламберта–Бера выглядит так:

$$\mathbf{A} = \mathbf{E}\mathbf{C}l,$$

где **A** – это спектр поглощения, представляющий собой вектор-столбец оптических плотностей в заданном диапазоне длин волн. Тогда матрицу концентраций компонентов легко найти путем обратного (левого) деления:

$$\mathbf{C} = \mathbf{E}l/\mathbf{A}.$$

Среднее число молекул ФЛ на одной КТ рассчитывали по формуле $n = (c_t + c_c)/c_{QD}$. В качестве критерия точности разложения использовали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = (\Sigma(A_{calc} - A_{exp})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная как сумма поглощения компонентов, A_{exp} – измеренная оптическая плотность ГНЧ, m – число экспериментальных точек (длин волн) в спектре поглощения. Эта ошибка должна быть сопоставима с точностью измерения прибора $\Delta A = 0.001$.

ГНЧ облучали светом 371 нм до получения ФС371, и светом 462 нм до ФС462. Спектры ФС подвергали процедуре разложения на компоненты (аппроксимации спектрами компонентов). В качестве примера, на рис. 2 показано разложение спектра поглощения исходной ГНЧ на компоненты. Полученные параметры разложения: c_{QD} – концентрация КТ (равная концентрации ГНЧ), n – количество молекул AQE-ФЛ в оболочке ГНЧ, α_λ – содержание *цис*-изомера в $ФС_\lambda$, ΔA – ошибка разложения – приведены в табл. 1.

Спектр исходной ГНЧ аппроксимировали в двух вариантах, используя урезанную матрицу МПП – только из спектров КТ и *транс*-изомера (в предположении отсутствия *цис*-изомера), а также без этого ограничения, используя полную матрицу МПП с *цис*-изомером. Как видно из табл. 1, эти варианты – примеры 1 и 2 – различаются ошибками аппроксимации лишь в шестом

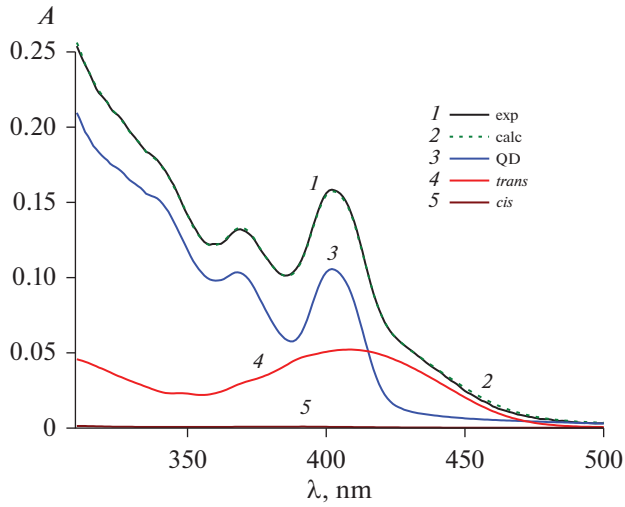

Рис. 2. Разложение спектра поглощения исходной ГНЧ (*1*) на спектры КТ (*3*), *транс*-изомера (*4*) и *цис*-изомера (*5*) с использованием полной матрицы МПП (см. текст); (*2*) – рассчитанный спектр ГНЧ.

Таблица 1. Параметры разложения спектров поглощения ГНЧ: концентрация КТ (c_{QD}), количество молекул AQE-ФЛ в оболочке ГНЧ (n), содержание *цис*-изомера в $ФС_\lambda$ (α_λ), ошибка разложения (ΔA)

№	образец	c_{QD}, 10^{-7} М	n	α_λ	ΔA
1[a]	ГНЧ	3.42	10.9	0	0.000932
2	ГНЧ	3.40	11.2	0.023	0.000925
3	$ФС_{371}$	3.42	11.5	0.542	0.001399
4	$ФС_{462}$	3.44	11.3	0.793	0.001483

[a] В предположении отсутствия *цис*-изомера, см. текст.

знаке после запятой, менее, чем на 10^{-5}, что на два порядка меньше точности измерений (10^{-3}). Наличие в исходной ГНЧ *цис*-изомера может свидетельствовать о засветке образца, несмотря на предпринимаемые предосторожности. Другое возможное объяснение – при объединении КТ и ФЛ в единую ГНЧ допущение о неизменности спектров компонентов, в целом, выполняется, однако небольшое возмущение спектров все же происходит, поэтому добавление при аппроксимации к двум спектрам (КТ и *транс*-изомера) третьего спектра (*цис*-изомера) немного уменьшает ошибку, которая ниже точности прибора. В таком случае расчетное содержание *цис*-изомера 2.3% в образце, где это изомер должен отсутствовать, является характеристикой точности расчета состава ФС. Без ущерба для дальнейшего рассмотрения полученные значения n можно округлить до $n = 11$.

Значение параметра α (содержания *цис*-изомера в ФС) при фотоизомеризации чистого ФЛ составляет 50% для $ФС_{371}$ и 89% для $ФС_{462}$, см. рис. 1, кривая *3*. Значение этого параметра при облучении ФЛ в составе ГНЧ равно 54% для $ФС_{371}$ и 79% для $ФС_{462}$, Табл. 1. Наблюдаемые различия в составах ФС при фотоизомеризации ФЛ в растворе и в оболочке ГНЧ, очевидно, связаны со сдвигом фотостационарного равновесия. Причиной сдвига может быть наличие в ГНЧ сенсибилизированной фотоизомеризации ФЛ вследствие FRET от КТ [15], дополнительно к прямому возбуждению изомеров; кроме того, возможны пространственные ограничения вследствие нахождения ФЛ в оболочке ГНЧ.

Следует подчеркнуть, что расчет состава ГНЧ (параметра n в QDL_n) по спектру поглощения дает *среднее* число молекул ФЛ в ГНЧ. Реально, в растворе находится смесь ГНЧ разного состава. В предположении, что в данном случае применимо распределение Пуассона [30], можно рассчитать, что при $n = 11$ одинаковая доля ГНЧ – по 12% имеет состав QDL_{10} и QDL_{11}, а более половины ГНЧ (55%) имеют в своей оболочке от 9 до 13 молекул ФЛ.

Под действием света, в результате фотоизомеризации AQE-ФЛ, образуются ГНЧ, содержащие смесь *транс*- и *цис*-изомеров фотохрома. Для детализации этого процесса, запишем общую брутто-формулу исходной ГНЧ QDL_{11}, содержащую только *транс*-(E) изомер фотохрома, в виде QDE_{11}. По мере фотоизомеризации и накопления в оболочке ГНЧ *цис*- (Z) изомера фотохрома последовательно образуются ГНЧ состава $QDE_{10}Z$, QDE_9Z_2, и т.д. Последняя в этом ряду ГНЧ, содержащая только *цис*-изомер фотохрома, имеет состав QDZ_{11} и не может быть получена фотохимически из QDE_{11} вследствие обратимости фотоизомеризации.

Как отмечалось выше, в отличие от органических ковалентно-связанных МФС, все молекулы которых одинаковы и имеют один и тот же состав, наночастицы гибридных МФС на основе КТ распределены по составу. Это же замечание относится и к структуре фотолизованной ГНЧ. Даже при одном и том же составе, например, QDE_9Z_2, конкретные наночастицы могут различаться по структуре, поскольку два Z-изомера могут по-разному располагаться друг относительно друга в оболочке ГНЧ – находиться рядом, или быть разделенными одним или несколькими E-изомерами.

Для целей использования ГНЧ в качестве МФС различие в структуре одинаковых по составу ГНЧ не существенно, поскольку предполагается, что спектр ГНЧ определяется составом, а структурно-различающиеся, но одинаковые по составу ГНЧ спектрально неразличимы. С учетом различия спектров изомеров только по составу ГНЧ, а не по структуре при одинаковом составе, для ГНЧ QDL_{11} существует 12 изомеров, которые можно различить спектрально, т.к. они содержат разное соотношение *транс*- и *цис*-изомеров ФЛ, от 11 : 0 в QDE_{11} до 0 : 11 в QDZ_{11}. Следовательно, МФС состава QDL_{11} можно рассматривать как супрамолекулярный “супер-фотохром”, имеющий 12 спектрально различимых изомеров, в отличие от “простых” молекулярных фотохромов, имеющих 2 таких изомера (*транс*- и *цис*-изомеры для ФЛ).

Теперь мы можем, исходя из полученных данных по составу ФС, рассчитать содержание в реакционной смеси конкретных изомеров супер-фото-

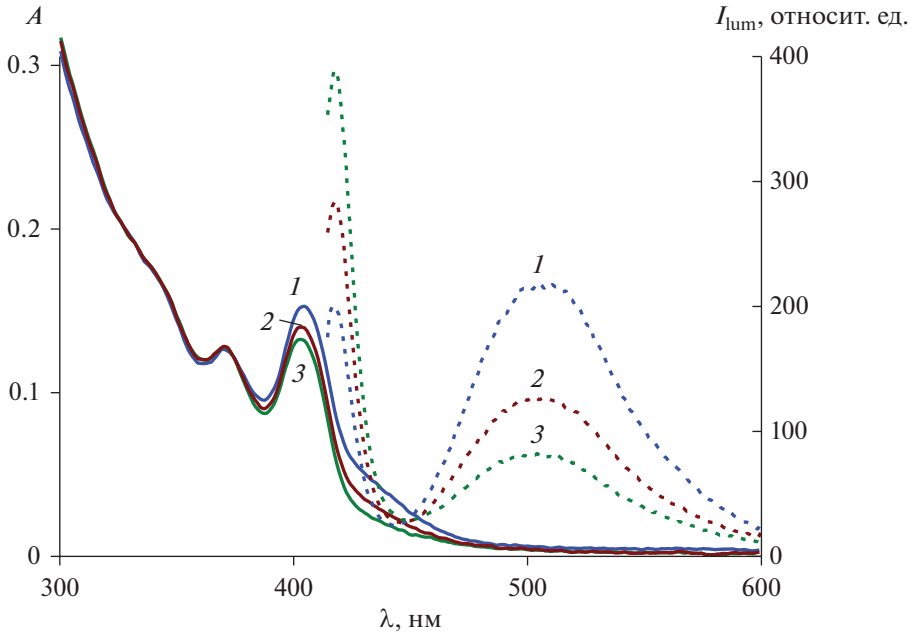

Рис. 3. Спектры поглощения (сплошные линии) и люминесценции (штриховые линии, возбуждение на 404 нм) исходной ГНЧ (*1*), $ФС_{371}$ (*2*) и $ФС_{462}$ (*3*).

хрома, представляющих собой ГНЧ разного состава. По данным табл. 1, $ФС_{371}$ содержит 54% *цис*-изомера, т.е. имеет брутто-формулу $QDE_{5.1}Z_{5.9}$, что формально соответствует смеси ГНЧ 90% QDE_5Z_6 и 10% QDE_6Z_5. Для упрощения обсуждения, здесь и далее указан средний состав ГНЧ, без учета распределения Пуассона. $ФС_{462}$ содержит 79% *цис*-изомера, т.е. имеет брутто-формулу $QDE_{2.3}Z_{8.7}$, что формально соответствует смеси ГНЧ 70% QDE_2Z_9 и 30% QDE_3Z_8. Различие в составе ФС на 25% при n = 11 формально соответствует 2.7 молекулам AQE-ФЛ, т.е. в среднем 30% ФС различаются на 2 молекулы, а 70% ФС – на 3 молекулы. Такое различие позволяет получить как минимум еще одно дискретное промежуточное состояние, отличающееся на 1 молекулу, если при переходе, например, от QDE_5Z_6 к QDE_3Z_8 переключать последовательно по одной молекуле AQE-ФЛ с промежуточным образованием QDE_4Z_7. Помолекулярное переключение было использовано нами для моделирования функций фотонных МЛВ.

На рис. 3 показаны спектры поглощения и люминесценции исходной ГНЧ QDE_{11} и фотостационарных состояний $ФС_{371}$ и $ФС_{462}$. Узкая полоса излучения с максимумом 417 нм характеризует зон-зонную флуоресценцию КТ, широкая полоса излучения с максимумом 505 нм относится к AQE-ФЛ, небольшой вклад в эту полосу вносит ловушечная флуоресценцию КТ. Как показано выше, переход от $ФС_{371}$ к $ФС_{462}$ и обратно соответствует фотоизомеризации 2–3 молекул AQE-ФЛ в оболочке ГНЧ. Различие в структуре двух молекул ФЛ, входящих в МФС – минимально необходимое для функционирования двухадресного фотонного МЛВ, т.к. каждый входной сигнал должен переключать не менее 1 молекулы.

Для моделирования функций МЛВ мы использовали $ФС_{462}$, которое в этом случае соответствовало исходному состоянию МЛВ (0,0). Двухадресный логический вентиль имеет два входных сигнала (input), in1 и in2, функцию которых выполняло облучение светом 371 нм в течение 3 мин. Однократное облучение ГНЧ переключало 1 молекулу AQE-ФЛ из *цис*- в *транс*-форму и соответствовало подаче сигнала на один из входов, in1 или in2, при этом достигались состояния МЛВ (1,0) или (0,1). Для возврата в исходное состояние – осуществления функции “сброс” (reset) – использовали облучение светом 462 нм в течение 16 мин. Двукратное воздействие, т.е. облучение светом 371 нм в течение 6 мин, переключало 2 молекулы AQE-ФЛ из *цис*- в *транс*-форму, что соответствовало подаче сигнала на оба входа и приводило к состоянию МЛВ (1,1). Выходной сигнал (output, out) измерялся по люминесценции AQE-ФЛ на длине волны 505 нм. Полученные значения интенсивности люминесценции в зависимости от воздействия на ГНЧ, т.е. в зависимости от состояния МЛВ показаны на рис. 4 в виде диаграммы.

Интенсивность люминесценции – это аналоговый сигнал, который при переходе от $ФС_{462}$ к $ФС_{371}$, согласно рис. 3, может принимать любое значение в диапазоне от 81 до 126 отн. ед. Для пе-

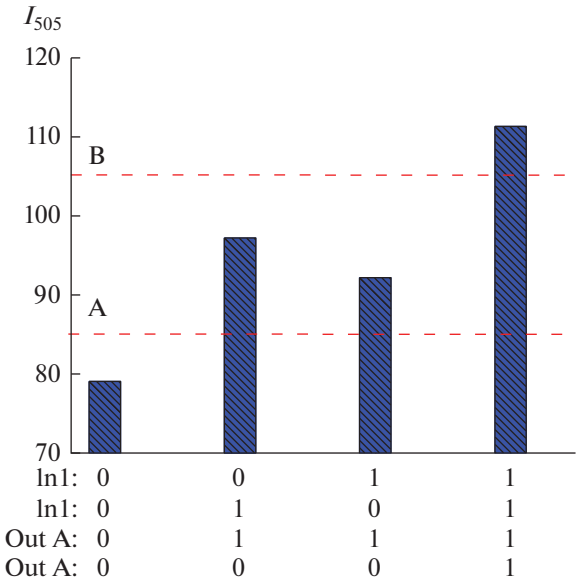

Рис. 4. Диаграмма изменения интенсивности люминесценции на длине волны 505 нм (возбуждение на 404 нм) при воздействии на ГНЧ QDL_{11}. Исходным состоянием является $ФС_{462}$, входные сигналы in1 и in2 – облучение светом 371 нм в течение 3 мин, функция "сброс" (reset) – облучение светом 462 нм в течение 16 мин. Горизонтальными линиями показаны пороговые значения интенсивности для разных логических вентилей: A – "ИЛИ" (OR), B – "И" (AND).

ревода аналогового сигнала в цифровой, который может принимать только значения "0" и "1", необходимо установить пороговое значение (**ПЗ**), при значении интенсивности ниже и выше которого (при положительной логике) выходной сигнал будет иметь значение "0" и "1" соответственно [22]. На рис. 4 пунктирными горизонтальными линиями показаны два ПЗ, ПЗ-А = 85 отн. ед. и ПЗ-В = 105 отн. ед.

Как видно на рис. 4, при использовании ПЗ-А только в исходном состоянии МЛВ (0,0) интенсивность флуоресценции ниже ПЗ, т.е. выходной сигнал имеет значение "0". Во всех остальных состояниях МЛВ – (0,1), (1,0) и (1,1) – интенсивность флуоресценции выше ПЗ, т.е. выходной сигнал имеет значение "1". Согласно таблице состояний (истинности) различных логических функций, табл. 2, это соответствует функции логического сложения (дизъюнкции) "ИЛИ" (OR). Аналогичное рассмотрение показывает, что при использовании ПЗ-В только в конечном состоянии МЛВ (1,1) выходной сигнал имеет значение "1". Во всех остальных состояниях МЛВ – (0,0), (0,1) и (1,0) – выходной сигнал имеет значение "0". Согласно табл. 2, это соответствует функции логического умножения (конъюнкции) "И" (AND).

При отрицательной логике при переводе аналогового сигнала в цифровой соотношение между выходными сигналами выше и ниже ПЗ обратное: ниже ПЗ выходной сигнал имеет значение "1", выше ПЗ – "0". Таким образом, при использовании ПЗ-А получаем логическую функцию "ИЛИ–НЕ" (NOR), а для ПЗ-В получаем "И–НЕ" (NAND).

Стоить отметить, что имеется еще два ЛВ, функции которых может выполнять ГНЧ, как, впрочем, и любой люминофор, не обязательно даже, чтобы он обладал фотохромными свойствами. Если установить ПЗ меньше минимально возможного, в данном случае, например, 70 отн. ед. (рис. 4), то в любом состоянии МЛВ, независимо от внешнего воздействия, выходной сигнал будет равен "1", что соответствует ЛВ "PASS 1". А если установить ПЗ больше максимально возможного, в данном случае, например, 120 отн. ед., то в любом состоянии МЛВ выходной сигнал будет равен "0", что соответствует ЛВ "PASS 0". На рис. 5 дано символьное изображение всех шести двухадресных ЛВ, функции которых способна выполнять ГНЧ QDL_{11}.

Равенство входных сигналов in1 и in2 ограничивает функционирование данной ГНЧ как МЛВ лишь такими логическими функциями, которые имеют одинаковый сигнал в состояниях ЛВ (0,1) и (1,0) – либо оба "0", либо оба "1". Из 16 возможных двухадресных ЛВ этим свойством обладают 8 вентилей [31]. Кроме шести рассмотренных выше, это вентили "исключающее ИЛИ" (XOR) и "исключающее ИЛИ–НЕ" (XNOR). Однако эти два вентиля требуют, чтобы выходные сигналы в состояниях (0,0) и (1,1) были одинаковы – оба "0" или оба "1", и отличались бы от выходных сигналов в состояниях (0,1) и (1,0), что невыполнимо в случае ГНЧ QDL_{11}.

Таблица 2. Таблица состояний (истинности) различных логических вентилей

вход (input)		выход (output)					
in1	in2	AND	OR	NAND	NOR	PASS 0	PASS 1
0	0	0	0	1	1	0	1
1	0	0	1	1	0	0	1
0	1	0	1	1	0	0	1
1	1	1	1	0	0	0	1

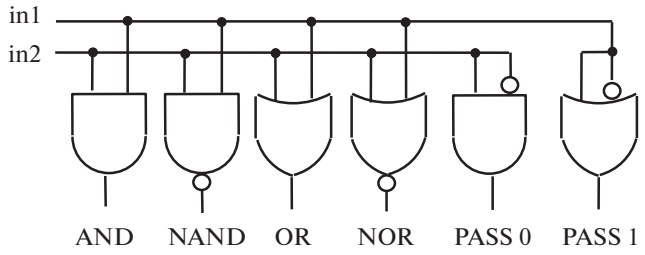

Рис. 5. Символьное изображение логических вентилей, которые моделирует ГНЧ QDL_{11}.

До сих пор мы рассматривали КТ лишь как платформу для самоорганизации МФС, и функцию такой платформы может выполнять любая наночастица, способная координировать ФЛ. Однако, как показано во введении, ГНЧ привлекают внимание, прежде всего благодаря люминесцентным свойствам полупроводниковых КТ и возможности управления этими свойствами при воздействии на ФЛ. Для исследуемых ГНЧ QDL_{11} было показано наличие индуктивно-резонансного (Фёрстеровского) ПЭ от КТ на AQE-ФЛ, который приводил к тушению КТ и сенсибилизации ФЛ [15]. Эффективность ПЭ зависела от изомерного состояния AQE-ФЛ, что позволило модулировать флуоресценцию КТ при фотоизомеризации ФЛ и создать фотоуправляемые двухцветные люминофоры [15].

Модулирование флуоресценции КТ при воздействии на AQE-ФЛ хорошо видно на рис. 3, где интенсивность полосы КТ при 417 нм меняется при переходе от одного ФС к другому. Вследствие этого излучение КТ можно использовать как дополнительный канал считывания информации. Поскольку полоса флуоресценции КТ при 417 нм меняется антибатно по отношению к полосе флуоресценции AQE-ФЛ при 505 нм, при считывании выходного сигнала по флуоресценции КТ можно построить те же МЛВ, нужно лишь положительную логику заменить на отрицательную и наоборот.

Следует отметить, что недостатком считывания информации по люминесценции КТ является необходимость возбуждения ГНЧ более энергоемким коротковолновым светом. Кроме того, недостатком КТ как люминофора является мерцание [32], связанное с периодическим неконтролируемым переходом КТ в “темное” состояние, когда КТ становится невидимой по люминесценции.

Еще больше возможностей для вариации входных и выходных каналов будут иметь МФС, содержащие разные фотохромы, которые можно будет возбуждать светом с разной длиной волны. Создание таких МФС является предметом дальнейших исследований, однако представляет сложную задачу, т.к. при этом возникает проблема тушения фотохрома, имеющего более высокий терм возбужденного S_1 состояния, за счет переноса энергии на фотохром с более низким уровнем S_1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к функциям гибридных органо-неорганических наночастиц (ГНЧ), при котором ГНЧ, состоящая из коллоидной квантовой точки (КТ) и координированного на ней фотохромного лиганда (ФЛ), рассматривается как самоорганизующаяся мультифотохромная система (МФС), в которой КТ является платформой для координации ФЛ, содержащего специальные “якорные” группы.

Такая ГНЧ-МФС, содержащая *n* молекул фотохрома, представляет собой супрамолекулярный “супер-фотохром”, имеющий как минимум (n + 1) спектрально различимых изомеров и способный под действием света переходить из одного изомера в другой. Использование МФС в качестве фотонных молекулярных логических вентилей (МЛВ) позволяет преодолеть проблему вероятности переключения, которая возникает при функционировании фотохромов в качестве фотонных переключателей и МЛВ на уровне одной молекулы.

Исследования показали, что ГНЧ-МФС на основе КТ CdS, содержащая 11 молекул антрилхинолилэтиленового ФЛ, функционирует как МЛВ. Переключение между разными состояниями МЛВ происходит по механизму обратимой *транс-цис* фотоизомеризации ФЛ, а выходной сигнал считывается по флуоресценции ФЛ или КТ. МЛВ способен выполнять такие важные функции, как логическое сложение “ИЛИ” (OR) и логическое умножение “И” (AND), а также некоторые другие. И входными, и выходными сигналами для МЛВ являются кванты света, поэтому исследованная МФС представляет собой полностью фотонное устройство, способное функционировать на уровне единичной наночастицы. Тем самым удовлетворяется требование гомогенности входных и выходных сигналов, выполнение которого необходимо для построения из отдельных МЛВ более сложных цепей, способных осуществлять более сложные логические функции. Предложенный подход открывает новые возможности для дизайна и создания молекулярных фотонных устройств, в том числе средств обработки цифровой информации на молекулярном уровне.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Credi A.* // New J. Chem. 2012. V. 36. P. 1925.
2. *Klajn R., Stoddart J.F., Grzybowski B.A.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 2203.
3. *Чащихин О.В., Будыка М.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 449.
4. *Silvi S., Credi A.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 4275.
5. *Freeman R., Willner I.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 4067.
6. *Medintz L., Mattoussi H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 17.
7. *Avellini T., Lincheneau C., Vera F., Silvi S., Credi A .* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 263–264. P. 151.
8. *Medintz I.L., Trammell S.A., Mattoussi H., Mauro J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 30.
9. *Zhu L., Zhu M., Hurst J.K., Li A.D.Q.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8968.
10. *Erno Z., Yildiz I., Gorodetsky B., Raymo F.M., Branda N.R.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. P. 249.
11. *Diaz S.A., Menendez G.O., Etchehon M.H., Giordano L., Jovin T.M., Jares-Erijman E.A.* // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 2795.
12. *Algar W.R., Kim H., Medintz I.L., Hildebrandt N.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 263–264. P. 65.
13. *Diaz S.A., Gillanders F., Susumu K., Oh E., Medintz I.L., Jovin T.M.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 263.
14. *Chashchikhin O.V., Budyka M.F., Gavrishova T.N., Nikulin P.A.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 696. P. 135.
15. *Budyka M.F., Nikulin P.A., Gavrishova T.N., Chashchikhin O.V.* // ChemPhotoChem. 2021. V. 5. P. 582.
16. *Yano N., Yamauchi M., Kitagawa D., Kobatake S., Masuo S.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 17423.
17. *Akaishi Y., Pramata A.D., Tominaga S., Kawashima S., Fukaminato T., Kida T.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 8060.
18. *Seto Y., Yamada R., Kitagawa D., Kim D., Kobatake S.* // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 1394.
19. *Karpach P.V., Scherbovich A.A., Vasilyuk G.T., Stsiapura V.I., Ayt A.O., Barachevsky V.A., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Maskevich S.A.* // J. Fluoresc. 2019. V. 29. P. 1311.
20. *Padgaonkar S., Eckdahl C.T., Sowa J.K., Lopez-Arteaga R., Westmoreland D.E., Woods E.F., Irgen-Gioro S., Nagasing B., Seideman T., Hersam M.C., Kalow J.A., Weiss E.A.* // Nano Lett. 2021. V. 21. P. 854.
21. *Будыка М.Ф.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 154.
22. *Будыка М.Ф.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. С. 1656.
23. *Будыка М.Ф. Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. С. 89.
24. *Будыка М.Ф.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 181.
25. *Gust D., Andreasson J., Pischel U., Moore T.A., Moore A.L.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 1947.
26. *Kortekaas L., Browne W.R.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 3406.
27. *Irie M., Fukaminato T., Sasaki T., Tamai N., Kawai T.* // Nature. 2002. V. 420. P. 759.
28. *Будыка М.Ф.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 477
29. *Fukaminato T., Sasaki T., Kawai T., Tamai N., Irie M.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 14843.
30. *Morris-Cohen A.J., Frederick M.T., Cass L.C., Weiss E.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 10146.
31. *de Silva A.P., Uchiyama S.* // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. P. 399.
32. *Осадько И.С.* // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. С. 489.