

RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜对 RhB 的荧光偏振性能调控

王 玉, 吴 越, 武素丽*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 将含有罗丹明 B (RhB) 的聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 混合物与 SiO₂ 光子晶体进行复合, 制备了 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜 (简称复合膜)。通过反射光谱、荧光光谱对复合膜的光学性能进行了测试, 研究了光子晶体特性对 RhB 荧光偏振性能的调控。结果表明, RhB 空白膜的荧光偏振态是部分椭圆偏振态; 当复合膜的光子带隙 (PBG) 与其发射峰波长 (595 nm) 匹配时, 成功实现了对出射荧光偏振态的调控; 当光子晶体层厚度为 6.94 μm 时, 荧光偏振调控效果最好, 荧光各向异性值 (r) 为 0。当复合膜的 PBG 与激发波长 (555 nm) 匹配时, r 为 0.082; 与发射峰红带边缘波长 (665 nm) 匹配时, r 为 0.12; 与发射峰波长不相关 (730 nm) 时, r 为 0.16。由此可见, 只有适当 PBG 的复合膜才会对 RhB 的荧光偏振态产生调控作用。

关键词: 光子晶体; 反蛋白石; 光子带隙; 荧光偏振; 发光调控; 功能材料

中图分类号: TB34; O734 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-1006-09

Regulation of fluorescence polarization of RhB by RhB-PEGDA/ETPTA photonic crystal composite films

WANG Yu, WU Yue, WU Suli*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: RhB-PEGDA/ETPTA photonic crystal composite films were synthesized by compounding SiO₂ photonic crystals with a mixture of polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) and ethoxylated trimethylolpropane triacrylate (ETPTA) containing Rhodamine B (RhB). The composite films were then characterized by reflection spectrum and fluorescence spectrum for optical property analysis, followed by investigation on the RhB fluorescence polarization regulation performance. The results showed that RhB alone blank film had fluorescence elliptical polarization. When the photonic bandgap (PBG) of the photonic crystal composite film exactly matched its emission peak wavelength (595 nm), the polarization state of the emitted light was regulated successfully. And the fluorescence polarization regulation effect reached the best with the polarization anisotropy value (r) of 0 when the thickness of the photonic crystal layer was 6.94 μm . The r was 0.082 when the PBG of the photonic crystal composite film matched its excitation wavelength (555 nm), while the r was 0.12 when that matched red band edge of the emission peak (665 nm), and r was 0.16 when that did not match the emission peak wavelength (730 nm). All these results indicated that the composite film with suitable PBG could regulate the polarization state of fluorescence.

Key words: photonic crystals; inverse opal; photonic band gap; fluorescence polarization; luminescence regulation; functional materials

收稿日期: 2022-08-06; 定用日期: 2022-11-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220734

基金项目: 国家自然科学基金 (22178047、21878042); 中央高校基本科研业务费专项资金 (DUT20ZD222、DUT22LAB610、DUT19TD28); 大连市科技创新基金 (2020JJ26GX046); 大连高层次人才创新支持计划 (2019RD06); 辽宁人才振兴计划项目 (1801006)

作者简介: 王 玉 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 2020yuwang@mail.dlut.edu.cn。联系人: 武素丽 (1972—), 女, 教授, E-mail: wusuli@dlut.edu.cn。

荧光偏振是指发光体在受到平面偏振光源的激发下, 其荧光也具有一定的偏振态。利用出射荧光偏振态在电场(或磁场)的某一方向上具有明显优势, 可将其应用于生物分子传感^[1]、生物分析技术中检测金属离子^[2]、药物筛选^[3]等领域。目前, 对于发光体荧光偏振的调控主要是从分子设计出发进行结构的修饰, 通过结构设计^[4]、引入合适的调控环境^[5]或通过光学元件等进行物理干预等。这些常见的荧光偏振调控方法存在路线较为繁琐、结构复杂、能量损耗较多等问题。因此, 简单地实现荧光偏振调控是一个有待解决的问题。

由周期性介电材料构成的光子晶体^[6-9]可作为调控发光的一种重要方式, 利用光子带隙(PBG)选择性反射的特点可对特定波长的光进行选择反射, 从而起到荧光增强的效果; 利用 PBG 对局域场光子态密度重新分布的特点可调控发光体的跃迁速率, 从而起到调控荧光寿命的作用^[10-12]。光子晶体除了本身的周期性结构及晶体内部布洛赫模式的物理光学特性, 还具有一定的偏振响应^[13-14], 可对其内部传播的光波偏振态产生一定影响。然而, 对于光子晶体调控荧光偏振性能方面的研究报道较少, 大部分研究是基于光子晶体偏振响应性能的理论研究。CHRISTIAN 等^[15]从理论方面证实了三维光子晶体由于本身周期性的特征而具有布洛赫模式, 光波在其内部进行传播时, 可发生偏振态的转换, 而在布里渊区的高对称方向上不会发生偏振态的转换; RYBIN 等^[16]指出, 布拉格衍射具有较强的偏振依赖性, p 光在临界角度入射到晶体平面上禁带(衍射斑)的消失也可以说明光子晶体具有一定的偏振响应; 本课题组前期通过调整光源的偏振态, 改变了 ZnS 光子晶体反射光的颜色输出, 在反射角接近布儒斯特角时, 不同偏振角度的光源会对反射率的各向异性产生明显的影响, 其原因可以用菲涅尔理论和布儒斯特效应来解释^[17]; SAHANI 等^[18]将罗丹明 B(RhB)与聚苯乙烯(PS)光子晶体混合, 探究了均匀介质和不均匀介质中 RhB 的透射光和荧光偏振态的变化, 结果表明, PS 光子晶体的参与会影响 RhB 自身的发光偏振, 而 PBG 对 RhB 发光偏振的影响并未进行深入研究。

聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)是较为常见的用于光固化的丙烯酸酯类聚合物, 具有透光度高、低毒性、与光子晶体复合相容性优良等优势。RhB 是易聚集诱导猝灭的荧光物质, 即在高浓度或固体粉末状态下不发光, 但与 PEGDA 和 ETPTA 混合溶液相容性较好, 利用聚合物官能团上带电离子的电荷吸附作用以及聚合物链段的阻隔作用, 可实现 RhB

固体发光^[19-21]。

基于光子晶体具有偏振响应特性, 本文以 SiO_2 光子晶体为模板, 将含有 RhB 的 PEGDA/ETPTA 混合溶液与光子晶体复合, 制备了 RhB-PEGDA/ETPTA 反蛋白石结构的光子晶体复合膜, 探究了不同光子晶体层厚度、不同 PBG 复合膜对 RhB 荧光偏振性能的影响。本课题组前期工作研究了光子晶体对钙钛矿发光强度、寿命和稳定性的影响^[22], 本文通过光子晶体的 PBG 与复合膜发射峰进行匹配, 实现对 RhB 荧光偏振性能的调控。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), GR, 国药集团化学试剂有限公司; 正硅酸乙酯(TEOS, 质量分数 98%), AR, 西陇化工股份有限公司; 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 质量分数 25%), AR, 天津市大茂化学试剂厂; RhB, AR, 天津市光复精细化工研究所; PEGDA [数均相对分子质量(M_n)=250], ETPTA、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173), AR, 德国 Sigma-Aldrich 公司; 去离子水, 自制。

RCT Basic 型电子磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海东玺制冷仪器设备有限公司; DHG-9053A 型电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; AL104 型分析天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; SYDC-100H DIP COATER 恒温型浸渍提拉镀膜机, 上海三研科技有限公司; Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; WFH-204BS 手提式紫外分析仪(254、365 nm), 上海科兴仪器有限公司; U-4100 型固体紫外-可见-近红外光谱仪、F-7000 型荧光光谱仪, 日本 Hitachi 公司; iPhone 数码相机, 美国苹果公司; PCE-6 型等离子体清洗机, 美国 MTI 公司; SK3300 型超声波清洗器, 上海科导超声仪器有限公司。

1.2 步骤

1.2.1 单分散 SiO_2 胶体微球的制备

采用改良后的 Stöber 法^[23]制备粒径范围为 200~500 nm 的单分散 SiO_2 胶体微球。具体步骤为:

(1) 制备 SiO_2 胶体微球的种子: 准确称取 160 mL 无水乙醇、33 mL 去离子水、3~4 mL 质量分数为 25% 的氨水溶液, 依次加入 500 mL 三口烧瓶中, 搅拌并逐渐升温至 80 °C, 再缓慢加入 4.4 mL TEOS, 恒温反应 10 h, 经水解和缩合反应后, 形成微蓝色半透明的 SiO_2 种子溶液, 通过调节所加氨水量来调节生成的 SiO_2 种子大小; (2) 更大粒径 SiO_2 胶体微球的制备: 准确称取 160 mL 无水乙醇、33 mL 去离子水、4 mL 质量分数为 25% 的氨水溶液, 依次加入 500 mL

三口瓶中, 搅拌 30 min, 待混合均匀后, 加入 SiO_2 种子溶液 (1~5 mL), 然后, 从三口瓶的两侧分别缓慢注入 20 mL 的 TEOS 溶液和 20 mL 的 H_2O /氨水/无水乙醇混合溶液 (三者体积比为 3 : 7 : 10), 室温 (25 °C) 下反应 5 h, 反应结束后, 用无水乙醇对反应液洗涤离心 3 次, 60 °C 干燥 5 h 后可得到 SiO_2 固体粉末。通过改变加入 SiO_2 种子溶液用量 (1~5 mL) 可调控合成 SiO_2 胶体微球的粒径, 经离心、干燥可得到 SiO_2 固体粉末。此法制备出平均粒径为 200~500 nm 的 SiO_2 胶体微球 (由其制备的光子晶体的反射光谱覆盖整个可见光及近红外区)。

1.2.2 SiO_2 光子晶体的制备

将 3.2 g 不同粒径的 SiO_2 固体粉末超声分散在 36.8 g 无水乙醇中配成质量分数为 8% 的分散液, 超声分散 2 h。将清洗干净的载玻片置于恒温型浸渍提拉镀膜机中并固定好位置, 设置提拉温度为 37 °C、提拉速率为 4 $\mu\text{m/s}$ 、提拉高度为 15 mm、浸渍停留时间为 120 s。通过毛细力诱导和溶剂挥发作用可制备出颜色靓丽的 SiO_2 光子晶体。同时, 通过改变浸渍提拉循环次数, 可构筑不同厚度的 SiO_2 光子晶体。

1.2.3 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜的制备

复合膜制备: 将 0.0013 g RhB 粉末溶解于 5.67 g PEGDA 与 ETPTA 的混合物中 (两者质量比为 3 : 1), 再加入占混合物总质量 1% 的 1173 光固化剂, 配成质量分数为 0.02% 的 RhB 聚合物前驱体溶液。在制备的 SiO_2 光子晶体的表面覆盖上清洁干净的载玻片, 将 RhB 聚合物前驱体溶液滴入两载玻片之间, 在紫外灯下辐照 3 min, 使其完全固化。将固化膜从基底上揭下, 完全浸泡于质量分数为 4% 的 HF 溶液中 30 min。将复合膜从 HF 溶液取出后, 用清水冲去表面残留的 HF 溶液, 自然风干后, 即制得 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜。

RhB 空白膜的制备: 按照上述步骤, 将 RhB 聚合物前驱体溶液滴入两空白载玻片之间, 经紫外辐照固化, 从玻璃片上剥离下来, 自然风干即可。复合膜的制备流程示意图如图 1 所示。

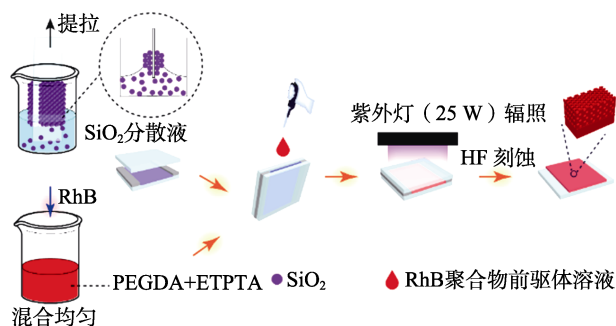


图 1 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜制备示意图
Fig. 1 Preparation schematic diagram of RhB-PEGDA/ETPTA photonic crystal composite film

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 形貌表征

用扫描电子显微镜对 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜形貌进行表征。将表面洁净的复合膜的截面固定于测试台上, 测试前对样品进行喷金处理以提高其导电性, 喷金时间为 2 min, 测试时工作电压为 3 kV。

1.3.2 反射光谱测试

用紫外-可见-近红外光谱仪对 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜进行反射光谱测试, 测试角度为 5°, 扫描速率为 300 nm/min。

1.3.3 激发与发射光谱测试

用带有氙灯光源的荧光光谱仪对 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜进行激发和发射光谱测试。将复合膜置于测试腔室内, 氙灯光源入射方向与检测器接收出射光的方向呈 90°, 测试复合膜在 45° 下的荧光光谱。光电倍增管电压为 700 V, 出口狭缝 2.5 nm, 入口狭缝 2.5 nm, 扫描速率为 240 nm/min, 灵敏度为 1。

1.3.4 荧光偏振测试

用带有氙灯光源的荧光光谱仪对 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜进行荧光偏振测试, 将复合膜置于测试腔室内, 氙灯光源入射方向与检测器接收出射光的方向呈 90°, 测试复合膜在 45° 下的荧光强度变化。光电倍增管电压为 700 V, 出口狭缝 2.5 nm, 入口狭缝 2.5 nm, 扫描速率为 1200 nm/min, 灵敏度为 1。

1.3.5 荧光偏振度及荧光各向异性值的计算

发光体在偏振光源的激发下发射荧光, 检测器接收平行于 ($\parallel$) 及垂直于 ($\perp$) 偏振光源方向的荧光强度, 分别用 $I_{\parallel}$ 、 $I_{\perp}$ 表示。一般用荧光偏振度 (P) 和荧光各向异性值 (r) 来定量表示荧光偏振的程度, 用式 (1)、(2) 计算。本文使用 r 来表示偏振程度。

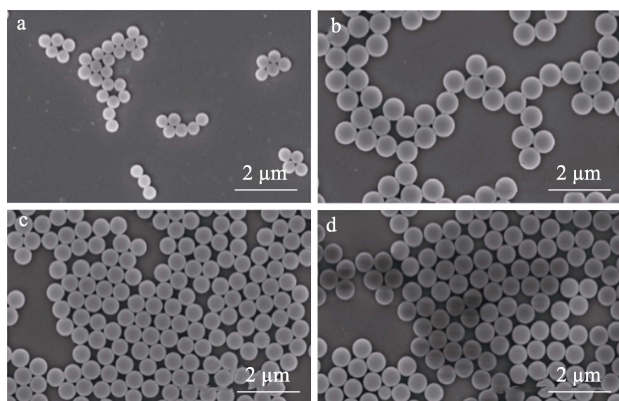
$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1)$$

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 单分散 SiO_2 胶体微球的 SEM 分析

采用改进的 Stöber 法, 通过控制加入体系中 SiO_2 种子溶液用量 (分别为 0.9、1.5、2.0 和 2.3 mL) 来控制最终 SiO_2 胶体微球的粒径, 对制备的不同粒径 SiO_2 胶体微球进行 SEM 表征, 结果见图 2。可以看出, 制备出的单分散 SiO_2 胶体微球平均粒径为 180~450 nm, 且粒径分布均匀。



a—180 nm; b—300 nm; c—400 nm; d—450 nm

图 2 不同平均粒径 SiO_2 胶体微球的 SEM 图Fig. 2 SEM images of the prepared SiO_2 colloidal spheres with different average particle sizes

2.2 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜的表征

以平均粒径为 270 nm SiO_2 胶体微球 (SiO_2 种子溶液用量为 1.4 mL) 制备的 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜为例, 对该复合膜进行截面和平面的 SEM 和反射光谱测试, 结果如图 3 所示。

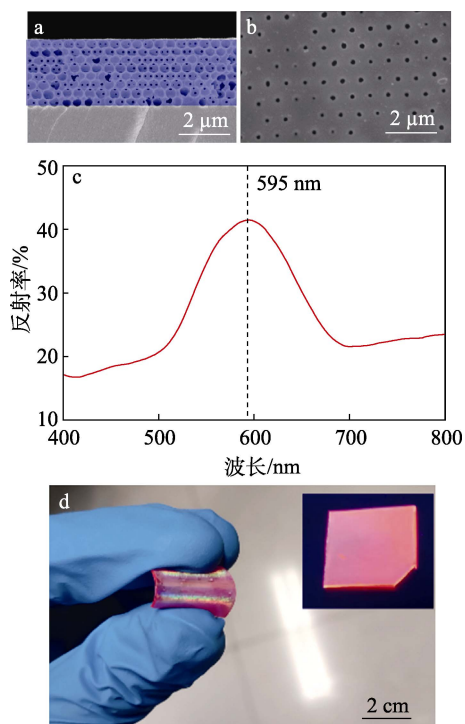


图 3 平均粒径为 270 nm SiO_2 胶体微球制备的复合膜截面 (a) 和平面 (b) SEM 图; 复合膜在 45° 下的反射光谱 (c); 复合膜在灯光下的数码照片 (插图为紫外灯下荧光照片) (d)

Fig. 3 Cross-section (a) and planar (b) SEM images of the photonic crystal composite film prepared by SiO_2 colloidal microspheres with an average particle size of 270 nm; Reflectance spectrum of the composite film at 45° (c); Digital photo of the composite film under the light (illustration for fluorescence photo of the composite film under UV light) (d)

由图 3a、b 可看出, 刻蚀效果较好, 孔洞大小均匀, 以面心立方最密堆积形式分布, 复合膜具有反蛋白石结构; 由图 3c 可看出, 该复合膜在 595 nm 处出现峰值, 因此, 该复合膜的 PBG 为 595 nm, 且反射率高达 40% 左右, 反射峰峰值明显; 由图 3d 可看出, 该复合膜具有柔性、可独立支撑的特性。由插图可看出, 复合膜在紫外灯下呈现明显的橙红色荧光。

分别对空白膜、以不同平均粒径 (分别为 253、271、295 nm, 相应的 SiO_2 种子溶液用量分别为 1.27、1.36、1.48 mL) SiO_2 胶体微球为模板制备的复合膜进行激发和发射光谱测试, 来确定最佳激发波长和发射峰位置, 结果如图 4 所示。

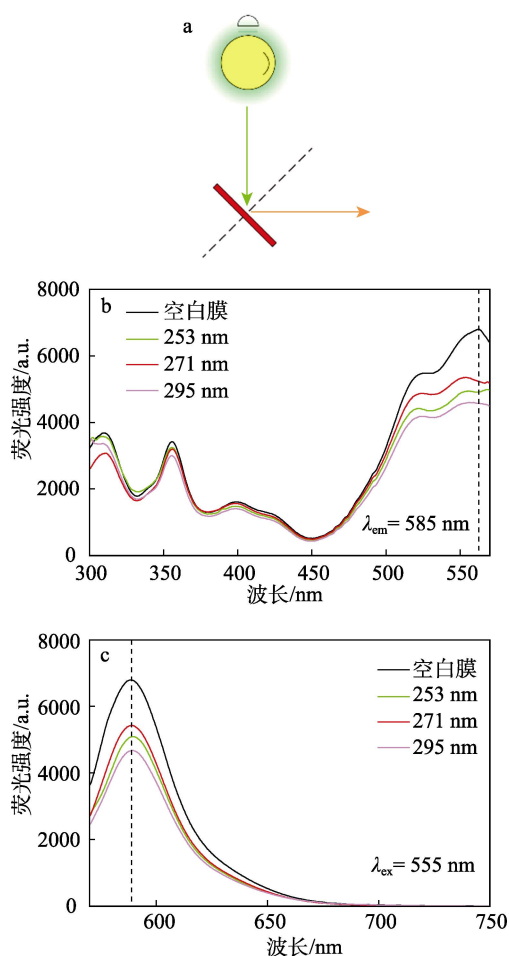


图 4 荧光光谱测试示意图 (a); 空白膜及光子晶体复合膜的激发光谱 (b) 和发射光谱 (c)

Fig. 4 Schematic diagram of fluorescence spectrum test (a); Excitation (b) and emission (c) spectra of the photonic crystal composite films prepared by SiO_2 colloidal microspheres and blank film

图 4a 为光子晶体复合膜在测试角为 45° 的荧光光谱测试示意图。由图 4b 可看出, 发射波长 (λ_{em}) 为 585 nm 时, 空白膜与复合膜的最佳激发波长 (λ_{ex}) 为 555 nm; 由图 4c 可看出, 空白膜与复合膜的发射峰位置在波长为 595 nm 处。

2.3 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜荧光偏振性研究

对于未知偏振态光束的定性检验一般是通过线偏振片和 1/4 波片来确定。首先,未知偏振态的光束经过线偏振片,由探测器检测接收光的强度,然后,根据光强变化来判断是否为线偏振光。由马吕斯定律可知,光线束在各向同性的均匀介质中传播时,始终保持着与波面的正交性,并且入射波面与出射波面对应点之间的光程均为定值。即当线偏振光通过偏振片,旋转偏振片一周,在探测器端会出现光强变化,且会出现消光现象。而对于椭圆偏振光、圆偏振光和部分偏振光的检测,则需要通过 1/4 波片使其转换为线偏振光,再用线偏振片进行检验^[18]。

对空白膜及制备的复合膜(SiO_2 平均粒径为 270 nm)进行偏振态检测,结果如图 5 所示。

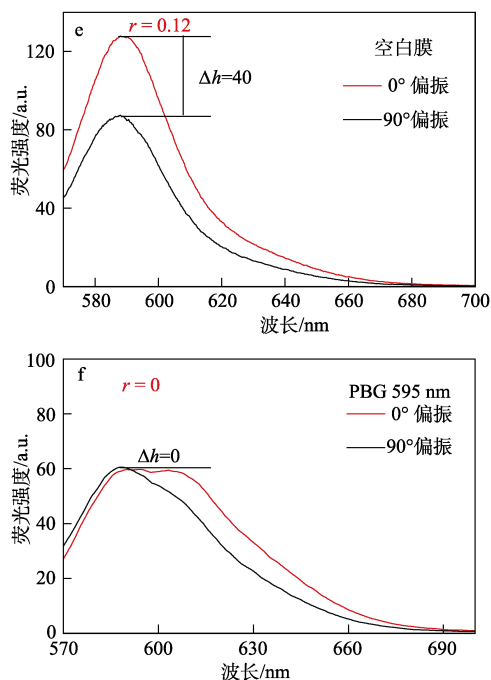
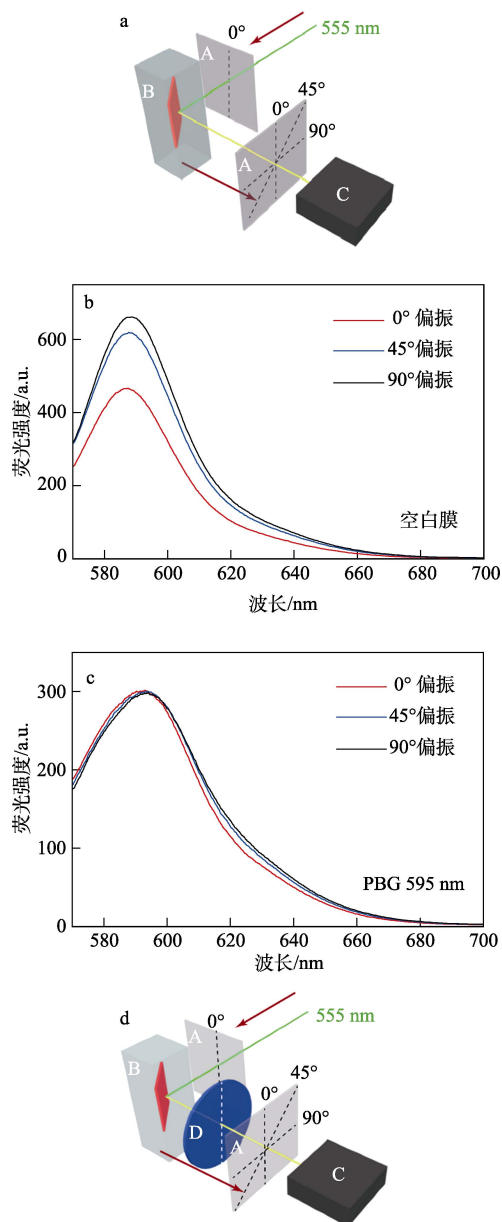


图 5 荧光偏振态预检测装置示意图 (a); 空白膜荧光偏振态预检测光谱图 (b); PBG 在 595 nm 光子晶体复合膜荧光偏振态预检测光谱图 (c); 荧光偏振态检测装置示意图 (d); 空白膜荧光偏振态检测光谱图 (e); PBG 在 595 nm 光子晶体复合膜荧光偏振态检测光谱图 (f)

Fig. 5 Schematic diagram of fluorescence polarization state pre-detection device (a); Fluorescence polarization state pre-detection spectrum of blank film (b); Fluorescence polarization state pre-detection spectrum of the photonic crystal composite film with PBG at 595 nm (c); Fluorescence polarization state detection device (d); Fluorescence polarization state detection spectrum of blank film (e); Fluorescence polarization state detection spectrum of the photonic crystal composite film with PBG at 595 nm (f)

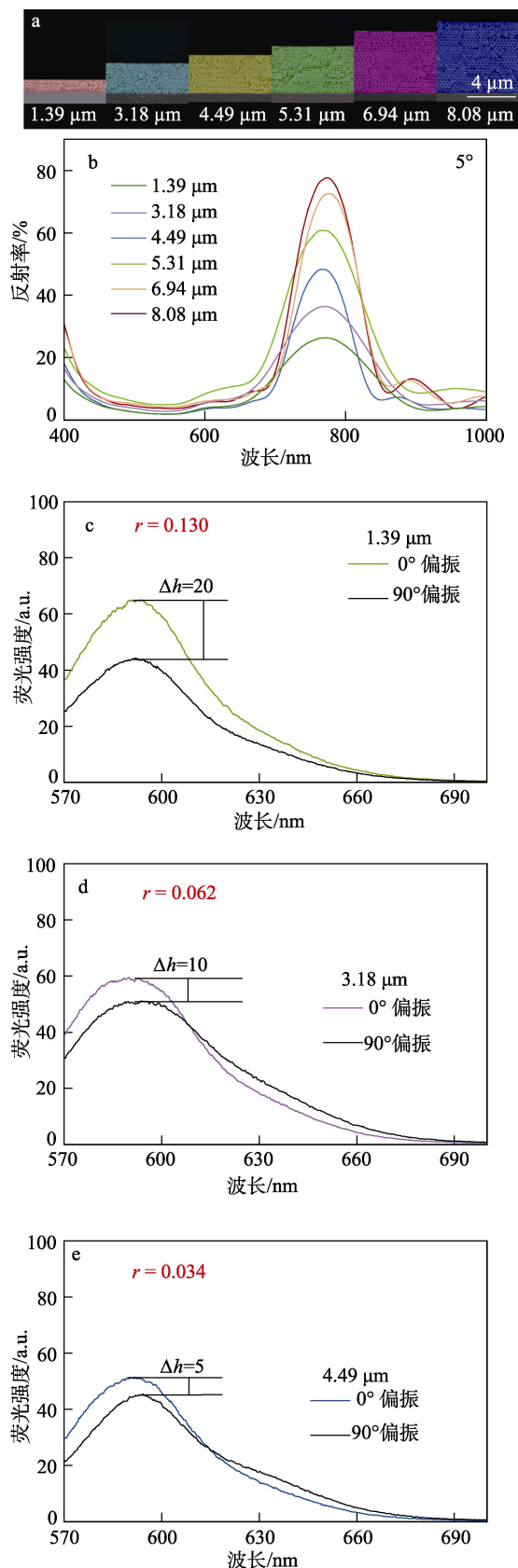
首先,对空白膜和 PBG 与发射峰波长相匹配 (PBG 595 nm) 的复合膜的荧光偏振态进行了预检测。选用最佳激发波长 555 nm,在氙灯光源前放置线偏振片作为起偏器,使激发复合膜的光源为线偏振光,在接收出射光的检测器前放置线偏振片作为检偏器 (图 5a)。由于偏振片具有二向色性,本文只探究旋转偏振片 45° 的荧光强度变化,以确定荧光偏振态。旋转检测器前的偏振片 0°、45°、90°,分别测试样品的荧光强度。从图 5b 和 c 可以看出,随着检测器前偏振片旋转角度的改变,空白膜的荧光强度有所变化,但没有消光现象;而与发射峰波长匹配 (PBG 595 nm) 的光子晶体复合膜的荧光强度几乎没有变化。结果说明,出射荧光不是线偏振光,需要通过 1/4 波片进一步确定其偏振态。

然后, 为了具体确定空白膜和 PBG 匹配发射峰的复合膜的荧光偏振态, 在检测器前分别放置了 1/4 波片和线偏振片, 如图 5d 所示。其中, 1/4 波片 (波长范围: 400~700 nm) 的快轴方向与荧光强度最大方向的偏振方向一致。旋转检测器前的偏振片 0°、90°, 分别对应 0° 偏振、90° 偏振的荧光强度。从图 5e 和 f 可以看出, 随着检测器前偏振片旋转角度的改变, 空白膜的荧光强度有所变化, 但没有消光现象, r 为 0.12; 而与发射峰 PBG 匹配的复合膜的荧光强度几乎没有变化, 判断出空白膜的荧光偏振态是部分椭圆偏振态, 而 PBG 与发射峰匹配的复合膜的荧光偏振态是无偏振态, r 为 0。综上所述, PBG 与发射峰相匹配的光子晶体复合膜的荧光偏振态与空白膜不同, 说明 PBG 成功对复合膜的出射荧光偏振态产生了调控作用。

2.4 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体层厚度对荧光偏振性能调控的影响

三维光子晶体的禁带强度与其厚度有直接关系^[24]。因此, 本文探究了当 PBG 与发射峰波长匹配时, 光子晶体层厚度对荧光偏振调控的影响。首先, 通过改变浸渍-提拉循环次数构筑了不同厚度平均粒径为 270 nm 的 SiO₂ 光子晶体模板, 制备了相应厚度的具有反蛋白石结构的 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜, 然后对复合膜进行了截面 SEM 和荧光光谱表征。图 6a 是不同光子晶体层厚度的复合膜截面 SEM 图 (光子晶体层的厚度在扫描电子显微镜仪器测试过程中测量得到), 从左至右依次为以浸渍循环-提拉 1~6 次得到的 SiO₂ 光子晶体模板制备的复合膜。可以看出, 随着浸渍-提拉次数的增加, 反蛋白石结构的光子晶体层的厚度也随之增加, 得到的反蛋白石结构清晰可见、孔洞刻蚀明显、排列有序紧密。图 6b 是不同光子晶体层厚度的复合膜在 5° 下的反射光谱。为匹配 45° 下复合膜发射峰 PBG (595 nm), 根据布拉格公式计算出 5° 下复合膜的 PBG 应在 790 nm 处。由图 6b 可以看出, 复合膜在 790 nm 处出现反射峰, 其源自 PBG, 随着光子晶体层厚度的增加, 反射率逐渐提高, PBG 不断增强。当光子晶体层厚度为 6.94 μm (5 次) 时, 反射率为 78%, 而进一步增加厚度时, PBG 的反射率增幅减小。因此, 浸渍-提拉 5 次为最佳次数。对浸渍-提拉 1~5 次制备的不同厚度的复合膜进行了偏振性能测试, 结果见图 6c~g。可以看出, 随着光子晶体层厚度的增加, PBG 对荧光偏振的调控作用增强, 垂直于偏振方向 (0° 偏振) 和平行于偏振方向 (90° 偏振) 对应的荧光强度逐渐趋于一致, r 逐渐减小至 0。当复合膜的 PBG 与 RhB 的荧光发射峰波长相匹配, 光子晶体层厚度为

6.94 μm 时, 复合膜的 PBG 对发射光荧光偏振的调控效果最佳, r 值为 0。当光子晶体层超过该厚度时, 对应的荧光光谱图应与光子晶体层厚度为 6.94 μm 时一致, 且 r 值为 0。



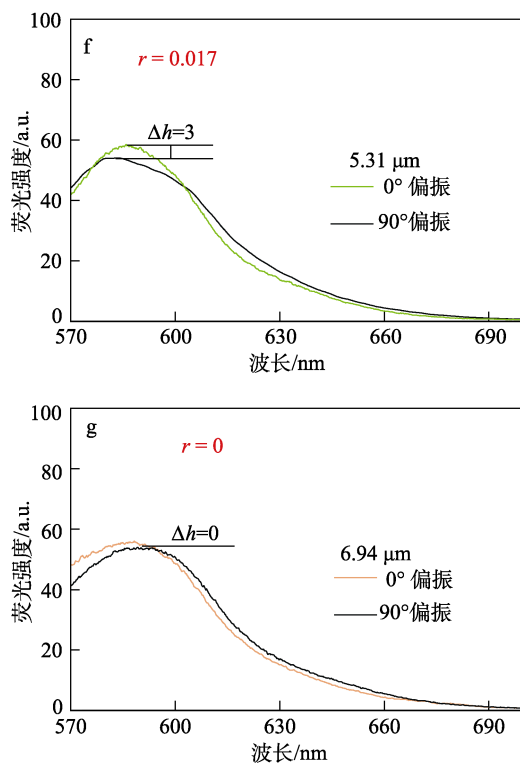


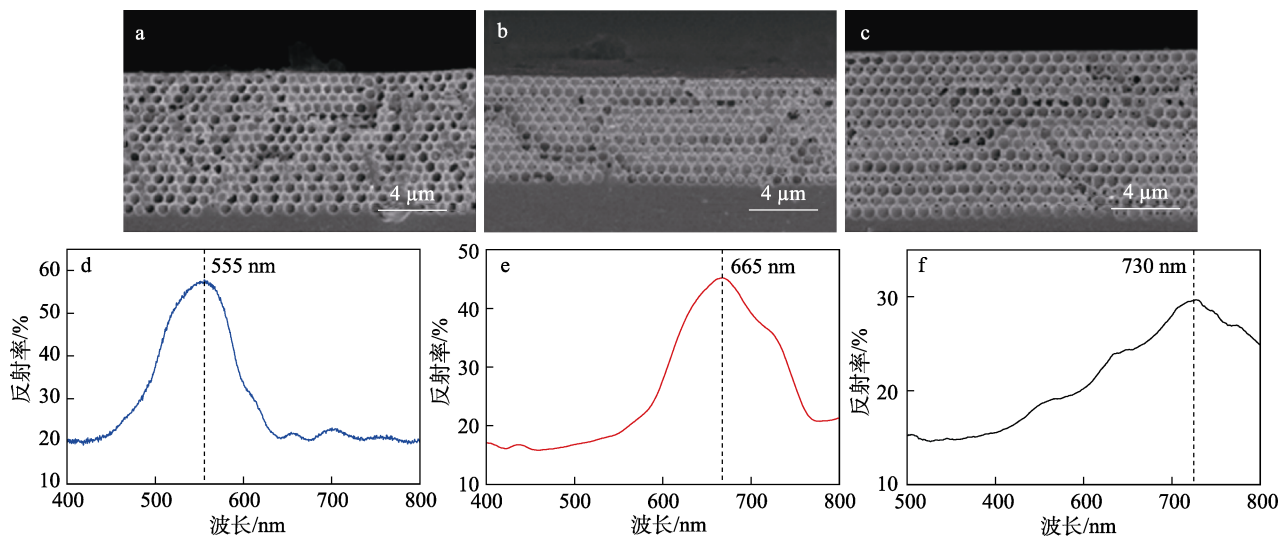
图 6 相同 PBG 光子晶体复合膜不同浸渍-提拉次数下的截面 SEM 图及对应的光子晶体层厚度 (a); 不同厚度的光子晶体复合膜 5° 下的反射光谱 (b); 不同厚度光子晶体复合膜荧光偏振检测光谱图 (c~g)

Fig. 6 Cross section SEM images and corresponding thickness of photonic crystal layers under different pulling times with the same PBG(a); Reflectance spectra of the photonic crystal composite films with different thicknesses at 5° (b); Fluorescence spectra of the photonic crystal composite films with different thicknesses under fluorescence polarization test (c~g)

2.5 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜 PBG 对偏振性能调控的影响

为进一步探究不同 PBG 对 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜荧光偏振调控的影响, 分别选取了 PBG 与激发峰波长匹配、与发射峰红带边缘波长匹配及与发射峰波长无关的光子晶体复合膜, 通过研究复合膜出射荧光偏振态, 探究 PBG 对复合膜偏振调控的影响作用。图 7a~c 分别是平均粒径为 252、302、332 nm SiO₂ 胶体微球 (相应的 SiO₂ 种子溶液用量分别为 1.26、1.51、1.66 mL) 制备的 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜截面的 SEM 图。可以看出, 不同 PBG 的光子晶体复合膜反蛋白石结构明显, 孔洞清晰, 呈排列有序的面心立方最密堆积 (FCC) 结构。图 7d~f 是对应的光子晶体复合膜在 45° 下的反射光谱。可以看出, 复合膜分别在 555、665、730 nm 处出现反射峰。

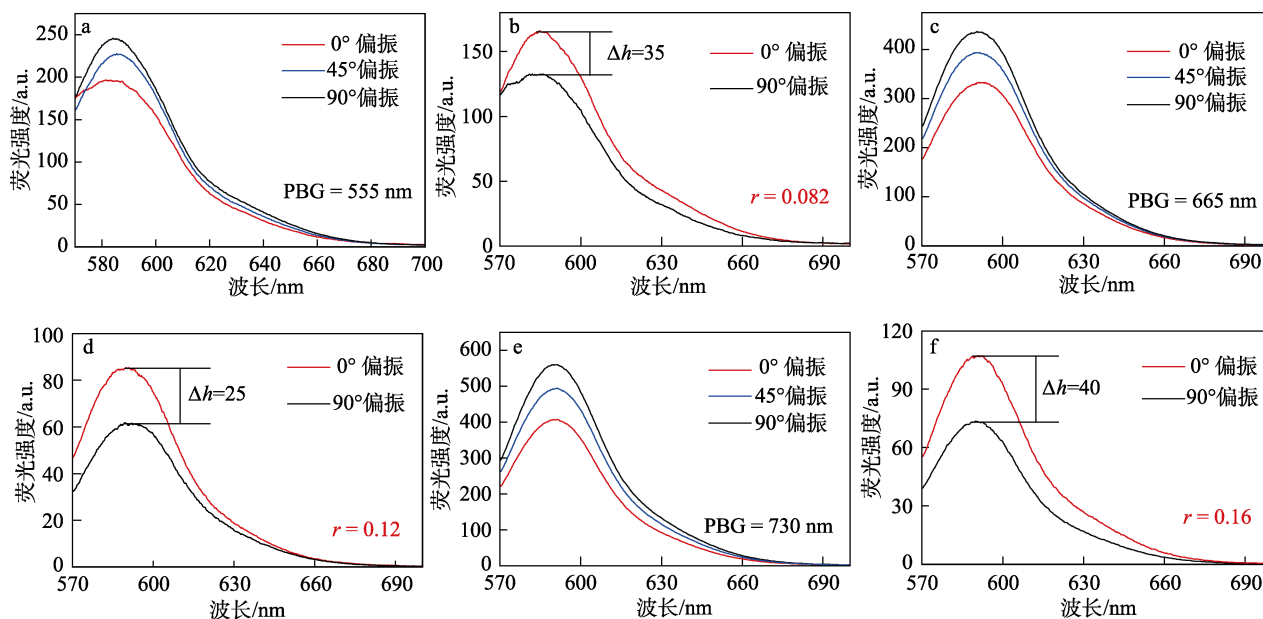
对不同 PBG 的复合膜进行荧光偏振检测, 结果如图 8 所示。图 8a、c、e 分别对应 45° 下 PBG 位于 555、665、730 nm 处的复合膜的荧光偏振预检测光谱, 图 8b、d、f 分别对应 45° 下 PBG 位于 555、665、730 nm 处的复合膜的荧光偏振检测光谱。从图中荧光强度的变化可以得出, 3 种 PBG 下复合膜的荧光偏振态都是部分椭圆偏振态。其中, 与激发波长 (555 nm) 相匹配的复合膜的 r 为 0.082; 与复合膜发射峰的红带边缘 (665 nm) 相匹配时, r 为 0.12; 与发射峰波长不相关 (730 nm) 时, r 为 0.16。即复合膜的 PBG 与复合膜发射峰的红带边缘相匹配以及与发射峰波长不相关时, 荧光偏振态皆为部分椭圆偏振态, 与空白膜对应的荧光偏振态一致, 未起到对 RhB 荧光偏振态的调控作用。综上所述, 当复合膜的 PBG 未与发射峰波长相匹配时, 其荧光偏振态并不受 PBG 的影响而产生调控作用。



SiO₂ 胶体微球平均粒径为 a—252 nm、b—302 nm、c—332 nm; 对应的 PBG 为 d—555 nm、e—665 nm、f—730 nm

图 7 不同平均粒径的 SiO₂ 胶体微球制备的复合膜截面 SEM 图 (a~c) 及对应的反射光谱图 (d~f)

Fig. 7 Cross-section SEM images (a~c) and corresponding reflectance spectra (d~f) of composite films prepared from SiO₂ colloidal microspheres with different average particle sizes



PBG 分别为 a、b—555 nm; c、d—665 nm; e、f—730 nm

图 8 不同 PBG 复合膜荧光偏振态预检测光谱 (a、c、e) 及荧光偏振检测光谱 (b、d、f)

Fig. 8 Fluorescence polarization state pre-detection spectra (a, c, e) and fluorescence polarization state detection spectra (b, d, f) of the composite films at different PBG

2.6 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜的光稳定性研究

RhB 是一种常见的人工合成荧光活性染料, 具有较为稳定的光物理化学性质。然而, 小分子的 RhB 易受到光的辐照而出现光稳定性下降的问题^[25]。本文对比了空白膜及 PBG 与发射峰波长匹配的复合膜的光稳定性, 将空白膜与平均粒径为 270 nm SiO₂ 胶体微球制备的复合膜 (厚度 6.94 μm) 在紫外灯下辐照不同时间后, 在荧光光谱仪中测试其荧光光谱, 结果见图 9。

由图 9 可见, 随着紫外灯辐照时间的延长, 空白膜与复合膜的荧光强度均呈现先降后趋于稳定的趋势, 最终荧光强度约为初始荧光强度的 90%。空白膜与复合膜是经紫外灯辐照固化制备而成, 在此过程中丙烯酸酯聚合物相互交联, 混于其中的 RhB 分子也在交联过程中被固定^[26]。在紫外灯辐照初期, 空白膜与复合膜荧光强度下降均较为明显, 主要是因

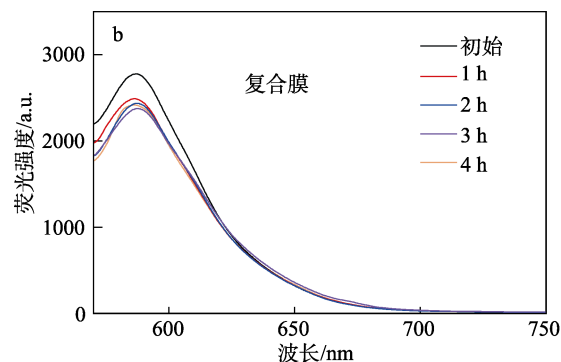
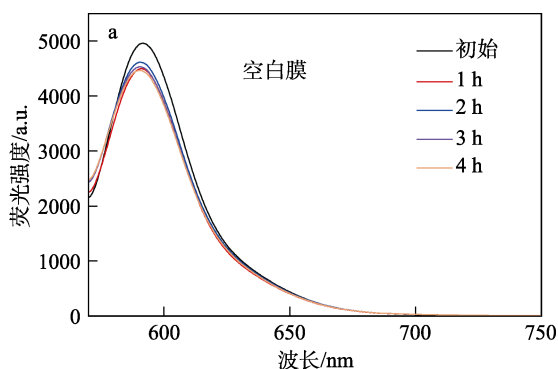


图 9 空白膜 (a) 与复合膜 (b) 在紫外灯下辐照不同时间后的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of the blank (a) and composite film (b) irradiated under UV lamp for different time

为空白膜与复合膜表面 RhB 分子与丙烯酸酯聚合物交联作用较弱, 受紫外辐照的影响而出现荧光强度下降现象, 而内部的 RhB 与丙烯酸酯聚合物交联作用相对较强些, 则不易被紫外辐照而出现荧光强度明显下降的现象^[26]。综上, 在经过紫外灯辐照 4 h 后, 空白膜与复合膜均可保持约 90% 的荧光强度, 具有较高的光稳定性。

3 结论

选用了一种常见的荧光活性染料 RhB, 以 SiO₂ 光子晶体为模板, 制备了具有不同 PBG 的反蛋白石结构的 RhB-PEGDA/ETPTA 光子晶体复合膜。当复合膜的 PBG 与荧光发射峰波长、激发波长相匹配时, 光子晶体的 PBG 对其荧光偏振态具有一定的调

控作用。当 PBG 匹配荧光发射峰波长、光子晶体层厚度为 6.94 μm 时, 荧光偏振调控效果最好, r 值为 0; 当 PBG 不与复合膜的荧光发射峰波长、激发波长相匹配时, 光子晶体的 PBG 对复合膜的荧光偏振态几乎不具有调控作用。基于该光子晶体复合膜具有调控荧光偏振的作用, 有望应用于荧光偏振成像或消偏器等偏振光学元件中。

参考文献:

- [1] ZHAO Z J, WEI L, CAO M F, *et al.* A smartphone-based system for fluorescence polarization assays[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 128: 91-96.
- [2] HENDRICKSON O D, TARANOVA N A, ZHERDEV A V, *et al.* Fluorescence polarization-based bioassays: New horizons[J]. *Sensors*, 2020, 20(24): 7132.
- [3] VINEGONI C, FERUGLIO P F, GRYCZYNSKI I, *et al.* Fluorescence anisotropy imaging in drug discovery[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2019, 151/152: 262-288.
- [4] WEI S Q, SHANG X Y, HUANG P, *et al.* Polarized upconversion luminescence from a single $\text{LiLuF}_4 : \text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ microcrystal for orientation tracking[J]. *Science China-Materials*, 2022, 65(1): 220-228.
- [5] MA S J, JIANG J, LIU Z W, *et al.* A self-assembled nanohelix for white circularly polarized luminescence via chirality and energy transfer[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(14): 7895-7901.
- [6] YANG L (杨柳), ZHOU Y C (周意诚), YAO Y Y (姚玉元), *et al.* Mechanochromic modulation and anti-counterfeiting application of transparent photonic crystal film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(9): 1813-1819.
- [7] WANG C (王超), NIU W B (牛文斌), LI S M (李胜铭), *et al.* Preparation of temperature-sensitive photonic crystals and self-adaptive color devices[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1619-1625.
- [8] LIN T T (林田田), YANG D (杨丹), CHEN J Y (陈佳颖), *et al.* Fabrication of photonic crystal structurally colored films by mixing different sized silica nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1693-1698.
- [9] WANG B B (王彬彬), XU H Y (徐慧妍), YANG S J (杨帅军), *et al.* Research progress on thermochromic polymers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 702-711.
- [10] LI M, LAI X, LI C, *et al.* Recent advantages of colloidal photonic crystals and their applications for luminescence enhancement[J]. *Materials Today Nano*, 2019, 6: 100039.
- [11] WU Y, HUANG B T, MENG Z P, *et al.* Inverse opal photonic crystal stabilized CsPbX_3 perovskite quantum dots and their application in white LED[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134409.
- [12] CHANG P N (常屏南), NIU W B (牛文斌), ZHANG S F (张淑芬). Reversible luminescence modulation and patterning performances enabled by shape memory photonic crystals[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(10): 2016-2022.
- [13] LAROCHE M, MARQUIER F, VANDENBEM C, *et al.* Polarization conversion with a photonic crystal slab[J]. *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, 2008, 3: 08038.
- [14] GUO Y, XIAO M, ZHOU Y, *et al.* Arbitrary polarization conversion with a photonic crystal slab[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(14): 1801453.
- [15] CHRISTIAN W, JENS K, KURT B, *et al.* Transformation of light polarization in thin-film opal photonic crystals[C]//Conference on Photonic Crystal Materials and Devices XI, 2014: 127-135.
- [16] RYBIN M V, BARYSHEV A V, INOUE M, *et al.* Complex interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals: Diffraction and transmission studies[J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2006, 4(3): 146-154.
- [17] WU Y, NAN J J, REN J, *et al.* Polarization-dependent structural colors in ZnS nanosphere-based photonic crystals for anticounterfeiting applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(1): 423-429.
- [18] SAHANI P, VIJAYA R. Polarization state of transmitted and emitted light in homogeneous and inhomogeneous medium[J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(2): 27.
- [19] PASCU M L, PASCU A, CONSTANTINESCU A, *et al.* Time behaviour of nitrogen laser pumped dye laser pulses[J]. *Revue Roumaine de Physique*, 1978, 23(10): 1127-1129.
- [20] SATO K, SHIMA H, MIZUGUCHI J. Electronic spectra of the 1 : 1 Rhodamine B base with ethyl gallate in solution and in the solid state [J]. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2009, 53(5): 050303.
- [21] SHABAT-HADAS E, MAMANE H, GITIS V. Rhodamine B in dissolved and nano-bound forms: Indicators for light-based advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 1020-1027.
- [22] WU Y, HUANG B T, MENG Z P, *et al.* Inverse opal photonic crystal stabilized CsPbX_3 perovskite quantum dots and their application in white led[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134409.
- [23] WANG W T, TANG B T, MA W, *et al.* Easy approach to assembling a biomimetic color film with tunable structural colors[J]. *Journal of the Optical Society of America A, Optics, Image Science, and Vision*, 2015, 32(6): 1109-1117.
- [24] WU S L, HUANG B T, WU Y, *et al.* Reflection and transmission two-way structural colors[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(21): 11460-11467.
- [25] GUO L, LIU Y, KONG R M, *et al.* A metal-organic framework as selectivity regulator for Fe^{3+} and ascorbic acid detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(19): 12453-12460.
- [26] GUO R, YANG C G, XU Z R. A superposable double-gradient droplet array chip for preparation of PEGDA microspheres containing concentration-gradient drugs[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2017, 21(10): 157.
- [29] GARG M, AW J E, ZHANG X, *et al.* Rapid synchronized fabrication of vascularized thermosets and composites[J]. *Nature Communications*, 2012, 12(1): 2836.
- [30] DEAN L, WU Q, ALSHANGITI O, *et al.* Rapid synthesis of elastomers and thermosets with tunable thermomechanical properties[J]. *ACS Macro Lett*, 2020, 9(6): 819-824.
- [31] HU G B (胡贵宝), GUO S (郭松), YANG W C (杨维成), *et al.* Study on corrosion resistance of polydicyclopentadiene[J]. *Shanghai Plastics (上海塑料)*, 2022, 50(3): 7-12.
- [32] YANG W C (杨维成). Synthesis of novel ruthenium carbene catalyst and ring-opening metathesis polymerization modification of dicyclopentadiene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2022.
- [33] GUO S (郭松), HU G B (胡贵宝), YANG W C (杨维成), *et al.* Hydrophilic modification of polydicyclopentadiene via copolymerization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 548-553.
- [34] ROBERTSON I D, YOURDKHANI M, CENTELLAS P J, *et al.* Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization[J]. *Nature*, 2018, 557(7704): 223-227.

(上接第 1005 页)