

Ю.П. Мешалкин<sup>1,2</sup>, В.А. Светличный<sup>3</sup>, С.С. Чуносова<sup>2</sup>, Н.Н. Головин<sup>2</sup>,  
И.А. Польских,<sup>1</sup> Т.Н. Копылова<sup>3</sup>

## Антистоксова флуоресценция красителя феналемин 512 в полимерной матрице при низкоинтенсивном возбуждении

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup> Институт лазерной физики СО РАН, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, г. Томск

Поступила в редакцию 22.12.2004 г.

Обнаружена антистоксова флуоресценция красителя феналемин 512 (Ф-512) в полиметилметакрилате (ПММА) в концентрациях  $10^{-3} - 10^{-2}$  М при возбуждении излучением He-Ne-лазера (632,8 нм), лазерного диода (648 нм) и светодиода (678 нм). Экспериментально и теоретически показано существование «красной границы» возбуждения антистоксовой флуоресценции Ф-512 (709 нм). Температурная зависимость демонстрирует падение интенсивности антистоксовой флуоресценции с понижением температуры. Определена энергия активации антистоксовой флуоресценции Ф-512 в ПММА –  $(2,52 \pm 0,09) \cdot 10^{-20}$  Дж в пересчете на одну молекулу.

### Введение

Под антистоксовой флуоресценцией подразумевается фотолюминесценция, длина волны которой меньше длины волны возбуждающего света. В этом смысле антистоксова флуоресценция не подчиняется правилу Стокса, т.е. излученные кванты обладают большей энергией, чем кванты возбуждающего излучения. Увеличение энергии квантов света происходит за счет энергии теплового движения атомов, на что указывал П. Прингсгейм еще в 1929 г. [1].

Антистоксова флуоресценция относится к фундаментальным физическим явлениям. Ее исследованию было посвящено много работ, основное внимание в которых уделялось падению квантового выхода антистоксовой флуоресценции при увеличении длины волны возбуждающего излучения. Причины падения квантового выхода антистоксовой флуоресценции и, более того, само существование этого падения остаются дискуссионными [2].

В основе антистоксовой флуоресценции лежит передача кинетической энергии атомов излучению, что, на первый взгляд, противоречит второму началу термодинамики. Вместе с тем охлаждение молекул за счет передачи кинетической энергии теплового движения молекул излучению экспериментально продемонстрировано и получило название эффекта оптического охлаждения. Повышенный интерес к оптическому охлаждению в последнее время вновь сделал исследования антистоксовой флуоресценции актуальными.

Первые твердотельные антистоксовы рефрижераторы были сделаны на основе иттербиевого стекла (Yb:ZBLAN) в 1995 г. [4]. Тогда удалось охладить образец более чем на 50 К от комнатной температуры.

В первых экспериментах с органическими красителями излучение лазера на красителе с длиной волны 632 нм со средней мощностью 350 мВт фокусировалось в раствор красителя Родамин 101 в этаноле. За 4 ч облучения его температура понизилась на 4° [3].

В [5] продемонстрировано антистоксово охлаждение стекла, допированного тулием (Tm<sup>3+</sup>:ZBLANP). В качестве источника возбуждения антистоксовой флуоресценции использовался параметрический генератор на нелинейном кристалле ниобата лития с синхронным возбуждением излучением 20-ваттного Nd:YAG-лазера, работающего в режиме модуляции добротности. Пучок излучения с длиной волны  $\lambda = 1,75 \pm 2,05$  мкм фокусировался в образец размером 5×5×9 мм, помещенный в вакуумный канал с давлением  $10^{-5}$  торр. При средней мощности излучения 3 Вт удалось охладить образец до температуры –1,2° С от комнатной температуры.

В общем случае эффективность лазерного охлаждения  $\gamma$  может быть выражена как отношение

$$\gamma = \frac{P_{\text{охл}}}{P_{\text{погл}}} = \frac{\lambda_{\text{возб}} - \lambda_{\text{фл}}}{\lambda_{\text{фл}}} = \frac{v_{\text{фл}} - v}{v} \approx \frac{kT}{h\nu}, \quad (1)$$

где  $P_{\text{охл}}$  – отбираемая из объекта мощность,  $P_{\text{погл}}$  – поглощаемая мощность.

В соответствии с выражением (1) охлаждение будет эффективно в материалах при облучении излучением ИК-области, когда максимум антистоксовой флуоресценции существенно смещен в коротковолновую область. При этом для облучения образцов использовалось ИК лазерное излучение с достаточно высокой средней мощностью. Вместе с тем очевидно предположить существование «красной границы»

возбуждения, превышение которой не будет вызывать антистоксовой флуоресценции.

Кроме оптического охлаждения антистоксова флуоресценция может найти и другие практические применения. Например, ее можно использовать для визуализации мощного ИК-излучения [6]. Также была продемонстрирована возможность получения изображений клеток во флуоресцентной микроскопии при возбуждении антистоксовой флуоресценции длинноволновым возбуждением [7].

Полимерные материалы с красителями, обладающими антистоксовой флуоресценцией, представляют большой интерес как для исследования межмолекулярного взаимодействия на природу этого явления, так и для создания оптических рефрижераторов, визуализаторов ИК-излучения, а также для других практических применений.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния длины волны возбуждения (He-Ne-лазер (632,8 нм), лазерные диоды (648, 792 нм), светодиод (678 нм)) и температуры (от  $-30$  до  $+50$  °С) на антистоксовую флуоресценцию красителя Ф-512 в ПММА.

## Материалы и методы

Исследования выполнены на образцах лазерного красителя Ф-512 в ПММА в концентрациях  $10^{-2}$ ,  $3,9 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-3}$  М, синтезированных в НПФ «Альфа-Аконис» (г. Долгопрудный). Вырезанные из синтезированного полимера образцы представляли собой прямоугольники размером  $14,5 \times 28,5 \times 3,5$  мм с полированными гранями. Для сравнения изготовлены образцы полиметилметакрилатной матрицы без красителя с аналогичными размерами и такой же обработкой поверхностей.

В качестве источника излучения использовались He-Ne-лазер ЛГН-207Б, лазерный светодиод (лазерная указка) и светодиоды LUR-2043 со средней мощностью соответственно 2; 0,5 и 0,8 мВт.

Лазерное излучение фокусировалось на полимерный образец линзой с фокусным расстоянием  $F = 8$  см. При этом в продольном направлении в матрице наблюдался оранжево-красный трек антистоксовой флуоресценции. Ее регистрация выполнялась под углом  $90^\circ$  к направлению трека оптоволоком (200 мкм), соединенным с оптическим анализатором «Ангстрем» на основе фотодиодной линейки (диапазон регистрации 330–900 нм, энергетическая чувствительность 1 пДж). Время измерения оптического спектра определялось временем экспозиции и составляло 150–300 мс. Измерения оптического спектра и температуры образца проводились одновременно, что позволяло минимизировать температурные дрейфы образцов.

Охлаждение матрицы с красителем осуществлялось термохолодильником на основе элементов Пельтье (рис. 1). Использовались два элемента размером  $40 \times 40$  (К1-127-1,4/1,1) и  $30 \times 30$  мм (К1-127-1,0/1,3). Первый элемент находился в непосредственном контакте с полимерным образцом, а второй использовался для охлаждения горячей грани первого элемента. Горячая грань второго элемента охлажда-

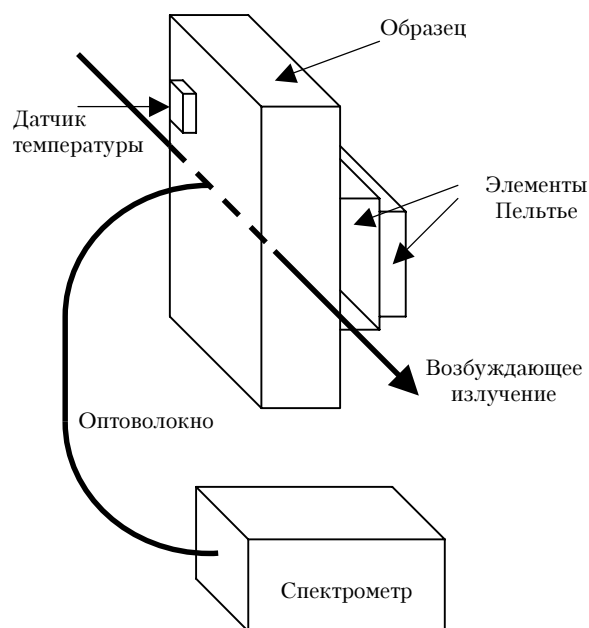


Рис. 1. Схема установки для исследований температурной зависимости антистоксовой флуоресценции

проточной водой. Такая конструкция позволяла быстро понижать температуру матрицы до  $-30$  °С. При переключении полярности напряжения на элементах Пельтье можно было нагревать объект до температуры  $55$  °С. Полупроводниковый температурный датчик наклеивался непосредственно на поверхность матрицы, противоположную охлаждаемой (нагреваемой) поверхности, со стороны регистрации оптического сигнала оптоволоком. Для измерения температуры использовался цифровой термометр с точностью измерения температуры  $-0,5$  °С.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры поглощения ПММА и Ф-512 в ПММА. Измерения выполнены для тонкого (1 мм) образца с концентрацией красителя  $10^{-3}$  М. Максимум полосы поглощения Ф-512 – 526 нм.

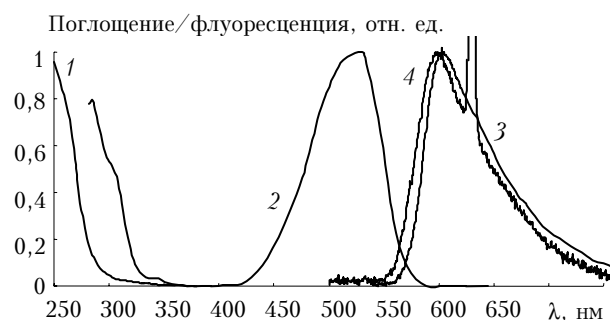


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) ПММА (1), Ф-512 в ПММА (2–4). Обычная флуоресценция (3), антистоксова флуоресценция при возбуждении излучением He-Ne-лазера (4)

Поглощение матрицы наблюдалось в спектральной области короче 260 нм, при  $\lambda > 280$  нм матрица

прозрачна. Кроме того, представлены спектры флуоресценции при стоксовом и антистоксовом возбуждении Ф-512. Помимо характерной широкой полосы флуоресценции красителя с максимумом при 604 нм при антистоксовом возбуждении регистрируется сигнал рассеянного под углом 90° излучения накачки (632,8 нм) в виде узкой интенсивной линии. Спектр антистоксовой флуоресценции при одинаковой геометрии возбуждения и концентрации красителя совпадает со спектром стоксовой флуоресценции.

На рис. 3 представлены спектры антистоксовой флуоресценции Ф-512 в ПММА при возбуждении различными источниками: кривая 1 – He–Ne-лазером (2 мВт,  $\lambda = 632,8$  нм), кривая 2 – лазерным диодом (0,5 мВт,  $\lambda = 648$  нм) и кривая 3 – светодиодом (0,8 мВт,  $\lambda = 678$  нм).

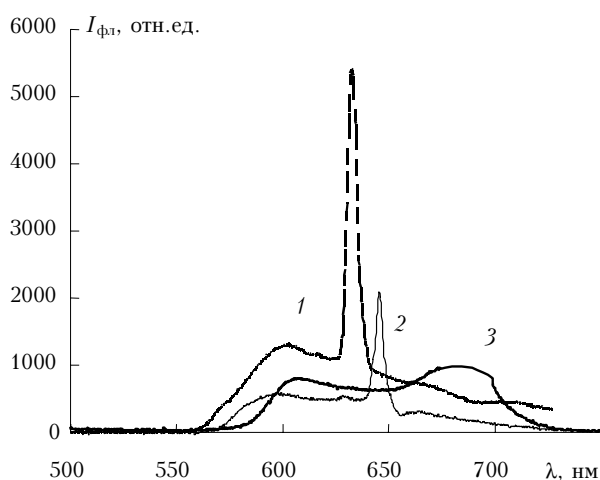


Рис. 3. Спектры антистоксовой флуоресценции Ф-512 в ПММА при возбуждении излучением

Средняя энергия, «отбираемая» от колебательной энергии основного состояния молекулы ( $\Delta E$ ) (рис. 4), определяется как

$$\Delta E = E_{ac} - E_{ex}, \quad (2)$$

где  $E_{ac}$  – средняя энергия антистоксовой флуоресценции молекулы,  $E_{ex}$  – энергия квантов возбуждающего излучения.

Пусть энергия кванта возбуждения  $E_{ex} = h\nu_{ex}$  расходуется на энергию антистоксовой флуоресценции с учетом того, что часть энергии антистоксовой флуоресценции получена за счет колебательной энергии основного состояния ( $\Delta E$ ):

$$h\nu_{ex} = h\nu_{ac} - h\nu_{кол}. \quad (3)$$

Определим среднюю колебательную энергию основного состояния ( $h\nu_{кол}$ ) как разность энергий верхнего и нижнего колебательных подуровней данного состояния при определенной температуре:

$$h\nu_{кол} = h\nu_{полг} - h\nu_{ac}, \quad (4)$$

где  $\nu_{полг}$  – частота основной полосы поглощения красителя.

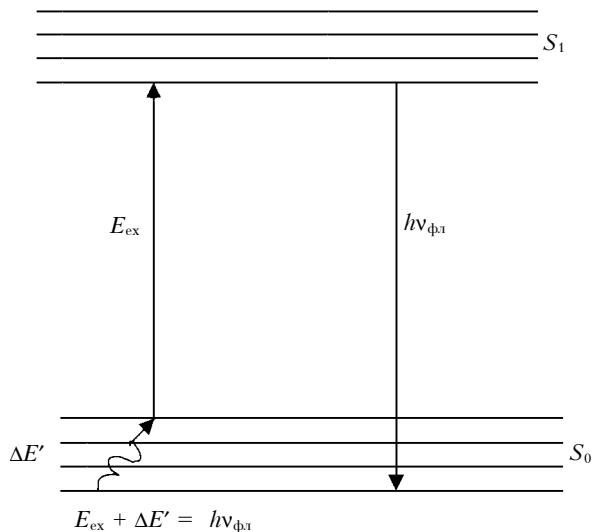


Рис. 4. Физическая природа антистоксовой флуоресценции

Объединяя выражения (3) и (4), получим условие для минимальной частоты возбуждения антистоксовой флуоресценции:

$$h\nu_{ex} \geq 2h\nu_{ac} - h\nu_{полг}. \quad (5)$$

Из выражения (5) можно найти длину волны «красной границы» антистоксовой флуоресценции без учета потерь на нагрев матрицы:

$$\lambda_{кр} \leq \frac{\lambda_{ac}\lambda_{полг}}{2\lambda_{полг} - \lambda_{ac}}. \quad (6)$$

Для Ф-512 имеем следующие спектральные параметры:  $\lambda_{полг} = 526$  нм;  $\lambda_{ac} = 604$  нм, что дает

$$\lambda_{кр} = \frac{604 \times 526}{2 \times 526 - 604} \approx 709 \text{ нм}. \quad (7)$$

В предварительных экспериментах мы не наблюдали антистоксову флуоресценцию Ф-512 при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 792 нм, что можно в какой-то степени считать подтверждением наличия «красной границы» возбуждения антистоксовой флуоресценции.

Можно предположить, что «красная граница» возбуждения антистоксовой флуоресценции будет расти при повышении температуры. Экспериментальная проверка этой зависимости станет предметом наших дальнейших исследований.

В процессе изменения температуры образцов измерялись спектры антистоксовой флуоресценции и по ним строились зависимости максимальной интенсивности от температуры при охлаждении образцов от комнатной температуры вниз и при нагревании от комнатной температуры вверх. Совмещенный график температурной зависимости для образцов с двумя различными концентрациями представлен на рис. 5.

Во всех образцах с понижением температуры наблюдалось уменьшение интенсивности антистоксовой флуоресценции. Этот факт подтверждает

природу антистоксовой флуоресценции. Очевидно, что с понижением температуры уменьшается заселенность колебательных подуровней основного возбужденного состояния красителя, а следовательно, уменьшается и вклад колебательной энергии в антистоксову флуоресценцию.

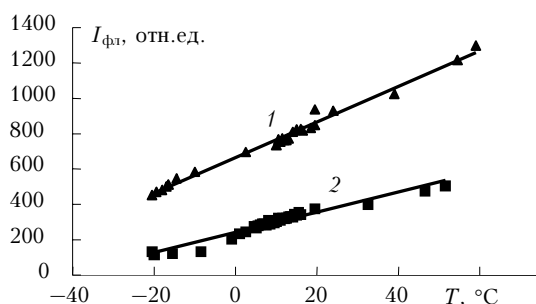


Рис. 5. Зависимость интенсивности максимума антистоксовой флуоресценции Ф-512 в ПММА от температуры при концентрациях: 1 –  $10^{-2}$  М; 2 –  $3,9 \cdot 10^{-3}$  М

В общем случае зависимость интенсивности антистоксовой флуоресценции от температуры можно представить в виде [8]:

$$\frac{I}{I_0} = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (8)$$

где  $E_a$  – энергия активации;  $A$  – некоторый частотный коэффициент;  $I_0$  – интенсивность при  $T = 0$ .

Энергия активации красителя Ф-512 в ПММА, рассчитанная на основе пяти температурных зависимостей для образца с концентрацией  $10^{-2}$  М, составила  $(2,52 \pm 0,09) \cdot 10^{-20}$  Дж. Ранее приводилась энергия активации антистоксовой флуоресценции Родамина-101 в этаноле, которая составила близкую по порядку величину  $(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-20}$  Дж [8].

Энергию активации можно рассматривать как одну из количественных характеристик антистоксовой флуоресценции и использовать ее при сравнении различных красителей с антистоксовой флуоресценцией. Чем больше энергия активации антистоксовой флуоресценции красителя, тем меньше интенсивность антистоксовой флуоресценции.

Весьма специфическую зависимость от температуры обнаруживает рассеянный сигнал возбуждения (рис. 6).

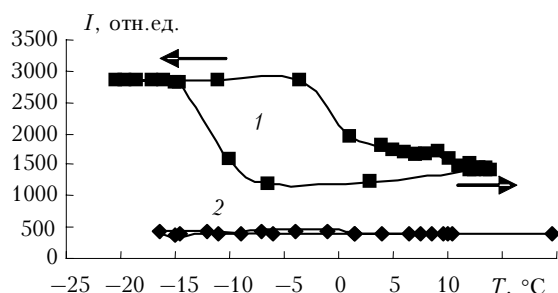


Рис. 6. Температурный ход изменения интенсивности рассеянного излучения возбуждения (излучения He–Ne-лазера) ПММА матрицей: 1 – с красителем Ф-512; 2 – матрица без красителя

С понижением температуры существенно возрастает интенсивность рассеянного излучения возбуждения в матрице с красителем, тогда как в матрице без красителя при той же геометрии сбора интенсивность рассеянного излучения остается практически неизменной. Кроме того, температурная зависимость рассеянного излучения возбуждения обнаруживает значительный гистерезис при нагревании. Для сигнала антистоксовой флуоресценции (см. рис. 5) гистерезиса не обнаружено.

По-видимому, необычное поведение рассеянного сигнала связано с изменением подвижности красителя в полимерной матрице, связанной с подвижностью цепей полимера. Обнаруженные зависимости рассеянного сигнала от температуры представляют несомненный интерес и требуют дальнейшего изучения.

## Заключение

Обнаружена и исследована антистоксова флуоресценция Ф-512 в ПММА при возбуждении непрерывным низкоинтенсивным излучением.

Показано, что интенсивность антистоксовой флуоресценции с понижением температуры уменьшается, что подтверждает природу наблюдаемого явления. Для стоксовой флуоресценции характерен рост интенсивности флуоресценции с понижением температуры.

На основе температурных зависимостей интенсивности антистоксовой флуоресценции рассчитана энергия активации Ф-512 в ПММА, которая составила  $(2,52 \pm 0,09) \cdot 10^{-20}$  Дж. Оценена длина волны «красной границы» антистоксовой флуоресценции Ф-512  $\lambda_{кр} = 709$  нм.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 04-02-16515) и совместной Российско-американской программой «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE), грант Y2-P-16-01.

1. *Прингсгейм П.* Флуоресценция и фосфоресценция. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. 622 с.
2. *Борисевич Н.А.* Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск: Наука и техника, 1967. С. 179–196.
3. *Rumbles G., Heeg B., Lloyd J.L., Debarber P.A., Tomlinson B.J.* Optical refrigeration using anti-Stokes fluorescence from molecular dyes // *Cryocoolers 11* / Ed. R.G. Ross. Kluwer; New York: Academic/Plenum, 2001. P. 621–629.
4. *Epstein R.I., Buchwald M.I., Edwards B.C., Gosnell T.R., Mungan C.E.* Observations of Laser-Induced Fluorescent Cooling of a Solid // *Nature*. (Gr. Brit.) 1995. V. 377. P. 500–503.
5. *Hoyt C.W., Sheik-Bahae M., Epstein R.I., Edwards B.C., Anderson J.E.* Observation of Anti-Stokes Fluorescence Cooling in Thulium-Doped Glass // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. N 17. P. 3600–3603.
6. *Манаширов О.Я., Саттаров Д.К., Смирнов В.Б., Цюрюпа О.В., Курочкин А.В.* Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализаторов ИК-излучения из области 0,8–13 мкм // *Неорганич. матер.* 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.

7. Saito K., Tokunaga M., Iwane A.H., Yanagida T. Dual-color microscopy of single fluorophores bound to myosin interacting with fluorescence labeled actin using anti-Stokes fluorescence // J. Microsc. 1997. V. 188. P. 255–263.

8. Holzwarth J.F., Couderc S., Beeby A., Parker A.W., Clark I.P. Laser temperature jump experiments with micrometre space resolution using Rhodamine 101 anti-Stokes fluorescence from nanoseconds to milliseconds // Central Laser Facility. Annual Report 2002/2003. P. 131–132.

*Yu.P. Meshalkin, V.A. Svetlichnyi, S.S. Chunosova, N.N. Golovin, I.A. Polskikh, T.N. Kopylova.* **Anti-Stokes fluorescence of phenalemine 512 dyes in polymeric matrix under low-intensity irradiation.**

A He–Ne laser (632.8 nm), a laser diode (648 nm), and a light emitting diode (678 nm) have been used to obtain anti-Stokes fluorescence of phenalemine 512 in polymeric matrix (PMMA) with concentrations of  $10^{-3} - 10^{-2}$  M. The existence of a «red limit» of excitation of anti-Stokes fluorescence was shown experimentally and theoretically. The temperature dependence demonstrates the decrease of the intensity of anti-Stokes fluorescence with the decrease of the temperature. The energy of activation of anti-Stokes fluorescence of phenalemine 512 in PMMA  $(2.52 \pm 0.09) \cdot 10^{-20}$  J was determined for simple molecule.