

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций
Кафедра физической электроники

Работа допущена к защите
И. о. зав. кафедрой

_____ А.В. Филимонов

“ ” июня 2015 г.

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

на тему:

«Исследование сечения двухфотонного поглощения для органических

красителей из класса кумаринов»

Направление 16.03.01 - Техническая физика

Студент гр.43424/3

Анофриев Дмитрий Сергеевич

Руководитель
к.ф.-м.н. с.н.с. НИК «Нанобиотехнологии»

Мельников Сергей Алексеевич

Санкт-Петербург
2015 г.

РЕФЕРАТ

Работа содержит 27 страниц, 15 рисунков, 1 таблицу, 17 библиографических названий.

Ключевые слова: сечение двухфотонного поглощения, кумариновые красители, эталоны, двухфотонно возбуждаемая люминесценция, титан-сапфировый лазер.

Работа посвящена исследованию сечения двухфотонного поглощения кумариновых красителей с307, с102, с153, растворенных в метаноле и гексане. При этом были рассмотрены основные методы измерения сечения двухфотонного поглощения, выполнен обзор литературы, в которой описаны аналогичные исследования. Проведены эксперименты по измерению зависимости сечения однофотонного и двухфотонного поглощения от длины волны возбуждения. Осуществлена регистрация спектров эмиссии однофотонной и двухфотонно возбуждаемой люминесценции. Выполнено исследование зависимости двухфотонно возбуждаемой люминесценции от интенсивности возбуждения. Измерено сечение двухфотонного поглощения кумаринов с307, с102, с153 в интервале длин волн от 770 нм до 870 нм. Представлена методика измерений и экспериментальная установка, с помощью которой реализовано данное исследование. Полученные результаты прокомментированы и пояснены в сравнении с литературными данными.

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ

Проведены измерения сечения двухфотонного поглощения красителей из класса кумаринов с307, с102, с153, растворенных в метаноле и гексане. Измерена зависимость сечения двухфотонного поглощения от длины волны в диапазоне от 770 до 870 нм.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ.	8
1.1 Прямые методы.	8
1.2 Косвенные методы.	9
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КУМАРИНОВ.	13
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА.	16
3.1 Приготовление растворов.	17
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.	19
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	26

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

c307 – кумарин 307

c102 – кумарин 102

c153 – кумарин 153

ОФП – однофотонное поглощение

ДФП – двухфотонное поглощение

ВВЕДЕНИЕ

Двухфотонное поглощение – это процесс, при котором молекула одновременно поглощает два кванта, сумма энергий которых равняется энергии перехода из основного состояния в возбуждённое. Из возбужденного состояния возможен переход в основное [1]. Если верхнее состояние связано с нижним радиационным переходом, то в этом случае будет наблюдаться переход из верхнего состояния в нижнее, причём энергия перехода будет больше, чем энергия одного кванта (Рис. 1.2). Такой процесс называется двухфотонно возбуждаемой люминесценцией.

В настоящее время двухфотонное возбуждение широко используется в двухфотонной микроскопии для исследования биологических объектов. Это связано с тем, что при двухфотонном возбуждении можно возбуждать очень узкий слой, чего трудно добиться при однофотонном возбуждении, а также воспользоваться окном прозрачности биологических объектов, которое находится в диапазоне от 750 нанометров до 1,5 микрон. В этом диапазоне поглощение биологических тканей близко к нулю, что позволяет просвечивать ткани довольно глубоко (до 200 микрон), и при этом регистрировать свет видимой области.

Для двухфотонной микроскопии в качестве меток могут быть использованы традиционные люминофоры, но желательно использовать специальные метки с большими сечениями двухфотонного поглощения, что позволит их эффективно возбуждать. Чтобы охарактеризовать метку, нужно измерить её оптические параметры, к которым относятся: спектр однофотонного и двухфотонного поглощения, спектр эмиссии, квантовый выход, зависимость сечения от длины волны, время жизни. Но самой важной характеристикой с точки зрения двухфотонной микроскопии является двухфотонное сечение поглощения.

На данный момент для измерения сечения наиболее часто применяют два метода: метод сравнения, который используется в настоящей работе, и метод Z-сканирования [1].

Метод сравнения основан на измерении сечения поглощения исследуемого образца относительно эталонного образца с известным значением сечения двухфотонного поглощения. В качестве эталонных веществ широко

используются органические люминофоры, в том числе применяемые в лазерах на красителях. Они коммерчески доступны, отличаются высокой стабильностью, радиационной стойкостью, высоким квантовым выходом и степенью чистоты. Наиболее подробно исследованы сечения двухфотонного поглощения для флуоресцеина, родамина В и родамина 6G [2, 3, 15, 16, 17].

Исследователями было выполнено немалое количество работ по двухфотонному сечению поглощения, но в большинстве из них сечение измерялось на одной длине волны, как правило, 800 нм [9, 10, 11, 12, 13, 14], а этого не достаточно для анализа меток. Поэтому, если не брать их в расчёт, то надёжных работ, где реализованы абсолютные измерения для большого количества веществ и в широком диапазоне длин волн – их всего две [2, 3]. Данные этих работ неплохо согласуются между собой, с погрешностью около 20-30%. Однако, при использовании данных работ [2, 3] сложно измерить зависимости сечения от длины волны, так как наблюдается большой разброс данных. Таким образом, выбор эталонных веществ в настоящее время ограничен.

Приведённые выше факты послужили мотивацией для исследования красителей кумариновой группы. Кроме того, форма зависимости сечения однофотонного поглощения от длины волны у кумаринов близка к двухфотонной. Данный эффект наблюдал А. Fisher для кумарина с102, растворённого в метаноле [4]. Можно ожидать, что такой же эффект будет наблюдаться и для других кумаринов. И если данная гипотеза подтвердится, то будет удобно использовать их в качестве эталонов, потому что исследователь не будет привязан к расчётам, проведённым в работах [2] и [3].

Целью работы является исследование сечения двухфотонного поглощения красителей из класса кумаринов, а именно – исследование кумаринов с307, с153, с102, растворённых в метаноле и гексане в области длин волн от 770 нм до 870 нм.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Измерить зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения.
- Измерить зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения.

- Измерить абсолютное значение сечения двухфотонного поглощения для исследуемых красителей.
- Оценить возможность использования кумаринов с307, с153, с102 в качестве эталонных красителей.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ.

Методы измерения сечения двухфотонного поглощения делятся на прямые и косвенные. Прямые методы основаны на измерении коэффициента ослабления пучка, прошедшего через поглощающую среду. Двухфотонное сечение поглощения может быть получено с помощью регистрации изменения коэффициента пропускания исследуемого образца при изменении интенсивности падающего излучения. В косвенных методах измеряемой величиной является люминесценция, которая возникает в результате двухфотонного поглощения [1].

1.1 Прямые методы.

В методе нелинейной передачи через исследуемый образец проходит пучок света и измеряется энергия лазерного импульса до и после прохождения света через образец. Измерение повторяется в диапазоне энергий падающего импульса. Из-за процесса нелинейного поглощения коэффициент пропускания зависит от падающей энергии. Таким образом, зная оптические характеристики импульса, можно определить сечение двухфотонного поглощения исследуемого образца [1].

В методе Z-сканирования энергия импульса постоянна, но изменяется интенсивность излучения за счёт перемещения образца вдоль направления сфокусированного пучка. Коэффициент пропускания измеряется в каждом положении образца. Для типичных конфигураций (образец тонкий, нет однофотонного поглощения и весь пропущенный свет собран) коэффициент пропускания равен единице, когда образец находится далеко от фокуса пучка, затем уменьшается, когда образец перемещается ближе к фокусу и достигает минимума в фокусе, где интенсивность максимальна [1]. Метод Z-сканирования позволяет получать информацию о величине и знаке нелинейного показателя преломления, а также значение коэффициента нелинейного поглощения среды, зная который можно вычислить сечение. «Плюсом» данного метода является то, что он позволяет измерить абсолютное значение сечения и может быть применён как к светящимся, так и не светящимся объектам, а так же к жидким и твёрдым веществам. А «минусом» является отсутствие знаний о том, чем вызван эффект поглощения. То есть

данный метод даёт информацию о поглощении и рассеянии в совокупности от всех процессов, которыми они могут быть вызваны.

Также существует метод модуляции потерь, в котором количественно определяется изменение коэффициента пропускания вследствие двухфотонного поглощения. В этом случае пучок, сфокусированный на исследуемом образце, модулируется на заданной частоте (отличной от частоты повторения лазера) и прошедший свет регистрируется и анализируется методами синхронного детектирования. Основным отличием от метода нелинейной передачи является то, что, в случае модуляции потерь, двухфотонное поглощение приводит к присутствию компонента сигнала на второй гармонике частоты модуляции, которая может быть легко отделена от компонентов в частоте модуляции или других частотах, даже если полное изменение в коэффициенте пропускания является небольшим [1].

1.2 Косвенные методы.

Молекула, поглотившая два кванта света, переходит в возбужденное электронное состояние. После акта безызлучательной релаксации из состояния f в состояние r произойдёт переход в основное состояние посредством одного или нескольких физических процессов (рис.1.2.). Косвенные методы контролируют один из возможных исходов процесса девозбуждения, когда молекулы возвращаются к основному состоянию g или непосредственно считывают возбужденное состояние r или f [1].

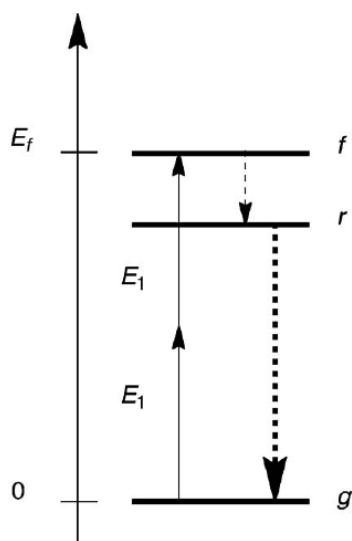


Рис.2.2. Схематическая иллюстрация процесса возбуждения и девозбуждения молекулы. g – основное состояние, f – возбужденное состояние, r – самое энергетически низкое возбуждённое состояние, E_1 – энергия фотона, E_f – энергия возбуждённого состояния.

Наиболее часто используемым косвенным методом является метод двухфотонно возбуждаемой люминесценции, в котором измеряется интенсивность люминесценции, индуцированная двухфотонным поглощением. В большинстве случаев, независимо от конечного состояния, достигнутого при двухфотонном поглощении (состояние f), молекула быстро релаксирует (обычно в течение 1 пс) до самого энергетически низкого возбужденного состояния за счёт внутренней конверсии (состояние r). И далее в результате радиационной или безызлучательной релаксации молекула переходит в основное состояние. Контролируя интенсивность сигнала люминесценции, можно получить относительные или абсолютные спектры двухфотонного поглощения (в зависимости от того, какая информация доступна о свойствах излучения материала, пространственных и временных характеристик пучка возбуждения, калибровки системы обнаружения). Этот метод эффективно работает при двухфотонно возбуждаемой люминесценции. Таким образом, спектры, полученные с помощью этого метода, часто называют спектрами двухфотонно возбуждаемой люминесценции [1].

Метод тепловой линзы отслеживает пути безызлучательной релаксации из состояния r в состояние g путём измерения оптических эффектов, сгенерированных энергией, рассеивающейся как тепло в исследуемой среде. Выделение энергии приводит к локальному повышению температуры среды и последующему изменению показателя преломления. Изменение показателя преломления зависит от характеристик пучка, двухфотонного сечения поглощения среды, сечения для любых других конкурентоспособных процессов поглощения и тепловых свойств среды (например, теплопроводность и проводимость). Изменение показателя преломления можно обнаружить посредством мониторинга на оси интенсивности слабого пробного пучка коллинеарного с интенсивным пучком возбуждения. Кроме того, изменение температуры, вызванное двухфотонным поглощением, может быть обнаружено с помощью термопары. Также можно измерить изменение давления или акустические волны, которые генерируются при тепловом градиенте. Эти методы являются дополнениями, разработанными для измерения слабых эффектов однофотонного поглощения в материалах, для абсолютных измерений квантовых выходов люминесценции или для регистрации других фотоиндуцированных физических процессов [1].

В многофотонной ионизационной спектроскопии двухфотонное поглощение характеризуется измерением ионного тока, генерируемого после

возбуждения молекул вследствие двухфотонного поглощения, которые затем ионизируются при поглощении одного или нескольких дополнительных фотонов, прежде чем они могут перейти в основное состояние [1].

Альтернативный косвенный метод называется pump-probe. В этом методе первый луч используется для двухфотонного возбуждения образца. Второй пучок используется для определения заселённости возбуждённого состояния молекул. [1].

В данной работе для измерения сечения двухфотонной люминесценции использовался метод сравнения с эталонным веществом. Нашей задачей является сравнить интенсивность люминесценции для исследуемого вещества (x) и для эталонного (et). Чтобы добиться уменьшения погрешности измерения и избежать эффекта самопоглощения, кювета ставилась на одно и то же место так, чтобы свет падал на расстоянии ~ 1 мм от ребра кюветы при каждом измерении. Тогда сечение двухфотонной люминесценции рассчитывается следующим образом [1]:

$$\delta_{TPE}^x = \delta_{TPE}^{et} \left(\frac{n^x}{n^{et}} \right)^3 \frac{W^x C^x t^x}{W^{et} C^{et} t^{et}} \quad (1.1),$$

где C – концентрация раствора, t – время экспозиции, n – коэффициент преломления раствора, W – число испускаемых фотонов:

$$W = \int \frac{I(\lambda)}{k(\lambda)} \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (1.2),$$

$I(\lambda)$ – интенсивность света, $k(\lambda)$ – чувствительность спектрометра, $\frac{hc}{\lambda}$ – энергия кванта, λ – длина волны, h – постоянная планка, c – скорость света, индексы x и et обозначают исследуемое и эталонное вещество соответственно.

Количество молекул (R), которые перейдут в возбуждённое состояние за время лазерного импульса (dt) в объёме $dldxdy$ при двухфотонном поглощении может быть записано в виде [1]:

$$R = \frac{1}{2} \frac{1}{(h\nu)^2} N \delta_{TPA} dl I^2 dt dxdy \quad (1.3),$$

где I – интенсивность лазерного излучения ($\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$), $h\nu$ – энергия кванта (Дж), N – концентрация молекул (см^{-3}), dl – длина поглощающего слоя (см), δ_{TPA} –

сечение двухфотонного поглощения ($\text{см}^4 \cdot \text{сек}$). Количество фотонов (W) излучённых после лазерного импульса из объёма $dldxdy$:

$$W = \frac{1}{2} \frac{1}{(h\nu)^2} N \delta_{TPE} dl I^2 dt dxdy \quad (1.4)$$

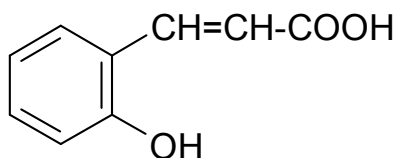
Очевидно, что $W=qR$, здесь q – квантовый выход люминесценции. Таким образом, связь между сечением двухфотонного поглощения и сечением двухфотонно возбуждаемой люминесценцией:

$$\delta_{TPE} = q \delta_{TRA} \quad (1.5)$$

Преимуществом данного метода является то, что мы напрямую получаем сечение двухфотонной люминесценции и, кроме того, мы можем проверить, что она связана именно с двухфотонным поглощением. Недостаток метода – не можем измерять несветящиеся и плохо светящиеся объекты.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КУМАРИНОВ.

Рассмотрим более подробно структуру и свойства кумаринов. Кумарины – это природные соединения, в основе которых лежит бензо- α -пирон, представляющий собой ненасыщенный ароматический лактон *цис*-орто-оксикоричной кислоты [5].



*Рис.2.1. Структурная формула *цис*-орто-оксикоричной кислоты.*

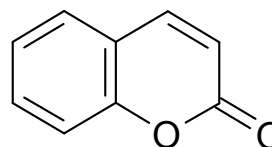


Рис.2.2. Структурная формула кумарина

В индивидуальном состоянии кумарины – кристаллические вещества, бесцветные или слегка желтоватые. Хорошо растворимы в органических растворителях: хлороформе, этиловом эфире, этиловом спирте, жирах и жирных маслах. Малорастворимы в воде. Поглощают в УФ части спектра и проявляют характерную для них флуоресценцию. В щелочной среде флуоресценция наиболее интенсивная, при подкислении флуоресценция становится менее интенсивной и характер её меняется. В электронных спектрах поглощения кумаринов в области выше 200 нм имеется две полосы поглощения соответственно: 210-270 и 290-350 нм. Данный спектр поглощения обусловлен хромофором, включающим в себя сопряженные между собой α -пироновое и бензольное кольцо. Кумарины имеют характерные спектры поглощения в ИК-области. Полосы поглощения карбонильной группы лежат в области 1750-1700 см^{-1} , кроме того, кумарины дают сильные полосы поглощения в области 1620-1470 см^{-1} , обусловленные ароматическими двойными связями [5]. Так же стоит отметить, что кумарины коммерчески доступны, отличаются высокой стабильностью, радиационной стойкостью, высоким квантовым выходом и степенью чистоты. Имеют малые эффекты самопоглощения по сравнению с родамином В и родамином 6G. Но при этом сильно зависят от свойств растворителя.

Нам известно три работы, в которых проводилось экспериментальное исследование сечения двухфотонного поглощения. Рассмотрим эти работы более подробно.

В работе [3] реализовано исследование двухфотонно возбуждаемой люминесценции для одиннадцати люминофоров, среди которых был кумарин 307, в диапазоне длин волн 690-1050 нм. Для кумарина с307, растворенного в метаноле, на выбранной автором длине волны возбуждения 776 нм – сечение двухфотонной люминесценции равно: $\delta_{TPE} = 19 \pm 5,5$ ГМ, где ГМ = $10^{-50} \frac{\text{см}^4 \cdot \text{сек}}{\text{фотон}}$. Данная работа примечательна тем, что в ней проводилось абсолютное измерение сечения и в довольно широком диапазоне длин волн.

В работе [2] сечение двухфотонного поглощения исследовано путем сравнения сигналов люминесценции, полученных при однофотонном и двухфотонном возбуждениях. Измерены спектры двухфотонного поглощения для пятнадцати красителей в диапазоне длин волн возбуждения 550-1600 нм. Абсолютное значение сечение двухфотонного поглощения для кумарина с153, растворенного в CCl_4 , на длине волны возбуждения 800 нм – $\delta_{TPA} = 45 \pm 6,8$ ГМ (Рис.2.3.).

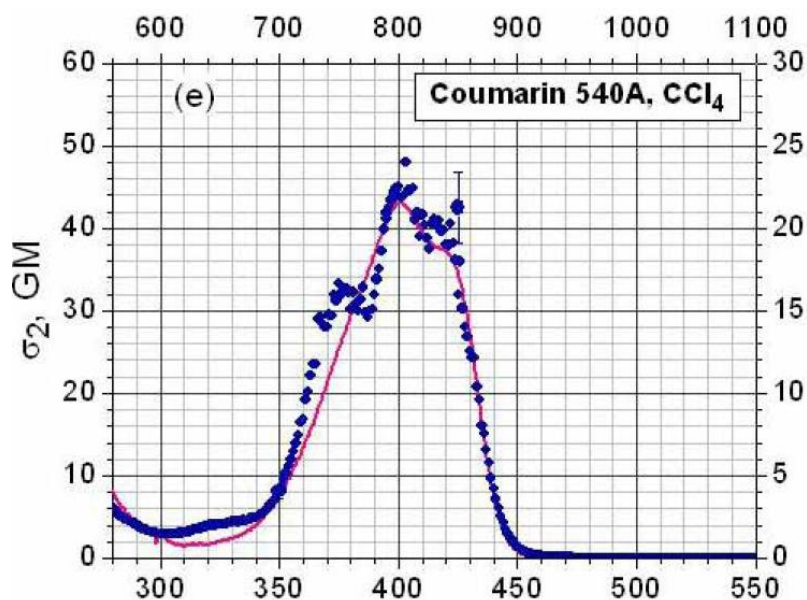


Рис.2.3. Зависимость двухфотонного(левая и верхняя шкалы) и однофотонного(правая и нижняя шкалы) сечения поглощения от длины волны для кумарина с 153, растворенного в CCl_4 .

Данные измерения имеют погрешность порядка 15%.

В работе [4] осуществлено измерение зависимости сечения двухфотонно возбуждаемой люминесценции от длины волны в диапазоне длин волн возбуждения 700-880 нм. Выяснилось, что форма зависимости сечения двухфотонного поглощения от длины волны близка к однофотонной. Абсолютное значение сечения двухфотонно возбуждаемой люминесценции для кумарина с102, растворенного в метаноле на длине волны 781 нм: $\delta_{TPE} = 160$ ГМ. Данная величина была получена путём сравнения с абсолютным значением сечения двухфотонно возбуждаемой люминесценции для Bis-MSB. При этом, для сечения двухфотонно возбуждаемой люминесценции Bis-MSB использовалась экстраполяция данных из работы [8].

В работах [6] и [7] выполнено теоретическое исследование красителей кумариновой группы и получены следующие результаты: сечение двухфотонного поглощения для кумарина с307, растворенного в метаноле – $\delta_{TPA} = 25,1 \pm 3,2$ ГМ и $\delta_{TPA} = 16,7 \pm 2,4$ ГМ соответственно. Для кумарина с102, растворенного в метаноле $\delta_{TPA} = 21,7 \pm 3,4$ ГМ [6].

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА.

Схема установки представлена на рис. 3.1. Для возбуждения кумаринов использовался титан-сапфировый фемтосекундный лазер TiF-50 (производство «Авеста-проект»). Параметры лазерного излучения: длительность импульса 50 фс, частота следования импульсов 80 МГц, мощность 450 мВт, энергия импульса ~5 нДж, длина волны при максимальной интенсивности 800 нм.

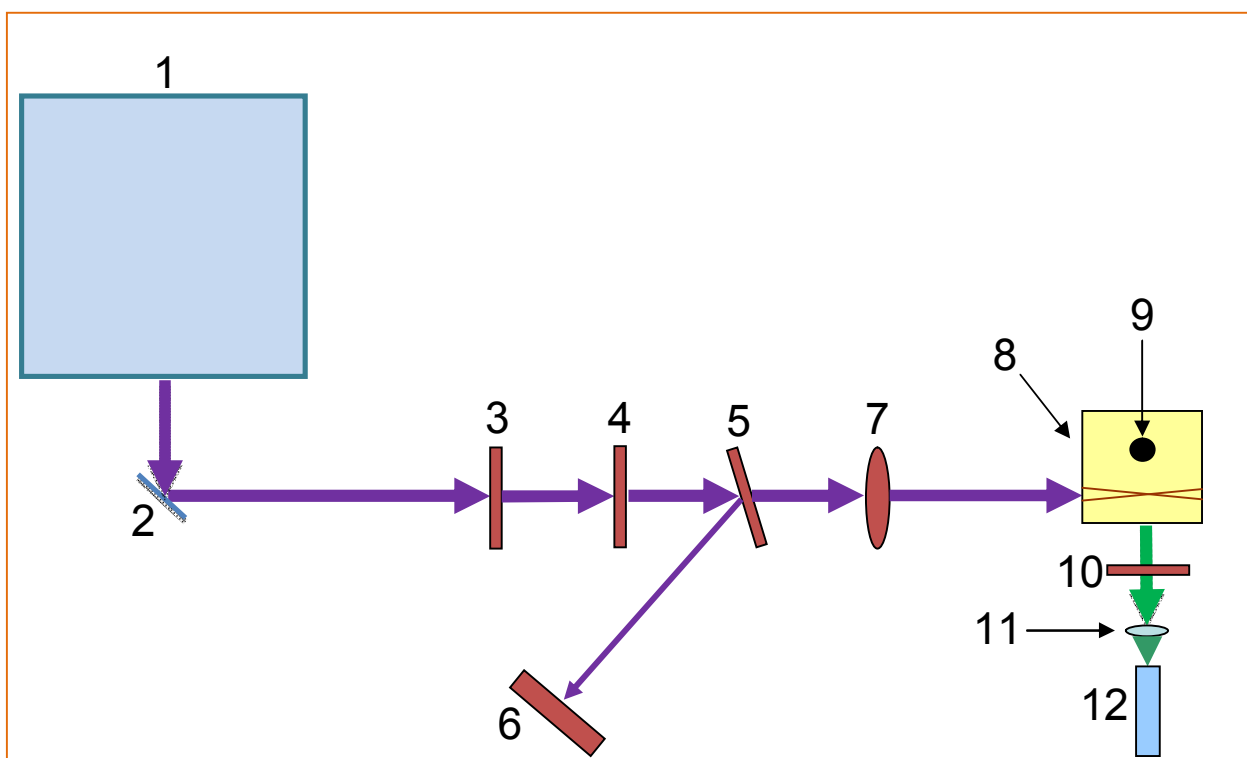


Рис.3.1. Схема установки. 1 – Титан-сапфировый лазер, 2 – зеркало, 3 – пластинка $\lambda/2$, 4 – поляризатор, 5 – оптический клин, 6 – фотодетектор, 7 – линза, 8 – кварцевая кювета (размер 10×10 мм), 9 – перемешиватель, 10 – светофильтр, 11 – линза, 12 – световод.

Для изменения интенсивности лазерного излучения использовалась пластинка $\lambda/2$ и поляризатор. Измерение интенсивности лазерного излучения выполнялось с помощью фотодетектора. С помощью линзы (7) излучение фокусировалось в кварцевую кювету. Затем излучение люминесценции фокусировалось линзой (11) в световод. Регистрация люминесценции осуществлялась спектрометром HR2000 (производство

Ocean Optics). Раствор в кювете перемешивался, чтобы избежать тепловых эффектов.

3.1 Приготовление растворов.

Для приготовления растворов использовались следующие люминофоры:

- Кумарин 307(производство Exciton), молекулярная масса – $MW_{\text{C307}}=271,24$, брутто формула – $C_{13}H_{12}NO_2F_3$, структурная формула:

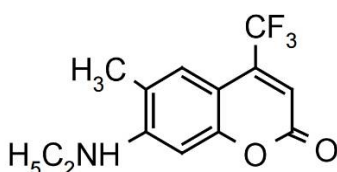


Рис.3.2. Структурная формула кумарина 307.

- Кумарин 102(производство Exciton), молекулярная масса – $MW_{\text{C102}}=255,32$, брутто формула – $C_{16}H_{17}NO_2$, структурная формула:

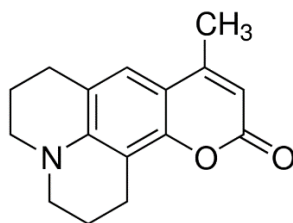


Рис.3.3. Структурная формула кумарина 102.

- Кумарин 153(производство Exciton), молекулярная масса – $MW_{\text{C153}}=309,23$, брутто формула – $C_{16}H_{14}NO_2F_3$, структурная формула:

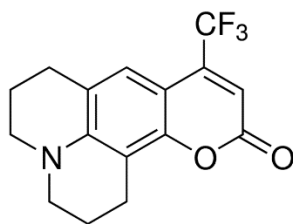


Рис.3.4. Структурная формула кумарина 153.

Начальным этапом в приготовлении растворов было взвешивание на электронных весах исследуемых кумариновых красителей. Измеренные значения массы красителей, используемых в работе: $m_{c307}=13.5\text{мг}$, $m_{c153}=12,8\text{мг}$, $m_{c102}=13,7\text{мг}$, для всех трёх красителей – растворитель метанол; $m_{c307}=1.5\text{мг}$ – растворитель гексан. Далее было реализовано предварительное разведение люминофоров до концентрации порядка $10^{-3}\frac{\text{М}}{\text{л}}$. Но, так как данная концентрация слишком велика для проведения измерений, продолжили разведение до более малой величины порядка $10^{-4}\frac{\text{М}}{\text{л}}$. В итоге получились следующие концентрации растворов разведённых в метаноле: для с307 – $1,1 \cdot 10^{-4}\frac{\text{М}}{\text{л}}$, для с153 – $0,9 \cdot 10^{-4}\frac{\text{М}}{\text{л}}$, для с102 – $1,25 \cdot 10^{-4}\frac{\text{М}}{\text{л}}$; в гексане: для с307 – $2,2 \cdot 10^{-4}\frac{\text{М}}{\text{л}}$.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

- Осуществлена регистрация спектра эмиссии однофотонной и двухфотонно возбуждаемой люминесценции:

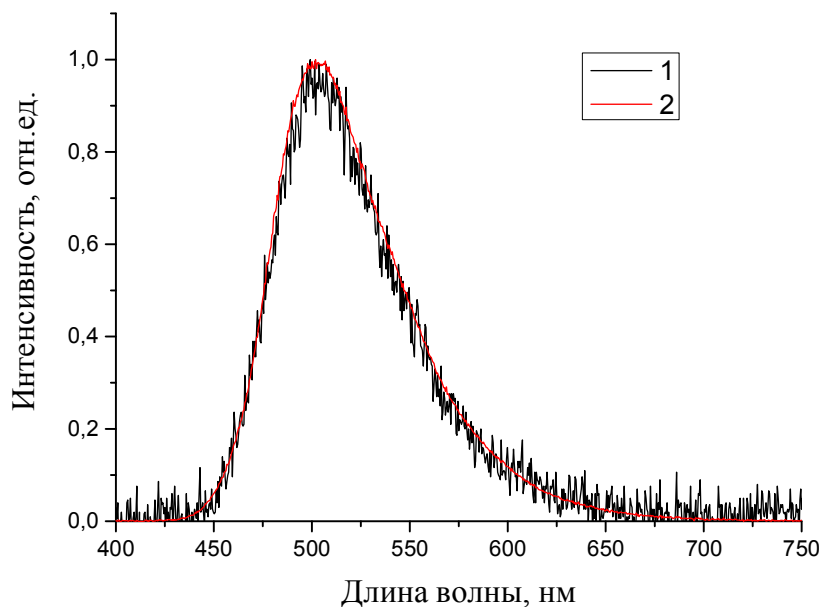


Рис.4.1. Спектр однофотонной(2) и двухфотонно возбуждаемой(1) люминесценции кумарина 307, растворенного в метаноле.

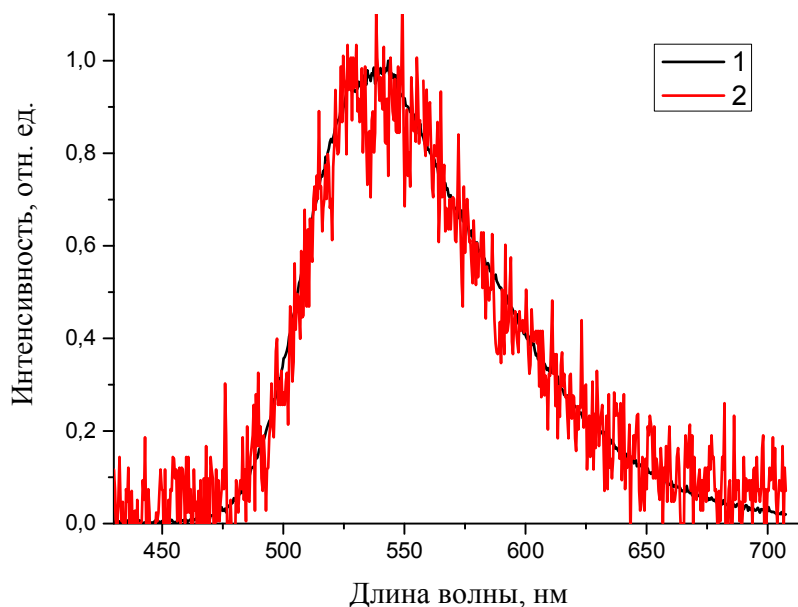


Рис. 4.2. Спектр однофотонной(1) и двухфотонно возбуждаемой(2) люминесценции кумарина 153, растворенного в метаноле.

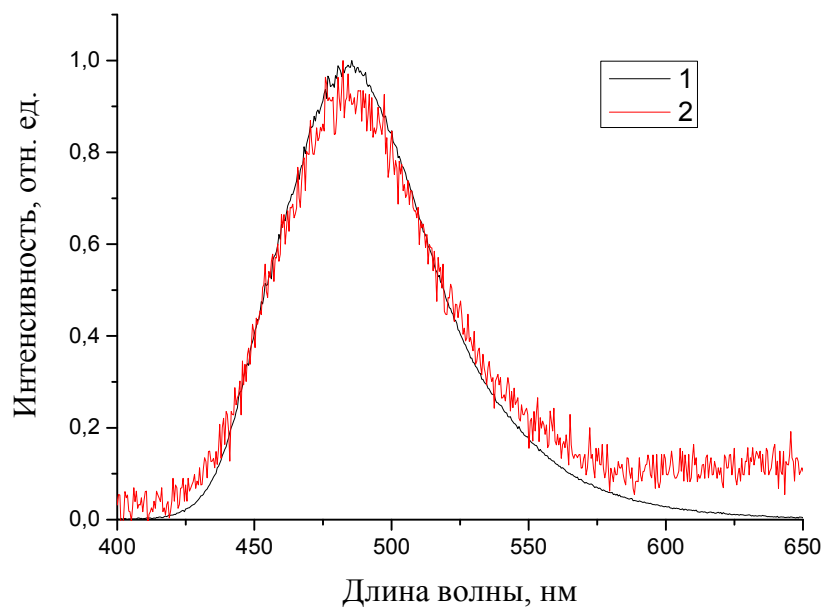


Рис. 4.3. Спектр однофотонной(1) и двухфотонно возбуждаемой(2) люминесценции кумарина 102, растворенного в метаноле.

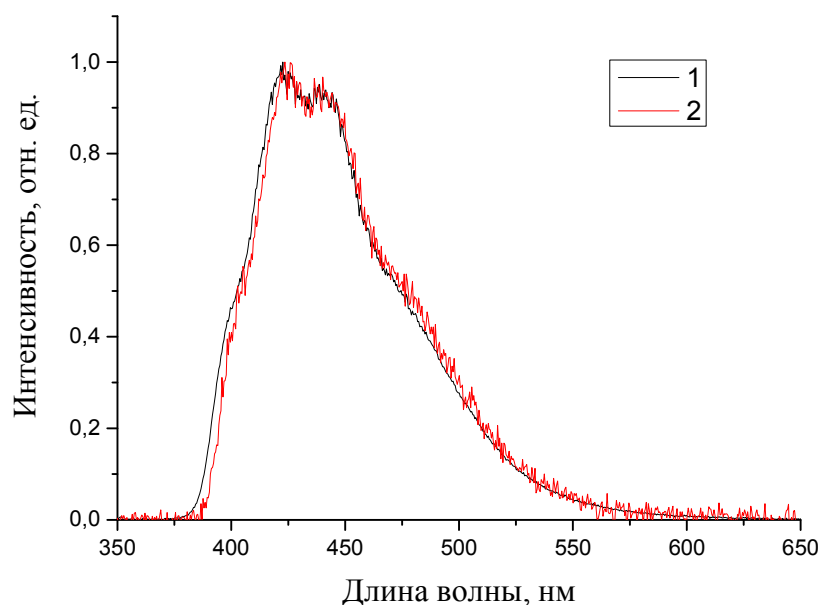


Рис. 4.4. Спектр однофотонной(1) и двухфотонно возбуждаемой(2) люминесценции кумарина 307, растворенного в гексане.

Оценив данные зависимости, можно сделать вывод, что спектры люминесценции при однофотонном возбуждении практически совпадают со спектрами люминесценции при двухфотонном возбуждении для всех исследованных растворов.

- Измерены зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения:

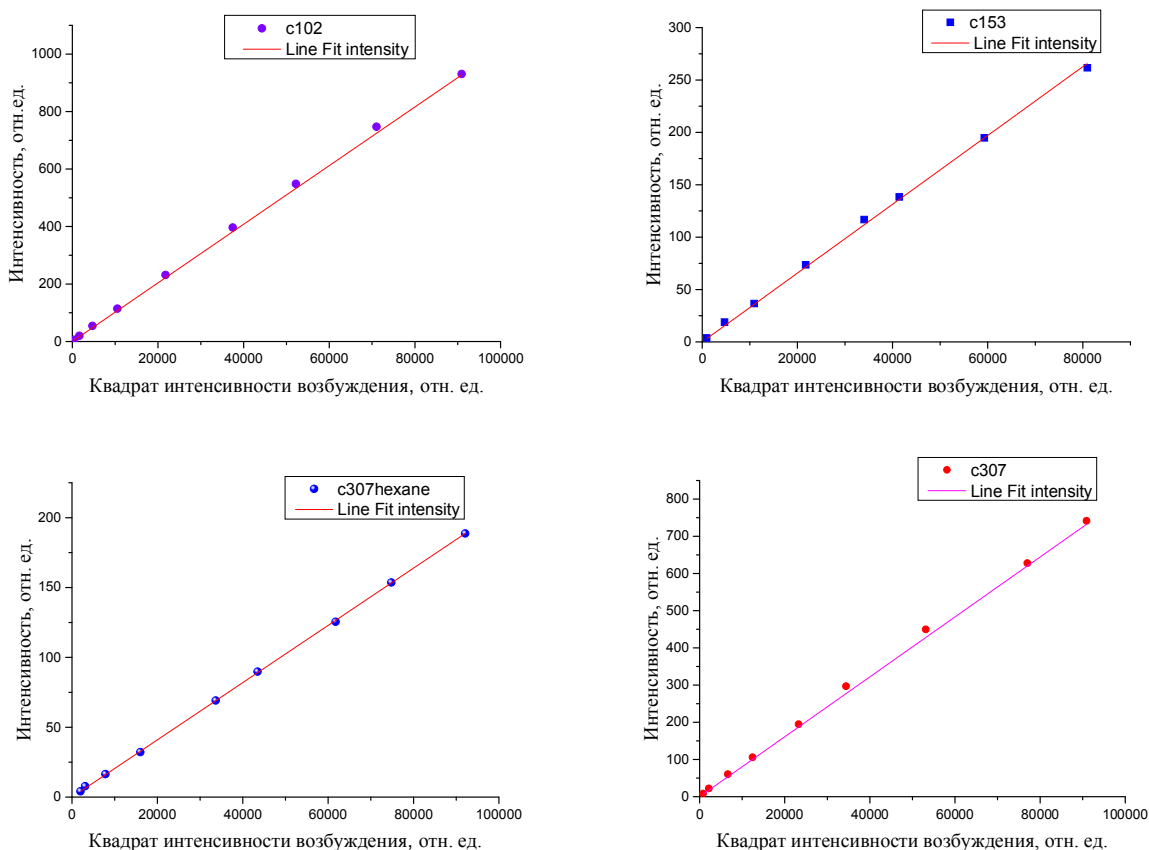


Рис. 4.5. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения для кумаринов c102, c153, c307, растворенных в метаноле, и c307(c307hexane), растворенного в гексане.

На этих графиках по оси абсцисс отложен квадрат интенсивности возбуждения, по оси ординат – интенсивность люминесценции. Интенсивность двухфотонно возбуждаемой люминесценции в данной шкале должна выражаться прямой пропорциональностью. Видно, что в пределах погрешности эксперимента так и есть. Наличие этой зависимости позволяет удостовериться в том, что мы наблюдаем именно двухфотонное поглощение, а не какой-либо другой процесс.

- Рассчитаны абсолютные значения сечений двухфотонного поглощения для исследуемых красителей на длине волны возбуждения 800 нм.

Таблица 4.1. Сечения двухфотонного поглощения на длине волны возбуждения 800 нм.

Люминофор	Растворитель	$\delta_{ТРА}$, ГМ, измеренное в наст. Работе	$\delta_{ТРА}$, ГМ, полученное в др. работах
С307	Метанол	26,9*	18,8 ± 2,8 (Webb)
			16,2 ± 2,4 (Jha)
			25,1 ± 3,2 (Nguyen)
	Гексан	2 ± 0,3	-
С153	Метанол	19 ± 3	-
	CCl₄	-	45 ± 6,8 (Makarov)
С102	Метанол	21 ± 3	21,6 ± 3,2 (Fisher)
			21,7 ± 3,3 (Nguyen)

* $\delta_{ТРА} = 26,9$ ГМ - данное значение использовалось в качестве эталонного [18].

Значение сечения двухфотонно возбуждаемой люминесценции для кумарина 102, измеренное в работе [4], пересчитано с использованием новых данных для Bis-MSB [3].

На первый взгляд, сечение двухфотонного поглощения для кумарина 153 плохо согласуется со значением, полученным в работе [2]. Но, если обратиться к рисунку 2.3. и рисунку 4.6. и сравнить их, то можно заметить, что максимум поглощения находится в разных областях: 400 нм и 420 нм, соответственно. Тогда, если пересчитать значение сечения, полученное в настоящей работе в максимуме поглощения, то оно получится довольно близким к значению, измеренному в работе [2], а именно $\delta_{ТРА} = 37,7 \pm 5,7$ ГМ.

Сравнивая результаты, полученные для кумарина 307 для двух разных растворителей, нетрудно заметить, что они сильно различаются, примерно, на порядок величины. Однако, если учесть, что сечение двухфотонного поглощения для кумарина 307, растворенного в гексане сильно сдвинуто в синюю область спектра, относительно того же красителя, растворенного в метаноле и пересчитать значение сечения, полученное в максимуме поглощения для кумарина 307, растворенного в гексане, то получится

значение сечения близкое по порядку величины к значению сечения для кумарина 307, растворенного в метаноле: $\delta_{TPA} = 17,2 \pm 2,6$ ГМ.

- Измерены зависимости сечения двухфотонного и однофотонного поглощения от длины волны. В качестве эталонного образца использовался кумарин 307, который был получен [18], путём сравнения с родамином В и флуоресцеином:

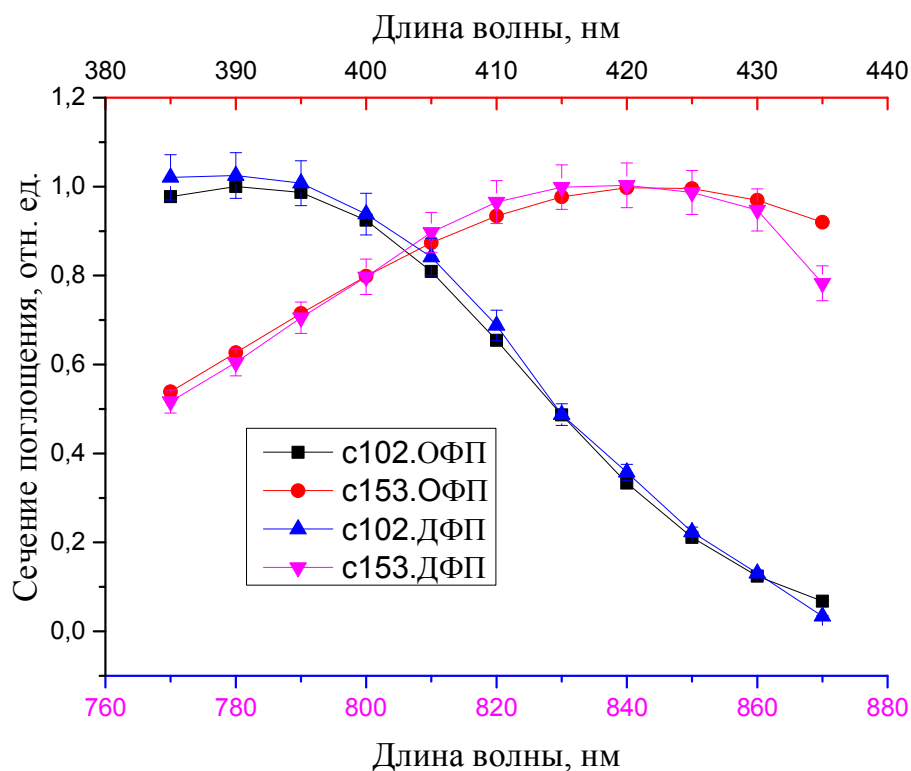


Рис. 4.6. Зависимость сечения однофотонного (ОФП, верхняя шкала по длине волны) и двухфотонного (ДФП, нижняя шкала по длине волны) поглощения от длины волны для кумаринов с102 и с153, растворенных в метаноле.

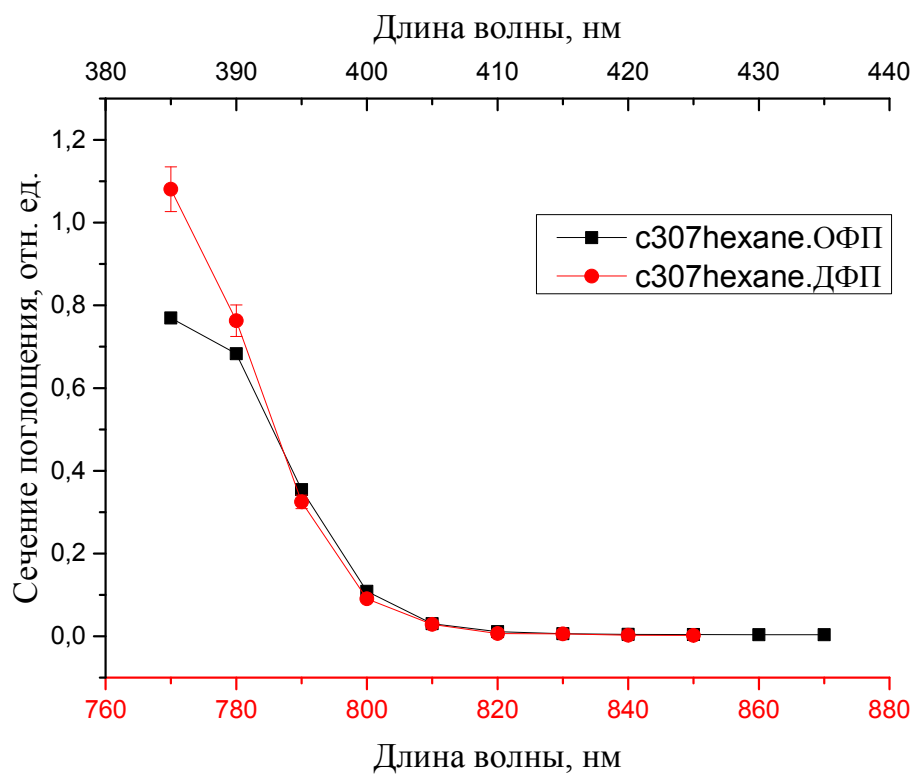


Рис. 4.7. Зависимость сечения однофотонного (ОФП, верхняя шкала по длине волны) и двухфотонного (ДФП, нижняя шкала по длине волны) поглощения от длины волны для кумарина с307, растворенного в гексане.

Представленные выше зависимости хорошо согласуются между собой в пределах погрешности, за исключением нескольких точек на краях диапазона. Это связано с тем, что на краях диапазона погрешность измерения возрастает, вследствие нестабильности спектра лазерного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения настоящей работы было исследовано сечение двухфотонного поглощения для кумаринов с307, с153, с102, растворённых в метаноле и гексане в интервале длин волн от 770 нм до 870 нм. Проведено измерение спектров двухфотонно возбуждаемой люминесценции и показано, что они совпадают с однофотонными для всех исследуемых красителей. Измерены зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения, которые оказались квадратичными и зависимости сечения двухфотонного и однофотонного поглощения от длины волны в интервале от 770 нм до 870 нм, выяснили, что данные зависимости хорошо согласуются между собой в пределах погрешности. На основании полученных результатов можно рекомендовать исследованные кумарины, как перспективные люминофоры для использования в качестве эталонов. Таким образом, можно заключить, что поставленные в данной работе задачи успешно выполнены.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Rumi, J. W. Perry. Two-photon absorption: an overview of measurements and principles // *Advances in Optics and Photonics* 2010.V.2. p.451–518.
2. N. S. Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range // *Optics Express* 2008 V.16. N. 6. p. 4029-4047.
3. C. Xu and W. W. Webb. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. // *Opt. Soc. Am. B* 1996 V.13. N. 3. p. 481-491.
4. W. G. Fisher, E. A. Wachter, F. E. Lytle, M. Armas, C. Seaton. Source-Corrected Two-Photon Excited Fluorescence Measurements between 700 and 880 nm. // *Applied Spectroscopy* 1998 V.52. N. 4. p. 536-545.
5. Н. И. Гринкевич, Л. Н. Сафронич. Химический анализ лекарственных растений. // М.: Высш. шк. 1983. 174 с.
6. K. A. Nguyen, P. N. Day, R. Pachter. Effects of solvation on one- and two-photon spectra of coumarin derivatives: A time-dependent density functional theory study. // *J. Chem. Phys.* V.126. 2007. p. 1-10.
7. P. C. Jha, Y. Wang, H. Agren. Two-Photon Absorption Cross-Sections of Reference Dyes: A Critical Examination. // *ChemPhysChem* 2008 V.9. p. 111–116.
8. S.M. Kennedy, F. E. Lytle. p-Bis(o-methylstyryl)benzene as a power-squared sensor for two-photon absorption measurements between 537 and 694 nm. // *Anal. Chem.* 1986 V.58. p. 2643–2647.
9. J. M. Song, T. Inoue, H. Kawazumi, T. Ogawa. Determination of Two Photon Absorption Cross Section of Fluorescein Using a Mode Locked Titanium Sapphire Laser. // *Analytical Sciences* 1999 V.15. N. 6. p. 601-603.
10. B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan , G. S. He, P. N. Prasad. Highly Active Two-Photon Dyes:□ Design,

- Synthesis, and Characterization toward Application. // Chem. Mater. 1998 V.10. N.7. p. 1863–1874.
11. A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies. Organometallic Complexes for Nonlinear Optics. Synthesis, Third-Order Optical Nonlinearities, and Two-Photon Absorption Cross Section of an Alkynylruthenium Dendrimer. // Organometallics 1999 V.18 N. 25 p. 5195–5197
 12. Y. Jiang, Y. Wang, J. Hua, J. Tang, B. Li, S. Qian H. Tian. Multibranched triarylamine end-capped triazines with aggregation-induced emission and large two-photon absorption cross-sections. // Chem. Commun. 2010 V.46. p. 4689–4691.
 13. J. D. Bhawalkar, S. H. Guang, C. Park, F. Z. Chan, G. Ruland, P. N. Prasad. Efficient, two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye. // Optics Communications 1996 V.124. p. 33-37.
 14. Ю. П. Мешалкин, С. С. Чунослова. Сечение двухфотонного поглощения фталоцианина алюминия при возбуждении излучением фемтосекундного титан-сапфирового лазера. // Квантовая электроника 2005 V. 35. N. 6. p. 527-530.
 15. D. J. Bradley, M. H. R. Hutchinson, and H. Koetser. Interactions of picosecond laser pulses with organic molecules. II. Two-photon absorption cross-sections. // Proc. R. Soc. Lond. 1972 p. 105-119.
 16. M. A. Albota, C. Xu, W. W. Webb. Two-photon fluorescence excitation cross sections of biomolecular probes from 690 to 960 nm. // Applied Optics 1998 V. 37. p. 7352-7356.
 17. J. P. Hermann, J. Ducuing. Dispersion of the two-photon cross section in rhodamine dyes. // Opt. Commun. 1972 V.6. p. 101-105.
 18. А. С. Мельников, П. Ю. Сердобинцев. Эталонное значение сечения двухфотонного поглощения для кумарина 307, растворённого в метаноле. // Частное сообщение.