

Трехфотонное поглощение излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера метилстирилбензолом

Ю.П.Мешалкин, В.А.Светличный, Н.Н.Светличная, Т.Н.Копылова

Показано, что 2,2'-ди-метилстирилбензол (bis-MSB) при концентрации 10^{-3} М в 1-метил-2-пирролидоне может флуоресцировать ($\lambda_f = 420$ нм) при возбуждении фемтосекундным излучением титан-сапфирового лазера ($\lambda_{ex} = 798$ нм). Для выяснения порядка многофотонного возбуждения получена зависимость интенсивности флуоресценции от мощности возбуждения, которая оказалась кубической. Согласно оценке сечение трехфотонного поглощения bis-MSB составило $(1.61 \pm 0.10) \times 10^{-79}$ см⁶·с²·фот⁻². Рекомендовано использовать bis-MSB в качестве кубического эталона для нормировки мощности лазера при трехфотонных измерениях.

Ключевые слова: красители, трехфотонное поглощение, титан-сапфировый лазер, сечение трехфотонного поглощения.

1. Введение

Возможность одновременного поглощения трех ИК фотонов органическими молекулами с переходом в возбужденное состояние была впервые продемонстрирована в 1964 г. на примере кристалла нафталина [1]. В дальнейшем трехфотонное поглощение наблюдалось в растворах некоторых органических молекул, в молекулярных кристаллах и полупроводниках, однако в каждом случае для этого требовались значительные экспериментальные усилия, т. к. сечения трехфотонного поглощения большинства молекул составляли $10^{-82} - 10^{-79}$ см⁶·с²·фот⁻². В большинстве случаев трехфотонное поглощение регистрировалось по вторичному процессу – трехфотонно-возбуждаемой флуоресценции, интенсивность которой измерялась с помощью охлаждаемого ФЭУ [2, 3]. При этом основным критерием, подтверждающим трехфотонную природу флуоресценции, являлась кубическая зависимость ее интенсивности от мощности возбуждающего излучения [4].

Интерес к трехфотонному поглощению лазерного излучения органическими молекулами, представляющему собой уникальное нелинейное явление, первоначально был связан с его фундаментальным значением. Однако в дальнейшем на первый план стали выдвигаться практические применения, такие как оптическое ограничение [5, 6] или многофотонная флуоресцентная микроскопия [7]. Определенные усилия были сосредоточены на поиске, а также синтезе веществ с высокими сечениями трехфотонного поглощения [6, 8]. Однако без внимания остава-

лись вопросы, связанные с «перемешиванием» двухфотонного и трехфотонного поглощения в органических молекулах с широкими полосами поглощения при возбуждении фемтосекундными импульсами значительной спектральной ширины.

В настоящей работе показано, что известный лазерный краситель 2,2'-ди-метилстирилбензол (bis-MSB) с максимумом поглощения на 355 нм при возбуждении фемтосекундным излучением Ti:сапфирового лазера на длине волны 798 нм обнаруживает истинное трехфотонное поглощение (без вклада двухфотонного поглощения). При этом интенсивность трехфотонно-возбуждаемой флуоресценции метилстирилбензола (MSB) достаточна для регистрации ее спектра с помощью оптического анализатора на основе фотодиодной линейки, а не с помощью охлаждаемого ФЭУ, как это делалось ранее при исследовании других веществ с трехфотонным поглощением. Раствор bis-MSB в 1-метил-2-пирролидоне (МП) можно использовать в качестве эталона при калибровке лазерных источников в экспериментах по трехфотонному поглощению.

2. Эксперимент

В работе использовались растворы bis-MSB (Eastman Kodak) в МП в концентрации 10^{-3} М. Выбор данного растворителя связан с высокой степенью растворимости в нем bis-MSB без падения эффективности флуоресценции. Получить такую высокую концентрацию в других растворителях не удалось. Bis-MSB в МП имеет большой коэффициент молекулярной экстинкции в максимуме поглощения – 362 нм ($\epsilon = 57700$ л·см⁻¹·моль⁻¹) и высокий квантовый выход флуоресценции – 0.90 в циклогексане ($\lambda_f = 416$ нм) [9]. Структура bis-MSB представлена на рис.1. Это полиен с очень жесткой структурой стержнеобразующей формы, длина молекулы которого составляет около 12 Å [10].

Для многофотонного возбуждения bis-MSB использовался Ti:сапфировый лазер FemtoMed («Техноскан», Новосибирск) с накачкой аргоновым лазером INVERsia

Ю.П.Мешалкин. Лаборатория лазерной биофизики ГУ НИИ физиологии СО РАМН, Россия, 630117 Новосибирск, ул.Акад. Тимакова, 4; Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630092 Новосибирск, просп. К.Маркса, 20; e-mail: yurimesh@ngs.ru

В.А.Светличный, Н.Н.Светличная, Т.Н.Копылова. Сибирский физико-технический институт им В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, Ново-Соборная пл., 1

Поступила в редакцию 26 декабря 2004 г., после доработки – 2 июня 2005 г.

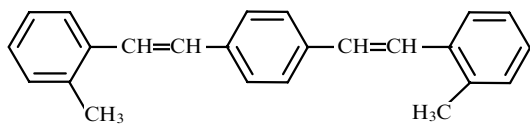


Рис.1. Структура 2,2'-ди-метилстирилбензола (bis-MSB).

Аг-5-150, («Инверсия», Новосибирск). При мощности непрерывного одномодового излучения аргонового лазера накачки 6 Вт (на всех сине-зеленых линиях) Тi:сапфировый лазер генерировал импульсы длительностью 50 фс с частотой следования 89 МГц и центральной длиной волны 798 нм.

Без дополнительного усиления средняя мощность Тi:сапфирового лазера составляла от 300 до 450 мВт как в непрерывном, так и в фемтосекундном режиме. Мощность излучения лазера измерялась четырехзондовым калориметрическим измерителем LP-905 фирмы «Техноскан».

Для изменения средней мощности излучения без изменения длительности импульсов использовалась призма Глана. После прохождения через призму Глана излучение Тi:сапфирового лазера длиннофокусной линзой ($F = 120$ мм) фокусировалось в кварцевую кювету длиной 1 см с образцом.

При многофотонном возбуждении принципиальное значение имеет диаметр пятна фокусировки, для измерения которого использовалось оптоволокно ($\varnothing 125$ мкм), передающее излучение на оптический анализатор «Ангстрем» (Новосибирск). В качестве рабочего элемента в оптическом анализаторе использовалась линейка фотодиодов ILX511A Sony (2048 элементов) без охлаждения. Оптоволокно было установлено на двухкоординатную автоматизированную платформу (по одной координате выполнялось сканирование вдоль диаметра сечения в плоскости пучка, а по другой осуществлялось однократное перемещение оптоволоконки относительно пятна фокусировки). Профили лазерного пучка при фемтосекундном и непрерывном режимах в плоскости, отстоящей от плоскости фокусировки на 3 см, приведены на рис.2.

Расчет радиуса пучка в перетяжке проводился на основании выражения

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right], \quad (1)$$

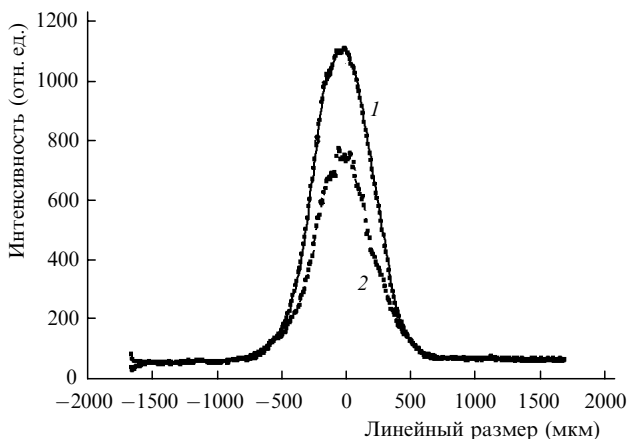


Рис.2. Гауссовы профили лазерного пучка в плоскости, отстоящей от плоскости фокусировки на 3 см, в фемтосекундном (1) и непрерывном (2) режимах.

где ω – радиус пучка на уровне $1/e^2$ в плоскости, отстоящей от фокальной на расстояние z , который на порядок превышал входную апертуру детектора. Рассчитанное таким образом фокальное пятно в перетяжке имело радиус 16 мкм.

Сигнал флуоресценции регистрировался под углом 90° к возбуждающему излучению оптоволоконном, соединенным с оптическим анализатором.

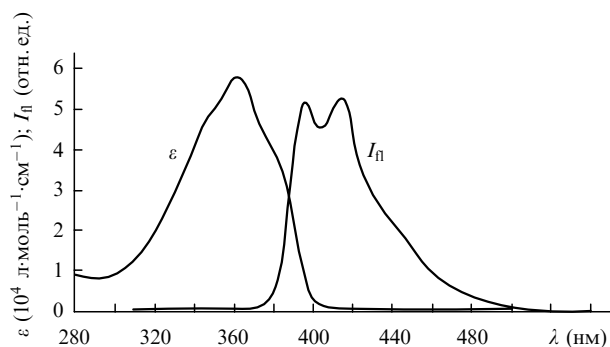
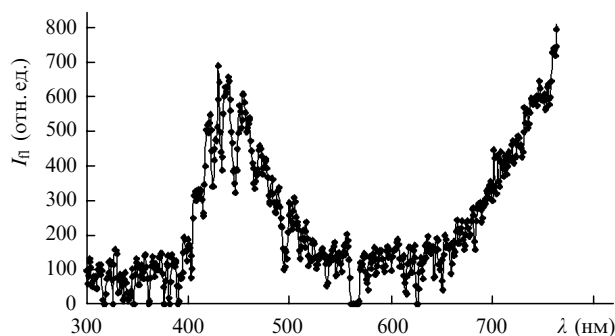
3. Результаты и их обсуждение

На рис.3 представлены спектры поглощения и флуоресценции bis-MSB в МП при однофотонном возбуждении излучением четвертой гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 266$ нм). Максимум спектра поглощения bis-MSB находился на длине волны 350 нм, а на частоте Тi:сапфирового лазера поглощение практически отсутствовало.

Спектр флуоресценции bis-MSB в МП имеет характерную структуру с основным максимумом вблизи 420 нм.

На рис.4 представлен спектр многофотонно-возбуждаемой флуоресценции bis-MSB фемтосекундным излучением Тi:сапфирового лазера ($\lambda_{ex} = 798$ нм). При многофотонном возбуждении максимум спектра нелинейной флуоресценции сдвинут в длинноволновую область (около 440 нм). Вместе с тем спектр достаточно сильно зашумлен, что затрудняет определение интенсивности флуоресценции в максимуме. Однако очевидно, что шумовая компонента имеет существенно более высокую частоту. Для последующей обработки спектров была использована цифровая фильтрация с применением фурье-преобразования. Спектры многофотонной флуоресценции после фильтрации для разных углов поворота поляризатора приведены на рис.5.

С целью выяснения механизма возбуждения была экспериментально получена зависимость интенсивности флу-

Рис.3. Спектры поглощения (ϵ) и флуоресценции (I_f) bis-MSB в МП.Рис.4. Спектр флуоресценции bis-MSB, возбуждаемой излучением Тi:сапфирового лазера ($\lambda \approx 800$ нм).

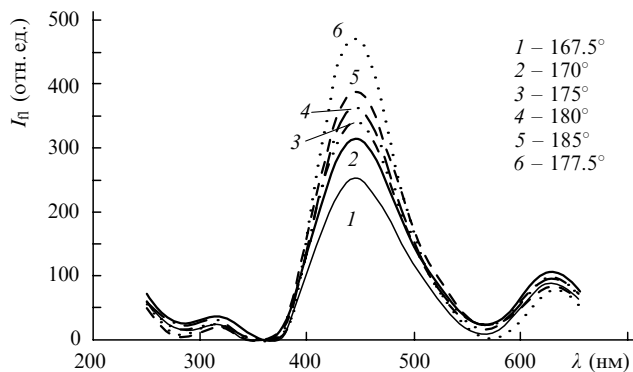


Рис.5. Спектры флуоресценции bis-MSB, возбуждаемой излучением Тi:сапфирового лазера ($\lambda \approx 800$ нм) после фильтрации при разных углах поворота поляризатора.

оресценции от интенсивности возбуждения. Для многофотонных процессов эта зависимость должна удовлетворять выражению [7]

$$F^{(n)} = \gamma \eta \delta^{(n)} \left[\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \int_0^{\infty} I_{\text{ex}}^n(r, t') C(r, t') dr dt' \right], \quad (2)$$

где $F^{(n)}$ – интенсивность многофотонной флуоресценции; η – квантовый выход флуоресценции; γ – аппаратный коэффициент сбора сигнала; $\delta^{(n)}$ – сечение многофотонного поглощения; I_{ex} – интенсивность возбуждающего излучения; C – число молекул в единице объема; r – радиус фокального пятна излучения на объекте; Δt – длительность лазерного импульса; n – порядок процесса.

В общем случае при возбуждении однородных растворов красителей сфокусированным лазерным импульсом с гауссовым временным и пространственным профилями интенсивность флуоресценции можно выразить следующим образом:

при двухфотонном возбуждении

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \eta \gamma C n_0 I_{\text{ex}}^2 \delta^{(2)}, \quad (3)$$

при трехфотонном возбуждении

$$F^{(3)} = \frac{1}{3} \eta \gamma C n_0 I_{\text{ex}}^3 \delta^{(3)}, \quad (4)$$

где n_0 – показатель преломления образца (в качестве показателя преломления будем использовать показатель преломления растворителя).

Двухфотонное поглощение bis-MSB было детально изучено еще в 1986 г. [11]. Фактически это было первое органическое соединение, сечение двухфотонного поглощения которого было измерено в широком диапазоне длин волн – от 537 до 694 нм. Максимальное сечение двухфотонного поглощения в bis-MSB наблюдалось на длине волны 585 нм и составляло 6.9×10^{-48} см⁴·с·фот⁻¹·мол⁻¹. В конце 1980-х годов это соединение имело самое высокое сечение двухфотонного поглощения и широко использовалось в качестве эталона при измерениях сечений органических и биологических молекул флуоресцентным методом. Благодаря идеальной квадратичной зависимости от интенсивности возбуждения bis-MSB служил эталоном для нормировки мощности лазерного излучения при измерениях двухфотонного поглощения [11].

В конце 1990-х годов исследования по двухфотонному поглощению стали проводить в основном с использованием фемтосекундного излучения Тi:сапфирового лазера. Однако в спектральном диапазоне излучения этого лазера сечение двухфотонного поглощения bis-MSB резко уменьшилось с 4.5×10^{-50} (при $\lambda = 700$ нм) и 10^{-50} (при $\lambda = 725$ нм) до 5×10^{-52} см⁴·с·фот⁻¹·мол⁻¹ (при $\lambda = 780$ нм) [12], и интерес к нелинейным оптическим свойствам bis-MSB существенно снизился.

Вычислим пиковую интенсивность возбуждения через среднюю мощность:

$$I_{\text{ex}} = \frac{\langle P \rangle}{hc \lambda_{\text{ex}}^{-1} \tau f \pi \omega_0^2}, \quad (5)$$

где $\langle P \rangle$ – средняя мощность возбуждающего излучения; ω_0 – радиус сфокусированного пучка по уровню $1/e^2$; λ_{ex} – длина волны возбуждения; τ – длительность лазерного импульса; f – частота следования импульсов; c – скорость света в вакууме.

Подставляя выражение (5) в (3) и (4), нетрудно заметить, что интенсивность трехфотонно-возбуждаемой флуоресценции зависит от куба средней мощности возбуждающего излучения, тогда как двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции – от квадрата средней мощности.

Полученная экспериментально зависимость интенсивности флуоресценции bis-MSB при возбуждении фемтосекундным излучением Тi:сапфирового лазера приведена на рис.6. Она с хорошей точностью показывает кубическую зависимость от средней мощности возбуждения. Таким образом, можно считать, что bis-MSB возбуждается излучением Тi:сапфирового лазера по трехфотонной схеме.

В случае «перемешивания» двухфотонных и трехфотонных процессов интенсивность флуоресценции должна зависеть от мощности возбуждения более сложным образом. При небольших мощностях должны преобладать двухфотонные процессы, и в этом случае соответствующая кривая в логарифмическом масштабе будет иметь тангенс угла наклона, равный двум. С ростом пиковой мощности растет вероятность трехфотонных процессов и тангенс угла наклона должен стать равным трем.

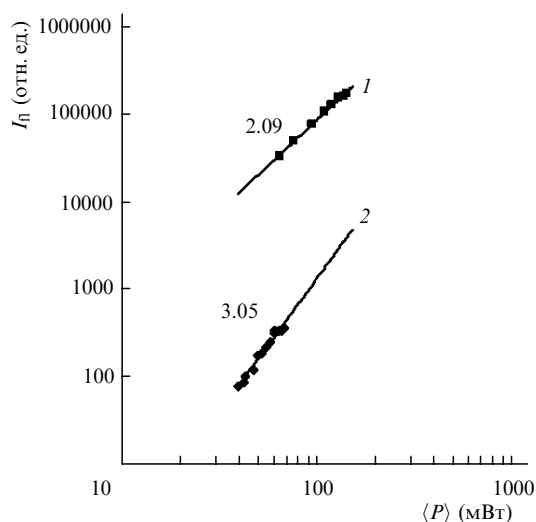


Рис.6. Зависимости интенсивности многофотонной флуоресценции от средней мощности возбуждающего излучения для DCM (1) и bis-MSB (2).

Для оценки сечения трехфотонного поглощения использовался модифицированный метод эталона, при котором сравнивались интенсивности двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции эталона – красителя DCM в пирролидоне (концентрация 10^{-2} М) – и трехфотонно-возбуждаемой флуоресценции bis-MSB в МП. В обоих случаях возбуждение осуществлялось излучением одного и того же Ti: сапфирового лазера с одинаковой геометрией сбора сигнала флуоресценции. Для выравнивания интенсивности многофотонной флуоресценции MSB и DCM в последнем случае интенсивность Ti: сапфирового лазера существенно ослаблялась поляризатором. При этом пиковая интенсивность лазера в случае возбуждения трехфотонной флуоресценции MSB составила 21.6×10^{28} фот \times см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ (при $P = 340$ мВт, $\tau = 10^{-13}$ с, $f = 89$ МГц), а при возбуждении двухфотонной флуоресценции DCM – 1.64×10^{28} и 1.31×10^{28} фот·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$.

Расчет сечения трехфотонного поглощения производился по формуле, полученной на основе выражений (3) и (4) с учетом порядка процессов возбуждения:

$$\delta^{(3)}(\text{MSB}) = \frac{3I_{\text{ex}}^2(\text{DCM})F_{\text{fl}}^{(3)}(\text{MSB})C_{\text{DCM}}\eta(\text{DCM})}{2I_{\text{ex}}^3(\text{MSB})F_{\text{fl}}^{(2)}(\text{DCM})C_{\text{MSB}}\eta(\text{MSB})} \times \delta^{(2)}(\text{DCM}), \quad (6)$$

где $\delta^{(2)}$ и $\delta^{(3)}$ – сечения двух- и трехфотонного поглощений DCM и MSB соответственно.

В качестве сечения двухфотонного поглощения DCM при фемтосекундном возбуждении используем сечение, измеренное нами ранее и равное 1.2×10^{-48} см 4 ·с·фот $^{-1}$ ·мол $^{-1}$. Полученный нами квантовый выход флуоресценции DCM в МП составил 0.85.

В двух измерениях при разных интенсивностях возбуждения двухфотонной флуоресценции эталона были получены близкие сечения трехфотонного поглощения bis-MSB – 1.68×10^{-79} и 1.54×10^{-79} см 6 ·с 2 ·фот $^{-2}$. Усредненное значение, $(1.61 \pm 0.10) \times 10^{-79}$ см 6 ·с 2 ·фот $^{-2}$, соответствует измеренным ранее сечениям трехфотонного поглощения некоторых органических молекул (10^{-82} – 10^{-79} см 6 ·с 2 ·фот $^{-2}$ [13]) и характеризует MSB как вещество с достаточно большим сечением трехфотонного поглощения.

Воспользуемся сечениями bis-MSB двухфотонного (5×10^{-52} см 4 ·с·фот $^{-1}$ ·мол $^{-1}$) и трехфотонного (1.6×10^{-79} см 6 ·с 2 ·фот $^{-2}$) поглощения и сравним интенсивности двухфотонно- и трехфотонно-возбуждаемой флуоресценции.

При этом будем считать пиковую мощность возбуждающего излучения и геометрию сбора одинаковыми при разных механизмах возбуждения. Найдем отношение выражений (4) и (3) при $I_{\text{ex}} = 21.6 \times 10^{28}$ фот·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$:

$$\frac{F^{(3)}}{F^{(2)}} = \frac{2I_{\text{ex}}\delta^{(3)}}{3\delta^{(2)}} \approx 46. \quad (7)$$

Таким образом, ожидаемая интенсивность трехфотонно-возбуждаемой флуоресценции почти в 50 раз больше интенсивности двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции. Все это позволяет заключить, что при возбуждении фемтосекундным излучением Ti: сапфирового лазера в bis-MSB имеет место истинное трехфотонное поглощение, и это соединение можно использовать в качестве эталона при исследовании трехфотонного поглощения.

Вместе с тем необходимо отметить, что измеренные относительно недавно сечения трехфотонного поглощения производных диметиламинонафталина (5.2×10^{-77} см 6 ·с 2 ·фот $^{-2}$) [5] и стилбазолиума (10^{-78} – 10^{-76} см 6 ·с 2 ·фот $^{-2}$) [6] на несколько порядков выше. Однако данные измерения выполнялись методом нелинейного поглощения (метод z-сканирования), который, по нашему мнению, дает существенно более высокие значения сечений по сравнению с флуоресцентными методами.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 04-02-16515), совместной Российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE) (грант Y2-P16-01) и ФЦП «Интеграция».

1. Singh S., Bradley L.T. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 612 (1964).
2. Gryczynski I., Malak H., Lakowicz J.R. *Biospectroscopy*, **2**, 9 (1996).
3. Shear J.B., Xu C., Webb W.W. *Photochem. Photobiol.*, **65**, 931 (1997).
4. Lakowicz J.R., Gryczynski I. In: *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*. Ed. by W.Rettig, B.Strehmel, S.Schader, H.Seifert (New York: Springer-Verlag, 1999, p. 136).
5. Bhavalkar J.D., He G.S., Prasad P.N. *Opt. Commun.*, **119**, 587 (1995).
6. Zhan C., Li D., Zhang D., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 138 (2002).
7. Maiti S., Shear J.B., Williams R.M., Zipfel W.R., Webb W.W. *Science*, **275**, 530 (1997).
8. Ma W.B., Wu Y.Q., Han J.H., Gu D.H., Gan F.X. *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 405 (2005).
9. Berlman I.B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (New York: Acad. Press, 1971).
10. Sujatha J., Mishra A.K. *J. Photochim. Photobiol. A*, **101**, 245 (1996).
11. Kennedy S.M., Lytle F.T. *Anal. Chem.*, **58**, 2643 (1986).
12. Xu C., Webb W.W. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 481 (1996).
13. Penzkofer A., Falkenstein W. *Opt. Commun.*, **16**, 247 (1976).