

09.3;06.1

Особенности усиления флуоресценции в насыщенных флуорофорами полимерных пенах

© С.С. Волчков¹, И.О. Славнецков¹, А.В. Калачева¹, А.Ш. Губанов¹, Д.А. Зимняков^{1,2}¹ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия² Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия

E-mail: volchkov93@bk.ru

Поступило в Редакцию 24 мая 2022 г.

В окончательной редакции 18 июля 2022 г.

Принято к публикации 22 июля 2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований флуоресцентного отклика насыщенных родамином 6Ж полилактидных пен и используемых для их получения композитов в области перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации. Малое по сравнению с ожидаемым возрастание порога стохастической лазерной генерации во вспененных композитах интерпретируется как результат вклада волноводного режима распространения флуоресценции в полимерной матрице.

Ключевые слова: полилактидная пена, спонтанная флуоресценция, стохастическая лазерная генерация, волноводный режим.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53287.19257

Высокопористые матрицы на основе биорезорбируемых полимеров в настоящее время применяются в регенеративной медицине в качестве материальной платформы для создания субстратов (в специфической терминологии скаффолдов) для ускоренной пролиферации регенерируемых тканевых структур [1]. Одним из подходов к их синтезу является вспенивание полимеров, пластифицированных в атмосфере сверхкритического диоксида углерода [2–4]. Вспенивание осуществляется путем уменьшения по заданному сценарию давления в реакторе, содержащем исходный полимер. От сценария зависят структурные характеристики синтезируемой матрицы (средний размер и формфактор пор, степень их связности, объемная доля полимера в матрице [5,6]).

Отметим, что, несмотря на достижения в области сверхкритического флюидного (СКФ) синтеза подобных структур, используемые подходы к исследованию их характеристик базируются на традиционных методах материаловедения (сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская микротомография и др. [5,6]). Развитие новых оптических методов диагностики пористых полимерных структур представляет интерес не только для практических приложений, но и для уточнения представлений о фундаментальных особенностях распространения света в подобных системах. Одним из возможных подходов является флуоресцентная диагностика с использованием эффекта усиления флуоресценции среды при возрастании интенсивности внешней лазерной накачки. Происходящее при этом сужение спектра флуоресценции интерпретируется как переход от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации в среде (см., например, [7]).

В работе представлены результаты исследования эффекта трансформации спектров флуоресценции в на-

сыщенных родамином 6Ж (R6G) *D, L*-полилактидных пенах и исходных материалах для их синтеза с ростом интенсивности лазерной накачки вблизи максимума поглощения R6G ($\lambda_p = 532$ nm). Кроме диагностических приложений подобные исследования представляются актуальными для дальнейшего развития представлений об особенностях переноса излучения в пеноподобных системах.

Применяемая технология СКФ-вспенивания *D, L*-полилактида описана ранее в работе [8]. Исходные образцы представляли собой смесь гранул полилактида (PURASORB DL 04, продукт # 26680-10-4 Corbion Purac, $6.0 \cdot 10^{-5}$ kg), наночастиц анатаза (продукт № 637254 от Sigma Aldrich, США, $1.0 \cdot 10^{-5}$ kg) и раствора R6G в этаноле ($60 \mu\text{l}$, $3.4 \cdot 10^{-3}$ M). Наночастицы анатаза применены в качестве составляющей с высокой эффективностью рассеяния в синтезируемых матрицах, способствующей переходу от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации. Образцы располагались в цилиндрических контейнерах диаметром 11 mm и высотой 1 mm на стеклянных подложках и предварительно гомогенизировались путем нагрева до 333 K в течение 600 s и аккуратного перемешивания. Гомогенизированные образцы помещались в СКФ-реактор высокого давления [8], где пластифицировались в атмосфере сверхкритического CO_2 (давление 8.2 ± 0.1 MPa, температура 318 ± 1 K) в течение 1800 s. После этого производился сброс давления в реакторе до величины порядка 1 MPa со скоростью ~ 0.02 MPa/s; дальнейший сброс давления CO_2 от 1 MPa до атмосферного производился со скоростью ~ 0.0015 MPa/s (рис. 1, а). Предварительные эксперименты показали, что подобный сценарий обеспечивает фактор расширения пены $Y = V_f/V_c$ порядка

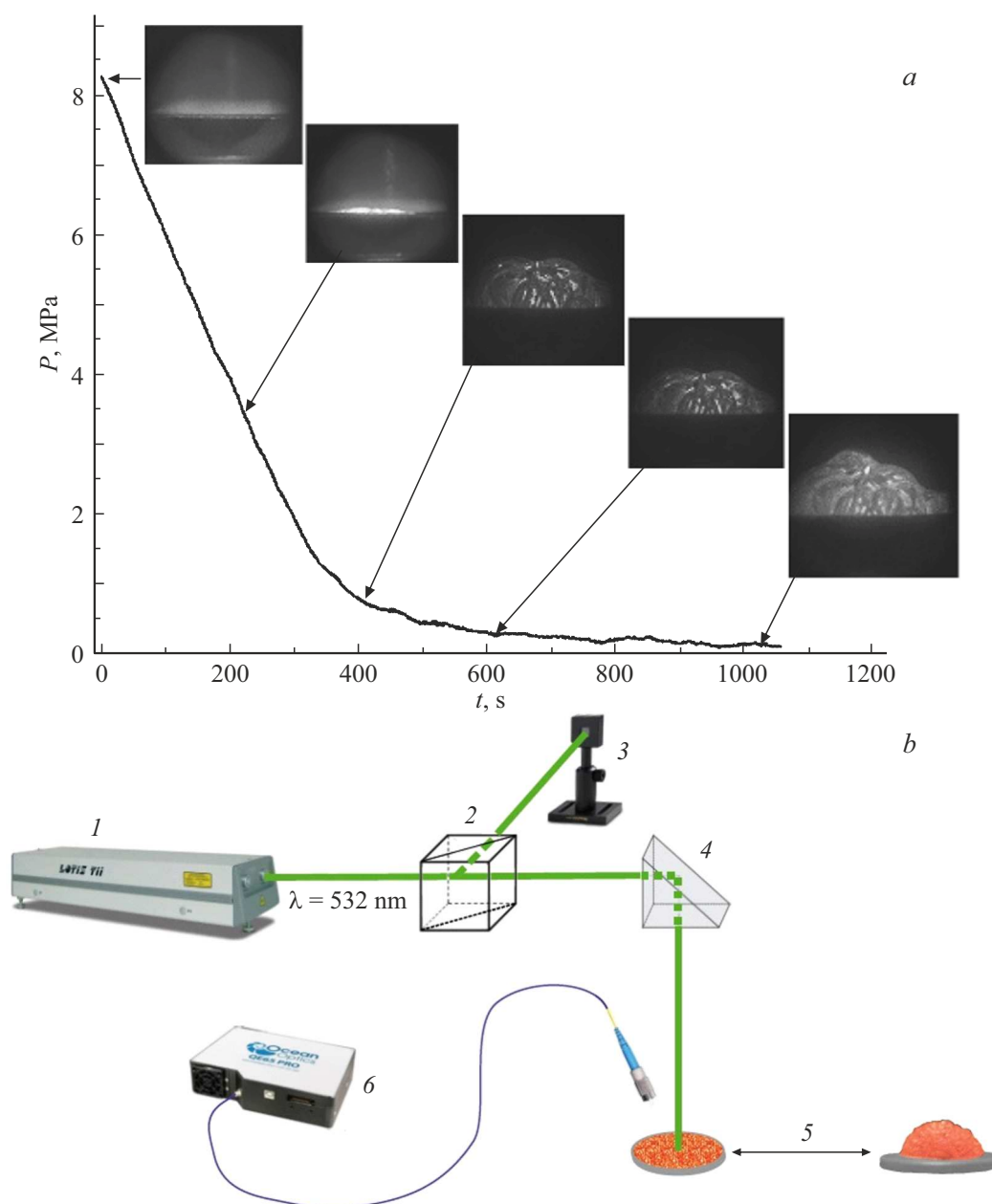


Рис. 1. *a* — сценарий сброса давления в СКФ-реакторе при вспенивании полилактидных пен. Вставки иллюстрируют эволюцию пены при сбросе давления. *b* — схема установки для исследования флуоресцентного отклика образцов пены и исходных композитов. 1 — лазер, 2 — светоделительный кубик, 3 — измеритель энергии/мощности (Gentec Maestro), 4 — поворотная призма, 5 — исследуемые образцы, 6 — спектрометр.

5–6 (V_f — объем синтезированной пены, V_c — объем гомогенизированного композита). При этом средний размер пор в пене, определенный с использованием оптической микроскопии, составлял $600 \pm 300 \mu\text{m}$.

Эксперименты по лазерной накачке полилактидных пен и исходных композитов проводились по схеме, представленной на рис. 1, *b*. Импульсно-периодическая накачка осуществлялась пучком лазера LOTIS TII 2134 ($\lambda_p = 532$ nm, диаметр пучка 5.0 ± 0.2 mm, длительность импульса 10 ns, частота следования импульсов 10 Hz, энергия импульсов изменялась от 0.3 до 100 mJ). Та-

ким образом, интенсивность накачки I_p на поверхностях образцов в течение действия импульса изменялась от $1.5 \cdot 10^5$ до $5.2 \cdot 10^7$ W/cm². Спектры флуоресценции образцов регистрировались с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000. Нормированные спектры флуоресценции $\tilde{I}_f(\lambda, I_p) = I_f(\lambda, I_p) / \int_0^\infty I_f(\lambda, I_p) d\lambda$ композита полилактид/R6G/наночастицы и синтезированной полилактидной пены (рис. 2, *a*) при увеличении интенсивности накачки демонстрируют типичный переход от режима спонтанной эмиссии к стохастической лазерной

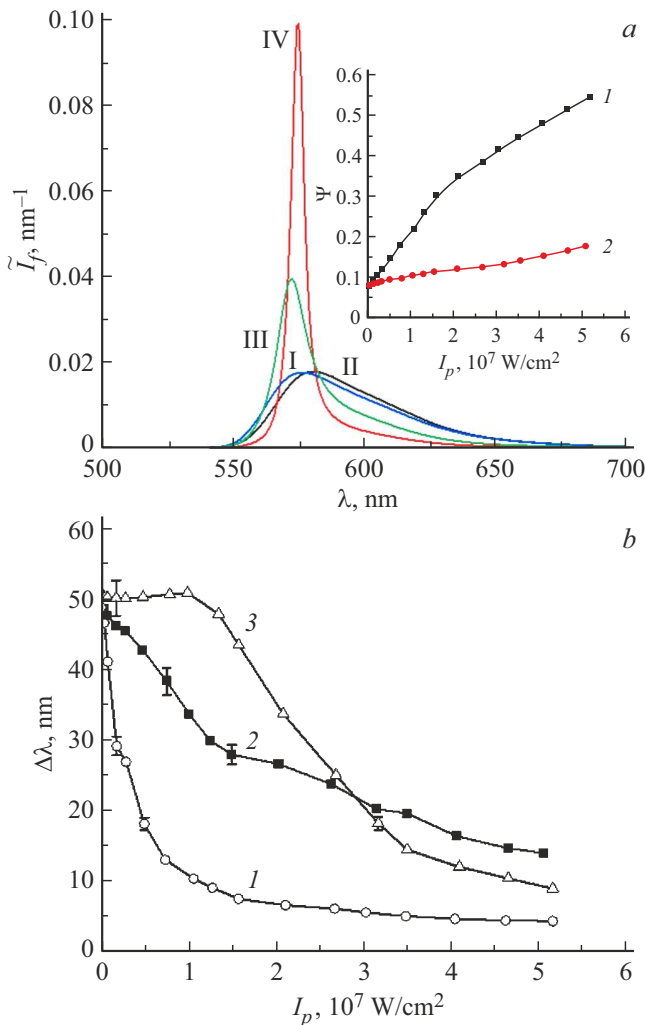


Рис. 2. *a* — нормированные спектры флуоресценции синтезированной полилактидной пены (I — $1.47 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, III — $4.7 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$) и исходного композита полилактид/R6G/наночастицы (II — $1.47 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, IV — $2.7 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$). На вставке представлены зависимости параметра Ψ от интенсивности накачки для исходного композита (1) и синтезированной пены (2). *b* — типичные зависимости $\Delta\lambda(I_p)$ для гомогенизированных композитов (1, 3) и синтезированной пены (2). Доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9 и определены по группам из пяти образцов.

генерации, обусловленный возрастающим вкладом индуцированной составляющей во флуоресцентный отклик накачиваемой среды. На вставке к рис. 2, *a*) представлены зависимости нормированного отклика исследуемых систем $\Psi = \frac{\int_{\lambda_{\max} - \Delta\lambda/2}^{\lambda_{\max} + \Delta\lambda/2} I_f(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_f(\lambda) d\lambda}$ в полосе стохастической лазерной генерации R6G от интенсивности накачки ($\lambda_{\max} \approx 573.8 \text{ nm}$ и $\Delta\lambda \approx 4.4 \text{ nm}$ соответствуют положению максимума и предельной полуширине спектра флуоресценции R6G в исследуемых системах при высоких интенсивностях накачки). Рост $\Psi(I_p)$ с

тенденцией к насыщению характеризует возрастание доли индуцированной составляющей флуоресцентного отклика при переходе. Рис. 2, *b* иллюстрирует явление сужения спектров флуоресцентного отклика исследованных образцов с ростом I_p . На рисунке, в частности, представлена зависимость $\Delta\lambda(I_p)$ для композита полилактид/R6G/наночастицы с пятикратно уменьшенной долей красителя (образец № 3). Для данного образца концентрация красителя приблизительно соответствует средней концентрации красителя в синтезированной пене (образец № 2). Заметное сужение спектра для образца № 3 наблюдается при существенно более высоких уровнях накачки, чем для образцов № 1 и 2. В то же время для образца № 2 характерен более „размытый“ переход к режиму стохастической лазерной генерации с большими значениями $\Delta\lambda$ и отсутствием насыщения полуширины спектра при высоких интенсивностях накачки в сравнении с образцами № 1 и 3. Возрастание вклада индуцированной составляющей во флуоресцентный отклик для исследованных образцов может быть охарактеризовано скоростью спада полуширины спектра $\Gamma = \Delta\lambda/\Delta I_p$ при малых интенсивностях накачки (для начальных участков зависимостей $\Delta\lambda(I_p)$). Так, для исходного композита (образец № 1) Γ имеет максимальное значение ($\sim 1.07 \cdot 10^{-5} \text{ nm}/(\text{W/cm}^2)$), для синтезированной пены (образец № 2) $\Gamma \approx 3.37 \cdot 10^{-6} \text{ nm}/(\text{W/cm}^2)$, а для композита с пятикратно уменьшенной концентрацией R6G (образец № 3) $\Gamma \approx 0$.

Качественная интерпретация наблюдаемого поведения флуоресцентного отклика синтезированной пены может быть осуществлена на основе рассмотрения, с одной стороны, эффекта усиления индуцированной составляющей флуоресценции в случайно-неоднородных средах и, с другой стороны, особенностей распространения излучения во вспененных средах. Эффект усиления определяется отношением средней длины распространения излучения флуоресценции в накачиваемой среде $\langle s \rangle$ к характерному масштабу l_{st} распространения парциальных составляющих флуоресцентного поля между

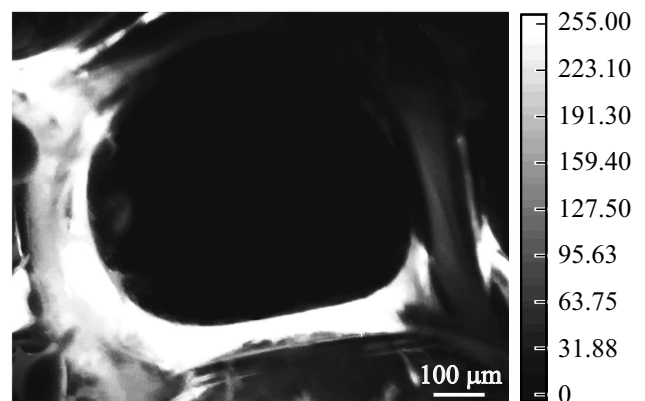


Рис. 3. Визуализация флуоресцентного отклика ($540 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) участка поверхности синтезированной пены в градациях серого (от 0 до 255). Накачка на 532 nm.

последовательными актами индуцированного излучения $K = \langle s \rangle / l_{st}$ [9]. Следует ожидать, что $\Psi \approx 0$ при $K \ll 1$ $\Psi \rightarrow 1$ при $K \gg 1$. Характерный масштаб l_{st} может быть представлен как $l_{st} \approx (\sigma_{st} n_0 \langle f \rangle)^{-1}$, где σ_{st} — сечение индуцированного излучения молекул флуорофора, n_0 — их концентрация в накачиваемом объеме, $\langle f \rangle$ — усредненная по накачиваемому объему среды относительная населенность возбужденного состояния молекул флуорофора. Таким образом, сужение спектра может быть обусловлено как возрастанием $\langle s \rangle$, так и уменьшением l_{st} . При возрастании интенсивности накачки l_{st} уменьшается вследствие роста $\langle f \rangle$. Очевидно, что предельное значение l_{st} не может быть меньше $l_{st} \approx (\sigma_{st} n_0)^{-1}$; в реальных накачиваемых системах оно оказывается больше этой величины вследствие ограничения максимальной населенности $\langle f \rangle_{\max} < 1$ возбужденного состояния молекул флуорофора.

Отмеченной ранее характерной особенностью распространения излучения во вспененных средах является эффект туннелирования излучения (photon channeling [10]), приводящий к преимущественному распространению как накачки, так и флуоресценции в стенках пор и зонах их пересечения (каналах Плато–Гиббса). С одной стороны, это приводит к возрастанию среднего времени существования флуоресцентных фотонов в накачиваемом объеме по сравнению с таковым для исходных композитов (и соответственно увеличению $\langle s \rangle$). С другой стороны, туннелирование излучения накачки предположительно будет приводить к возрастанию прокачиваемого объема среды, уменьшению средней плотности энергии поля накачки в среде и соответственно к меньшему значению $\langle f \rangle$ при высоких интенсивностях накачки по сравнению с аналогичными величинами для исходных композитов. Одновременное увеличение $\langle s \rangle$ и возрастание l_{st} при преобразовании исходного композитного материала во вспененную структуру являются конкурирующими факторами. На наш взгляд, именно эта конкуренция и приводит к наблюдаемым особенностям (рис. 2, b) в поведении $\Delta\lambda(I_p)$ для образца № 2 (довольно большое значение параметра Γ и в то же время „размытый“ переход от чисто спонтанной флуоресценции к существенному вкладу индуцированной составляющей). Детальное количественное рассмотрение данной модели выходит за пределы настоящей работы и является объектом дальнейших исследований. Рис. 3 иллюстрирует наблюдаемое проявление туннелирования флуоресценции в синтезированной пене (или, другими словами, волноводного эффекта). Яркое свечение области контакта трех смежных пор (канала Плато–Гиббса) обусловлено „вытеканием“ части парциальных составляющих поля флуоресценции, для которых условие полного внутреннего отражения на стенках канала не выполняется.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Science and principles of biodegradable and bioresorbable medical polymers. Materials and Properties*, ed by X. Zhang (Woodhead Publ., 2017). DOI: 10.1016/C2014-0-03471-5
- [2] I. Tsivintzelis, G. Sanxaridoua, E. Pavlidoub, C. Panayiotoua, J. Supercrit. Fluids, **110**, 240 (2016). DOI: 10.1016/j.supflu.2015.11.025
- [3] A. Taberero, L. Baldino, S. Cardea, E. Martín del Valle, E. Reverchon, Polymers, **11** (3), 485 (2019). DOI: 10.3390/polym11030485
- [4] X.-X. Lei, H. Lu, L. Lu, H.-Q. Xu, Y.-G. Zhou, J. Zou, Nanomaterials, **9** (5), 748 (2019). DOI: 10.3390/nano9050748
- [5] M. Karimi, M. Heuchel, T. Weigel, M. Schossig, D. Hoffmann, A. Lendlein, J. Supercrit. Fluids, **61**, 175 (2012). DOI: 10.1016/j.supflu.2011.09.022
- [6] R. Sanz-Horta, E. Martinez-Campos, C. García, H. Reinecke, A. Gallardo, J. Rodriguez-Hernandez, C. Elvira, J. Supercrit. Fluids, **167**, 105051 (2021). DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105051
- [7] M.A. Noginov, *Solid-state random lasers* (Springer, N.Y., USA, 2005). DOI: 10.1007/b106788
- [8] D.A. Zimnyakov, R.A. Zdrajevsky, N.V. Minaev, E.O. Epifanov, V.K. Popov, O.V. Ushakova, Polymers, **12** (5), 1055 (2020). DOI: 10.3390/polym12051055
- [9] Д.А. Зимняков, С.С. Волчков, Л.А. Кочкуров, А.Ф. Дорогов, Письма в ЖЭТФ, **116** (2), 67 (2022). DOI: 10.31857/S1234567822140014
- [10] A.S. Gittings, R. Bandyopadhyay, D.J. Durian, Europhys. Lett., **65** (5), 414 (2004). DOI: 10.1209/epl/i2003-10084-4