10

Люминесценция красных поглощающих стеклянных фильтров в ИК области спектра

© Д.М. Бельтюкова, В.П. Белик, О.В. Смирнов, О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dina.beltukova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.03.2025 г.
В окончательной редакции 15.04.2025 г.
Принята к публикации 11.06.2025 г.

При использовании красных и инфракрасных (ИК) фильтров в различных исследованиях в ближней ИК области, в частности при исследовании фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода и триплетных состояний фотосенсибилизаторов, во многих случаях не учитывается люминесценция самих фильтров. В работе показано, как влияют стандартные поглощающие стеклянные фильтры на сигнал люминесценции в ближней ИК области. Показаны спектры люминесценции данных фильтров при возбуждении световым излучением различных длин волн и определены времена жизни люминесценции. Предложены методы минимизации паразитных сигналов.

Ключевые слова: люминесценция фильтров, время-разрешенная спектроскопия, спектры люминесценции.

DOI: 10.61011/OS.2025.07.61106.7679-25

Введение

Поглощающие фильтры часто используют при изучении параметров люминесценции различных объектов, в том числе при изучении ИК люминесценции многоатомных и, в частности, биологических молекул, для подавления возбуждающего излучения или для отсечения излучения во втором порядке дифракции решётки монохроматора. Одним из классов фильтров, используемых в научных работах, являются абсорбционные фильтры на основе цветного оптического стекла, в которых спектральная селекция падающего излучения происходит за счет избирательного поглощения абсорбционными добавками. В качестве таких добавок могут быть использованы как оксиды металлов (таких как Mn, Co, Fe, Cu, Cr, Mo, Ti, Ni), редкоземельных металлов и др., а также коллоидные красители (такие как Se, Cd, Au, Ag и др.) [1]. Для таких фильтров стандартизуются спектры пропускания, иногда указываются спектры поглощения, однако указания на их собственную люминесценцию либо отсутствуют, либо имеют общий характер с упоминанием, что такая люминесценция возможна [2]. Наличие люминесценции стеклянных фильтров в видимом диапазоне известно уже достаточно давно [3–8]. Люминесценция некоторых фильтров исследовалась в работах [9,10], в которых были получены и исследованы спектры люминесценции стеклянного фильтра OC12 в диапазоне 530–1040 nm [9] и фильтра KC19 в диапазоне 680–880 nm и была зарегистрирована собственная люминесценция фильтра KC19 в области 660–1000 nm. Однако в литературе отсутствуют публикации, посвященные систематическим исследованиям параметров собственной люминесценции стеклянных поглощающих фильтров, особенно в ближней ИК области спектра.

Отсутствие этой информации приводит к тому, что при работе с фильтрами возможное возникновение люминесценции зачастую не учитывается, что может приводить к искажению результатов экспериментов вследствие детектирования паразитных сигналов излучения фильтра совместно с сигналами от исследуемого образца, причем величина паразитного сигнала может значительно превосходить полезный сигнал от образца. Красные и ИК стеклянные фильтры применяются, например, при изучении сигналов фосфоресценции фотосенсибилизаторов и синглетного кислорода в ИК области спектра с целью отсечения флуоресценции фотосенсибилизатора во втором порядке дифракции на решётке монохроматора [11–17].

Помимо поглощающих стеклянных фильтров для исследования параметров ИК люминесценции активно используются интерференционные фильтры, которые представляют собой подложку, на которую напыляются тонкие слои с разным показателем преломления и отсекающий поглощающий фильтр для блокировки дополнительных пиков интерференции. В частности, для детектирования синглетного кислорода активно используются интерференционные фильтры с максимумом полосы пропускания в районе 1270 nm [18–20].

В настоящей работе было проведено исследование спектров и времени жизни люминесценции отсекающих красных и ИК поглощающих стеклянных фильтров из каталога оптического стекла [21], а также узкополосного интерференционного фильтра с полосой пропускания в области люминесценции синглетного кислорода.

Материалы и методы

В работе изучались стеклянные поглощающие фильтры КС11, КС17, КС18, КС19, ИКС3 и ИКС7 [21], имеющие в своем составе элементы Cd, Se, S в разных пропорциях [1]. Коротковолновая граница полосы пропускания исследованных фильтров приведена в табл. 1 [21]. Также исследовался узкополосный интерференционный фильтр (bk-1270-10-B, Interferenzoptik Elektronik GmbH) с полосой пропускания 1270 ± 3 nm, часто используемый для детектирования люминесценции синглетного кислорода. Спектральное разрешение исследуемых сигналов осуществлялось с помощью монохроматора МДР12 (ЛОМО). Для регистрации сигналов в видимом диапазоне использовалась дифракционная решётка 1200 lines/mm, а в ИК диапазоне — 600 lines/mm при одинаковых параметрах входной и выходной щелей. Ширина щели монохроматора по возможности выставлялась на значения, близкие к тем, на которых обычно производятся измерения образцов: для видимой области в районе 0.3 mm, для ИК области 1–2 mm. Возбуждающее лазерное излучение направлялось на входную щель монохроматора, а исследуемые фильтры устанавливались непосредственно перед входной щелью. Для измерения сигналов в видимой области спектра использовался кремниевый фотодиод SPD-100 (ФТИ Иоффе, Россия) с полосой чувствительности 400–1100 nm, в ИК области детектирование производилось с помощью ФЭУ H10330B-45 (Hamamatsu) со спектральной чувствительностью в области 950–1400 nm. В качестве источников излучения люминесценции применялись изготовленные в лаборатории импульсные полупроводниковые лазеры с длинами волн 405 nm (площадь поперечного сечения пучка $S = 2\,\mathrm{mm}^2$), 510 nm ($S = 5\,\mathrm{mm}^2$) и 660 nm ($S = 5\,\mathrm{mm}^2$). Мощность лазерного излучения подбирались таким образом, чтобы сигнал люминесценции был достаточно интенсивным для хорошего отношения сигнал/шум, но при этом не приводил к перегрузке детектора. При снятии спектров лазеры работали в режиме длительность импульса 100 ns, частота следования импульсов 100 kHz. Для получения время-зависимых характеристик сигналов люминесценции использовался мультиканальный модуль время-разрешенного счета фотонов собственной разработки с разрешением 10 ns, позволяющий изменять частоту лазерных импульсов [22]. В зависимости от характерного времени затухания сигнала люминесценции в экспериментах использовались частоты следования лазерных импульсов 100 или 40 kHz, при длительности импульсов 15 ns.

Экспериментальные результаты и их интерпретация

На рис. 1 представлены спектры люминесценции цветных стёкол КС11, КС17, КС18, КС19 в полосе их пропускания при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 (a) и 510 nm (b) (мощность лазера 10 W, ширина щели монохроматора 0.3 mm). Для цветных стёкол ИКС люминесценция в видимой области не наблюдалась. При возбуждении лазером с длиной волны 660 nm люминесценция в видимой области спектра не наблюдалась у всех использованных цветных стёкол. Как видно из рис. 1, спектры люминесценции при возбуждении на разных длинах волн имеют разный характер. При возбуждении на 405 nm люминесценция в красном диапазоне по интенсивности была больше или сравнима с люминесценцией в ИК диапазоне, а при возбуждении на 510 nm сигнал люминесценции был более интенсивен в ИК области. Предположительно это связано с тем, что люминесценция при различных длинах волн возбуждения происходила из разных возбужденных состояний молекулы люминофора. Необходимо отметить, что полученные на рис. 1 спектры справедливы для стекол толщиной 3 и 5 mm. Помимо этого нами наблюдалась люминесценция стекол в красном диапазоне при возбуждении на 405 nm лазерными импульсами разной длительности от пикосекундных до непрерывного. Таким образом, можно сделать вывод, что люминесценцию фильтров стоит ожидать для всех фильтров, имеющих схожий состав, вне зависимости от частотных и временных параметров возбуждающего излучения.

Таблица 1. Нижняя граница полосы пропускания фильтров λ^0_{trans}, максимумы люминесценции при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405, 510 и 660 nm

Фильтр	λ^0_{trans}, nm	$\lambda^{405}_{\max}$, nm	λ, max^{510} nm	$\lambda^{660}_{\max}$, nm
КС11	630	< 950	965	—
КС17	690	< 950	995	—
КС18	710	990	1015	1094
КС19	720	1024	1055	1136
ИКС3	880	1018	1050	1176
ИКС7	950	1026	1050	1166

На рис. 2 приведены спектры люминесценции цветных стёкол КС и ИКС в полосе их пропускания в ИК диапазоне при возбуждении на длине волны 405 nm. При этом для стекол КС мощность возбуждения составляла 800 μW при ширине щели монохроматора 0.3 mm, а для стёкол типа ИКС — 10 mW при ширине щели монохроматора 1 mm. Уменьшение мощности возбуждающего лазерного излучения в 10 раз по сравнению с исследованиями в видимой области было связано с большей чувствительностью ФЭУ по отношению к кремниевому фотодиоду. Как видно из рис. 2, у фильтров типа КС11, КС17 и КС18 наблюдалась интенсивная люминесценция, в то время как у фильтра КС19 люминесценция была более чем в 5 раз слабее при той же мощности возбуждающего излучения. Для фильтров ИКС для получения соизмеримого сигнала с фильтрами КС пришлось увеличить мощность возбуждаемого

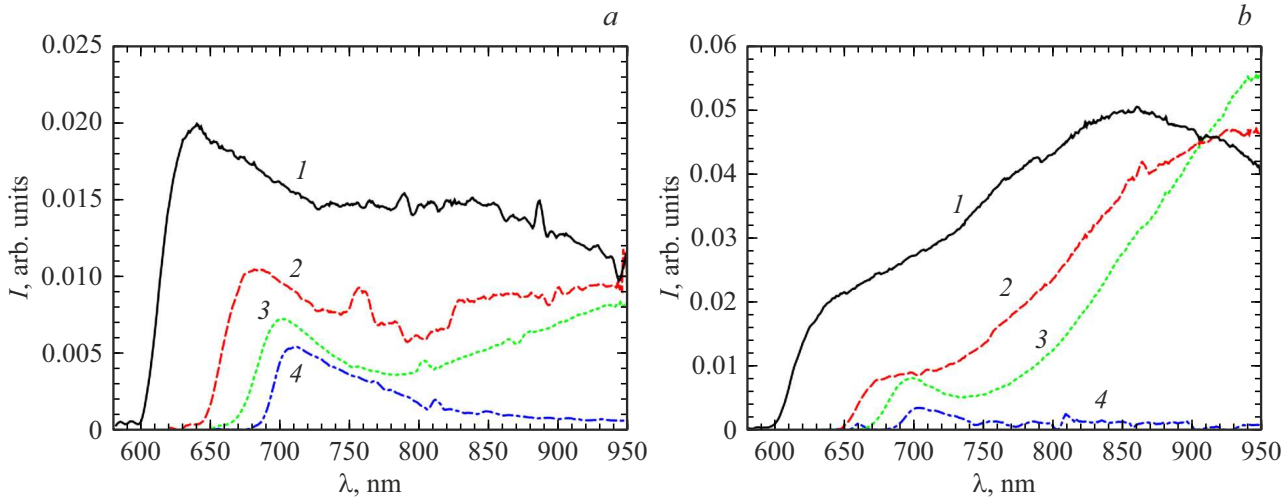

Рис. 1. (*a*)Спектры люминесценции красных цветных стекол КС в полосе их пропускания при возбуждении лазерным излучением на длинах волн 405 (*a*) и 510 nm (*b*). Обозначения фильтров на рис. *a* и *b*: *1* — КС11, *2* — КС17, *3* — КС18, *4* — КС19.

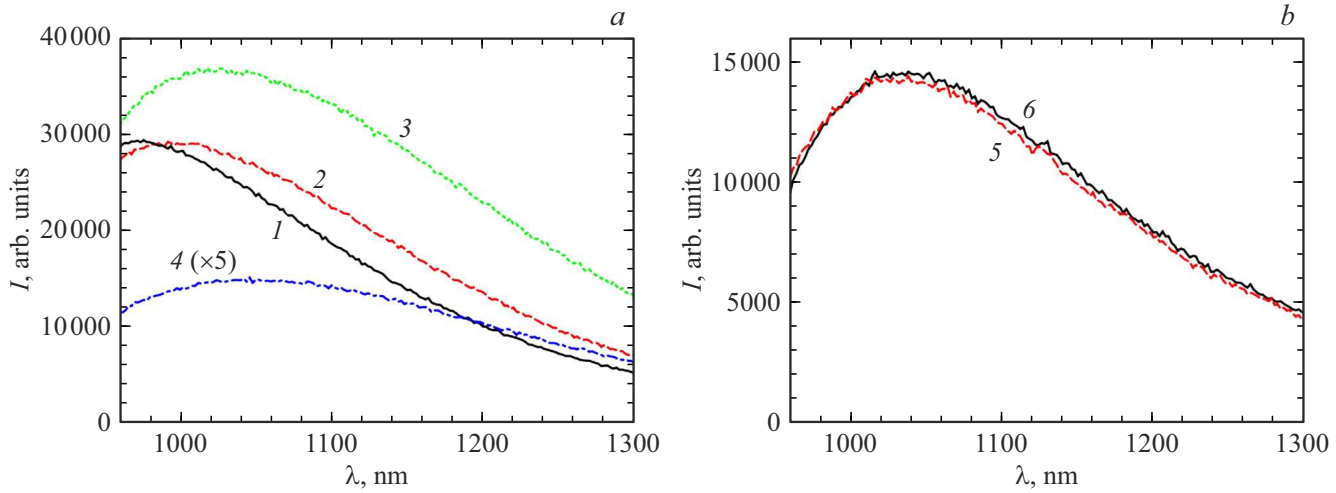

Рис. 2. (*a*) Спектры ИК люминесценции фильтров типа КС при возбуждении на длине волны 405 nm: КС11 (1), КС17(2), КС18(3), КС19(4). Для фильтра КС19 на графике представлен сигнал люминесценции, увеличенный в 5 раз по отношению к реальному. (b) Спектры ИК люминесценции фильтров ИКС3 (5) и ИКС7 (6) при возбуждении на длине волны 405 nm.

излучения до 10 mW и расширить щель монохроматора до 1 mm.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции цветных стёкол КС11, КС17, КС18, КС19, ИКС3 и ИКС7 в ИК области спектра при возбуждении на длине волны 510 nm. При этом регистрация спектров люминесценции фильтров КС осуществлялась при возбуждении лазерным излучением с мощностью 1.2 mW и щелями шириной 0.5 mm, а для фильтров ИКС мощность возбуждения была увеличена до 9.5 mW, а ширина щели — до 1.5 mm. Видно, что характер спектра люминесценции при возбуждении на длине волны 510 nm примерно такой же, как и на 405 nm, однако имеется сдвиг максимума люминесценции в красную область спектра. Вероятно, это связано с уменьшением энергии возбужденных уровней энергии при уменьшении энергии возбуждающих фотонов.

На рис. 4 представлены спектры ИК люминесценции фильтров КС18, КС19, ИКС3, ИКС7 при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 660 nm и мощностью 500 μW при ширине щели 0.3 mm. Как видно, для этой длины волны возбуждения наблюдается сдвиг максимума люминесценции в красную область спектра по сравнению с положением максимума люминесценции, полученным при возбуждении на длинах волн 405 и 510 nm. Положения максимумов люминесценции этих фильтров представлены в табл. 1.

Таким образом, можно сделать вывод, что при исследовании ИК люминесценции образцов наиболее предпочтительными являются фильтры типа ИКС из-за

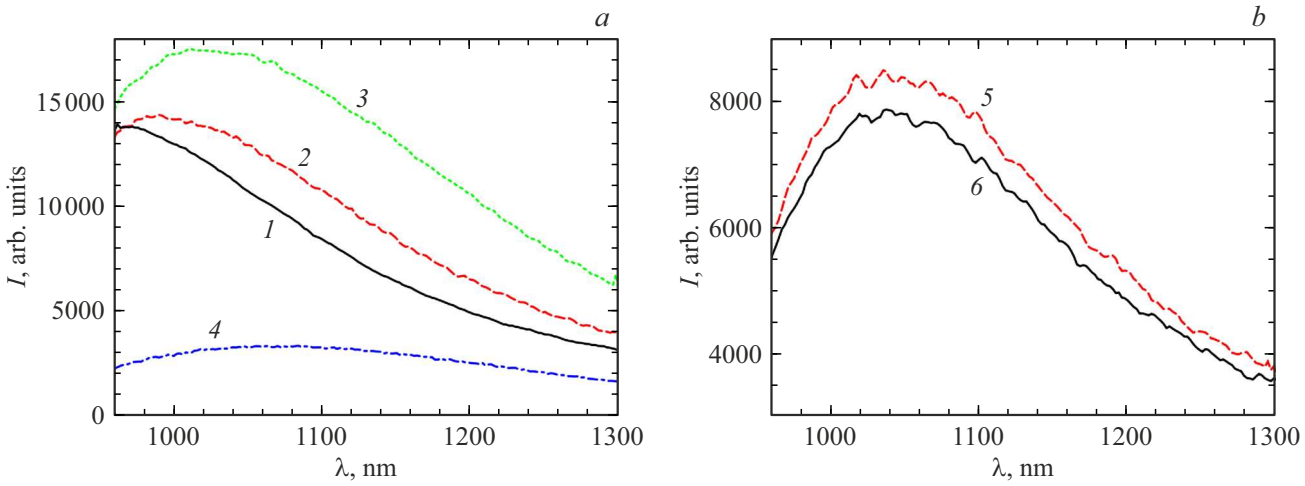

Рис. 3. (a) Спектры ИК люминесценции фильтров типа КС при возбуждении на длине волны 510 nm: КС11 (*1*), КС17 (*2*), КС18 (*3*), КС19 (*4*). (*b*) Спектры ИК люминесценции фильтров ИКС3 (*5*) и ИКС7 (*6*) при возбуждении на длине волны 510 nm.

Таблица 2. Времена жизни люминесценции фильтров при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405, 510 и 660 nm

Фильтр	τ_1^{405}, μs	τ_2^{405}, μs	τ_1^{510}, μs	τ_2^{510}, μs	τ_1^{660}, μs	τ_2^{660}, μs
КС11	0.3 ± 0.1	2.0 ± 0.2	0.2 ± 0.1	1.7 ± 0.2	—	—
КС17	0.5 ± 0.1	2.9 ± 0.2	0.3 ± 0.1	2.3 ± 0.2	—	—
КС18	0.7 ± 0.1	3.5 ± 0.2	0.4 ± 0.1	3.1 ± 0.2	1.2 ± 0.1	8.3 ± 0.3
КС19	0.6 ± 0.1	3.2 ± 0.2	0.5 ± 0.1	3.5 ± 0.2	0.3 ± 0.1	6.4 ± 0.2
ИКС3	0.3 ± 0.1	1.9 ± 0.2	~ 0.2	—-	~ 0.1	—
ИКС7	0.2 ± 0.1	1.7 ± 0.2	~ 0.1	—	~ 0.1	—

меньшей интенсивности люминесценции. Однако даже фильтры типа ИКС могут вносить достаточно большой вклад в общий регистрируемый сигнал люминесценции, особенно при слабых сигналах от исследуемого образца. Поэтому для минимизации паразитных сигналов люминесценции фильтров вместо установки фильтра перед входной щелью монохроматора авторы настоящей статьи обычно устанавливают поглощающий фильтр после выходной щели монохроматора непосредственно перед входным окном фотодетектора.

Для определения природы люминесценции исследуемых фильтров были проведены время-разрешенные эксперименты. Были получены кривые затухания люминесценции для всех исследованных фильтров при возбуждении лазерным излучением на длинах волн 405, 510 и 660 nm (за исключением фильтров КС11 и КС17, которые не поглощают на длине волны 660 nm). На рис. 5 представлены типичные время-разрешенные кривые люминесценции для фильтров при возбуждении на длине волны 405 nm. Для всех фильтров регистрация сигналов затухания люминесценции проводилась на длинах волн 1000 и 1100 nm. Аппроксимация полученных сигналов двух-экспоненциальной функцией показала, что временные параметры сигналов были практически одинаковы при регистрации на этих двух длинах волн. В табл. 2 приведены полученные времена жизни люминесценции фильтров. Для всех типов фильтров одно из полученных времен затухания сигнала люминесценции составило около нескольких сотен наносекунд, а второе — около единиц микросекунд. Видно, что при возбуждении на разных длинах волн времена затухания сигнала люминесценции сильно отличаются. Так, для фильтров КС наблюдается рост второго времени жизни при увеличении длины волны возбуждения, а для фильтров ИКС, наоборот, при увеличении длины волны возбуждения происходит быстрое затухание сигнала люминесценции, причем в условиях нашего эксперимента время затухания было приблизительно 100 ns.

Таким образом, при изучении сигналов долгоживущей фосфоресценции с временами 1 μs и более фильтры типа ИКС практически не искажают сигнал фосфоресценции от образца, если возбуждение происходит на длинах волн 510 и 660 nm, в то время как фильтры КС демонстрируют времена жизни порядка единиц микросекунд для всех исследованных длин волн возбуждения.

Помимо цветных стёкол эксперимент проводился с интерференционным фильтром (bk-1270-10-B, Interferenzoptik Elektronik GmbH) с полосой пропускания 1270 ± 3 nm, предназначенным для детектирования сигнала фосфоресценции синглетного кислорода. На рис. 6 представлены спектры люминесценции этого фильтра при возбуждении лазерным излучением на

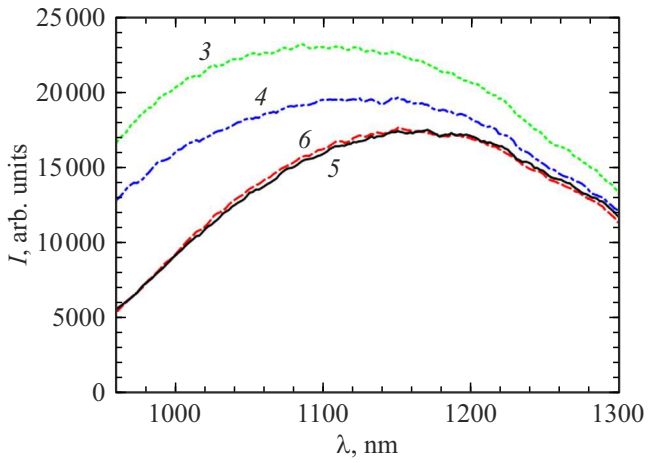

Рис. 4. Спектры ИК люминесценции фильтров КС18 (*3*), КС19 (*4*), ИКС3 (*5*), ИКС7 (*6*) при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 660 nm.

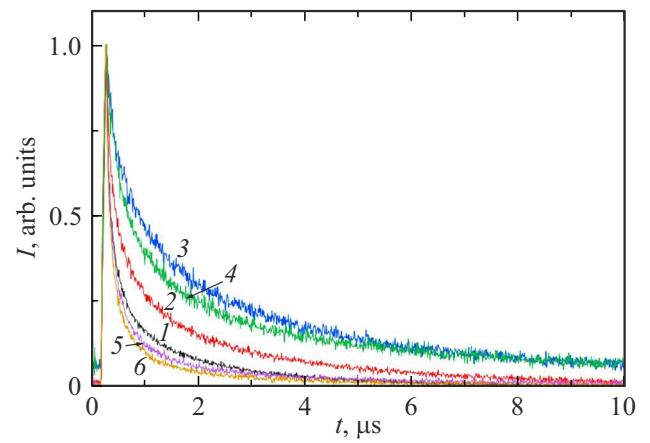

Рис. 5. Типичные время-разрешенные кривые затухания фосфоресценции фильтров КС11 (*1*), КС17 (*2*), КС18 (*3*), КС19 (*4*), ИКС3 (*5*) и ИКС7 (*6*) при возбуждении лазером на длине волны 405 nm и детектировании на длине волны 1100 nm, нормированные на максимум сигнала.

длинах волн 405 и 660 nm. Как видно из рис. 6, интенсивная полоса люминесценции этого фильтра наблюдалась в окрестности 1270 nm при обеих длинах волн возбуждения, и поэтому могла вносить существенную погрешность при детектировании сигналов фосфоресценции синглетного кислорода. Решением этой проблемы может быть установка перед интерференционным фильтром кремниевой пластинки, которая эффективно блокирует возбуждающее лазерное излучение с длинами волн короче 1100 nm. При этом наблюдаемый сигнал люминесценции находится на уровне шумов ФЭУ, как показано на рис. 6 (кривая *3*). Поскольку точная конструкция исследованного фильтра неизвестна, нельзя сделать однозначный вывод о причине возникновения фосфоресценции, показанной на рис. 6 (кривые *1* и *2*), однако можно предположить, что этот эффект наблю-

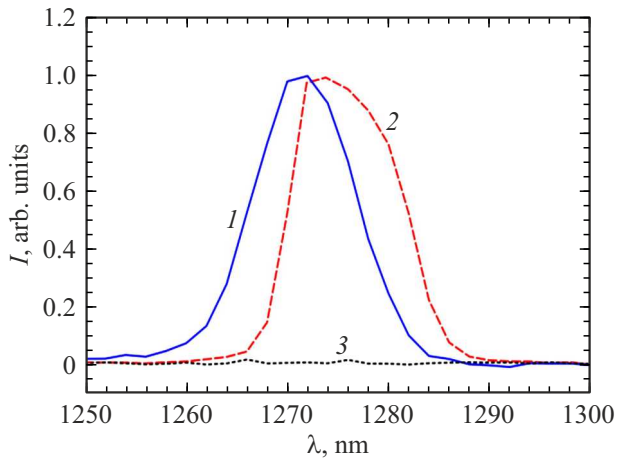

Рис. 6. Спектр ИК люминесценции интерференционного фильтра bk-1270-10-B (Interferenzoptik Elektronik GmbH) с полосой пропускания 1270 ± 3 nm при возбуждении на длинах волн 405 (*1*) и 660 nm (*2*). Кривая *3* соответствует сигналу, полученному при установке кремниевого фильтра перед интерференционным фильтром.

дается из-за наличия в составе интерференционного фильтра отсекающего поглощающего фильтра.

В ходе экспериментов нами также было показано, что входное окно ФЭУ H10330B-45, которое оснащено светофильтром, тоже может фосфоресцировать при попадании на него видимого света. В частности, при попадании на входное окно ФЭУ лазерного излучения с длиной волны 405 nm наблюдается фосфоресценция в ИК диапазоне с характерным временем жизни $\tau = 10.3 \pm 0.2\,\mu$s. Проверки возможности люминесценции входного окна ФЭУ лазерами 510 и 660 nm не производилось из-за возможности „пересветки“ ФЭУ. Однако в других экспериментах наблюдалась чувствительность данного ФЭУ к длинам волн в диапазоне 640–700 nm.

Выводы

Таким образом, нами было показано, что при использовании любых абсорбционных фильтров необходимо проводить предварительные замеры возможной люминесценции этих фильтров в их полосе пропускания. Если поглощающие фильтры используются в установке с монохроматором, необходимо, при возможности, располагать поглощающий фильтр после выходной щели монохроматора непосредственно перед входным окном детектора. Если фильтр необходимо устанавливать непосредственно вблизи образца, следует отдавать предпочтение фильтрам типа ИКС. При использовании интерференционного фильтра для выделения сигнала фосфоресценции синглетного кислорода в районе 1270 nm желательно устанавливать перед ним дополнительный абсорбционный фильтр в виде кремниевой пластины, блокирующей излучение с длинами волн короче 1100 nm. При детектировании сигналов ФЭУ H10330B-45 (Hamamatsu)

необходимо учитывать факт возможной фосфоресценции входного окна ФЭУ при попадании на него видимого излучения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] ОСТ-3-4375-1979. Стекло оптическое цветное, синтетический состав.

[2] J. Reichman. Handbook of optical filters for fluorescence microscopy (Chroma Technology Corporation, 2000). URL: https://www.chroma.com/assets/documents/chroma-handbook-of-optical-filters.pdf

[3] V. Hegde, A. Wagh, H. Hegde, C.D. Vishwanath, S.D. Kamath. Appl. Phys. A., **123**, 302 (2017). DOI: 10.1007/s00339-017-0914-5

[4] M. Eichelbaum, K. Rademann. Advanced Functional Materials, **19** (13), 2045-2052 (2009). DOI: 10.1002/adfm.200801892

[5] L. Marciniak, K. Kniec, K. Elżbieciak-Piecka, K. Trejgis, J. Stefanska, M. Dramićanin. Coordination Chemistry Reviews, **469**, 214671 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214671

[6] K. van den Eeckhout, D. Poelman, P.F.P Smet. Materials, **6** (7), 2789–2818 (2013). DOI: 10.3390/ma6072789

[7] L. N.Pfeiffer, J.F. Porter, Jr. Appl. Opt., **3** (2), 317–317 (1964). DOI: 10.1364/AO.3.000317

[8] E.A. Korneeva, S. G.Savchenkova. J. Appl. Spectrosc., **19** (3), 1145–1147 (1973). DOI: 10.1007/BF00614574

[9] Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Лисица. ФТТ, **39** (10), 1865 (1997) [N.R. Kulish, V.P. Kunets, M.P. Lisitsaю Physю Solid State, **39** (10), 1667–1672 (1997). DOI: 10.1134/1.1130216.

[10] Е.С. Воропай, М.П. Самцов, Л.С. Ляшенко. Журн. Белорусского гос. университета. Физика, **1**,28 (2017.)

[11] M.I. Ochoa, A.F. Petusseau, M.S. Reed, P. Brůža, B.W. Pogue. J. Biomed. Optics, **30** (S2), (2025). DOI: 10.1117/1.JBO.30.S2.S23903

[12] R. Chen, L. Sandeman, V. Nankivell, J.T. Tan, M. Rashidi, P. Psaltis, J. Li. Scientific Reports, **14** (1), 12359 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-63132-6

[13] Winn Aung, Atsushi B. Tsuji, Kazuaki Rikiyama, Fumihiko Nishikido, Satoshi Obara, Tatsuya Higashi. World J. Radiol., **15** (11), 315 (2023). DOI: 10.4329/wjr.v15.i11.315

[14] K. Nishimura, K. Yamana, R. Kawasaki, A. Ikeda. Organic & Biomolecular Chemistry, **21** (23), 4810-4816 (2023). DOI: 10.1039/D3OB00027C

[15] L. Chen, L. Lin, Y. Li, H. Lin, Z. Qiu, Y. Gu, B. Li. J. Lumin., **152**, 98–102 (2014). DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.10.034

[16] D.M. Beltukova, V.P. Belik, K.A. Chudakov, O.V. Smirnov, I.V. Semenova, O.S. Vasyutinskii. Chem. Phys. Lett., **861**, #141826, (2025). DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141826

[17] D.M. Beltukova, I.V. Semenova, A.G. Smolin, O.S. Vasyutinskii. Chem. Phys. Lett., **662**, 127–131 (2016). DOI: 10.1016/j.cplett.2016.09.035

[18] C. Zhang, H. Lin, Y. Hu, J. Sui, L. Lin, B. Li. J. Innovative Optical Health Sciences, **15** (06), 2240011 (2022). DOI: 10.1142/S1793545822400119

[19] V. Vikas, W. Yang, B.C. Wilson, T.C. Zhu, R.H. Hadfield. Antioxidants, **14** (2), 176 (2025). DOI: 10.3390/antiox14020176

[20] A.M. Durantini, A. Greer. Environmental Science & Technology, **55** (6), 3559-3567 (2021). DOI: 10.1021/acs.est.0c07922

[21] *Каталог цветного стекла* (Машиностроение, М., 1967).

[22] D.M. Beltukova, V.P. Belik, K.A. Chudakov, O.V. Smirnov, I.V. Semenova, O.S. Vasyutinskii. Chem. Phys. Lett., **861**, 141826 (2025). DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141826