

叶绿素分子产生 ps 蓝色激光发射的研究

刘一先 王亚刚 朱伟 李富铭

(复旦大学物理系)

杨善元

(中国科学院植物生理研究所)

周培林

(复旦大学生物系)

提要: 本文报道利用处于激发态的 Coumarin 染料分子与叶绿素 a 及叶绿素 b 色素分子之间的能量转移激发在超短染料激光腔中产生 ps 蓝色激光的实验装置与实验结果。

Investigation of picosecond blue laser emission from chlorophyll molecules

Liu Yixian, Wang Yagang, Zhu Wei, Li Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Yang Shanyuan

(Shanghai Institute of Plant Physiology, Shanghai)

Zhou Peilin

(Department of Biology, Fudan University, Shanghai)

Abstract: This paper reports the experimental set up and results of the picosecond blue laser emission generated from ultrashort cavity chlorophyll (chl) dye laser excited by intermolecular energy transfer from excited coumarin (co) molecules to chl a and b pigment molecules.

一、引言

吸收光谱和荧光光谱方法是探索分子内部能级结构的常用方法,人们采用这种方法研究了叶绿素 a 分子处于各种聚集态的吸收光谱和在红端区域的荧光光谱。叶绿素 a 在红

端区域的激光发射由 Katz 等人在 ns 范围内作了详细报道^[1]。Katz^[2]和 Koningstein^[3]等人采用 ns 脉冲激光的双光子诱发荧光的方法研究了单体和二聚体叶绿素 a 的蓝色荧光发射。我们曾经用调 Q 红宝石激光器的双光子激发,在单体叶绿素 a 中也观察到了蓝

收稿日期: 1986年10月29日。

色荧光发射^[4]。Katz 等人作了各种尝试企图在叶绿素分子的蓝光区域产生激光发射，但都未能成功^[1]。我们采用一台对撞脉冲锁模 Nd:YAG 激光器的三次谐波光作泵浦源，通过分子激发态之间能量的转移激发在超短染料激光腔内首先实现了叶绿素 *a*-乙醇溶液和叶绿素 *b*-乙醇溶液的蓝色激光发射。叶绿素 *a* 输出激光的中心波长随其浓度的增加而朝长波长方向漂移，典型值为 444.0 nm，而叶绿素 *b* 则在中心波长为 ~ 456.0 、 ~ 479.0 和 ~ 544.0 nm 的三个波段内产生激光发射，输出激光束的发散角 ~ 60 mrad。

二、实验装置

实验装置示于图 1。对撞脉冲锁模 Nd:YAG 激光器的性能参见文献 [5]。锁模激光器输出的基波光脉宽为 < 10 ps，用一块一类匹配的偏硼酸盐晶体和一块二类匹配的 KDP 晶体将 $1.06 \mu\text{m}$ 基波光上转换成 $0.35 \mu\text{m}$ 的三次谐波光，用棱镜 *P* 将三次谐波光与基波光和二次谐波光分离，三次谐波光的系列脉冲光通常由 7 个小脉冲组成，经透镜 L_1 聚焦在超短腔 SCL 中的序列脉冲能量大于 $10 \mu\text{J}$ ，脉宽小于 6 ps。超短腔 SCL 的结构参见文献 [6]，由中心波长为 460.0 nm 的平面全反射镜和透过率为 $\sim 3\%$ 的平面输出镜构成平面平行光学谐振腔。叶绿素激光器输出的光束用透镜 L_2 成像到光谱仪 *SP* 的入射缝，经分光后用干板照像法或光电记录法记录输出的激光光谱特性。输出光脉冲序列的波形用部分反射镜 *M* 分取一部分光束经滤光片 *F* 滤去背景光后由快速响应的 PIN

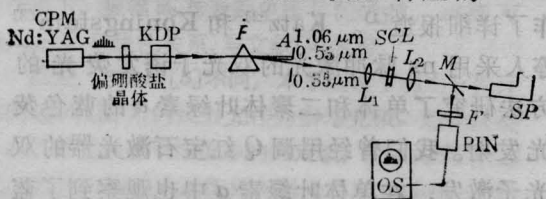


图 1 实验装置示意图

光电二极管探测器接收光信号并送到宽带 500 MHz 示波器中进行显示记录。

三、实验结果与讨论

3.1. 激发态分子之间的能量转移过程

不同分子之间能量转移可以通过激发态分子与基态分子之间的碰撞转移，也可以由被激发的施主分子发射荧光然后再由受主分子吸收荧光光子而被激发，最后产生受主分子的荧光发射。这些分子之间要实现有效的能量转移必须满足下列条件：(1) 施主分子和受主分子之间的能级位置要匹配，而且施主分子产生荧光的最低激发态应高于受主分子荧光的最低激发态；(2) 施主分子发射的荧光带要与受主分子的吸收带尽量重合；(3) 施主分子对泵浦光要有大的吸收截面；(4) 泵浦光的泵浦速率要远大于施主和受主分子产生荧光的弛豫速率，满足上述条件才有可能通过分子之间的能量转移过程来实现受主分子的受激发射。分子之间的能量转移过程可由图 2 来描述。图中 $h\nu_p$ 为泵浦光子能量， $h\nu_0$ 为施主分子发射的荧光光子， $h\nu_3$ 、 $h\nu_2$ 、 $h\nu_1$ 分别表示受主分子在较高、较低和最低电子激发态发射的荧光光子，*ET* 表示施主分子激发态的能量向受主分子的转移，虚线 $h\nu_p$ 表示受主分子直接吸收泵浦光而被激发到较高的 S_n 态。根据上述原则我们选择了 chl *a* (叶绿

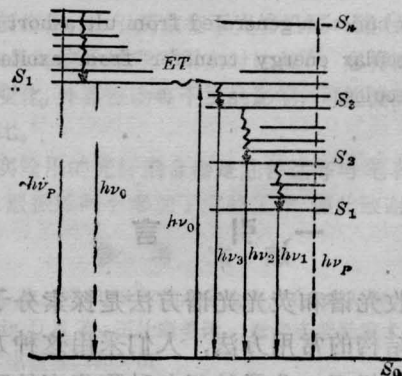


图 2 不同分子之间能量转移的能级示意图

素 *a*) 与 Co440 和 chl *b* (叶绿素 *b*) 与 Co460 相匹配。chl *a* 与 Co440 相匹配的能级草图大致如图 2 所示。

3.2 chl *a* 和 Co440 的吸收、荧光和激光作用光谱

chl *a* 和 Co440 的吸收和荧光光谱分别用岛津 UV-240 和日立 850 自动记录分光光度计测得如图 3 所示。从图中曲线我们可以看出：(1) Co440 的吸收峰值波长正好落在泵浦光波长 $0.35 \mu\text{m}$ 处，所以 Co440 对泵浦光具有很高的吸收效率；(2) chl *a* 的吸收谱带与 Co440 的荧光谱带具有很大的重叠区，从而可以有效地实现二者之间的能量转移。同时我们使用了功率密度 $> 3 \times 10^{27}$ 光子数 $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 ps 泵浦光以及具有很短光子寿命的超短腔结构，典型腔内光子寿命 $\sim 1\text{ps}$ ，因而可以实现 chl *a* 的蓝色激光发射。

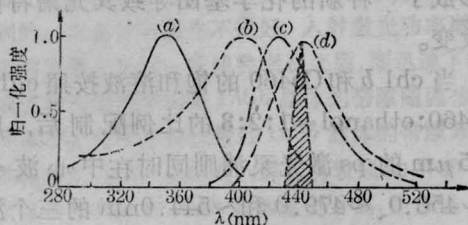


图 3 chl *a* 和 Co440 的吸收、荧光和激光作用光谱

(a) Co440 的吸收光谱；(b) Co440 的荧光光谱；
(c) chl *a* 的吸收光谱；(d) chl *a* 的荧光光谱；斜线部分为 chl *a* 的激光作用区域

3.3 chl *a* 的激光波长与其浓度的关系

Co440-乙醇溶液和 chl *a*-Co440-乙醇溶液在相同的激光腔长和泵浦功率条件下输出的典型激光谱线如图 4 和图 5 所示，图 4 中的下半部分和图 5 中的上半部分为高压汞灯的标准谱线。由图 4 和图 5 的对比可清楚地看出 chl *a* 输出的激光谱线比 Co440 的激光谱线有明显的红移。为证实从 chl *a*-Co440 混合物中产生的激光发射确为 chl *a* 分子所发出，我们将 chl *a*-Co440-乙醇溶液与纯

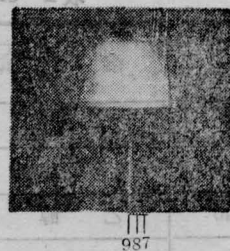


图 4 Co440-乙醇溶液的激光谱线

7—435.8 nm, 8—434.7 nm, 9—433.8 nm

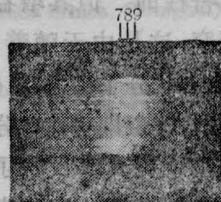


图 5 chl *a*-Co440-乙醇溶液的激光谱线

7—435.8 nm, 8—434.7 nm, 9—433.8 nm

Co440-乙醇溶液和纯 chl *a*-乙醇溶液在相同浓度和相同的测试条件下进行了测试比较 (如图 6 所示)，从图中的吸收特征峰表明 chl *a* 与 Co440 混合后并未发生任何化学性质的变化，由此表明从混合物中产生的激光发射确实代表了 chl *a* 的行为，实验也进一步证明输出激光的波长与 chl *a* 分子的浓度密切相关。输出波长与 chl *a* 分子的浓度关系列于表 1 中。为了比较，Co440 输出激光波长范围也一并列入表中。从表中数据可看出 chl *a* 激光器输出的中心波长 λ_0 是随其浓度

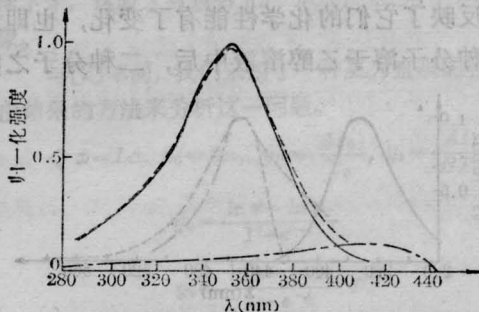


图 6 chl *a*-Co440、Co440 和 chl *a* 的吸收比较光谱
实线：Co440 的吸收光谱；虚线：chl *a*-Co440 混合液的吸收光谱；点划线：chl *a* 的吸收光谱

表1 chl a 激光器输出波长与其浓度的变化关系

染料	溶剂	饱和溶液体积比 chl a:Co440:ethanol	输出激光波长范围 (nm)	激光中心波长 (nm)	增益带宽 (nm)
chl a+Co440	乙醇	0:1:1	416.7~446.5	431.6	29.8
chl a+Co440	乙醇	1:2:2	434.7~451.5	443.1	16.9
chl a+Co440	乙醇	1:1.3:1.3	436.9~451.0	444.0	14.1
chl a+Co440	乙醇	1:1:1	439.9~449.0	444.5	9.1

的增加朝长波方向漂移，这是符合一般染料激光器的输出特性的。但其增益带宽则随浓度的增加而变窄，这是由于随着 chl a 分子的浓度的增加，Co440 分子转移给 chl a 分子的能量也增加之故，也即 chl a 分子的浓度越高其增益带宽也就更真实反映了 chl a 分子在蓝光区域的能级带宽。实验表明在相同泵浦功率下继续增加 chl a 的浓度比则不能产生激光发射。在我们的泵浦功率条件下的最佳浓度比为 chl a:Co440:ethanol=1:1.3:1.3。

3.4 chl b 分子的蓝色激光发射

chl b-乙醇溶液的吸收峰偏离 Co460 的荧光峰较远，分子之间的能量转移效率低，而与 Co460 的荧光峰则很一致，如图 7 所示，因此我们选用了 Co460 与 chl b 相匹配。但是实验发现 chl b 和 Co460 溶于乙醇溶液后其吸收光谱和荧光光谱发生了很大变化，如图 8 所示。由图 8 与图 7 的比较可看出 chl b 和 Co460 混合物的二个特征吸收峰位置与纯 chl b 和纯 Co460 的特征吸收峰位置不一致，这反映了它们的化学性能有了变化，也即这二种分子溶于乙醇溶液中后，二种分子之间

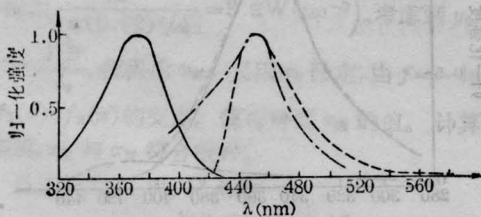


图7 chl b、Co460 的吸收和荧光光谱：
实线：Co460 吸收光谱；虚线：Co460 荧光光谱；点划线：chl b 吸收光谱

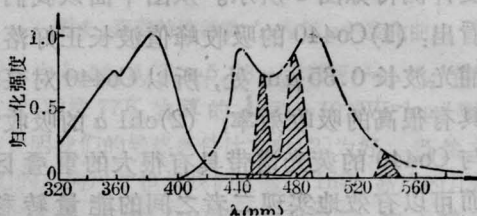


图8 chl b-Co460-乙醇溶液的吸收、荧光
和激光光谱
实线：吸收光谱；点划线：荧光光谱；斜线部分
为激光光谱

可能通过价键的连接产生了新的排列组合从而形成了一种新的化学基团导致其光谱特性的改变。

当 chl b 和 Co460 的饱和溶液按照 chl b:Co460:ethanol=1:2:3 的比例配制后，用 0.35 μm 的 ps 激光泵浦则同时在中心波长为 ~456.0、~479.0 和 ~544.0 nm 的三个波段内产生激光发射，其典型光谱照片如图 9 所示。图中照片由于多次曝光其激光谱线产生重叠。为了比较，我们将在相同染料浓度和腔体条件下的 Co460 激光谱线照片示于图 10 中。图中上半部为高压汞灯的标准光谱。

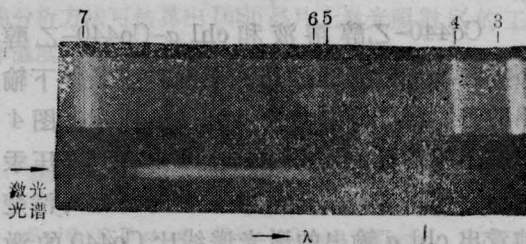


图9 chl b-Co460-乙醇溶液输出的激光谱线
3—567.5nm, 4—546.1nm, 5—496.0nm, 6—491.6nm,
7—435.8nm, 10—530.0nm

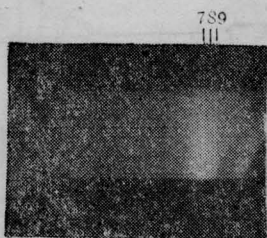


图 10 Co460-乙醇溶液输出的激光谱线
7—435.8 nm, 8—434.7 nm, 9—433.8 nm

3.5 激光输出波形的观察

chl *a* 在蓝光区域输出的激光序列脉冲示波图如图 11 所示。根据 Roess-Lin 的谐振腔瞬变理论以及 Scott 等人^[7]的实验结果可推得 chl *a* 输出激光的脉宽 < 6 ps, 但其脉宽的下限则受腔内光子寿命 ~ 1 ps 所限制。由照片还可看出序列脉冲中单个脉冲的数目



图 11. chl *a* 染料激光器输出激光的典型示波轨迹

(上接第 148 页)

四、结 论

理论分析和实验结果表明, 利用重铬酸盐明胶全息干板可以多次曝光记录的特性, 可以实现高质量的图像相减。同时这也是一种简单实用、方便可靠的方法。

本文作者感谢母国光教授所给予的指导和帮助。

(上接第 152 页)

而应包括所有因 $00^01 \rightarrow 10^00$ 跃迁而引起其它振动能级, 如 $\text{CO}_2(00^0v)$ ($v=1\sim4$) 粒子数变化对热弛豫的作用, 以及还包括电子碰撞弛豫速率。因此, 实际的 $\text{CO}_2(00^01)$ 和 (10^00) 能级的寿命比热弛豫时间还要大一些。

比泵浦序列脉冲的脉冲数要少。

四、结 束 语

我们的实验表明, 适当选择 chl 分子的施主分子, 在合适的泵浦光功率和谐振腔条件下通过分子激发态之间能量的转移激发可以实现 chl 分子的蓝色激光发射。通过对 chl 分子的蓝色激光发射的研究也可以研究 chl 分子在蓝光区域的能级分布并为 chl 分子的光合作用提供有用信息。

参 考 文 献

- 1 Hindman J C *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1977; **74** (1): 5
- 2 Hunt J E *et al.* *Chem. Phys.*, 1983; **82**: 413
- 3 de Wilton A C, Koningstein J A. *Chem. Phys. Lett.*, 1985; **114** (2): 161
- 4 刘一先 *et al.* 复旦学报(自然科学版), 1981; **20**(1): 82
- 5 刘一先 *et al.* 光学学报, 1986; **6** (1): 1
- 6 陈凌冰 *et al.* 中国激光, 1984; **11** (7): 396
- 7 Scott Gary W *et al.* *IEEE J. Quant. Electr.*, 1983; **QE-19** (4): 544

参 考 文 献

- 1 Ebersohn John F. *Optical Engineering*, 1975; **14**: 436
- 2 Francon M *et al.* *Opt. Commun.*, 1971; **4**: 172
- 3 Francon M. *Opt. Acta*, 1973; **20**: 1
- 4 黄德根等. 光学学报, 1984; **4**(2): 139
- 5 Smith H M *et al.* *Holographic Recording Materials*, Springe-Verlag, New York, 1977
- 6 Francon M. *Laser Speckle and Application in Optics*, Academic Press, New York, 1979

参 考 文 献

- 1 Aoki Tadashi *et al.* *Japan J. Appl. Phys.*, 1971; **10**, (3): 332-338
- 2 Shimizo Fumiko O *et al.* *Japan J. Appl. Phys.* 1983; **22**(7): 1144-1151 48
- 3 归振兴 *et al.* 中国激光, 1988; **14**(7): 406
- 4 Kovacs M A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1966; **8**(5): 32