

$(C_6H_{10}O_5)_n$ 长链分子的激光感生荧光

赵继然 陈淑琴 江敏华

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

用 $1.06 \mu\text{m}$ 微微秒激光脉冲序列激发 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 长链分子, $(C_6H_{10}O_5)_n$ 在激光激发下, 实现了激光感生荧光, 发射出峰值波长为 5600 \AA 、带宽为 320 \AA 的可见光。测量了荧光的发射光谱、偏振特性以及荧光强度随激发光强的变化。

用 $1.06 \mu\text{m}$ 微微秒激光作激发源研究纤维素的激光激发感生荧光。可作为有关 $1.06 \mu\text{m}$ 红外辐射向可见光转换的简单显示器, 很有实用意义; 同时, 自然界植物中纤维素分子的双光子吸收可能为研究植物生理过程提供一种新的手段。

实验装置如图 1 所示, YAG 被动染料锁模激光振荡器产生的能量为 $5 \sim 10 \text{ mJ}$, 脉宽为 40 ps , 重复率为 $1 \sim 5 \text{ pps}$, 波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 超短脉冲序列经一级 YAG 放大后作激发源。输出激光经透镜会聚照射到纤维素分子 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 样品上。

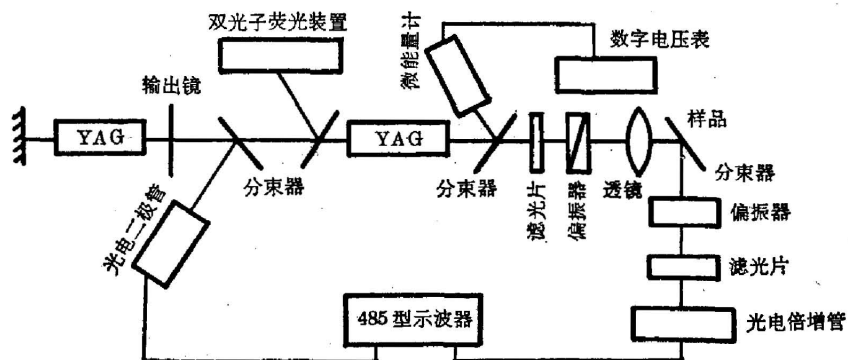


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental arrangement

1. 感生荧光的发射光谱

在激光激发下感生荧光呈黄绿色的光斑。用光电法观测样品的发射光谱。样品感生的荧光经干涉滤光片(选择一组峰值透过波长各不相同的干涉滤光片)进入光电倍增管后, 用 485 示波器作脉冲显示。测得各波长荧光强度。对于纸浆纤维素测得的发射光谱如图 2 所示(数据点是十次测量的平均结果), 其发射谱的中心波长在 5600 \AA 附近, 带宽约为 320 \AA 。

2. 感生荧光的偏振特性

为了观测荧光的偏振特性, 在样品与激发光源间插入双折射棱镜, 使激发光成为线偏振

光,并在光电倍增管前加入检偏器,转动检偏器,测出荧光强度随检偏器转动角 θ 变化的关系,如图3所示。图3说明感生荧光是部分偏振的。

3. 激发光强与感生荧光的关系

通过改变衰减片组的衰减倍率来改变激发光强,测得感生荧光强度随激发光强的变化,

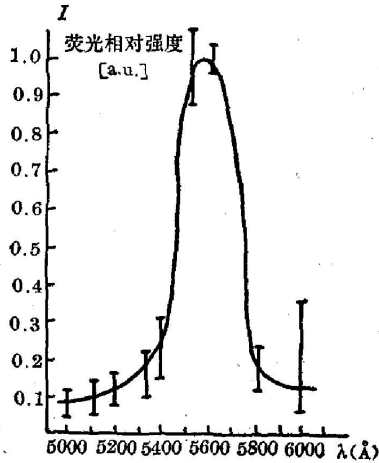


图2 双光子激发 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的发射光谱
Fig. 2 The fluorescence spectrum of $(C_6H_{10}O_5)_n$

初始阶段荧光强度随着激发光强的增大相应地线性增加,当激发光强增大到某一值后,感生荧光强度呈饱和状态,如图4所示。

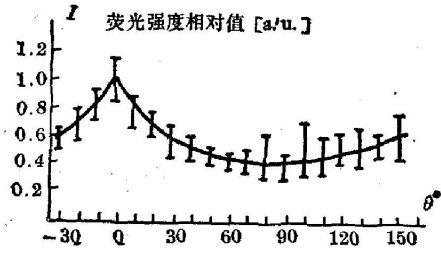


图3 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 双光子激发发光的偏振特性
Fig. 3 The characteristic of polarization

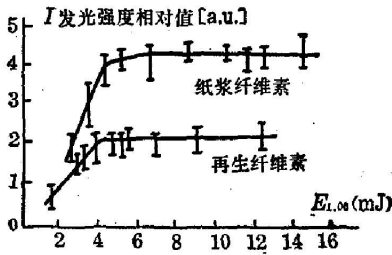


图4 双光子激发荧光强度随激发光强(能量)的变化
Fig. 4 Luminescence intensity versus excited intensity

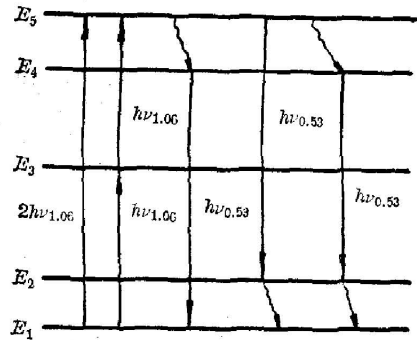


图5 双光子激发下 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 发光过程示意图
Fig. 5 The luminescent process of molecule $(C_6H_{10}O_5)_n$

对上述实验现象的解释如下:

$(C_6H_{10}O_5)_n$ 分子的电子能级和振转能级相交重迭,在可见光谱区有连续的吸收谱。 $1.06 \mu m$ 激光激发下感生荧光过程可用图5的能级说明。样品吸收有两种可能发生的过
程:一种是双光子吸收过程,处于基态 E_1 的电子同时吸收两个 $1.06 \mu m$ 光子跃迁到 E_5 ;另一种是两步吸收, E_1 电子吸收一个 $1.06 \mu m$ 光子跃迁到 E_3 ,而后再吸收一个 $1.06 \mu m$ 光子从 E_3 跃迁到 E_5 。感生荧光辐射有三种可能跃迁过程:(1)激发到 E_5 的电子,无辐射地弛豫到 E_4 ,再从 E_4 辐射出可见光子回到 E_1 ;(2)由 E_5 跃迁到 E_2 辐射出可见光子,再从 E_2 无辐射地弛豫到 E_1 ;(3)由 E_5 无辐射地弛豫到 E_4 ,再从 E_4 跃迁到 E_2 辐射出可见光子,最后从 E_2 无辐射地弛豫到 E_1 。分子振转能级约为 $10^3 cm^{-1}$ 量级的宽度,从而使可见辐射有一定的谱宽。由此得到中心波长为 5600 \AA ,带宽为 320 \AA 的发射光谱。

按照从 E_4 跃迁到 E_2 发出可见荧光考虑, 设 n_4 为 E_4 电子数, 跃迁到 E_2 能级的几率为 α , 则辐射引起 n_4 的变化为 $-dn_4 = \alpha n_4 dt$, 在 t 时间内 E_4 能级上粒子数为

$$n_4(t) = n_{40} e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

式中 n_{40} 为荧光衰减开始时 E_4 能级上初始电子的数目。激发后的荧光强度 I 取决于单位时间内 E_4 中电子数的减少 $-dn_4/dt$, 由(1)式并注意到 E_4 分子平均寿命 $\tau = 1/\alpha$, 则有

$$I = I_0 e^{-\alpha t} = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

式中 $I_0 = n_{40} \alpha h\nu$ 是荧光开始瞬间的强度, 从(2)式可见荧光是按指数规律衰减的, τ 为荧光衰减到初始强度的 $1/e$ 时所需的时间。同样, 对于电子从 E_5 跃迁到 E_2 和从 E_4 跃迁到 E_1 辐射出的可见荧光也是按指数衰减的。

由于 $1.06 \mu\text{m}$ 的激发光脉冲宽度约为 $30 \sim 40 \text{ ps}$, 它远小于荧光寿命。在这种瞬态激发下, 当样品中被激发的分子数远小于分子总数时, 荧光强度 I 主要是由激发功率决定的。荧光强度随激发功率增大而增加, 这就是图 4 曲线的前沿上升部分的情形。当激发功率高到一定程度, 使样品中所有分子大都被激发, 这时发光强度随激发光功率的增加趋于一定值, 即达到了荧光饱和。这时荧光强度就由激发区的分子密度所决定, 即图 4 曲线平顶部分的情形。实验中出现饱和时激发光功率密度为 100 MW/cm^2 。若用对数坐标表示曲线的非饱和部分时, 其斜率约为 2, 表明样品的双光子吸收特性。样品的这种双光子吸收特性说明激光激发过程主要是双光子吸收过程, 两步吸收过程即使存在也是相当弱的。

用 $E_{1.06}$ 和 E_r 分别表示激发光和接收到的可见荧光的能量, R 为样品至接收器的距离, r 为接收器的有效半径, 则 $1.06 \mu\text{m}$ 激发光导致可见荧光的能量转换效率为

$$\eta = 4R^2 E_r / r^2 E_{1.06}, \quad (3)$$

对于纸浆纤维素: $R = 37 \text{ mm}$, $r = 5 \text{ mm}$, $E_r = 0.54 \mu\text{J}$, $E_{1.06} = 3.4 \text{ mJ}$, 转换效率 η 为 3.4% 。

对于再生纤维素: $R = 110 \text{ mm}$, $r = 5 \text{ mm}$, $E_r = 27 \mu\text{J}$, $E_{1.06} = 3 \text{ mJ}$, 转换效率 η 为 17% 。

当用线偏振光激发样品时, 如用 I_{\parallel} 和 I_{\perp} 分别表示平行和垂直于激发光偏振方向的荧光强度, 则荧光偏振度可定义为

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}), \quad (4)$$

从发光的电偶极子辐射模型出发, 考虑所用的纸浆纤维素样品可看做是一个各方向均匀分布的振子系统^[1], 可求出 $I_{\parallel} = 2\pi a^2 z^2 / 5$, $I_{\perp} = 2\pi a^2 z^2 / 15$, $P = 0.5$ 。从图 3 曲线对应 0° 和 90° 的荧光强度可求得 P 的实测值为 0.48 , 与理论值相接近。

实验过程中得到邱佩华、王福贵、曹者瑜和潘泽民等同志帮助, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1] В. Л. Левшин: «Фотолюминесценция жидких и Твердых Веществ», (Государственное Издательство Технико-Теоретической Литературы, 1951), 37~48.

Laser-induced fluorescence of long chain molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$

ZHAO JIRAN CHEN SHUQIN AND JIANG MINHUA

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 3 January 1983, revised 24 February 1983)

Abstract

The long chain molecule $(C_6H_{10}O_5)_n$ is excited by $1.06 \mu m$ high power picosecond laser pulse chain. The molecule absorbs two photons, and the peak wavelength of the fluorescence spectrum is at 5600 \AA . The polarization characteristics of the spectrum and the dependence of luminescence intensity on the excited intensity are measured.

更 正

本刊1983年第6期《CW CO₂激光辐照下硅的光吸收特性》一文(p568)的作者应为李元恒 吴宝根 王春奎(中国科学院力学研究所)。特此更正。