

文章编号: 1001-3806(2017)01-0014-05

## 基于法布里-珀罗微腔的光微流 FRET 激光产生

周春花, 张婷婷, 翟爱平, 王文杰\*

(太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部暨山西省重点实验室 太原 030024)

**摘要:** 为了实现低阈值光微流荧光共振能量转移(FRET)激光,基于制备的高品质因子、高稳定法布里-珀罗(F-P)微腔,采用间接抽运方法研究了两种F-P谐振腔中光微流FRET激光的产生。直接抽运施主染料,使得施主染料通过FRET的方式把能量传递给受主染料,从而实现受主染料的间接能量抽运。结果表明,在此种抽运方式下,F-P光微流激光腔中实现了 $0.48\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 的低激光抽运能量密度阈值;并可通过FRET激光产生的形式实现对低浓度物质的检测。

**关键词:** 激光光学;光微流激光;荧光共振能量转移;法布里-珀罗微腔

中图分类号: TN248.3;TN247

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.01.004

## Generation of optofluidic FRET laser based on Fabry-Perot microcavity

ZHOU Chunhua, ZHANG Tingting, ZHAI Aiping, WANG Wenjie

(Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In order to achieve low-threshold optofluidic fluorescence resonant energy transfer(FRET) laser, based on Fabry-Perot(F-P) microcavity with high quality factor and stability, the generation of optofluidic FRET laser in two types of F-P resonator was studied by using indirect pumping method. Firstly, donor molecules were pumped directly, and then, the excited energies of donor molecules were transferred to acceptor molecules through FRET to realize the indirect optical pumping of the acceptor. Experimental results show that the low energy density threshold of laser pump is  $0.48\mu\text{J}/\text{mm}^2$  in F-P optofluidic cavity. The results indicate that the detection of low concentration substance can be realized by FRET laser generation in terms of laser detection.

**Key words:** laser optics; optofluidic laser; fluorescence resonant energy transfer; Fabry-Perot microcavity

## 引言

光微流控是将光学检测元件集成于微流控芯片,协同提高微流控分析系统的功能集成度和便携性<sup>[1-2]</sup>。其中光微流激光作为一种发展前景良好的技术,吸引了越来越多的关注,主要因为其宽带可调的光谱范围、易于和微流控系统集成,以及在生物化学检测方面的潜在应用<sup>[3]</sup>。目前为止,人们制备了多种光学微谐振腔,如法布里-珀罗(Fabry-Perot, F-P)腔<sup>[4-7]</sup>、环形腔<sup>[8-11]</sup>、分布式反馈光栅<sup>[12-14]</sup>、光子晶体微腔<sup>[15]</sup>等。在这些微腔中,环形腔具有极高的腔品质因子(Q值)。但在环形腔中,腔与物质的相互作用是通过倏

逝波场作用,增益介质中只有很少一部分参与受激放大;同时,增益介质溶液的折射率往往要高于环形腔本身材料的折射率。而F-P腔表现出以下优点:与微流控系统极好的兼容性、操作简单、可实现与增益介质的体相互作用,如细胞内激光的产生等;此外,采用F-P腔可选择任意折射率溶液作为增益介质载体。然而,目前的F-P微腔主要存在两点不足:(1)谐振腔Q值或精细度较低;(2)F-P微腔主要采用平面镜对平面镜的形式,在与微流控集成时极易造成倾斜损耗,增大了腔的抽运能量密度阈值。近来,作者采用CO<sub>2</sub>激光微加工和镀介质膜的方法,制备出了高Q值( $4 \times 10^5$ )、高稳定的平凹型(平面镜对凹面镜)光学F-P微腔,并实现了 $90\text{nJ}/\text{mm}^2$ 的低光微流激光抽运能量密度阈值<sup>[16]</sup>。这是目前实现得较好的F-P光学微腔之一,在激光抽运能量密度阈值方面略高于光学环形腔( $25\text{nJ}/\text{mm}^2$ )<sup>[9]</sup>。

以上光微流激光产生过程中,采用的是抽运源直接抽运增益介质的方式,这种抽运方式限制了增益介质和抽运源的选择灵活性,这种不足可通过荧光共振

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61471254; 11204206);山西省国际科技合作项目资助项目(2015081025);山西省青年基金资助项目(2013021016-4)

作者简介:周春花(1990-),女,硕士研究生,现主要从事光微流激光的研究。

\* 通讯联系人。E-mail:wangwenjie@tyut.edu.cn

收稿日期:2016-01-07;收到修改稿日期:2016-03-18

能量转移 (fluorescence resonant energy transfer, FRET) 的方式, 即间接抽运的方式弥补, 通过在微腔中引入额外的施主染料, 由抽运施主染料实现能量从施主到受主染料的转移<sup>[17-18]</sup>。

因此, 作者基于制备的高  $Q$  值、高稳定平凹型 F-P 光学微腔, 研究了在间接抽运方式下, 两种 F-P 光学微腔内 FRET 激光的产生。实验结果表明: 在此种抽运方式下可实现  $0.48 \mu\text{J}/\text{mm}^2$  的低激光抽运能量密度阈值; 在激光检测方面, 也可通过 FRET 的能量传递形式实现对低浓度物质的检测。

## 1 实验设计

对荧光共振能量转移最早研究的是施主和受主染料的荧光能量转移方式, 其中, 非辐射 Förster 转移是最主要的一种机制<sup>[17-18]</sup>。单个施主分子和受主分子之间的能量转移效率  $E_f$  取决于施主与受主分子的浓度, 以及施主和受主分子之间的距离, 即:

$$E_f = R_0^6 / (R_0^6 + r^6) \quad (1)$$

式中,  $r$  为施主和受主分子间的距离;  $R_0$  是 Förster 距离, 由施主和受主染料及其吸收/辐射谱决定。实验中作者采用的施主和受主染料分别是香豆素 6 (coumain 6, Cou6) 和罗丹明 6G (R6G)。为了确定两种染料分子的较高能量传递系数, 首先测定了 430nm 脉冲激光抽运下, 比色皿容器中不同浓度比混合液的荧光能量传递过程, 图 1 所示为不同浓度配比下两种染料混合液的荧光光谱。R6G 的浓度  $C_{R6G}$  和 Cou6 的浓度  $C_{Cou6}$  配比分别为  $0.2 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1.5 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $3 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $3 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 0 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} / 3 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时对应图 1 中的不同曲线。430nm 对应 Cou6 较强的吸收峰, 而对应 R6G 最弱的吸收峰。测试实验中, 保持 Cou6 的浓度 ( $C_{Cou6} = 0.1 \text{mmol}/\text{L}$ ) 不变, 逐渐改变 R6G 的浓度。由于 430nm 抽运时, 不同浓度的 R6G

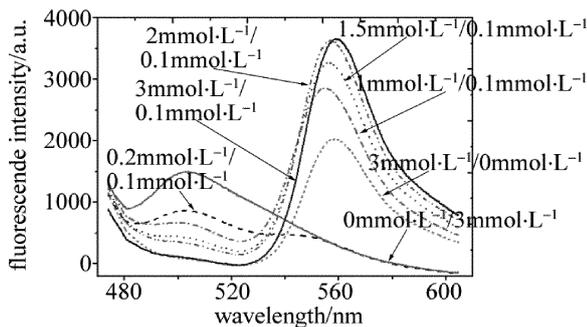


Fig. 1 Relationship between fluorescence intensity of FRET signal and wavelength at various concentrations of R6G (donor) and Cou6 (acceptor) under the same pump energy

荧光出射强度不同, 因此只对比观测图 1 中 Cou6 的荧光光谱变化。实验结果表明, 当 Cou6 和 R6G 的浓度分别为  $0.1 \text{mmol}/\text{L}$  和  $3 \text{mmol}/\text{L}$  时, 可实现较高的荧光能量转移, 此浓度下计算出的距离  $r_1 = 5.04 \text{nm}$ 。在此浓度下, 为达到最高的转移效率, 施主和受主的浓度应相等, 即  $1.55 \text{mmol}/\text{L}$ 。在以下激光产生过程中, 选用两种染料的浓度分别为  $1.55 \text{mmol}/\text{L}$ 。

FRET 微流激光实验所用光微流芯片如图 2a 所示, 它是由微流通道和 F-P 微腔构成。其中 F-P 微腔是由一个平面镜和一个凹面镜形成, 腔长为  $L$ , 为满足 F-P 稳定腔条件, 腔长  $L$  需小于凹面腔的最小曲率半径  $R$ 。凹面结构采用  $\text{CO}_2$  激光器微加工熔融石英玻璃表面形成; 其表面形状可用高斯函数近似拟合 (见图 2b), 结构参量如深度  $t$ 、宽度  $d$  及最小曲率半径  $R$  均可由  $\text{CO}_2$  激光加工条件控制。实验中制备了两类结构参量不同的凹面形状, 分别为 I 类 ( $t = 1 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ ,  $d = 30 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ ,  $R = 90 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ ) 和 II 类 ( $t = 8 \mu\text{m} \sim 13 \mu\text{m}$ ,  $d = 85 \mu\text{m} \sim 105 \mu\text{m}$ ,  $R = 250 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ ) 结构。详细的  $\text{CO}_2$  激光加工条件和微流芯片组装过程, 请参考作者近期的工作<sup>[16]</sup>。平面镜和凹面镜分别由高反射率介质膜构成, 其中 I 类结构的介质膜高反中心在

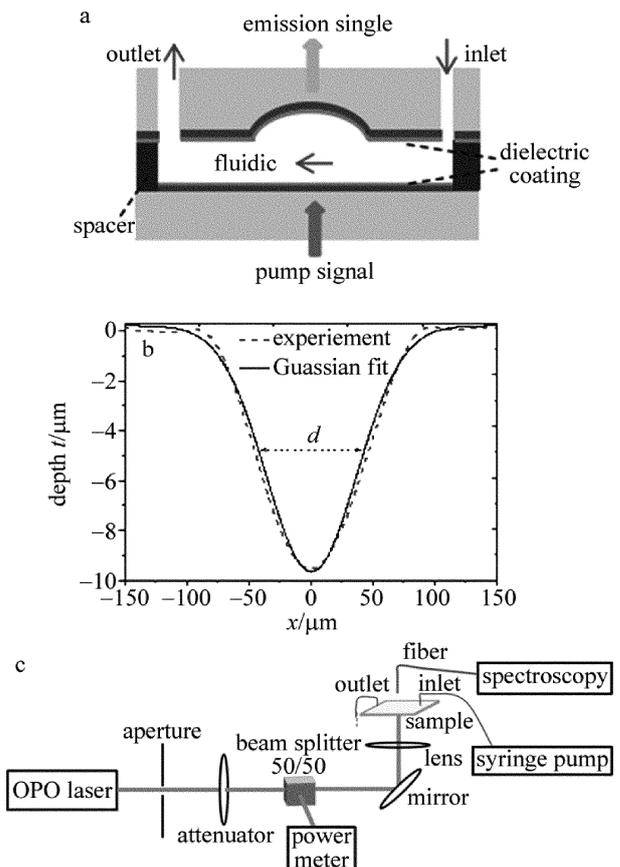


Fig. 2 a—optofluidic chip with microfluidic channel and F-P microcavity b—profile of concave microwell with experimental data and Gaussian fit data c—experimental setup of FRET laser generation

570nm, II类结构的介质膜反射中心在600nm。

实验中采用430nm脉冲光学参量振荡器(optical parametric oscillator, OPO)激光器,脉宽5ns,重复频率20Hz作为抽运源,实验装置示意图如图2c所示,抽运能量可通过能量计实时测量。激光光束通过透镜聚焦后垂直入射到F-P微腔中,焦点处光斑直径约为100 $\mu\text{m}$ 。增益介质Cou6( $C_{\text{Cou6}} = 1.55\text{mmol/L}$ )和R6G( $C_{\text{R6G}} = 1.55\text{mmol/L}$ )溶于无水乙醇(折射率 $n = 1.36$ )中,通过蠕动泵注入微流通道中,通道中溶液的流动速率约为3mm/s。

## 2 实验结果

首先采用I类凹面结构构成的F-P微腔作为微流激光腔,测量了增益介质为Cou6 + R6G混合溶液下激光的出射情况。图3a所示为抽运能量密度 $I_p = 1.62\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 时出射激光的光谱,此光谱的中心波长约为590nm,自由频谱范围(free spectral range, FSR)为1.9nm,由此计算的激光腔长约为70 $\mu\text{m}$ 。图3b中给出了抽运能量密度为12.54 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 时的激光光谱,中心波长约为592nm。图3d中的圆圈是在此混合溶液下激光的出射光强随抽运能量密度的变化关系,其中激光出射强度是通过积分求和激光光谱得到,积分范围从520nm ~ 620nm;图中线性拟合得到激光的激光抽运能量密度阈值约为1.52 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ ;同时又测量了只有增益介质R6G( $C_{\text{R6G}} = 1.55\text{mmol/L}$ )溶液时激光出射情况。图3d中的方形点为对应的激光出射强度随抽运能量密度变化关系,线性拟合得到的激光抽运能量密度阈值约为9.2 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 。此抽运能量密度阈值要远高于混合溶液情况下激光的抽运能量密度阈值。这主要是因为当增益介质为Cou6 + R6G的混合溶液时,激光的产生主要是通过间接的抽运方式实现,即430nm的抽运能量密度首先被Cou6吸收,然后通过Förster能量转移机制,实现能量从Cou6激发态到R6G激发态的转移,当激光腔中R6G的增益大于腔的损耗时,实现激光的发射。430nm对应Cou6较强的吸收峰,而R6G在此波长的吸收要弱很多。图3c所示为只有Cou6( $C_{\text{Cou6}} = 1.55\text{mmol/L}$ )溶液、抽运能量密度 $I_p = 2\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 时的光谱,此光谱对应Cou6的发射光谱。通过对比光谱图3a ~ 图3c可知,混合溶液Cou6 + R6G发射激光时主要采用间接的能量抽运方式。

为了实现更低的激光抽运能量密度阈值,接着测试了II类凹面结构构成的F-P微流谐振腔的激光出射情况。抽运条件及增益介质的种类、浓度与I类结构中相同。首次采用Cou6 + R6G混合溶液作为增益介质,图4a对应抽运能量密度 $I_p = 0.52\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 时的激

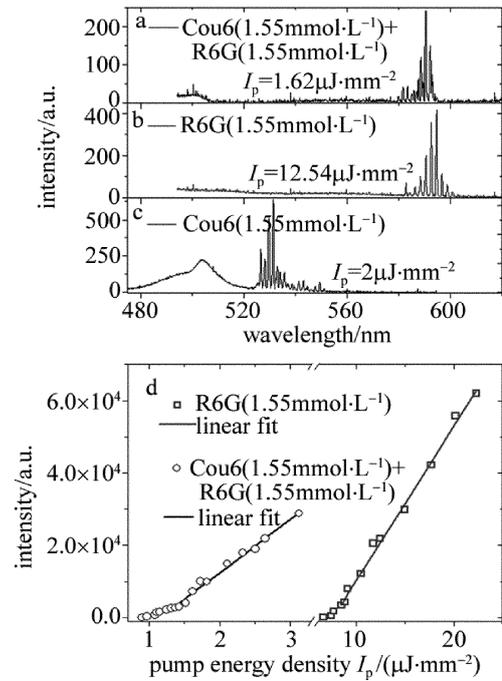


Fig. 3 Laser intensity under different conditions for F-P cavities on type I chip  
a—signal emission intensity and wavelength of Cou6 + R6G and  $I_p = 1.62\mu\text{J}/\text{mm}^2$  b—signal emission intensity and wavelength of R6G and  $I_p = 12.54\mu\text{J}/\text{mm}^2$  c—signal emission intensity and wavelength of Cou6 and  $I_p = 2\mu\text{J}/\text{mm}^2$  d—laser intensity vs. pump density of Cou6 + R6G and R6G

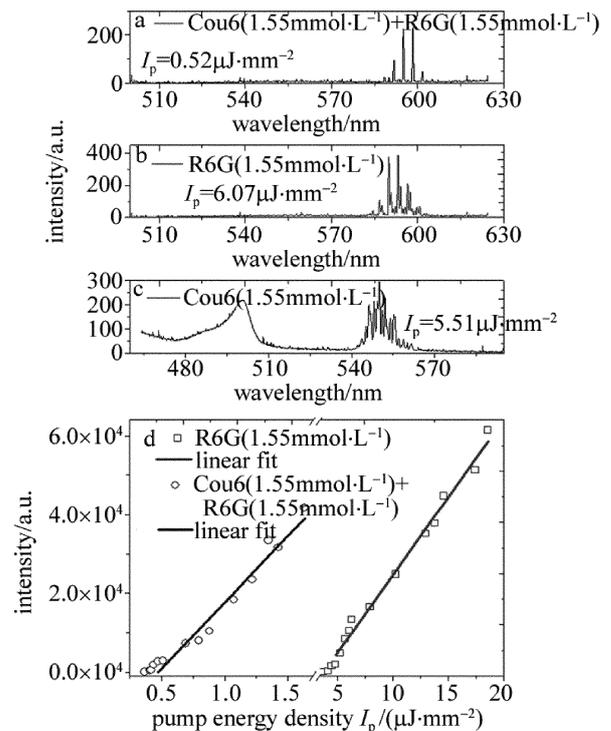


Fig. 4 Laser intensity under different conditions for F-P cavities on type II chip  
a—signal emission intensity and wavelength of Cou6 + R6G and  $I_p = 0.52\mu\text{J}/\text{mm}^2$  b—signal emission intensity and wavelength of R6G and  $I_p = 6.07\mu\text{J}/\text{mm}^2$  c—signal emission intensity and wavelength of Cou6 and  $I_p = 5.51\mu\text{J}/\text{mm}^2$  d—laser intensity vs. pump density of Cou6 + R6G and R6G

光出射光谱,其中心波长约为 598nm,自由频谱范围为 3.3nm,由此计算得到的激光腔长约为 39 $\mu\text{m}$ 。图 4b 为只有增益介质 R6G 溶液、抽运能量密度  $I_p = 6.07\mu\text{J}/\text{mm}^2$  时的出射光谱。图 4d 中的圆圈点对应混合液下激光出射强度随抽运能量密度的变化关系,线性拟合表明激光抽运能量密度阈值约为  $0.48\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 。这是作者目前在 F-P 微谐振腔中通过 FRET 间接能量抽运实现的最低光微流激光出射阈值,是 I 类结构中得到的抽运能量密度阈值的 1/3,这主要得益于 II 类结构镜面在 600nm 附近高的反射率系数及高的腔精细度。图 4d 中的方形点为相应的激光出射强度随抽运能量密度的变化关系,线性拟合表明激光抽运能量密度阈值约为  $5.22\mu\text{J}/\text{mm}^2$ ,相比于 I 类结构,相同情况下的抽运能量密度阈值也下降了。图 4c 为只有增益介质 Cou6、抽运能量密度  $I_p = 5.51\mu\text{J}/\text{mm}^2$  时的发射光谱。同样类比于 I 类结构,通过对比图 4a ~ 图 4c 可知,430nm 光源抽运混合溶液时间接的 FRET 激光抽运形式。

FRET 作为一种能量传递方式,即通过施主和受主之间能量的传递,可实现受主增益介质间接的能量抽运,从而产生激光。而从传感检测方面,通过 FRET 激光作用也可实现对弱信号的检测。实验上使用 I 类结构 F-P 微腔作为激光腔,首先采用 R6G ( $C_{\text{R6G}} = 0.1\text{mmol}/\text{L}$ ) 溶液作为增益介质,在 430nm 激光抽运

下,当抽运能量密度为  $76\mu\text{J}/\text{mm}^2$  时,仍没有探测到 R6G 的激光信号,如图 5a 所示。随后在此溶液中加入 Cou6 增益介质 ( $C_{\text{Cou6}} = 3\text{mmol}/\text{L}$ ),图 5b 所示为抽运能量密度  $I_p = 1.73\mu\text{J}/\text{mm}^2$  时,R6G 的激光出射光谱(对应 550nm ~ 590nm 的光谱),中心波长为 569nm;其中 460nm ~ 530nm 的信号对应 Cou6 的荧光光谱。图 5d 为对应的激光出射能量随激光抽运能量密度的变化关系,其中激光能量是通过积分 550nm ~ 590nm 的光谱强度得到,线性拟合表明,激光抽运能量密度的阈值约为  $1.55\mu\text{J}/\text{mm}^2$ 。为了排除此激光信号是由 Cou6 产生,图 5d 中给出了只有 Cou6 ( $C_{\text{Cou6}} = 3\text{mmol}/\text{L}$ ) 的出射光谱,其激光中心波长为 540nm。由此,通过对比图 5a ~ 图 5c 可以得出,混合溶液 Cou6 + R6G 下激光出射是 FRET 的能量传递的结果,同时也表明,采用 FRET 激光出射的方式可实现对低浓度物质 ( $C_{\text{R6G}} = 0.1\text{mmol}/\text{L}$ ) 的间接检测。

### 3 结论

基于制备的高  $Q$  值、高稳定 F-P 光微流谐振腔,研究了两种不同类型微腔结构下,通过荧光共振能量转移(FRET)的方式实现激光的出射,即 FRET 激光的产生。实验结果表明,在此种抽运方式下,在 F-P 光微流激光腔中可实现  $0.48\mu\text{J}/\text{mm}^2$  的低激光抽运能量密度阈值。进一步实验结果表明,也可通过 FRET 激光产生的能量形式实现对低浓度物质的检测。

#### 参考文献

- [1] PSALTIS D, QUAKE S R, YANG C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics [J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 381-386.
- [2] FAN X D, WHITE I M. Optofluidic microsystems for chemical and biological analysis [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(10): 591-597.
- [3] FAN X, YUN S H. The potential of optofluidic biolasers [J]. *Nature Methods*, 2014, 11(2): 141-147.
- [4] GALAS J C, TORRES J, BELOTTI M, *et al.* Microfluidic tunable dye laser with integrated mixer and ring resonator [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(26): 264101.
- [5] KOU Q, YESILYURT I, CHEN Y. Collinear dual-color laser emission from a microfluidic dye laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(9): 091101.
- [6] AUBRY G, KOU Q, SOTO-VELASCO J, *et al.* A multicolor microfluidic droplet dye laser with single mode emission [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(11): 111111.
- [7] KUEHNE A J, GATHER M C, EYDELNANT I A, *et al.* A switchable digital microfluidic droplet dye-laser [J]. *Lab on A Chip*, 2011, 11(21): 3716-3719.
- [8] AZZOUC H, ALKHAFADIJI L, BALSLEV S, *et al.* Levitated droplet dye laser [J]. *Optics Express*, 2006, 14(10): 4374-4379.
- [9] LACEY S, WHITE I M, SUN Y, *et al.* Versatile opto-fluidic ring resonator lasers with ultra-low threshold [J]. *Optics Express*, 2007, 15(23): 15523-15530.

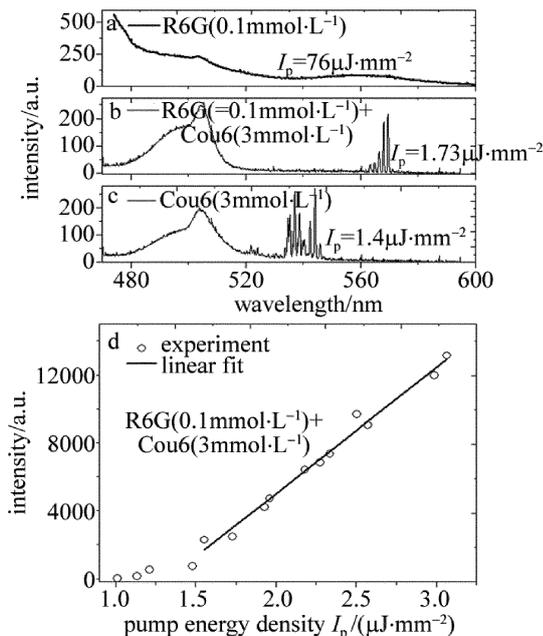


Fig. 5 Emission intensity under different conditions for F-P cavities on type I chip

a—signal emission intensity and wavelength of R6G and  $I_p = 76\mu\text{J}/\text{mm}^2$  b—signal emission intensity and wavelength of R6G + Cou6 and  $I_p = 1.73\mu\text{J}/\text{mm}^2$  c—signal emission intensity and wavelength of Cou6 and  $I_p = 1.4\mu\text{J}/\text{mm}^2$  d—laser intensity vs. pump energy density of Cou6 + R6G

- [10] WU X, SUN Y Z, SUTER J D, *et al.* Single mode coupled optofluidic ring resonator dye lasers [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(24): 241109.
- [11] CHANDRAHALIM H, CHEN Q, SAID A A, *et al.* Monolithic optofluidic ring resonator lasers created by femtosecond laser nanofabrication [J]. *Lab on A Chip*, 2015, 15(10): 2335-2340.
- [12] LI Z Y, ZHANG Z Y, EMERY T, *et al.* Single mode optofluidic distributed feedback dye laser [J]. *Optics Express*, 2006, 14(2): 696-701.
- [13] GERSBORG-HANSEN M, KRISTENSEN A. Optofluidic third order distributed feedback dye laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(10): 103518.
- [14] SONG W H, VASDEKIS A E, LI Z Y, *et al.* Low-order distributed feedback optofluidic dye laser with reduced threshold [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(5): 051117.
- [15] ZHEN B, CHUA S L, LEE J, *et al.* Enabling enhanced emission and low-threshold lasing of organic molecules using special Fano resonances of macroscopic photonic crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(34): 13711-13716.
- [16] WANG W, ZHOU C, ZHANG T, *et al.* Optofluidic laser array based on stable high-Q Fabry-Perot microcavities [J]. *Lab on A Chip*, 2015, 15(19): 3862-3869.
- [17] FORSTER T H. Transfer mechanisms of electronic excitation energy [J]. *Radiation Research Supplement*, 1960, 9(1): 326-339.
- [18] WU P G, BRAND L. Resonance energy transfer: methods and applications [J]. *Analytical Biochemistry*, 1994, 218(1): 1-13.