

# 激发态分子内质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛“染料”激光特性的实验和理论研究\*

尚小明 汤国庆 张桂兰 陈文驹\* \*

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

**摘 要** 报道了以  $N_2$  激光为泵浦光源, 获得激发态分子内质子转移(ESIPT)分子 HBO 的激光输出现象。其激光转换效率约为 17%, 调谐范围为 495~ 540 nm, 最强的输出波长在 510 nm。以 HBO 的激发态分子内质子转移的光物理和光化学过程为基础, 建立了 HBO 产生激光的动态模型。数值模拟了在宽带和窄带情况下激光输出的光谱特性和时间特性。理论计算值与实验观测值很好相符, 同时证实了激发态分子内质子转移分子的激光脉冲宽度依赖于激发态分子内质子转移分子的酮式异构体的基态  $S_0$  的寿命。

**关键词** 激发态分子内质子转移, “染料”激光器, 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛。

## 1 引 言

最近, 一些实验室报道了具有激发态分子内质子转移特性的分子高效激光效应<sup>[1-3]</sup>。这些分子的受激辐射以激发态光化学反应为机制, 即在泵浦光作用下, 从基态  $S_0$  激发到电子激发态  $S_1$ , 然后通过超快的分子内质子转移反应(ps)生成其异构体的激发态  $S'_1$ , 此态发射斯托克斯(Stockes)位移很大( $6000\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ )的质子转移荧光而弛豫至基态  $S'_0$ 。 $S'_0$  不稳定, 从而又会发生反向质子转移而返回到正常分子的基态  $S_0$ 。此过程可视为四能级结构。由于  $S'_0$  态的初始浓度为零及超快的激发态分子内质子转移过程使得在  $S'_1$  和  $S'_0$  间易于实现大量粒子数反转, 且大的斯托克斯质子转移荧光位移使正常分子  $S_0 \rightarrow S_1$  的自吸收对于受激辐射的损耗可以忽略。因此激发态分子内质子转移分子作为高效的激光“染料”比普通染料更为优越。

由于目前对激发态分子内质子转移分子的激光效应的研究只注重于实验研究, 而对于其激光效应的光物理、光化学动态模型及相关理论的研究还开展的不多。本文以激发态分子内质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛(HBO)为研究对象, 建立了质子转移激光器的动态模型, 从理论上系统地研究其激光输出的光谱特性(包括宽带和窄带)和时间特性, 理论计

\* 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助的项目。

\* \* 通讯联系人。

收稿日期: 1995 年 8 月 19 日; 收到修改稿日期: 1995 年 12 月 5 日

算与实验测量很好相符, 并对激光脉冲的瞬态特性进行了分析讨论。

## 2 实验与结果

### 2.1 试 样

HBO 经二次重结晶为淡黄色针状晶体, 溶剂为光谱纯的环己烷。配制 HBO 的环己烷溶液浓度为  $3.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 新配制的溶液通干燥  $N_2$  三十分钟去氧后密封待用。

采用  $N_2$  分子激光作为泵浦光源, 每个脉冲的输出能量为 3 mJ, HBO 激光的光谱由双单色仪-光电倍增管-Boxcar 系统测量, 整个过程由微机控制完成。

### 2.2 HBO 宽带激光输出的转换效率

采用无色散的光腔来测量 HBO 激光输出的转换效率。用一石英比色池作谐振腔, 池的一侧镀铝膜作全反镜, 另一侧壁不镀介质, 利用石英平面的自然反射作输出耦合镜。 $N_2$  激光经一柱面透镜在石英池内壁附近聚焦成一条细光束进行横向泵浦。激光能量用热电偶能量计进行测量。定义激光输出的转换效率为 HBO 激光输出的能量与泵浦样品的能量之比。当  $N_2$  激光照射入染料池的单脉冲能量为 1 mJ, HBO 的浓度为  $3 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 取 10 个脉冲的平均值, 测得 HBO 输出激光的转换效率为 17%。由于激光腔内无色散元件, 故测得 HBO 激光谱线较宽, 其半宽度约为 10 nm, 峰值波长为 510 nm, 如图 1(a) 所示。

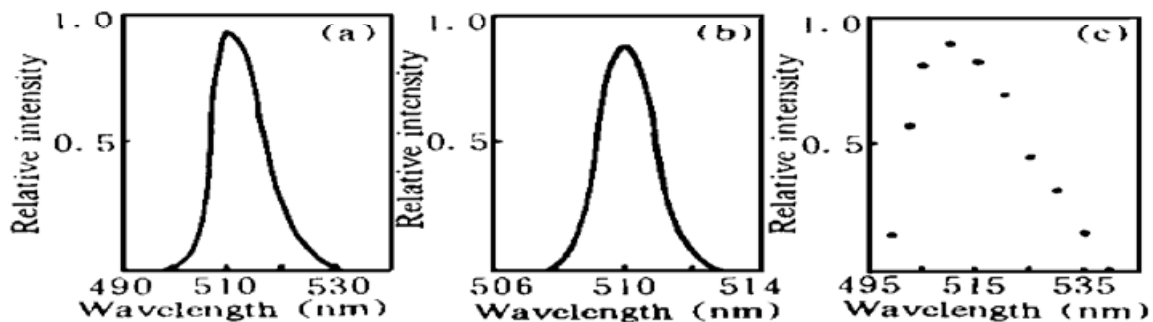


Fig. 1 (a), (b) The experimental output laser spectra of HBO in cyclohexane in a resonant with no tuning element (a) and with reflection grating acting as a tuning element (tuned wavelength is 510 nm) (b); (c) The measured tuning range

### 2.3 HBO 激光的调谐及调谐范围

$N_2$  泵浦激光的重复频率为 5 Hz, 泵浦方法同 2.2, 染料池两侧为石英窗面, 横向长度为 2.5 cm, 且带有搅拌装置不断搅拌 HBO 溶液。采用一般的染料激光器结构, 用反射光栅 (1200 l/mm, 闪耀波长为 546.1 nm) 作为色散元件, 输出耦合镜的透过率为 50%, 腔长为 18.5 cm。腔内不加扩束器时, 可获得 HBO 激光输出的线宽约为 2 nm (如图 1(b) 所示), 调谐范围可从 495 nm 至 540 nm (见图 1(c))。HBO 输出激光的光束直径小于 0.5 mm, 远场发散角约为 1 mrad, 与同样实验条件下罗丹明 6-G 的光束特性相似。说明在本实验条件下, HBO 染料激光具有较好的空间相干性。

## 3 HBO 质子转移激光器的四能级动态模型及理论计算

### 3.1 四能级动态模型的建立

通常认为质子转移激光器是四能级体系<sup>[3]</sup>, 然而对于 HBO, 还需根据其特有的光物理和光化学过程予以具体分析。图 2 为与激光行为相关的 HBO 的能级及光物理和光化学动态示

意图。其中:  $k_{S_1S'_1}$ : 激发态分子内质子转移( $S_1 \rightarrow S'_1$ ) 速率( $s^{-1}$ ),  $k_{S'_0S_0}$ : 基态间反向的分子内质子转移( $S'_0 \rightarrow S_0$ ) 速率( $s^{-1}$ ),  $k_{T_1T'_1}$ ,  $k_{T'_1T_1}$ : 三重态间  $T_1 \rightarrow T'_1$  和  $T'_1 \rightarrow T_1$  的平衡速率常数( $s^{-1}$ ),  $k_{S_1T'_1}$ : 酮式异构体(K) 的系间窜跃  $S_1 \rightarrow T'_1$  速率( $s^{-1}$ ),  $k_{T'_1S'_0}$ : 酮式异构体(K) 的系间窜跃  $T'_1 \rightarrow S'_0$  速率( $s^{-1}$ ),  $k_{TS}$ : 醇式异构体(E) 的系间窜跃  $T_1 \rightarrow S_0$  速率( $s^{-1}$ ),  $k_{ic}$ : 酮式异构体(K) 的无辐射跃迁  $S'_1 \rightarrow S'_0$  速率( $s^{-1}$ ),  $k_{S'_1S'_0}$ : 酮式异构体(K) 的自发辐射跃迁  $S'_1 \rightarrow S'_0$  速率( $s^{-1}$ ),  $\sigma_P$ :  $S_0$  态在泵浦波长处(337.1 nm) 的吸收截面( $cm^2$ ),  $\sigma'_P$ :  $S'_0$  态在泵浦波长处(337.1 nm) 的吸收截面( $cm^2$ ),  $\sigma_e$ : 质子转移受激辐射( $S'_1 \rightarrow S'_0$ ) 的截面( $cm^2$ ),  $\sigma_{S'_0}$ :  $S'_0$  态的吸收( $S'_0 \rightarrow S'_1$ ) 截面( $cm^2$ )。

在图中未标出上激发态  $S'_n$ ,  $T'_n$ ,  $T_n$ , 这是因为这些态经无辐射跃迁返回  $S'_1$ ,  $T'_1$ ,  $T_1$  态的速率很快<sup>[4]</sup> ( $10^{12} - 10^{11} s^{-1}$ ), 故可被忽略。

HBO 主要存在两种互变异构体, 即烯醇式异构体(E) 和酮式异构体(K), 由于基态酮式异构体(K) 的能量比基态烯醇式异构体(E) 的能量高( $\sim 4900 cm^{-1}$ <sup>[5]</sup>), 故基态的 HBO 主要以烯醇式(E) 为存在形式。在泵浦光作用下, 大量分子从烯醇式(E) 的基态 ( $S_0$ ) 被抽运至该构型的第一电子激发态  $S_1$ , 在  $S_1$  态, 由于皮秒级的激发态分子内质子转移过程的竞争, 使得  $S_1 \rightarrow S_0$  的辐射与无辐射跃迁及  $S_1 \rightarrow T_1$  的系间窜越等过程均可被忽略, 因而  $S_1 \rightarrow S'_1$  的弛豫几乎是 100% 的。  $S'_1$  的弛豫路径有以下几条: 受激辐射(即发射质子转移激光) ( $\sigma_e$ )、自发辐射 ( $k_{S'_1S'_0}$ ) 和无辐射( $k_{ic}$ ) 至  $S'_0$  态及系际交叉至  $T'_1$  态( $k_{S_1T'_1}$ )。由于  $S'_0$  态较  $S_0$  态不稳定, 其分子通过反向的分子内质子转移( $k_{S'_0S_0}$ ) 回到  $S_0$  态, 但  $S'_0$  态的寿命较长<sup>[8]</sup>, 故仍存在对 HBO 激光和泵浦光的瞬态吸收 ( $\sigma_{S'_0}$ ,  $\sigma'_P$ ), 使该态的部分分子跃迁至  $S'_1$  态。因为烯醇式异构体(E) 的三重态  $T_1$  与  $T'_1$  态几乎是等能的<sup>[6]</sup>, 故两者间存在着很快的平衡( $k_{T_1T'_1}$ ,  $k_{T'_1T_1}$ ), 即  $T_1$  通过  $T'_1$  而有布居。因  $S'_0$  态的初始态密度为零, 且超快的激发态分子内质子转移过程使  $S'_1$  态很快地得以有效的粒子数布居, 因而在  $S'_1$  和  $S'_0$  间易形成很大的粒子数反转, 从而可得到有效的激光发射。

根据上述 HBO 发生激发态分子内质子转移的光物理和光化学的动态过程, 可得到下面关于各态粒子数分布的速率方程:

$$\frac{dN_0}{dt} = k_{S'_0S_0}N'_0 + k_{TS}N_T - \sigma_P I_P N_0 \tag{1}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_P I_P N_0 - k_{S_1S'_1}N_1 \tag{2}$$

$$\frac{dN_T}{dt} = k_{T'_1T_1}N'_T - k_{T_1T'_1}N_T - k_{TS}N_T \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN'_0}{dt} = & (k_{S'_1S'_0} + k_{ic})N'_1 + N_1 \int_0^\infty \sigma_e I_\lambda(t) d\lambda - \sigma'_P I_P N'_0 \\ & - N'_0 \int_0^\infty \sigma_{S'_0} I_\lambda(t) d\lambda - k_{S'_0S_0}N'_0 + k_{T'_1S'_0}N'_T \end{aligned} \tag{4}$$

$$\frac{dN'_1}{dt} = k_{S_1S'_1}N_1 + N'_0 \int_0^\infty \sigma_{S'_0} I_\lambda(t) d\lambda - (k_{S'_1S'_0} + k_{ic} + k_{S'_1T'_1})N'_1$$

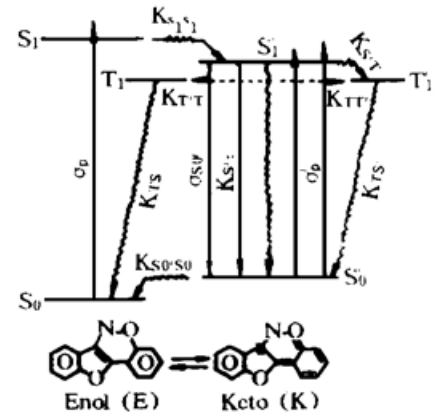


Fig. 2 The kinetic model of ES IPT laser from HBO

$$+ \sigma_p' I_p N_0' - N_1 \int_0^\infty \sigma_e I_\lambda(t) d\lambda \tag{5}$$

$$dN_T'/dt = k_{S'T'}N_1' - k_{T'T}N_T' + k_{TT}N_T - k_{T'S'}N_T' \tag{6}$$

$$dI_\lambda(t)/dt = [2\alpha\lambda l - \alpha']I_\lambda(t) \tag{7}$$

其中  $N_0, N_1, N_T, N_0', N_1', N_T'$  (单位为  $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 分别为态  $S_0, S_1, T_1, S_0', S_1', T_1'$  的粒子数密度。  $T = 2nL/c$  为光波往返谐振腔所需时间, 其中  $c$  为真空光速,  $L$  为谐振腔长度。  $I_p$  为泵浦光的能流(单位为  $\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $I_\lambda(t)$  为谐振腔内波长为  $\lambda$  每  $\text{cm}$  波长间隔的腔内质子转移激光的平均光谱能流(单位为  $\text{photon} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>。  $\alpha$  为分子增益系数, 单位为  $\text{cm}^{-1}$ 。 不失一般性, 将  $S_0', T_1', T_1$  的瞬态吸收看作是对质子转移激光的可能损耗来源, 则  $\alpha$  可表示为:

$$\alpha = \sigma_e N_1' - \sigma_{S_0'} N_0' - \sigma_{T_1'} N_0' - \sigma_T N_T \tag{8}$$

$\sigma_{T_1'}$ 、 $\sigma_T$  分别为  $T_1'$  和  $T_1$  态的吸收截面积。

设谐振腔的反射镜和输出耦合镜的反射率分别为  $R_1, R_2$ , 忽略除腔镜损耗外的其他激光损耗因素, 激光的总损耗  $\alpha' = -\ln(R_1 R_2)$ 。 谐振腔长为  $L$ , 增益介质长度为  $l$ , 则输出激光的光谱能流  $I_{\text{out}}(\lambda, t)$  与腔内激光的平均光谱能流  $I_\lambda(t)$  的关系为<sup>[6]</sup>:

$$I_{\text{out}}(\lambda, t) = l\alpha I_\lambda(t) / [1 - R_2 - \exp(-\alpha l) + R_2 \exp(\alpha l)] \tag{9}$$

由  $I_{\text{out}}(\lambda, t)$  可确定输出激光的时间积分光谱能流  $I_{\text{out}}(\lambda)$ , 总激光能流  $I_{\text{out}}(t)$  及激光能量  $E_{\text{out}}$ :

$$I_{\text{out}}(\lambda) = \int_0^\infty I_{\text{out}}(\lambda, t) dt, \quad I_{\text{out}}(t) = \int_0^\infty I_{\text{out}}(\lambda, t) d\lambda \tag{10}$$

$$E_{\text{out}} = h\nu S \int_0^\infty d\lambda \int_0^\infty I_{\text{out}}(\lambda, t) dt \tag{11}$$

(11) 式中的  $S$  为输出腔镜面上激光光束的截面积,  $h\nu$  为输出激光的单光子能量。

### 3.2 参量的确定

表 1 给出了 HBO 的物理参数的实验观测值和理论计算值。 吸收截面  $\sigma_{S_0'}, \sigma_T, \sigma_{T_1}'$  和发射截面  $\sigma_e$  (单位均为  $\text{cm}^2$ ) 是波长的函数, 其中三重态  $T_1'$  在质子转移荧光带(450~ 650 nm)内均

Table 1. Experimental and theoretical parameters for HBO

parameters	values	references
$k_{S_0'S_0}$	$3.84 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	[7]
$k_{S_1'S_1}$	$10^{12} \text{ s}^{-1}$	[5]
$k_{S'r}$	$9.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{S'r} = \Phi/\tau'$ , $\Phi$ and $\tau'$ are given by [8]
$k_{ic}$	$3.29 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	[9]
$k_{S'T'}$	$1.62 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$k_{S'T'} = 1/\tau' - k_{ic} - k_{S'r}$
$k_{TT'}, k_{TT}$	$10^{10} \text{ s}^{-1}$	[10]
$k_{TS}, k_{TS'}$	$10^8 \text{ s}^{-1}$	[9]
$\sigma_p$	$7.72 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	$\sigma_p = 3.824 \times 10^{-21} \times \epsilon_{3371}, \epsilon_{3371}$ is given by our experiment
$\sigma_p'$	$4.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	[11]
$n$	1.4212	[12]

$\epsilon_{3371}$ : Molar Extinction Coefficient ( $\lambda = 337.1 \text{ nm}$ ),  $\tau'$ : Lifetime of State  $S_1'$ ,

$\Phi$ : Fluorescence Quantum Yield of Keto Tautomer (K).

无瞬态吸收<sup>[9]</sup>, 即可认为  $\sigma_r = 0$ 。而对于  $S'_0, T'_1$  的  $\sigma_{s'_0}, \sigma_{r'}$  则根据摩尔消光系数  $\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 的实验观测值, 乘以因子  $3.824 \times 10^{-21}$  得到。发射截面  $\sigma_e(\lambda) = \lambda^4 E(\lambda) / (8\pi c n^2 \tau')$ 。其中  $E(\lambda)$  为归一化的质子转移荧光强度, 由本实验观测值确定。

### 3.3 计算结果及分析

本文采用四阶的龙格-库塔法求速率方程(1)~(7)的数值解, 其中波长间隔为 0.1 nm。

#### 3.3.1 宽带激光发射

用 2.2 的实验装置。由于腔内无色散元件, 故输出宽带激光。在此情形下, 反射腔镜  $R_1 = 100\%$ , 输出耦合镜为自然面发射, 取  $R_2 = 4\%$ , 且  $L = l = 2.0 \text{ cm}$ 。

计算结果示于图 3, 其中图 3(a) 为对时间积分的输出激光光谱, 由图可知, 输出激光的半宽度约为 10 nm, 峰值位于 510 nm, 与实验中观察到的 HBO 宽带激光光谱吻合得很好。HBO 宽带激光脉冲的瞬态特性示于图 3(b)。

实验中输出激光束的截面积约为  $1.98 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ , 由(11)式可计算得到  $E_{\text{out}} = 1.84 \times 10^{-4} \text{ J}$ , 而入射到样品池的  $N_2$  激光单脉冲能量  $E_p$  为 1 mJ, 于是 HBO 激光的转化效率  $\eta = E_{\text{out}}/E_p = 18.4\%$  与实验观测值 17% 很接近。

#### 3.3.2 窄带激光发射

与 2.3 中的实验装置相对应, 取  $R_2 = 0.5$ , 腔长  $L = 18.5 \text{ cm}$ , 增益介质的长度  $l = 2.5 \text{ cm}$ , 谐振腔的全反镜由反射光栅代替, 所以  $R_1$  实际上为在激光传播方向上的衍射效率。下面来推导  $R_1$  的表达式。

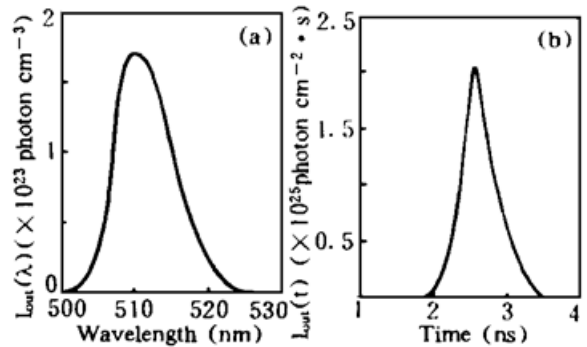


Fig. 3 Computed spectra-temporal evolution of broadband laser emission from HBO. (a) Time integrated spectral flux; (b) Time-evolution of total flux

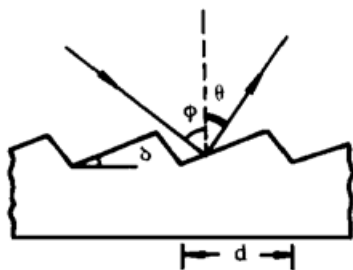


Fig. 4 Schematic diagram for a blazed grating

如图 4 所示,  $\phi, \theta$  分别为入射光和衍射光与光栅平面法线的夹角(当入射光和衍射光位于法线的同侧,  $\theta$  取正值, 反之为负),  $\delta$  为光栅的闪耀角,  $d$  为光栅常数。则对于波长为  $\lambda$ , 与光栅平面法线夹角  $\phi$  的入射光, 在  $\theta$  方向上的衍射光强度  $I_\lambda(\theta)$  应满足<sup>[13]</sup>:

$$I_\lambda(\theta) = I_0 \sin^2 \left\{ (\pi/\lambda) d [\sin(\phi - \delta) - \sin(\delta - \theta)] \right\} \times \left[ \frac{\sin \left[ \frac{\pi N}{\lambda} d (\sin \phi + \sin \theta) \right]}{\sin \left[ \frac{\pi}{\lambda} d (\sin \phi + \sin \theta) \right]} \right]^2 \quad (12)$$

其中  $N$  表示在入射光照射面积内的光栅刻痕数。

当  $\theta = \phi$  时, 即满足实验中光栅作为色散元件的要求, 由(12)式可得波长为  $\lambda$ , 以  $\phi$  角入射的光在  $\theta = \phi$  方向上的衍射强度  $I_\lambda(\phi)$  为:

$$I_\lambda(\phi) = I_0 \sin^2 \left[ (2\pi/\lambda) d \sin(\phi - \delta) \right] \left[ \sin(\pi N \lambda \phi / \lambda) / \sin(\pi \lambda \phi / \lambda) \right]^2 \quad (13)$$

式中  $\lambda_\phi$  为  $\theta$  入射角下, 被光栅调谐的波长, 即它的 +1 级衍射光沿原方向返回,  $\lambda_\phi$  由光栅方程式:  $2d \sin \phi = \lambda_\phi$  确定。

对于波长为  $\lambda$ , 以  $\phi$  角入射的光, 只有满足光栅方程式:

$$d(\sin \phi + \sin \theta_k) = k\lambda, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (14)$$

的各  $\theta_k$  方向上可获得  $k$  级的主极大衍射, 由(12) 式可得各主极大衍射的光强  $I_\lambda(\theta_k)$ :

$$I_\lambda(\theta_k) = I_0 N \sin^2 \{ (\pi/\lambda) d [ \sin(\phi - \delta) - \sin(\delta - \theta) ] \} \quad (15)$$

于是波长为  $\lambda$  的光在  $\theta = \phi$  方向的衍射效率  $R_\lambda$  近似地表示为在此方向上的衍射光强度  $I_\lambda(\phi)$  与各主极大衍射光强  $I_\lambda(\theta_k)$  之和的比值<sup>[14]</sup>, 即:

$$R_\lambda = I_\lambda(\phi) / \sum_{k=-\infty}^{\infty} I_\lambda(\theta_k) \quad (16)$$

当光栅在谐振腔中作反射色散元件时, “反射率”  $R_1$  即为衍射效率  $R_\lambda$ , 它是波长  $\lambda$  的函数。

当谐振腔内存在色散元件光栅时, HBO 输出激光的调谐范围、线宽和激光脉冲的瞬态特性示于图 5。由图 5(a) 可知, 计算所得的 HBO 激光的调谐范围为 497~ 538 nm, 调谐激光的线宽约为 1.8 nm, 这与 2.3 中的实验结果符合得很好。

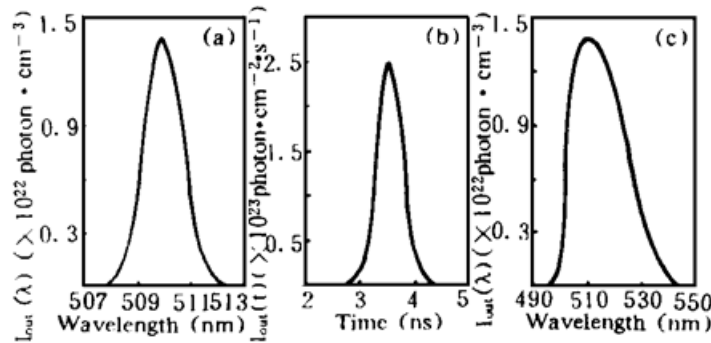


Fig. 5 Computed spectra-temporal evolution of narrow-band laser emission from HBO. (a) Time integrated spectral flux; (b) Time-evolution of total flux; (c) Time integrated spectral flux at tuned wavelength versus tuned wavelength. (a), (b) are obtained by setting a tuned wavelength of 510 nm

应该说调谐激光的线宽主要由光栅的分辨率所决定, 然而激光的调谐范围、转换效率和宽带激光发射的线宽则除与谐振腔的光学性质有关外, 还直接与激光物质 HBO 的增益系数相关, 进而与 HBO 的光物理、光化学的动态过程有关。由于宽带和窄带发射两种情形下计算结果与实验值相吻合, 表明本文所建立的质子转移激光器的动态模型是可信的。

### 3.3.3 HBO 激光脉冲的瞬态特性的讨论

由图 3(b), 5(b) 可以看出, 无论宽带还是窄带发射, HBO 激光脉宽的理论值均小于 400 ps, 比目前已报道的其他激发态分子内质子转移分子在氮分子泵浦下的质子转移激光脉冲宽度窄(例如, 3-羟基黄酮, 3.5~4.0 ns<sup>[11]</sup>; 苯并咪唑, 3.0 ns<sup>[12]</sup>等)。下面以宽带发射的情形为例来分析其原因。HBO 激光存在着  $S'_0$  和  $T'_1$  的瞬态吸收损耗(参看(8) 式), 其中以  $S'_0$  的吸收损耗更为显著。这是因为, 不仅在质子转移波长范围内  $S'_0$  态的吸收截面大于  $T'_1$  态的吸收截面, 而且特别是  $S'_0$  较长的寿命( $\sim 260$  ns) 导致在泵浦开始后一定时间可形成很大的粒子数密度, 并且随泵浦时间的延长, 相应地此态的瞬态吸收损耗也随泵浦时间而增大。同时, 另一方面, 由于  $S'_0$  态的分子不能及时返回  $S_0$  态, 使得  $S'_1$  态的粒子数在达到极大值后下降趋势较为迅速, 这样两方面作用的结果必然导致增益系数随时间的下降趋势也较为显著, 如图 7(b) 所示, 此变化趋势反映在激光能流的变化则表现为, 当增益下降至净增益  $(2\alpha l - \alpha')$  为零时激光脉冲达到极大值, 增益系数继续显著地下降致使激光脉冲随之迅速下降(参看(7) 式), 从而使得 HBO 的激光脉冲较窄。可见激光脉冲的宽度与  $S'_0$  的寿命密切相关, 为进一步证实这点, 作者进行了如下的对比计算。

取  $S'_0$  态的寿命  $\tau'_{S'_0}$  为 0.5 ns(即  $k_{S'_0} = 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ), 而其他参数不变, 重新计算输出激光脉冲的瞬态特性。其结果表明在此情形下, 激光脉宽约为 4.0 ns, 如图 6 所示, 远宽于前面

的计算结果(即  $\tau_{S_0'S_0} = 260$  ns 时)。显而易见, 当  $S_0'$  态寿命很短时, 在泵浦过程中不会在此态造成很大粒子数积累, 而会很快地返回  $S_0$  态。这是因为: 1)  $S_0'$  的瞬态吸收比长寿命的情形下小得多; 2)  $S_0'$  的短寿命, 使得由  $S_1'$  跃迁至此态的粒子数很快返回  $S_0$ , 也就是说  $S_1'$  的粒子数密度变化几乎同  $S_0'$  的粒子数密度变化同步, 即当  $N_1'$  减小时,  $N_0'$  也随之减小(如图 7(c)), 反之亦然。这样在  $S_0'$  态短寿命的情形下分子增益  $\alpha$  在泵浦过程中变化也较为缓慢, 则输出激光脉冲的宽度较宽, 3-羟基黄酮和苯并咪唑就属于这种情况。这从另一个角度说明了激发态分子内质子转移分子“染料”激光的脉冲宽度直接与其  $S_0'$  态的寿命有关。

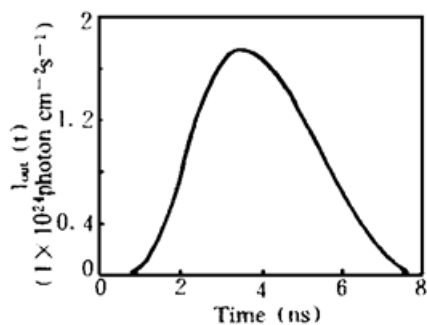


Fig. 6 Calculated time evolution of total flux of broad-band laser emission when  $\tau_{S_0'S_0}$  is given a value of 0.5 ns

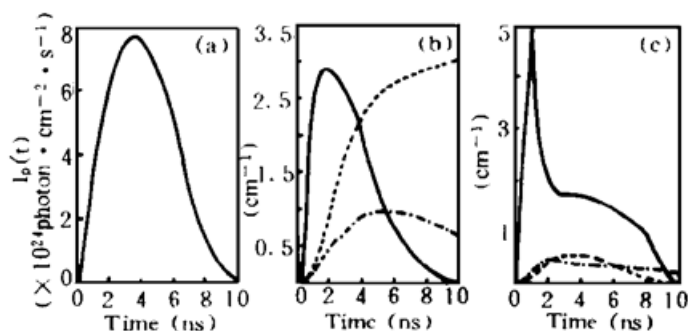


Fig. 7 (a) Pumping  $N_2$  laser pulse used in computation; (b), (c) In the case of broad-band emission, computed time-evolution of emission coefficient ( $\sigma_e N_1'$ ) (—), absorption coefficient of the state  $S_0'$  ( $\sigma_{S_0'} N_0'$ ) (---) and the state  $T_1$  ( $\sigma_T N_T'$ ) (-•-) at 510 nm. (b)  $\tau_{S_0'S_0} = 260$  ns; (c)  $\tau_{S_0'S_0} = 0.5$  ns

结 论 由上述的实验结果和理论分析可得到如下的结论:

1) 用  $N_2$  激光作泵浦光源, HBO 作为激光工作物质可获得有效的激光输出, 其激光束的质量与典型的激光染料罗丹明-6G 的相似, 激光转换效率为 17%, 波长调谐范围为 495~ 540 nm。腔内无色散元件时, 激光输出线宽为 10 nm; 当用光栅作色散元件时, 线宽为 1.8 nm。HBO 是一种有效的激光“染料”。

2) 以 HBO 的激发态分子内质子转移光物理和光化学过程为基础, 建立了 HBO 质子转移激光器动态模型, 数值模拟了 HBO 激光器的特征参量(如调谐范围、转化效率和激光线宽等), 理论值与实验观测值很好地符合。

3) 质子转移激光器的脉冲宽度依赖于其酮式异构体的基态寿命。

## 参 考 文 献

- [1] Dimitri A. Patthenopoulos, M. Kasha, Coherent pulse and environmental characteristics of the intramolecular proton-transfer lasers based on 3-hydroxyflavone and fisetin. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **146**(1, 2): 77~ 82
- [2] M. L. Ferrer, A. U. Acuna, F. Amat-Guerri *et al.*, Proton transfer lasers from solid polymeric chains with covalently bound 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole groups. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(12): 2266~ 2272
- [3] Pi-Tai Chou, Marty L. Martinez, John H. Clements, The observation of solventdependent proton transfer/charge transfer lasers from 4'-diethylamino-3-hydroxyflavon. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **204** (5, 6): 395~ 399

- [4] F. P. Schafer, Principles of dye laser operation. In dye laser. Edited by F. P. Schafer, *Topic Appl. Phys.*, vol 1, Springer, Berlin, Heidelberg. 1973, sect. 1, 3: 28~ 32
- [5] M. Flor Dodriguez, Bernhard Nickel, Karl H. Grellman *et al.*, Dual phosphorescence from 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole due to keto-enol tautomerism in the metastable triplet state. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **146**(5): 387~ 398
- [6] P. Juramy, P. Flamant, Y. H. Meyer, Spectral properties of pulsed dye laser. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1977, **13**(10): 855~ 865
- [7] M. Itoh, Y. Fujiwara, Transient absorption and two-step laser excitation fluorescence studies of photoisomerization in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole and 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**(6): 1561~ 1565
- [8] Andrzej Mordzinski, Anna Grabowska, Intramolecular proton transfer in excited benzoxazole. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **90**(2): 122~ 127
- [9] A. Mordzinski, K. H. Grellmann, Excited state proton transfer reactions in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole, role of triplet states. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(22): 5503~ 5506
- [10] Heike Eisenberger, Bernhard Nickel, A. Andreas *et al.*, Keto-enol tautomerism of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole in the triplet states. Hydrogen tunneling and isotope effects. 2. Dual phosphorescence kinetics. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(25): 10509~ 10518
- [11] N. P. Ernsting, B. Nikolaus, Dye laser pulse shortening by transient absorption following excited state intramolecular proton transfer. *Appl. Phys.*, 1986, **B39**(3): 155~ 164
- [12] 化学试剂目录手册. 北京, 北京工业大学出版社, 1993, 195~ 195
- [13] 严 白, 应用物理光学. 北京, 机械工业出版社, 1990, 264~ 268
- [14] 程 路, 光学原理及发展. 北京, 科学出版社, 1990, 322~ 324

## Experimental and Theoretic Research on Lasing Properties from 2-(2'-Hydroxyphenyl) Benzoxazole Based on Excited State Intramolecular Proton Transfer

Shang Xiaoming    Tang Guoqing    Zhang Guilan    Chen Wenju  
(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 19 August 1995; revised 5 December 1995)

**Abstract** The efficient lasing output from 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole (HBO) in cyclohexane, based on excited state intramolecular proton transfer (ESIPT), is reported. The laser energy conversion efficiency is measured to be about 17%. And the tuning range is 495 nm~ 540 nm. By considering the mechanism of ESIPT, we develop a kinetic model of proton-transfer laser for HBO to calculate numerically the spectra and instantaneous features of the broad-band and narrow-band emissions. The calculated results are in agreement with the experiment very well. In addition, the calculated results show that the pulse duration of proton-transfer laser depends on the ground-state lifetime of keto-tautomer of ESIPT molecule.

**Key words** excited-state intramolecular proton transfer, dye laser, 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole.