

2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛放大的自发辐射效应的实验和理论研究*

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 报道了在氮分子激光泵浦下, 激发态分子内质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛 (HBO) 环己烷溶液放大的自发辐射 (ASE) 实验和理论研究。在环己烷溶液中, HBO 的增益系数 α (510 nm) 约为 1.2 cm^{-1} 。在建立了 HBO 激发态分子内质子转移 (ESIPT) 的放大的自发辐射动态模型基础上, 通过数值模拟得到了 HBO 的增益光谱和放大的自发辐射光谱, 计算结果与实验很好相符, 证实了 HBO 的酮式异构体的基态寿命更接近于 260 ns 而非亚纳秒级。

关键词 放大的自发辐射, 激发态分子内质子转移, 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛

1 引 言

激发态分子内质子转移 (ESIPT) 作为最基本的光化学反应之一, 早已受到人们的广泛关

注^[1-4]。但利用这种激发态分子内质子转移分子作为高效的激光“染料”, 还未引起人们的足够重视。具有激发态分子内质子转移效应的分子, 受到适当波长光的激发, 被泵浦到其电子激发态 S_1 时, 分子内某个杂原子上的氢原子快速地 (皮秒级) 转移至另一基团的杂原子上而生成它的异构体的激发态 S_1' , 而后再经辐射和无辐射跃迁至该异构体的基态 S_0' 如图 1 所示, 因此, 激发态分子内质子转移分子由被激发至发光过程属于四能级体系。与普通染料相比, 激发态分子内质子转移分子是一种高效率的激光工作物质, 已有文献报道了 3-羟基黄酮及其衍生物^[5,7]、苯并噻唑^[6]等分子的激光特性。

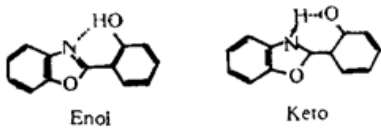
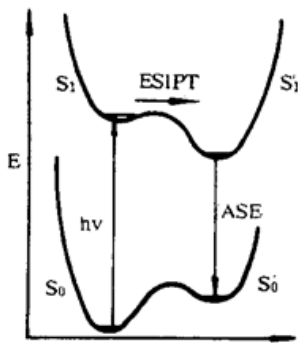


Fig. 1 The tautomerization and four-level potential energy curves involved in excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole

2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛是一种典型的激发态分子内质子转移分子, 在通常条件下, HBO 主要以烯醇式 (E) 构型存在^[8], 其 $S_0 \rightarrow S_1$ 的特征吸收峰约为 333 nm, 在 S_1 态通过激发态分子内质子转移过程而变成酮式 (K) 构型的激发态 S_1' , 然后发射激发态分子内质子转移荧光 (425~650 nm) ($S_1' \rightarrow$

* 国家自然科学基金和高等学校博士点学科专项科研基金资助项目。

收稿日期: 1995年5月31日; 收到修改稿日期: 1995年8月3日

S_0') 弛豫到基态 S_0' , 最后发生基态反向的质子转移 ($S_0' \rightarrow S_0$) 而回到 E 构型的基态, 完成一个光循环 (参看图 1), 由于 HBO 分子的吸收峰波长约为 333 nm, 因此可用 N_2 激光器或 XeCl 准分子激光器作泵浦源, 但至今尚未见有关 HBO 激光效应的报道。作者首次实现了在 N_2 激光泵浦下 HBO 环己烷溶液的“染料”激光运转, 并对其放大的自发辐射 (ASE) 光谱、增益曲线、激光转换效率、调谐范围和激光的线宽等参数进行了测量。激发态分子内质子转移分子的激光过程不同于通常的染料分子, 前者存在激发态分子内质子转移过程, 而后者则无此过程。为此, 本文从 HBO 的激发态分子内质子转移光物理和光化学过程考虑, 提出其放大的自发辐射的动态模型, 进行了数值模拟, 当酮式 (K) 构型的基态 S_0' 寿命为 260 ns 时, 计算结果与实验很好相符。它表明, 对于此类分子的放大的自发辐射效应, 不仅激发态质子转移起着重要作用, 而且基态反向质子转移速率对其也有着重要的影响。

2 实验与结果

2.1 试样

HBO (Aldich 公司产品) 二次重结晶为淡黄色针状晶体, 溶剂为光谱纯的环己烷 (Aldich 公司产品)。配制成 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/l 若干不同浓度的 HBO 环己烷溶液, 新配制的溶液通干燥氮气三十分钟去氧密封。

2.2 吸收光谱和荧光光谱

吸收光谱和荧光光谱的测试分别采用 Shimadzu UV-240 紫外分光光度计和 Shimadzu DR-3 荧光光度计。图 2(a), 图 2(b) 分别给出了一种典型浓度的 HBO 溶液的吸收光谱和荧光光谱。测量结果表明, 高浓度 HBO 的吸收光谱和荧光光谱与低浓度溶液的基本相同, 无任何新的吸收带和发射带出现。333 nm 的吸收峰为基态 HBO [烯醇式 (E)] 的特征吸收。HBO 的荧光光谱在 425~650 nm 出现强的反常斯托克斯 (Stokes) 位移 (9200 cm^{-1}) 荧光带 (质子转移荧光带), 系 HBO 酮式构型 (K) 的荧光, 位于 360 nm 很弱的另一荧光带为微量的异于构型 (E) 的另一 HBO 烯醇式的贡献^[10]。

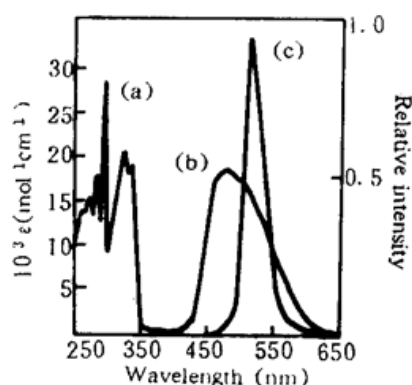


Fig. 2 Absorption (curve a, $C_{\text{HBO}} = 3.0 \times 10^{-4}$ mol/l), fluorescence (curve b, $C_{\text{HBO}} = 3.0 \times 10^{-3}$ mol/l) and ASE (curve c, $C_{\text{HBO}} = 3.0 \times 10^{-3}$ mol/l) spectra of HBO in cyclohexane. All emission spectra are measured with excitation at 337.1 nm

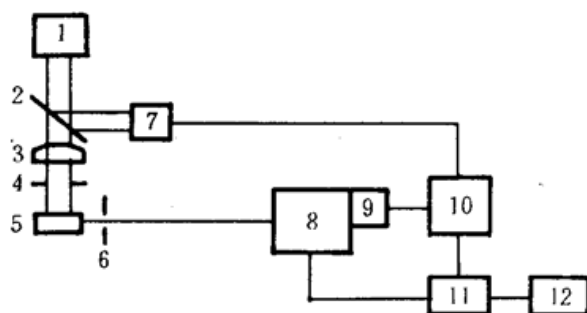


Fig. 3 Schematic diagram for measurement of amplified spontaneous emission (ASE) and gain spectrum

1: N_2 laser, 2: Splitter, 3: Cylindrical lens, 4: Half-beam shutter, 5: Sample cell, 6: Pin hole, 7: Trigger, 8: Monochromator, 9: Photomultiplier, 10: Boxcar, 11: Computer, 12: XY recorder

快速的激发态分子内质子转移易受外部氢键的干扰^[11],其表现形式之一就是分子间的氢键聚集。假如存在这种聚集体,则必将导致新的发射带的产生,从而削弱质子转移荧光,使其量子产率下降,3-羟基色酮即属于这种情况^[18]。实验中观察到 HBO 在很大的浓度范围 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mol/l 内,室温下均未出现新的吸收带和荧光带。此外,77 K 低温下的荧光光谱与室温下的荧光光谱 ($C_{\text{HBO}} = 3 \times 10^{-3}$ mol/l) 也未表现出差异,这些事实充分说明 HBO 在高浓度下不发生聚集现象,因而它作为有效的激光染料是可能的。

2.3 放大的自发辐射光谱及增益光谱的观测

测量放大的自发辐射光谱及增益光谱的实验装置如图 3 所示,样品浓度 $C_{\text{HBO}} = 3 \times 10^{-3}$ mol/l,用 N_2 激光作泵浦源,每个脉冲的输出能量为 3 mJ,重复频率为 5 Hz,泵浦光经柱面透镜于样品池的内壁附近聚焦成一条细线(约 25×0.3 mm),样品池长度为 2.5 cm,带有搅拌装置(以减少样品三重态的干扰),样品池两侧的石英窗存在一定夹角。在样品池前置一个光束快门,放大的自发辐射信号经单色仪、由光电倍增管,经 Boxcar 测量,整个过程由微机控制完成。分别测量 N_2 分子激光泵浦整个样品池长度 L 和半样品池长度 $L/2$ 的放大的自发辐射强度 $I_L, I_{L/2}$,利用下式^[19]:

$$\alpha_\lambda = (2/L) \ln[(I_L/I_{L/2}) - 1] \quad (1)$$

可测定波长 λ 处的增益系数。

图 2 中的曲线 c 为测得的 HBO 酮式异构体(K)的放大的自发辐射光谱,其半宽度远较荧光光谱(图 2 中 b)窄,且其峰位(~ 510 nm)较荧光光谱的峰位(~ 480 nm)红移了 30 nm。

HBO 的增益曲线如图 4 所示。由图可见在 480~600 nm 很宽的范围内均可获得增益,增益极大值为 1.2 cm^{-1} ($\lambda_{\text{max}} = 510$ nm),与在同样实验条件下得到的若丹明-6G 的相近,且增益曲线是不对称的。

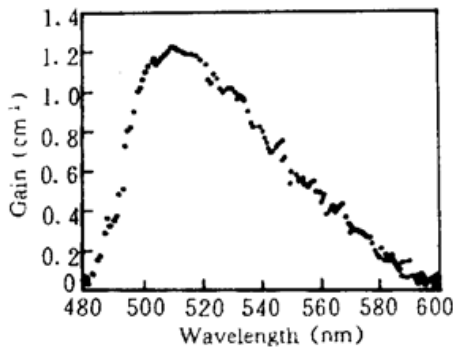


Fig. 4 Gain spectrum for ASE for HBO in cyclohexane

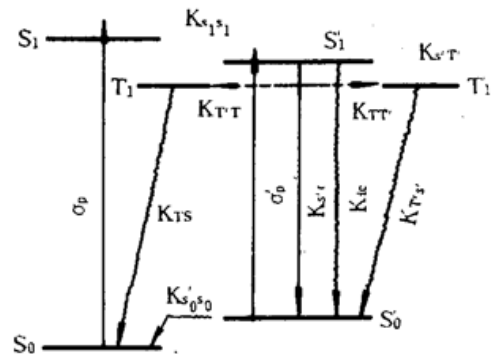


Fig. 5 The ASE kinetic model of HBO

3 理论计算

3.1 放大的自发辐射动态模型的建立

如引言所述,激发态分子内质子转移分子的放大的自发辐射效应是基于四能级模型,而对于 HBO 则有其自身复杂的光物理、光化学过程,下面予以具体分析。在泵浦光激发下,处于稳定的烯醇式异构体(E)基态 (S_0) 上的分子被泵浦至该构型的第一电子激发态(S_1),在此态发生激发态的分子内质子转移而生成酮式异构体(K)的电子激发单态 (S_1'),由于激发态分子内质子转移过程很快(ps 量级),使得 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射与无辐射跃迁以及 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越等过程均可以被忽略。 S_1' 的弛豫路径有三条:无辐射跃迁(K_{ic})和辐射跃迁(K_{sr})至其基态 S_0' 以及

系间窜越($K_{S'T'}$)至酮式异构体的三重态 T_1' 。 S_0' 较 S_0 不稳定,在此态发生基态间的反向质子转移返回 S_0 态,从而完成一个光循环。对于烯醇式异构体(E)的三重态 T_1 ,因其与 T_1' 态几乎是等能的,故而两者之间存在着很快的平衡($K_{T'T}, K_{T'T'}$)^[8],也就是说 T_1 通过 T_1' 而有分布。由于 S_0' 态粒子数密度的初始值为零,而且超快的激发态分子内质子转移过程使得 S_1' 态很快地得以有效的粒子数分布,因而在 S_1' 和 S_0' 间易形成异常大的粒子数反转,使得介质的增益系数显著地大于零(参看(8)式),因此由于泵浦光作用而产生的自发辐射(即荧光)便可得到不断放大,于是在无光反馈(即无谐振腔)的情况下,可观察到有效的酮式异构体的放大的自发辐射。上述的过程如图5所示。其中 $K_{TS}, K_{T'S'}$ 分别是 $T_1 \rightarrow S_0, T_1' \rightarrow S_0'$ 的系际交叉速率, σ_p, σ_p' 分别表示 S_0 和 S_0' 在泵浦波长处的吸收截面。在图5中未画出较高的激发态(如 $S_i', T_i', i > 1$),这是因为经由这些态无辐射跃迁返回 S_1', T_1, T_1' 的速率很快($10^{12} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$)^[12],故可被忽略。

考虑到分子的光致质子转移反应过程,可得到下列的速率方程:

$$\frac{dN_0}{dt} = K_{S_0'S_0}N_0' + K_{TS}N_T - \sigma_p I_p N_0 \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_p I_p N_0 - K_{S_1S_1'}N_1 \quad (3)$$

$$\frac{dN_T}{dt} = K_{T'T}N_T' - K_{T'T'}N_T - K_{TS}N_T \quad (4)$$

$$\frac{dN_0'}{dt} = (K_{S_1'} + K_{ic})N_1' + K_{T'S'}N_T' - \sigma_p' I_p N_0' - K_{S_0'S_0}N_0' \quad (5)$$

$$\frac{dN_1'}{dt} = K_{S_1S_1'}N_1 + \sigma_p' I_p N_0' - (K_{S_1'} + K_{ic} + K_{S_1T_1'})N_1' \quad (6)$$

$$\frac{dN_T'}{dt} = K_{S_1T_1'}N_1' - K_{T'T}N_T' + K_{T'T'}N_T - K_{T'S'}N_T' \quad (7)$$

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。 I_p 为 N_2 泵浦激光的能流(单位为 $\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。在初始 $t = 0$ 即泵浦开始时,对应于HBO的浓度 $C_{\text{HBO}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, N_0 取 $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,而其他态的粒子数密度均为零。

HBO的增益可表示为:

$$\alpha_\lambda = \sigma_e N_1' - \sigma_{S_0'} N_0' - \sigma_{T_1'} N_T' - \sigma_T N_T \quad (8)$$

式中第一项为辐射项,其中 σ_e 为异构体K的发射截面,其他三项均为损耗项,分别来源于 S_0', T_1' 和 T_1 态的吸收。

3.2 放大的自发辐射(ASE)与增益 α_λ 间的关系

应该说明的是,下面所提到的光谱能流 $I(t, \lambda)$,被定义为 t 时刻,波长 λ 处单位 cm 波长间隔内的光子能流,单位为 $\text{photon} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

该样品池的横向厚度为 L ,分子的放大的自发辐射荧光从样品池的一侧面($x = 0$)向另一侧面($x = L$)传播。在 t 时刻,在 $x = L$ 面上观测到的放大的自发辐射光谱能流为在 $0 \sim L$ 整个长度范围内各个 dx 微元的放大的自发辐射光谱能流恰在 t 时刻传播至该侧面所得光谱能流的迭加。对于 x 处的 dx 微元,只有 $[t - n(L - x)/c]$ 时刻产生的放大的自发辐射光谱能流 $I_x[t - n(L - x)/c, \lambda]$ 于 t 时刻到达 $x = L$ 面,设此时的光谱能流变为 $I_L^x(t, \lambda)$,由增益介质的传播特性可知:

$$I_L^x(t, \lambda) = I_x[t - n(L - x)/c, \lambda] \exp\left[\int_{t - n(L - x)/c}^t \alpha(t', \lambda) dt'\right] \quad (9)$$

而在任一时刻 t' , dx 微元产生的自发辐射光谱能流

$$I_x(t', \lambda) = kE(\lambda)N_1'(t')dx \tag{10}$$

式中 k 为常数, $E(\lambda)$ 为归一化光谱强度, 满足 $\int_0^\infty E(\lambda)d\lambda = \phi_F$.

由(9)式和(10)式可得:

$$I_L(t, \lambda) = kE(\lambda)N_1'[t - n(L - x)/c] \exp\left[\int_{t-n(L-x)/c}^t \alpha(t', \lambda)dt'\right] dx \tag{11}$$

在 $x = L$ 面上 t 时刻出射的放大的自发辐射总光谱能流:

$$I_L(t, \lambda) = kE(\lambda) \int_0^L N_1'[t - n(L - x)/c] \exp\left[\int_{t-n(L-x)/c}^t \alpha(t', \lambda)dt'\right] dx \tag{12}$$

对时间进行积分, 可得到在 $x = L$ 面上观测到的 ASE 的光谱强度分布:

$$\begin{aligned} I_L(\lambda) &= \int_0^\infty I_L(t, \lambda) dt \\ &= kE(\lambda) \int_0^\infty dt \int_0^L N_1'[t - n(L - x)/c] \exp\left[\int_{t-n(L-x)/c}^t \alpha(t', \lambda)dt'\right] dx \end{aligned} \tag{13}$$

若用探测器来检测放大的自发辐射的光谱强度, 则测量值 $I_{exp} = c'I_L(\lambda)$, 其中比例因子 c' 为与波长无关的常量.

应该指出的是, 由实验观测得到的增益系数是非严格意义上的时间平均值. 而(1)式精确成立的条件是增益系数 α_λ 不是时间 t 的函数, 即它应在泵浦开始后一定时间达到稳定. 但对于 N_2 激光泵浦 HBO 的情形, 各能态的粒子数密度随时间变化而不能达到稳定值, 此时 α_λ 为时间的函数. 为跟 α_λ 的实验值相比较, 利用(12)式得到整个样品池长度 L 和半样品池长度 $L/2$ 的时间积分的放大的自发辐射光谱强度 $I_L(\lambda)$, $I_{L/2}(\lambda)$, 利用(1)式可得增益系数的理论平均值.

3.3 参数的确定

表 1 给出了与(2)~(8)式有关的 HBO 的物理参数的实验观测值和理论计算值.

Table 1. The experimental and theoretic values of physical parameters of HBO

parameter	value	reference
$K_{S_1S_1'}$	10^{12} s^{-1}	[8]
$K_{S_1'}$	$9.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$K_{S_1'} = \phi_F/\tau'$, [9]
K_{ic}	$3.29 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	[13]
K_{S_1T}	$1.62 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$K_{S_1T} = 1/\tau' - K_{ic} - K_{S_1'}$
$K_{TT'}, K_{TT''}$	10^{10} s^{-1}	[14]
$K_{TS}, K_{T'S'}$	10^6 s^{-1}	[13]
σ_p	$1.72 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	$\sigma_p = 3.824 \times 10^{-21} \times \epsilon_{3371}$, ϵ_{3371} : measured by us
σ_p'	$4.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	[15]
n	1.4212	[20]

ϵ_{3371} : molar extinction coefficient ($\lambda = 337.1 \text{ nm}$)

ϕ_F : fluorescence quantum yield of keto tautomer (k)

τ' : lifetime of state S_1'

吸收截面 $\sigma_{S_0}, \sigma_T, \sigma_{T'}$ 和发射截面 σ_e (单位均为 cm^2) 是波长的函数, 其中三重态 T_1 在 450~650 nm 内均无瞬态吸收^[13], 可认为 $\sigma_T = 0$, 而 S_0', T_1' 的 $\sigma_{S_0'}, \sigma_{T'}$, 则可通过摩尔消光系数 ϵ

($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}$) 的实验观测值乘以因子 3.824×10^{-21} 得到, 发射截面 $\sigma_e(\lambda) = \lambda^4 E(\lambda) / (8\pi c n^2 \tau')$ 。其中 $E(\lambda)$ 为归一化的酮式异构体 (K) 的荧光强度, 由实验观测值确定 (见图 2(b))。

另外, N_2 激光脉冲的瞬态特性也由实验确定, 如图 8(a) 示^[21]。

3.4 结果与讨论

为求(2)~(7)式速率方程组的数值解, 采用四阶的龙格-库塔法在 PC-486 微机上进行运算。通过计算发现, $k_{S_0'S_0}$ 的不同取值对计算结果较为敏感, 通过选取不同的 $k_{S_0'S_0}$ 值考察其计算结果与实验值是否相符可判断该取值是否准确。目前, 有人认为 HBO 的酮式异构体的基态寿命 $\tau_{S_0'S_0}$ 为亚纳秒级^[13,16], 而 Michiya Itoh 等人利用双步激光激发技术 (TSLE) 得到 $\tau_{S_0'S_0}$ 为 260 ns^[17], 两者取值相差很大。为确认 HBO 酮式异构体的基态寿命 $\tau_{S_0'S_0}$, 分别取 $\tau_{S_0'S_0} = 0.5$ ns (即 $k_{S_0'S_0} = 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) 和 $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns (即 $k_{S_0'S_0} = 3.85 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 两种不同的值进行计算。图 6(a) 为 $\tau_{S_0'S_0}$ 在两种取值下平均增益曲线的计算结果。由图可见, 当 $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns 时, 计算得到的增益光谱的峰值 ($\lambda_{\text{max}} = 510$ nm) 为 1.33 cm^{-1} , 与实验值 1.2 cm^{-1} 符合得很好, 而取 $\tau_{S_0'S_0} = 0.5$ ns 时, 计算结果为 2.21 cm^{-1} , 与实验值相差很大。图 7 是分别取 $\tau_{S_0'S_0}$ 为 260 ns 和 0.5 ns 计算得到的放大的自发辐射光谱, 当 $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns 时, 与实验结果 (见图 2c) 相符合, 而且放大的自发辐射光谱的半宽度计算值为 36 nm, 也与实验值约 40 nm 相近, 因此, 由图 6、图 7 的计算结果可知 $\tau_{S_0'S_0}$ 值取为 260 ns 是较为合理的。图 6(b) 给出了在 $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns 时不同泵浦时刻 HBO 瞬态的增益光谱。

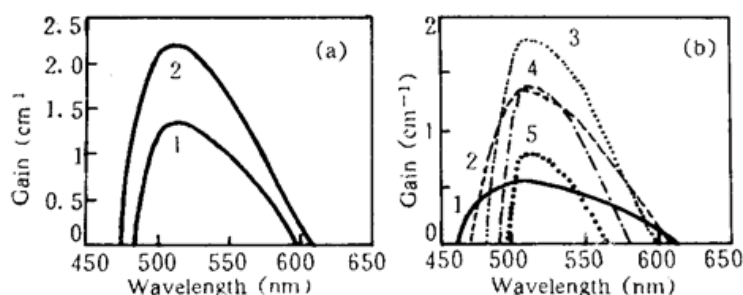


Fig. 6 (a) Computed average gain spectra, (1) $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns, (2) $\tau_{S_0'S_0} = 0.5$ ns. (b) Computed instantaneous gain spectra with $\tau_{S_0'S_0}$ of 260 ns at 0.5 ns (1), 1.0 ns (2), 1.78 ns (3), 2.5 ns (4), 3.0 ns (5) after the beginning of pumping process

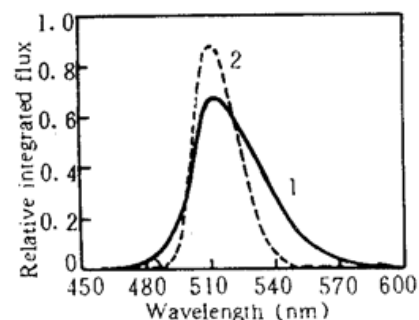


Fig. 7 Computed time integrated ASE spectra with different $\tau_{S_0'S_0}$ values. (1) $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns, (2) $\tau_{S_0'S_0} = 0.5$ ns

从图 6 还可知, 不论是瞬时或平均的增益光谱, 均表现出不对称性, 即峰值 ($\lambda_{\text{max}} = 510$ nm) 的短波侧上升较陡, 而其长波侧下降缓慢。可以这样来解释: HBO 的增益存在两个损耗项, 即酮式异构体 (K) 的基态 S_0' 和三重态 T_1' 的瞬态吸收, 且两者的瞬态吸收主要位于 500 nm 的短波区, 由于激发态分子内质子转移 ($k_{S_1'S_1}$), $S_1' \rightarrow S_0'$ 弛豫 (包括辐射 K_{S_r} 和非辐射 K_{ic}) 和 $S_1' \rightarrow T_1'$ 的系间窜越 (K_{S_T} 都很快, 而 $S_0' \rightarrow S_0$ 的反向质子转移速率 ($k_{S_0'S_0}$) 却很慢, 故在泵浦开始后 S_0' 和 T_1' 态很快会有较大的粒子数分布 (其中 S_0' 态的分布最为显著), 导致该两态在 500 nm 的短波区瞬态吸收很大, 而在长波区较小。对于发射项 $\sigma_e N_1'$ 由于 σ_e 对峰值波长 ($\lambda_{\text{max}} = 510$ nm) 两侧几乎是对称的, 这样几项迭加的结果必然导致增益光谱的不对称。另外, HBO 的峰值增益较小, 有两方面的原因: 其一, 由于 S_0' 态寿命长, 在泵浦时间内, 该态有大量的粒子数积累, 不能及时回到 S_0 , 这样 S_1' 态的粒子数密度不能达到较大, 因而发射项 $\sigma_e N_1'$ 较小。其二, 尽管 S_0' 和 T_1' 的瞬态吸收主要位于 500 nm 的短波区, 但在增益光谱的峰位 510 nm 处仍存在少

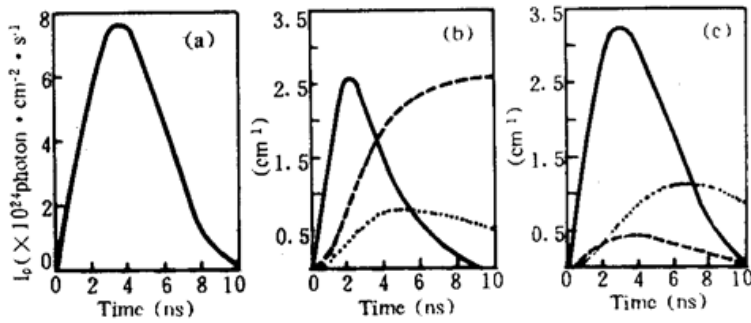


Fig. 8 (a) Pumping N_2 laser pulse used in the computation; (b), (c) computed time-evolution of emission coefficient ($\sigma_e N_1'$) (—), absorption coefficient of state S_0' ($\sigma_{S_0'} N_0'$) (---) and state T_1' ($\sigma_{T_1'} N_{T_1}'$) (···) at 510 nm. (b) $\tau_{S_0'S_0} = 260$ ns, (c) $\tau_{S_0'S_0} = 0.5$ ns

量吸收,即 $\sigma_{S_0'}$ 、 $\sigma_{T_1'}$ 不为零,由于 S_0' 态有一定的粒子数积累,而且 T_1' 也有一定的粒子数密度,这样在 510 nm 处仍存在一定的瞬态吸收而造成增益的损耗。图 8(b) 为在 510 nm 处发射系数 $\sigma_e N_1'$ 及 S_0' 、 T_1' 态的瞬态吸收系数 ($\sigma_{S_0'} N_0'$ 、 $\sigma_{T_1'} N_{T_1}'$) 随时间的变化情况,可以很好地说明上面所讨论的情形。

进一步的计算表明, S_0' 态寿命 $\tau_{S_0'S_0}$ 缩短, S_0' 态的瞬态吸收减少,因而增益系数增大,反之, S_0' 态寿命加长,则会导致增益系数下降,如图 8(b)、(c) 所示。由此可见,在影响增益系数的诸因素中,

S_0' 的瞬态吸收表现得更为显著,其原因主要在于该态的寿命 ($\tau_{S_0'S_0}$) 较长而导致粒子数在该态的大量积累。

4 结 论

通过本文的实验和理论工作,可得到如下结论:

- 1) 在氮分子激光泵浦下, HBO 可产生放大的自发辐射且有较高的增益系数;
- 2) 在建立了 HBO 的放大的自发辐射动态模型基础上,通过数值模拟和实验观测,从而证实了 HBO 酮式异构体(K)的基态寿命更接近于 260 ns 而非亚纳秒级;
- 3) HBO 的增益曲线不对称、增益系数较小的原因在于 HBO 的 S_0' 和 T_1' 态的瞬态吸收,而 S_0' 态瞬态吸收很大的主要原因是它的寿命较长;
- 4) 高增益的激发态分子内质子转移激光染料应具有很快的基态反向的质子转移速率 $k_{S_0'S_0}$ 。

参 考 文 献

- [1] M. Kasha. Proton-transfer spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986, **82**(2): 2379~2392
- [2] Pi-Tai Chou, Ming Chao, John H. Clements *et al.*. Excited state intramolecular proton transfer for N-substituted-3-hydroxypyridinones. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **220**(3/5): 229~234
- [3] Bernhard Nickel, Albert A. Ruth. Dual phosphorescence from 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole in amorphous solid solution. Temperature dependence of dispersive kinetics of nonexponential triplet decay. *Chem. Phys.*, 1994, **184**(1/3): 261~271
- [4] L. Lavtchieva, V. Enchev, Z. Smedarchina. Golden rule study of excited state proton-transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole and 2-(2'-hydroxy-4-methylphenyl) benzoxazole. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(2): 306~310
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Pi-Tai Chou, Marty L. Martinez, John H. Clements. The observation of solvent-dependent proton transfer/charge transfer lasers from 4'-diethylamino-3-hydroxyflavon. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **204**(5,6): 395~399

- [8] M. Flor Dodriguez, Bernhard Nickel, Kari 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
- [9] Andrzej Mordzinski, Anna Grabowska. Intramolecular proton transfer in excited benzoxazole. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **90**(2): 122~127
- [10] G. J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider *et al.*. The role of tautomeric and rotameric species in the photophysics of 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzoxazole. *Chem. Phys.*, 1983, **77**(2): 213~221
- [11] D. McMorrow and M. Kasha. Intramolecular excited state proton transfer in 3-hydroxyflavone. Hydrogen-bonding solvent perturbations. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(11): 2235~2243
- [12] 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
- [13] A. Mordzinski and 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
- [14] 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
- [15] N. P. Ernstring and B. Nikolaus. Dye laser pulse shortening by transient absorption following excited state intramolecular proton transfer. *Appl. Phys.*, 1986, **B39**(3): 155~164
- [16] F. Toribio, J. Catalan, F. Amat *et al.*. Electronically induced proton transfer reactions in salicylic acid esters and salicylonyl. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**(5): 817~822
- [17] M. Itoh and 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
- [18] D. A. Parthenopoulos, D. McMorrow, and M. Kasha. Comparative study of stimulated proton transfer luminescence of three chromones. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(7): 2668~2674
- [19] C. V. Shank. Physics of dye lasers. *Rev. of Modern Phys.*, 1975, **47**(3): 649~657
- [20] 化学试剂目录手册. 北京,北京工业大学出版社,1993,195~195
- [21] 徐荣甫,刘敬海. 激光器件与技术教程. 北京,北京工业学院出版社,1986,84~100

Experimental and Theoretical Study on Amplified Spontaneous Emission 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 31 May 1995; revised 3 August 1995)

Abstract The efficient generation of amplified spontaneous emission (ASE) in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole (HBO) in cyclohexane solution based on excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) is reported. The gain coefficient (α) for ASE (510 nm) of HBO is measured as about 1.2 cm^{-1} , nearly equal to that of rhodamine-6G under similar conditions in our apparatus. Based on ESIPT processes of HBO, a kinetic model for ASE is developed to simulate numerically the gain spectra and ASE spectra. The agreement between the computed results and experiment is very satisfactory with a τ_{S_0, S'_0} value of 260 ns. This fact suggests that the lifetime of ground state keto tautomer (K) is more likely to be 260 ns rather than subnanosecond.

Key words amplified spontaneous emission, excited state intramolecular proton transfer, 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole.