

分子内质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛的光学非线性的研究*

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)

杨斌洲 张小秋

(中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术实验室, 西安 710068)

摘 要 报道了在调 Q 的 Nd:YAG 激光器泵浦下用 Z-扫描技术对具有分子内质子转移(ESIPT)特性的分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛(HBO)的光学非线性的研究。结果表明:对 1.06 μm 的光, HBO 无非线性吸收, 其三阶非线性极化率不随入射光强而变; 而在 0.53 μm 的激光作用下, HBO 表现出显著的双光子吸收, 其双光子吸收系数随泵浦光强增强而减小, 而其三阶非线性极化率实部则随泵浦光强的增强而增大。在建立双光子泵浦产生激发态分子内质子转移动态模型的基础上, 通过理论计算很好地解释了实验现象。

关键词 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛, 激发态分子内质子转移, 非线性光学。

1 引 言

所谓激发态分子内质子转移(ESIPT)分子是这样一类有机分子, 当其被光激励至激发态时, 分子内某个杂原子上的氢原子快速(皮秒级)转移到分子内另一杂原子上而变成其互变异构体, 其能级表现为典型的四能级结构^[1], 具有双稳状态和光致变色效应。由于此类分子在光信息存储^[2]、高效的化学激光器^[3, 4]、强辐射的计数器^[5]等方面有着很大的应用前景, 因此人们对研究其光物理和光化学过程产生极大兴趣^[6~8]。然而这些研究基本上都以吸收或发射光谱为手段, 而对其光学非线性的研究则极少。

由于激发态分子内质子转移分子在光激发后伴随着几个瞬时态的布居和弛豫, 而这些瞬时态的变化将会导致分子的三阶非线性极化率 $\chi_R^{(3)}$ 随之发生变化, 故可利用其非线性光学性质研究此类分子的光致动态过程。最近, Hofer 等人首次报道了利用简并四波混频技术对 3-羟基黄酮的激发态分子内质子转移光物理、光化学的研究^[9]。本文以另一种典型的激发态分子内质子转移分子—2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛为研究对象, 用 Z-扫描技术测量该分子在非共振区(1.06 μm)和双光子吸收区(0.53 μm)的三阶非线性极化率实部和双光子吸收系数, 在建立双光子吸收产生激发态分子内质子转移的动态模型基础上, 理论分析了参与此过程的

* 国家科委攀登计划项目和中科院西安光机所瞬态光学技术实验室资助项目。

收稿日期: 1996 年 1 月 1 日; 收到修改稿日期: 1996 年 6 月 11 日

各态对光学非线性的贡献及其机制,理论计算很好地解释了实验现象。

2 实验方法

HBO(Aldrich 公司产品)经二次重结晶为淡黄色针状晶体,溶剂为光谱纯的环己烷(Aldrich 公司产品)。配制成浓度为 5×10^{-2} mol/L 的 HBO 环己烷溶液,新配好的溶液密封保存待用。

Z-扫描的实验装置如图 1 所示。激发光源为调 Q Nd:YAG 激光器的 $1.06 \mu\text{m}$ 和其二次谐波 $0.53 \mu\text{m}$ 激光,脉宽为 9 ns, TEM₀₀ 模式,重复频率为 1 Hz。L₁ 为扩束器, L₂ 和 L₃ 为会聚透镜, BS₁ 和 BS₂ 为分束镜, A 是直径为 2 mm 的小孔光阑, D₁、D₂ 和 D₃ 为能量计(Rj 7200 型, Laser Precision 公司产品)的探头。D₁ 用来监测光源能量, D₂ 用来测量入射光通过样品后不通过光阑的透射光能量(称为开孔测量), D₃ 则用来测量入射光经过样品后又通过小孔光阑 A 的透射光能量(称为闭孔测量)。样品可在透镜 L₂ 的焦点 ($z = 0$) 前后移动,定义 D_2/D_1 和 D_3/D_1 为透过率 $T(z)$,并归一化(z 位置远离焦点处取 $T = 1$),作 $T(z) \sim z$ 的相关曲线即为 Z-扫描曲线。

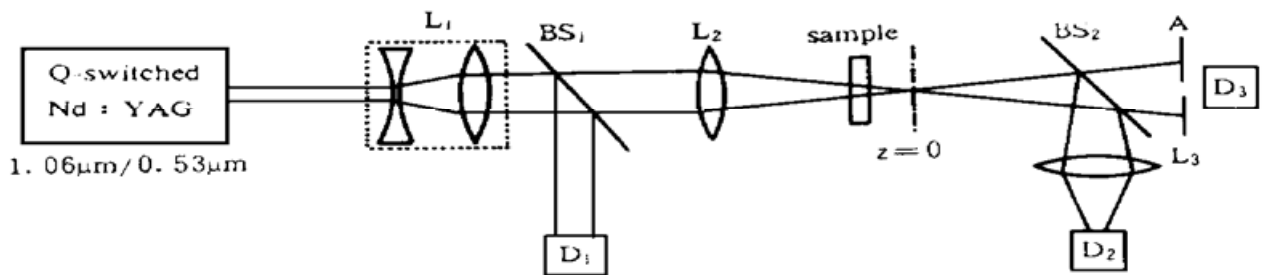


Fig. 1 Experimental apparatus for Z-scan technique. L₁, L₂, and L₃, lenses; BS₁ and BS₂, beam splitters; D₁, D₂, and D₃, detectors; A, aperture

3 测量结果

3.1 激光波长为 $1.06 \mu\text{m}$

因为 HBO 的吸收带在小于 $0.36 \mu\text{m}$ 的紫外区^[10],故在 $1.06 \mu\text{m}$ 处无线性吸收,为 HBO 的非共振区。图 2 给出了当 z 轴焦点处的入射光的峰值光强 $I_0 = 10.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 时,开孔和闭孔的归一化透过率随位置 z 的变化曲线。

图 2(a) 为开孔测量的结果,其透过率不随 z 位置的改变而改变,表明 HBO 溶液对 $1.06 \mu\text{m}$ 的光无非线性吸收。图 2(b) 是闭孔测量的结果,其 Z-扫描曲线的峰谷大体成对称形状,谷在前峰在后,说明样品的非线性折射率是正的。

利用 Z-扫描技术测量三阶非线性极化率实部 $x_R^{(3)}$ 值存在如下关系式^[11]:

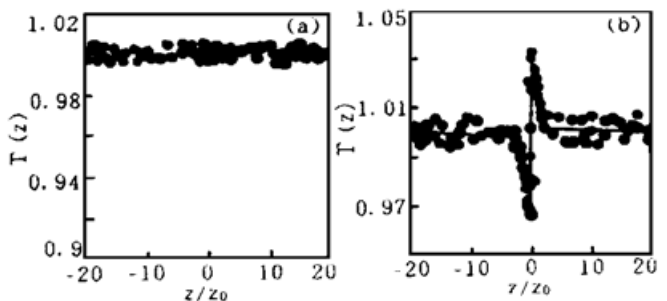


Fig. 2 Typical (a) open-aperture and (b) closed-aperture Z-scan data at $1.06 \mu\text{m}$. The solid curve in (b) is a theoretical fit of the experimental data. $I_0 = 10.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$

$$x_R^{(3)} = \sqrt{2} n_0^2 \epsilon_0 c \lambda \langle \Delta \Phi_0 \rangle / \pi L_{\text{eff}} I_0 \quad (1)$$

式中 n_0 为线性折射率, ϵ_0 为真空中的介电常数, c 为真空中光速, λ 为入射光波长, L_{eff} 为样品的有效厚度, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$, α_0 为样品的线性吸收系数, L 为样品的厚度, I_0 为在 z 轴上焦点处入射光的峰值光强, $\langle \Delta \Phi_0 \rangle$ 为入射光波面在 z 轴上焦点处的相位变化的时间平均值, 可由下式求出^[12]

$$T(z) = 1 + \frac{4 \langle \Delta \Phi_0 \rangle (z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)} \quad (2)$$

式中 $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$, w_0 为入射光束腰的半径, 由图 2(b) 的实验数据用(2)式拟合可得到 $\langle \Delta \Phi_0 \rangle = 0.14$, 再由(1)式计算得出

$$x_R^{(3)} = 1.8 \times 10^{-21} (\text{SI}), \quad \text{或} \quad x_R^{(3)} = 1.3 \times 10^{-13} \text{ esu}$$

图 3 为选用三个不同入射光强 I_0 所得到的 $x_R^{(3)}$ 值与相应的 I_0 值间的关系。可见, $x_R^{(3)}$ 值基本上不随 I_0 变化。

3.2 激光波长为 0.53 μm

取调 Q Nd: YAG 激光的二次谐波(0.53 μm)作为激发光源, 图 4 给出了 $I_0 = 6.7 \text{ GW/cm}^2$ 的测量结果。

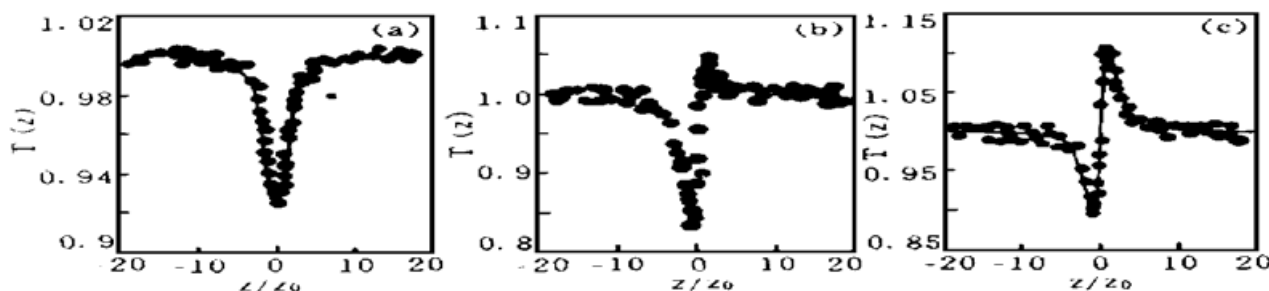


Fig. 4 Typical (a) open aperture, (b) closed aperture, and (c) divided Z-scan data for HBO at 0.53 μm .

The solid lines in (a) and (c) are theoretical fits of the experimental data. $I_0 = 6.7 \text{ GW/cm}^2$

图 4(a) 是开孔测量的结果, 透射率 $T(z)$ 不再是一条平坦的直线, 而是在 $z = 0$ 处出现一个谷, 表明样品对 0.53 μm 入射光有非线性吸收, 由于溶剂环己烷对 0.53 μm 无非线性吸收, 故此非线性吸收纯来自 HBO 分子。因为 HBO 的单光子吸收带位于波长小于 0.36 μm 的紫外区^[10], 故可认为其对 0.53 μm 的吸收为双光子吸收。为确定焦点处的双光子吸收系数, 将样品池固定于光束束腰位置处(即 $z = 0$), 测量入射样品和透射样品的脉冲能量 E_i 和 E_t (取 50 个脉冲的平均值), 通过求解方程^[11]

$$E_t/E_i = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta_0 I_0 L_{\text{eff}}]^m}{(m+1)^2} \quad (3)$$

得到给定泵浦光强 I_0 下的双光子吸收系数 β_0 。当 $I_0 = 6.7 \text{ GW/cm}^2$ 时得到 $\beta_0 = 0.21 \text{ cm/GW}$ 。由三阶极化率虚部 $x_I^{(3)}$ 与 β_0 的关系式^[11]

$$x_I^{(3)} = n_0^2 \epsilon_0 c \lambda \beta_0 / 2\pi \quad (4)$$

可求得在此 I_0 下, $x_I^{(3)} = 1.0 \times 10^{-21} (\text{SI})$ 或 $x_I^{(3)} = 0.72 \times 10^{-13} \text{ esu}$ 。

图 4(b) 是闭孔测量的结果, 由于存在非线性吸收的影响, 其 Z-扫描曲线尽管仍然表现为前谷后峰, 但峰谷形状极为不对称, 峰的高度被压低而谷的深度被加深。为扣除非线性吸收

的影响, 将闭孔测量的 Z -扫描曲线逐点对应地除以开孔测量的 Z -扫描曲线, 就可得到谷峰对称的曲线(简称为被除的 Z -扫描曲线), 如图 4(c) 所示, 利用该图及(1)式、(2)式可得到三阶非线性极化率的实部:

$$\chi_R^{(3)} = 4.8 \times 10^{-21} (\text{SI}),$$

$$\text{或} \quad \chi_R^{(3)} = 3.4 \times 10^{-13} \text{ esu}$$

取六个不同的入射光强度 I_0 分别测量其相应的 β_0 值和 $\chi_R^{(3)}$ 值。图 5(a) 和图 5(b) 分别给出了 β_0 和 $\chi_R^{(3)}$ 与 I_0 的关系。结果表明随着入射光强 I_0 的增强, 样品的非线性吸收系数 β_0 将不断减小, 而其三阶非线性极化率 $\chi_R^{(3)}$ 则正好相反, 它将随着 I_0 的增强而增大。

这里需要说明的是, 借鉴文献[17]所提供的方法, 已经证实了由于双光子吸收产生的热透镜效应可以被忽略, 因而对实验结果影响很小。

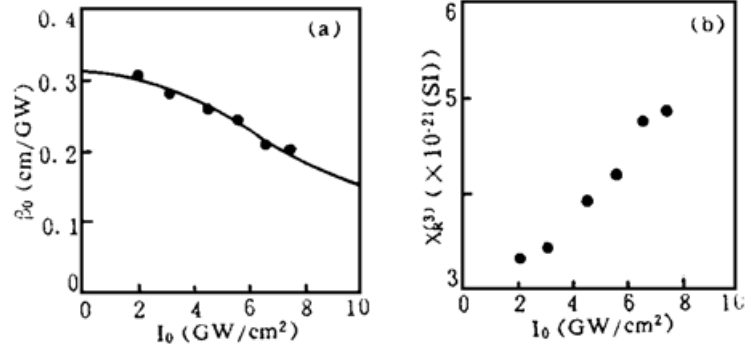


Fig. 5 (a) Measured (\bullet) and computed ($-$) β_0 versus I_0 at $0.53 \mu\text{m}$. The theoretical curve is obtained with $\sigma_2 = 1.04 \times 10^{-29} \text{ cm}^4/\text{GW}$. (b) $\chi_R^{(3)}$ versus I_0 at $0.53 \mu\text{m}$

4 讨 论

4.1 HBO 分子的激发态分子内质子移动态模型

HBO 分子在正常状态下主要是以烯醇式 E 构型存在^[10, 13], 当分子通过双光子吸收($0.53 \mu\text{m}$) 而从其基态 S_0 被激发到激发态 S_1 时, 分子将很快地发生激发态分子内质子转移, 即以速率 $k_{S_1 S_1'}$ 转变为酮式异构体 K 构型的激发态 S_1' , S_1' 的寿命为 τ_1 , 它通过辐射跃迁和无辐射跃迁弛豫到 K 构型的基态 S_0' , 但 S_0' 态是不稳定的, 它将发生基态间反向的质子转移, 以速率 $k_{S_0' S_0}$ 回到 E 构型的基态 S_0 , 这样就完成一个光循环过程(参看图 6)。

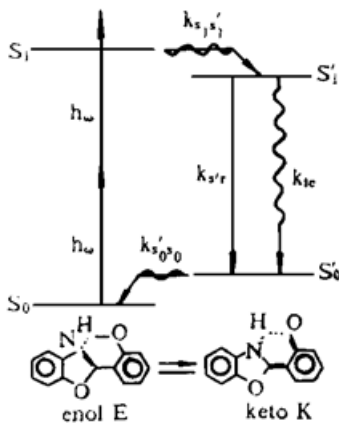


Fig. 6 The ES IPT kinetic model of HBO due to two-photon absorption

图 6 只给出四能级体系, 没有画出其三重态 T_1 和 T_1' 及更高的激发态。由于这些能态对上述光循环过程影响很小, 可以忽略, 因而可得出四个能态粒子数分布的速率方程式为

$$dN_0/dt = k_{S_0' S_0} N_0' - (\sigma_2 N_0 / 2h\omega) I_0^2(t) \quad (5)$$

$$dN_1/dt = (\sigma_2 N_0 / 2h\omega) I_0^2(t) - k_{S_1 S_1'} N_1 \quad (6)$$

$$dN_0'/dt = (1/\tau) N_1' - k_{S_0' S_0} N_0' \quad (7)$$

$$dN_1'/dt = k_{S_1 S_1'} N_1 - (1/\tau) N_1' \quad (8)$$

式中 N_0 、 N_1 、 N_0' 、 N_1' 分别为态 S_0 、 S_1 、 S_0' 、 S_1' 的粒子数密度, σ_2 为 S_0 态的双光子吸收截面, $h\omega$ 为入射光子能量, $I_0(t)$ 为光轴上入射光强度。因样品的厚度较小, 且在本实验条件下, $\beta_0 I_0^2$ 也较小, 故上述诸式中没有考虑在样品内部不同位置 z' 处由于光强的微小变化而造成粒子数分布的不均匀性, 即认为各能态的粒子数密度不是 z' 的函数。在初始状态, 设 S_0 态的粒子数密度 N_0 就是 HBO 溶液的初始浓度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 所对应的粒子数密度 $N_{00} = 3.01 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 其它态的粒子数密度均为零。与速率方

程有关的各参数取值为: $k_{S'_0 S_0} = 3.85 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [13], $k_{S_1 S'_1} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [14], $\tau'_1 = 200 \text{ ps}$ [15]。由于 S'_0 态的寿命远大于激光的脉宽, 在激光的作用过程中, 从 S'_0 态返回 S_0 态的粒子数对于 $N_0(t)$ 的布居影响很小, 故(5)式中的 $k_{S'_0 S_0} N'_0$ 项可忽略不计。若取泵浦脉冲的形状为高斯分布[即 $I_0(t) = I_0 \exp(-t^2/t_0^2)$], 则可得到(5)式的解为

$$N_0(t) \approx N_{00} \exp \left[- \frac{\sigma_2 I_0^2 t_0}{2\hbar \omega} \int_{-\infty}^{t/t_0} \exp(-2\tau^2) d\tau \right] \quad (9)$$

其它三个态的粒子数不易用解析式来表示, 只能从(6)~(8)式用四阶的龙格-库塔法来求其数值解。各态的粒子数密度的时间平均值可由下式得到

$$\langle N_i(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} N_i(t) I_0(t) dt / \int_{-\infty}^{\infty} I_0(t) dt \quad (10)$$

其中 $N_i(t)$ 代表 $N_0(t)$, $N_1(t)$, $N'_0(t)$, $N'_1(t)$ 。

4.2 双光子吸收截面

由(9)式可知, 基态 S_0 的粒子数密度 N_0 不但是 t 的函数, 而且还是入射光强 I_0 的函数。 N_0 随入射光作用时间 t 的延长而减少, 且入射光强 I_0 越强, 这种减小趋势越显著, 这样 S_0 态的时间平均粒子数密度 $\langle N_0(t) \rangle$ 将随 I_0 的增强而减少。对应于入射光强 I_0 的吸收系数 β_0 为

$$\beta_0 = \sigma_2 \langle N_0(t) \rangle \quad (11)$$

故 β_0 也将随 I_0 的增强而减小, 这个论断与图 5(a) 的实验结果相吻合, 因此可知 β_0 随 I_0 的增强而减小这一现象是因为酮式异构体 K 的基态 S'_0 的寿命远长于激光作用的时间, 致使 S_0 态的粒子数被抽运至 S'_0 后不能及时返回 S_0 态的缘故。

设激光束的空间分布和时间分布都是高斯型的, 并考虑到 HBO 基态的粒子数密度 N_0 是泵浦时间 t 的函数, 则用 Z-扫描技术开孔测量得到的透射率 $T(z)$ 的表达式为

$$T(z) = \frac{(1 + z^2/z_0^2)}{\sqrt{\pi} \sigma_2 I_0 L_{\text{eff}} t_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{N_0(t)} \ln [1 + q_0(z, t)] dt \quad (12)$$

式中 $q_0(z, t) = \sigma_2 N_0(t) I_0 \exp(t^2/t_0^2)/(1 + z^2/z_0^2)$ 。当 $|q_0| = \sigma_2 N_{00} I_0 < 1$ 时, 将(9)式代入(12)式, 可得出

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \left[\frac{mt_0 \sigma_2 I_0^2}{2\hbar \omega} \int_{-\infty}^{\tau} \exp(-2\tau'^2) d\tau' - \tau^2 \right] \right] dt \quad (13)$$

上式中 $q_0(z, 0) = \sigma_2 N_{00} I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ 。利用(13)式拟合 Z-扫描开孔测量得到的透射率, 可得出不同 I_0 值的双光子吸收截面 σ_2 。表 1 给出了所得到的结果。

Table 1. The cross section of two-photon absorption σ_2

I_0 (GW/cm ²)	2.0	3.1	4.5	5.5	6.7	7.5
σ_2 ($\times 10^{-20}$ cm ⁴ /GW)	1.11	0.94	1.02	1.13	0.93	1.12
Averaged σ_2 ($\times 10^{-20}$ cm ⁴ /GW)	1.04					

取 σ_2 的平均值并用(9)~(11)式可计算得到理论的 $\beta_0 \sim I_0$ 曲线, 见图 5(a) 中的实线。

4.3 分子的三阶非线性超极化率的实部

当入射光波长为 0.53 μm 时, HBO 分子的构型 E 通过双光子吸收而被激发到 S_1 态, 随

后转移为构型 K 的 S'_1 和 S'_0 态, 此时除 S_0 态外, S_1 、 S'_1 和 S'_0 也都有粒子数布居, 它们对样品的三阶非线性极化率 $x_R^{(3)}$ 都有贡献。由于 S_1 态转移到 S'_1 态的速率很快, S_1 态的粒子数布居很小, 对 $x_R^{(3)}$ 的贡献可以忽略。考虑到环己烷溶剂对体系的 $x_R^{(3)}$ 的贡献, 并忽略分子间的相互作用, 则 HBO 溶液的 $x_R^{(3)}$ 可表示为

$$x_R^{(3)} = x_R'^{(3)} + (L^{(4)}/\epsilon_0) [\langle N_0(t) \rangle \chi_{S_0}^{(3)} + \langle N'_1(t) \rangle \chi_{S'_1}^{(3)} + \langle N'_0(t) \rangle \chi_{S'_0}^{(3)}] \quad (14)$$

式中 $x_R^{(3)}$ 为环己烷的三阶非线性极化率, $L^{(4)}$ 为局域场的洛伦兹相关因子, $L^{(4)} = [(n_0^2 + 2)/3]J^4$ 。 $\chi_{S_0}^{(3)}$, $\chi_{S'_1}^{(3)}$, $\chi_{S'_0}^{(3)}$ 分别为 S_0 , S'_1 , S'_0 态的平均的分子超极化率实部, 它们是与入射波长有关而与入射光强无关的物理量。 $\langle N_0(t) \rangle$ 、 $\langle N'_1(t) \rangle$ 、 $\langle N'_0(t) \rangle$ 为泵浦光强 I_0 的函数, 当 I_0 增强时, $\langle N_0(t) \rangle$ 减少, 而 $\langle N'_1(t) \rangle$, $\langle N'_0(t) \rangle$ 则增大。因此, 在一定的 $\chi_{S_0}^{(3)}$ 、 $\chi_{S'_1}^{(3)}$ 、 $\chi_{S'_0}^{(3)}$ 条件下, 由(14) 式可知, $x_R^{(3)}$ 将随 I_0 的增大而增大, 这就解释了图 5(b) 所示的实验现象。

当入射光的波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 时, 处于烯醇式 E 构型基态 S_0 的分子未能被激发, 因此只有 S_0 态对样品的 $x_R^{(3)}$ 有贡献, 即

$$x_R^{(3)} = x_R'^{(3)} + (L^{(4)}/\epsilon_0) N_{00} \chi_{S_0}^{(3)} \quad (15)$$

在 $1.06 \mu\text{m}$ 波段, 溶剂环己烷的三阶非线性极化率 $x_R'^{(3)}$ 为 $7.8 \times 10^{22} (\text{SI})^{1/16}$, 这样根据图 3 的测量结果与(15) 式可求出 $\chi_{S_0}^{(3)}$ 的平均值, $\chi_{S_0}^{(3)} = 0.94 \times 10^{-58} (\text{SI})$ 。

由以上的理论计算和分析可知, 本文建立的双光子吸收产生激发态分子内质子转移的动态模型很好地解释了实验现象, 从而说明作者观察到了在强泵浦光作用下, HBO 分子通过双光子吸收而产生激发态分子内质子转移这一实验现象, 而以前文献中对于此类分子激发态分子内质子转移的观测和研究都基于位于紫外区的单光子共振吸收。

结 论 通过本文的实验和理论工作, 可得到如下结论:

1) HBO 对 $1.06 \mu\text{m}$ 是透明的, 其三阶非线性极化率 $x_R^{(3)}$ 与入射光强无关, 这是因为 HBO 分子未能被激发时, 只是其烯醇式构型的基态分子的贡献。

2) HBO 对 $0.53 \mu\text{m}$ 光有双光子吸收效应, 其双光子吸收系数 β_0 随入射光强增强而减小, 原因是 HBO 的烯醇式构型分子部分被激发并转变为酮式构型, 而酮式构型从基态返回到烯醇式构型基态所需的时间远大于激光脉冲宽度, 使烯醇式构型的基态分子数得不到及时补充, 而随光强的增强愈显减少。

3) HBO 分子对 $0.53 \mu\text{m}$ 的三阶非线性极化率实部 $x_R^{(3)}$ 随光强 I_0 增强而增大, 其原因在于此时的 $x_R^{(3)}$ 不仅有烯醇式构型基态的贡献, 还有酮式构型的激发态和基态的贡献。

4) 利用双光子吸收产生激发态分子内质子转移过程的动态模型, 一方面, 很好地解释了实验现象, 首次证实了在通过双光子吸收, HBO 也可发生激发态分子内质子转移(ESIPT); 另一方面, 得到 HBO 的烯醇式构型基态的双光子吸收截面, 实验和理论分析表明 HBO 的光学非线性与其激发态分子内质子转移动态过程紧密相关。

参 考 文 献

- [1] 尚小明, 汤国庆, 张桂兰等, 激发态分子内质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛(HBO)放大的自发辐射效应的实验和理论研究. 光学学报, 1996, 16(6): 738~ 745
 [2] 游效曾, 巢启荣, 朱龙根, 分子电子器件的化学研究. 化学通报, 1989, 11: 7~ 13

- [3] 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
- [4] 尚小明, 汤国庆, 张桂兰等, 激发态分子内质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)间氮杂氧茛(HBO)“染料”激光特性的实验和理论研究. *光学学报*, 1996, **16**(10): 1371~ 1378
- [5] J. M. Kauffman, Review of progress on scintillation fluors for the detectors of the SSC., *Radiate Phys. Chem.*, 1993, **41**(1/2): 365~ 371
- [6] F. Gai, M. J. Fehr, J. W. Petrich, Observation of excited-state tautomerization in the antiviral agent hypericin and identification of its fluorescent species. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(22): 5784~ 5795
- [7] A. Douhal, F. Amat-Guerri, A. U. Acuna, Photoinduced intramolecular proton transfer and charge redistribution in Imidazopyridines. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(1): 76~ 80
- [8] E. L. Roberts, P. T. Chou, T. A. Alexander *et al.*, Effects of organized media on the excited-state intramolecular proton transfer of 10-Hydroxybenzoquinoline. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(15): 5431~ 5437
- [9] T. Hofer, P. Kruck, W. Kaiser, Dynamics of photonchemical reactions studied by degenerate four-wave mixing. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**(3/4): 411~ 416
- [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] M. Sheik-bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760~ 769
- [12] 臧卫平, 田建国, 张光寅, 厚光学非线性介质 Z 扫描理论分析. *物理学报*, 1994, **43**(3): 476~ 482
- [13] 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
- [14] 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
- [15] Andrzej Mordzinski, Anna Grabowska, Intramolecular proton transfer in excited benzoxazole. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **90**(2): 122~ 127
- [16] F. Kajzar, J. Messier, Third-harmonic generation in liquids. *Phys. Rev.*, 1990, **32**(4): 2352~ 2363
- [17] H. Toda, C. M. Verber, Simple technique to reveal a slow nonlinear mechanism in a z-scanlike measurement. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(19): 1379~ 1381

Optical Nonlinearities of 2-(2'-Hydroxyphenyl) benzoxazole Based on Excited-State Proton Transfer

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

Yang Binzhou Zhang Xiaoqi
(*Xian Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xian 710068*)
(Received 1 January 1996; revised 11 June 1996)

Abstract The studies of optical nonlinearities of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole (HBO), based on excited state intramolecular proton transfer in cyclohexane solution using Z-scan technique are reported. The results show that: (1) At 1.06 μm , HBO has no nonlinear absorption. And its real part of third-order nonlinear susceptibility, $\chi_R^{(3)}$ is not dependent on the pumping intensity I_0 ; (2) with the irradiation at 0.53 μm , HBO exhibits evident two-photon absorption (TPA). Its TPA coefficient decreases with increasing I_0 , while its $\chi_R^{(3)}$ increases with increasing pumping intensity I_0 . By establishing the ESIPT kinetic model of HBO based on TPA, we can explain the experiment satisfactorily.

Key words 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole, excited state intramolecular proton transfer, nonlinear optics.