

文章编号: 1001-3806(2011)01-0086-03

新型激光光源染料 HA 宽带调谐发光物理机制

高博文^{1,2}, 孟 婧², 张景虎²

(1. 曲阜师范大学 激光研究所 激光偏光与信息技术山东省重点实验室, 曲阜 273165; 2. 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

摘要: 为了研究和揭示竹红菌甲素(HA)的宽带调谐发光物理机制, 采用强激光激发的方法, 主要研究了 HA 的强激发辐射效应, 从一个侧面证实了激发态质子转移(ESIPT)的存在, 同时进行了理论分析和实验验证, 并给出了 HA 分子能级模型。结果表明, 对于 HA 分子需要双光子吸收才能实现 ESIPT 过程。这一结果对进一步认识 HA 的发光物理机制是有帮助的。

关键词: 光谱学; 激发态质子转移; 宽带调频; 双光子吸收; 能级模型

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1001-3806.2011.01.024

Light-emitting physical mechanism of broadband modulated dye HA in new laser light sources

GAO Bo-wen^{1,2}, MENG Jing², ZHANG Jing-hu²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Laser polarization and Information Technology, Laser Institute, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 2. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: In order to reveal the physical mechanism of broadband modulated hypocrellin A (HA), the effect of high power laser excitation was studied. The existence of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in HA molecules was proved in theory and experiments. The energy level model of HA molecules was presented. The results show that ESIPT process in HA molecules can be achieved only under the condition of two-photon absorption. This result is helpful for a better understanding of the photophysical mechanism of HA.

Key words: spectroscopy; excited-state intramolecular proton transfer; broadband modulation; two-photon absorption; energy-level model

引言

计算机光网络通信主要包括信息的发送、传输与接收 3 个部分, 其中信息的合成与发送是网络通信的前提, 而信息的合成与发送的核心是具备高效率、高可靠性的功率宽带可调的激光光源。依据光纤通信的理论, 光纤通信的 3 个理想窗口分别分布在近红外到远红外区, 它们依次是 850nm, 1310nm 及 1550nm, 其中又以中心波长 1550nm 为最佳。传统的长波激光光源是依据能级跃迁的机理, 采用短波激光光源作为抽运光源来实现的, 其中, 以半导体激光器和 CO₂ 激光器为代表, 抽运光源可选择范围很窄, 一般在 600nm ~

700nm。随着光纤通信窗口的拓展和新型通信方式出现, 对于抽运光源的要求也越来越多, 尤其是对于抽运光源的宽范围调谐提出了更高的要求。而激光染料的光物理特性决定了其宽带调频与瞬态特性。作者选择的是国内的一种新型光敏剂竹红菌甲素 (hypocrellin A, HA), 具有很强的分子内氢键和大 π 共轭体系, 是花靛的衍生物^[1-2]。HA 属于激发态质子转移 (excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 型分子, 具有丰富的激发态特性, 且反应速度快, 因为 ESIPT 可以用典型的 4 能级系统来描述, 并且分子内质子转移体系的正常荧光和 ESIPT 荧光构成了一个很宽的光谱带, 强激发辐射效应可以在较一般染料为宽的区域内发生。国外研究表明^[3], HA 具有激发态分子内质子转移特性的有机大分子的高效强激发辐射效应, 并提出这类分子的受激辐射是以激发态光化学反应为机制^[4], 但对于新型光敏剂 HA 的强激发辐射现象以及成为大功率激光器染料的可能性还没有相关报道。国内的研究小组^[1-2,5-6]对于 HA 的研究主要集中于光动

基金项目: 曲阜师范大学科研基金资助项目 (XJ073; XJZ200812); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2009GL010)

作者简介: 高博文 (1974-), 男, 硕士, 讲师, 现主要从事光电信息测量与光通信器件与技术的研究。

E-mail: gbwhappy@sina.com

收稿日期: 2010-03-23; 收到修改稿日期: 2010-06-11

力方面的研究^[7-9],而对于其在宽带调频与瞬态特性方面研究甚少。综观上述研究可以看出,对于 HA 的强激发辐射效应和质子转移特性还有待于作深入的研究,尤其是从光谱上直接观测 ESIPT 的过程。因此,作者定位于 HA 的宽带调谐发光物理机制研究具有重要意义。

1 HA 的强激发辐射效应

实验装置是在原来的荧光光谱测量系统的基础上改进的,加入了外触发电路,来控制外部激光光源激发样品和荧光数据采集的时间同步。其原理图如图 1 所示。

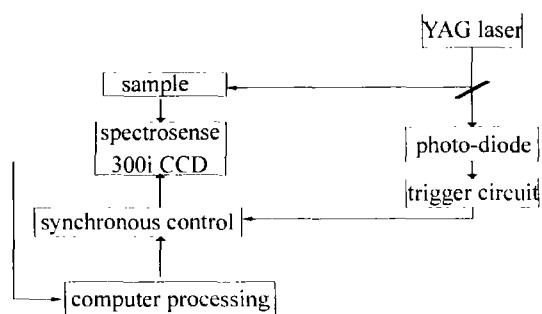


Fig. 1 Measurement system of fluorescent spectra

根据参考文献[3]和参考文献[10],在强抽运光作用下,由于 HA 超快的激发态分子内质子转移过程,形成异构体,作者曾对 HA 分子能级结构作过初步的研究^[11-12],结果表明,HA 分子在抽运的作用下容易在很短的时间内在 S_1' 处聚集大量的粒子数布局,由于 S_0' 态的初始粒子数布局为 0,这样在 S_1' 和 S_0' 间很容易实现大量粒子数反转,这是实现受激辐射光放大的前提条件;且较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,当满足一定的振荡条件的时候,就会有强激发辐射效应出现。为了验证这一设想,作者设计了测量荧光的系统。YAG 激光器为法国 Quantel 公司的 YG901C 型皮秒 Nd:YAG 激光器,激发波长为 532nm,当抽运光强到一定值(5mJ)时,就会在长波方向上出现非常强的荧光峰,产生较强的红光(峰值波长 $\lambda = 628\text{nm}$),图 2 是 HA 在三甲基戊烷($1.2 \times 10^{-4}\text{mol/L}$)中的强激 5000:

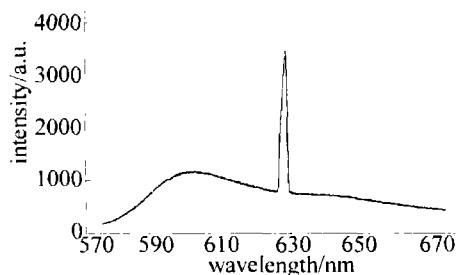


Fig. 2 The intense laser effect of HA in trimethylpentane

发辐射现象。为了直观比较,同时给出了在同等条件下在弱激发条件的荧光光谱(氙灯,激发波长 $\lambda = 532\text{nm}$),如图 3 所示。

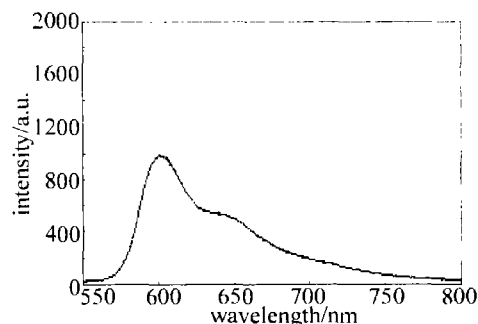


Fig. 3 The fluorescent spectra of HA in trimethylpentane

从图 2 和图 3 中不难发现,HA 在强激光激发是产生了较强的红光,荧光强度是普通条件下的 3 倍~4 倍,而且是在两个正常峰值之间,HA 在可见区有两个荧光发射带(中性溶剂中分别对应于 600nm,650nm),荧光发射带 I 和 II 是产生于同一激发态 $S_1(L, a_\pi)$ 至基态 S_0 的不同振动跃迁所致。可知强激发辐射效应发生在激发态 $S_1(L, a_\pi)$ 至基态 S_0 的不同振动跃迁之间。当调整样品池的位置,主要是改变样品池相对于抽运光的入射角度(样品平台采用的是连续可调位置的机械光具座),使它满足另外的其它振荡条件的时候,在长波方向上出现了一系列的强激发辐射现象,如图 4 所示。

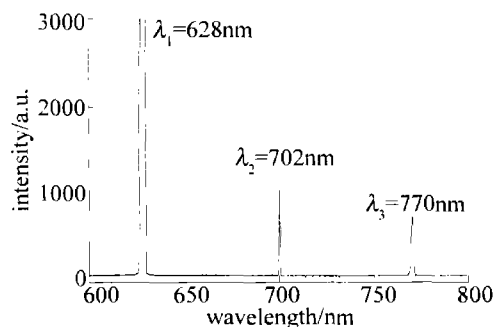


Fig. 4 The intense laser effect of HA in trimethylpentane

值得注意的是,HA 分子至少能在 150nm 宽的波段内出现强激发辐射效应,这对于一般的染料是不可能的。这表明,至少在长波侧有质子转移荧光产生的强激发辐射效应。从图 2~图 4 中可以看出,当对应于 $L \rightarrow a_\pi$ 跃迁的抽运光不够强时,只能观测到正常的荧光,当抽运光增强到一定值时,就会出现双光子吸收,处于更高能态上的粒子很快弛豫到过渡态 TS^* ,然后经过一个大约几十个皮秒的过程完成分子内超快质子转移反应生成其异构体的激发态 S_1' ,由于 S_0' 态的初始粒子数布局为 0,这样在 S_1' 和 S_0' 间便实现粒子数反转,出现受激辐射光放大;由于质子转移荧光具有较大的斯托克斯位移,所以自吸收对于受激辐射的损耗可以忽略。因此,在 628nm~800nm 内的强激发辐射

效应可解释为正常荧光和质子转移荧光在一定的振荡条件下产生强激发辐射效应的叠加。这不仅证明了强激发条件下能出现 ESIPT 过程,而且也表明质子转移型分子在一定条件下可以实现拓宽染料激光输出的宽范围调谐。强激发辐射效应从一个侧面来证实 ESIPT 的存在。

2 HA 的能级结构模型

由参考文献[10]可知,HA 分子激发态质子转移的势垒较高,激发态质子转移比较困难,当低强度激发时,很难产生足以可观测到的质子转移荧光。当利用对应 $L \rightarrow a_\pi$ 跃迁的强脉冲光激发时,HA 分子会产生双光子吸收效应,处于基态 S_0 的大量粒子被激发到高能态 S_2 , S_2 态上的粒子很快弛豫到过渡态 TS^* ,然后经过一个大约几十个皮秒的过程完成分子内质子转移反应生成其异构体的激发态 S_1' ,由于 HA 超快的激发态分子内质子转移过程,使得在很短的时间内 S_1' 聚集大量的粒子数布居,然后通过荧光辐射跃迁到其 S_0' , S_0' 不稳定,从而又返回到正常分子的基态 S_0 。该过程可以产生足以可观测到的质子转移荧光。如果 ESIPT 要形成稳定的质子转移异构体构型,则需要实现双质子转移,并进行 π 体系双键重排。因此,可以推测 HA 分子至少要通过双光子吸收才有可能产生这种光致异构,另据本课题组相关论文^[11-12]指出,HA 有较强的敏化作用,建立了一种新的测量 HA 单态氧荧光光谱和量子产率的方法,定量测定了 HA 光敏剂敏化单态氧的量子产率为 0.83。因此,在 HA 作为新型激光染料时,应当在纯净及无氧条件下才可以保证其得到实际应用;基于上述分析给出了 HA 分子的能级结构模型(如图 5 所示)。

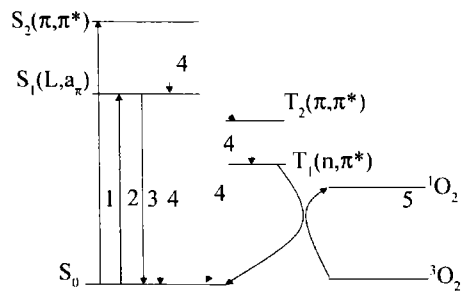


Fig. 5 Energy level model of HA, 1— $\pi \rightarrow \pi^*$ short wave absorption; 2— $L \rightarrow a_\pi$ long wave absorption; 3—normal fluorescence; 4—no radiation process; 5—sensitized singlet oxygen

3 结论

为了揭示 HA 的宽带调谐发光物理机制,采用强激光激发的方法,进行了理论分析和实验验证。主要研究了 HA 的强激发辐射效应,从一个侧面证实了 ESIPT 的存在,HA 分子需要双光子吸收才能实现 ESIPT 过程,并给出了 HA 分子能级模型。该结论对于进一步研究 HA 的宽带调谐发光物理机制具有一定指导的意义。

参考文献

- [1] ZHOU L, ZHOU J H, DONG Ch. Water-soluble hypocrellin A nanoparticles as a photodynamic therapy delivery system[J]. *Dyes and Pigments*, 2009, 82(1): 90-94.
- [2] ZHOU J H, ZHOU L, DONG Ch. Preparation and photodynamic properties of water-soluble hypocrellin A-silica nanospheres[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(17/18): 2910-2913.
- [3] ZHANG H Y, CHEN D Zh. Theoretical analysis of the fluorescence spectrum of hypocrellin A[J]. *Dyes and Pigments*, 2000, 45(1): 81-83.
- [4] LIU J, ZHAO Y W, ZHAO J Q, *et al.* Two-photon excitation studies of hypocrellins for photodynamic therapy[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2002, B68(2/3): 156-164.
- [5] WANG X L, WANG L F, ZHANG H Y. A theoretical study on isomerization process of hypocrellin A in ground state[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 63(1): 23-28.
- [6] LIANG Y H, YI P G, PENG H L. Theoretical study of structure, energetic and intramolecular hydrogen transfer of hypocrellin A[J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 466(1/3): 6-10.
- [7] ZHANG L Z, TANG G Q, GAO B W. Spectroscopic studies on the excited-state properties of the light-induced antiviral drug hypocrellin A loaded in the mesoporous solid[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 396(1/3): 102-109.
- [8] SIRINART C S, MATTHIEU R, FRÉDÉRIC J. Photosensitizer effects on cancerous cells; A combined study using synchrotron infrared and fluorescence microscopies[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2008, 1780(5): 854-860.
- [9] CHEN D Zh, WANG D P, ZHANG H Y. Theoretical study on the ground and excited state intramolecular proton transfer in perylenequinone[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 353(1/2): 119-126.
- [10] ZHAO Y W, ZHAO J Q. Preparation of a novel hypocrellin derivative and its photochemical, photophysical properties[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 63(2): 175-179.
- [11] GAO B W, YU J G, CAO B X, *et al.* Intense laser effect and excited state properties of a new-type photosensitizer hypocrellin A[J]. *Chinese Journal of Laser*, 2006, 33(3): 366-370 (in Chinese).
- [12] GAO B W, MENG J, FANG Y, *et al.* The study on transient grating properties of PDT photosensitizer hypocrellin A based on 3D-DFWM[J]. *Chinese Optical Letters*, 2007, 27(6): 1071-1075.