

# HBT 分子双波长反常荧光现象的数值模拟

杨建<sup>1</sup>, 牛明博<sup>1</sup>, 董扬<sup>2</sup>, 李国兴<sup>1</sup>

(1. 长安大学 能源与电气工程学院, 西安 710064; 2. 西安航天自动化股份有限公司, 西安 710054)

**摘要:** 针对有机分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(HBT)在特定极性溶液中的双波长荧光现象, 建立扩展的 HBT 分子能级系统模型, 提出相应的数值模拟算法, 并验证该算法的精确性和有效性. 仿真结果与实验结果相近, 表明 HBT 分子在特定极性溶液中不同波长处的荧光存在竞争关系.

**关键词:** 时域有限差分; 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑; 双波长发射; 激发态分子内质子转移  
**中图分类号:** O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)04-1205-07

## Numerical Simulation of Dual-Wavelength Anomalous Fluorescence Phenomenon of HBT Molecules

YANG Jian<sup>1</sup>, NIU Mingbo<sup>1</sup>, DONG Yang<sup>2</sup>, LI Guoxing<sup>1</sup>

(1. College of Energy and Electrical Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;  
2. Xi'an Aerospace Automation Co., Ltd, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** We established an expanded energy level system model of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole (HBT) molecule and proposed corresponding numerical simulation algorithm for the dual-wavelength fluorescence phenomenon of organic molecule HBT in specific polar solutions, and verified the accuracy and effectiveness of the proposed algorithm. The simulation results are similar to the experimental results, indicating that there is a competitive relationship between the fluorescence of HBT molecules at different wavelengths in specific polar solutions.

**Keywords:** time-domain finite-difference; 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole; dual-wavelength emission; excited state intramolecular proton transfer

在光化学和光物理中, 具有高荧光特性的有机纳米分子因其发生激发态分子内质子转移(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)<sup>[1-2]</sup>过程时, 分子内某处基团上的质子通过氢键或氢键桥转移到邻近的氮(N)、硫(S)和氧(O)等杂原子上, 形成多变的互变异构体, 使这些分子在分子设计领域具有灵活性. 此外, ESIPT 过程导致分子构型发生变化, 并伴随瞬时电子态的分布和弛豫<sup>[3]</sup>, 从而显著改变分子的非线性光学极化率, 提高转移荧光效率和 Stokes 位移. 因此, 这些分子可作为激光染料和闪烁器的工作介质, 是一类具有良好性能的有机非线性光学材料, 在光二极管、光伏电池、光学传感器和光发射器等光电子器件中应用广泛, 已引起人们广泛关注<sup>[4]</sup>.

有机分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole, HBT)是一种可发生

收稿日期: 2024-10-15.

第一作者简介: 杨建(1996—), 男, 汉族, 博士研究生, 从事氢气制备和荧光材料的研究, E-mail: 2023038003@chd.edu.cn.

通信作者简介: 李国兴(1994—), 男, 汉族, 博士, 讲师, 从事氢气制备和荧光材料的研究, E-mail: liguoxing@chd.edu.cn.

基金项目: 中央高校基金专项研究项目(批准号: 300102384901)、中国科学技术部国家级项目(批准号: G2021171024L)、“十四五”国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFB1600200)和“长安学者”与省级人才支持计划项目(批准号: 300203110029).

ESIPT 的典型化合物, 具有较大的 Stokes 位移、四能级跃迁和双波长发射等光学特性. 其 ESIPT 过程在皮秒级范围内进行超快的分子异构化<sup>[5]</sup>, 产生强烈的荧光现象. HBT 化合物广泛应用于光控分子开关、激光材料、分子传感器、荧光染料和电致发光等领域<sup>[6-7]</sup>. 在大多数溶液中, HBT 的荧光光谱为双峰, 其中较小的峰对应正常的 Stokes 位移, 归属于 HBT 的烯醇式发射, 称为正常荧光; 较大的峰对应酮式构型的激发态发射, 称为 ESIPT 荧光或反常荧光<sup>[8]</sup>. 在光、热和电等激励作用下, HBT 的顺式烯醇式异构体(*cis-enol*)吸收能量跃迁至烯醇式激发态(*cis-enol\**). 在 ESIPT 过程中, 羟基和氮上的孤对电子形成氢键或氢键桥, 使分子形成稳定的平面结构, 生成激发态顺式酮式异构体(*cis-keto\**). 由于氢键连接的五元和六元杂环易形成电子流动的发色基团, 分子在外部激励下吸收能量, 发生电子跃迁, 发射荧光返回酮式基态(*cis-keto*), 形成 *enol-enol\**-*keto\**-*keto-enol* 四能级跃迁循环过程<sup>[9]</sup>. 根据该四能级跃迁特性提出的四能级模型仿真算法<sup>[10-11]</sup>可较好模拟 HBT 分子在部分溶液中的荧光特性, 直观显示各能级上电子数的变化. 文献[12-14]研究表明, 当 HBT 分子处于特定极性溶剂中时, 苯并噻唑环和羟基苯基环之间可能发生扭转, 导致存在两种酮式激发态: 激发态顺式酮 1\* (*cis-keto<sub>1</sub>\**)和激发态顺式酮 2\* (*cis-keto<sub>2</sub>\**). 与传统 ESIPT 过程不同, 这两种酮式激发态(*keto\**)与酮式基态(*keto*)之间的能级间隙均小于烯醇式激发态(*enol\**)与烯醇式基态(*enol*)之间的间隙, 且 *cis-keto<sub>2</sub>\** 比 *cis-keto<sub>1</sub>\** 与 *cis-keto* 之间的能级间隙更小. 因此, 这两种酮式构型的激发态均可发射 ESIPT 荧光, 并存在竞争关系. 利用竞争关系可制备宽波长可切换的纳米激光器<sup>[15]</sup>. 目前对 HBT 质子转移现象的研究大多数为实验观测和理论分析, 仅有简易的四能级对称跃迁模型进行数值仿真<sup>[16]</sup>, 对 HBT 在特定极性溶剂中存在两种酮式激发态形式的仿真方法目前尚未见文献报道.

本文基于 HBT 在特定极性溶剂中双反常荧光发射特性, 建立 HBT 分子能级系统模型, 推导 HBT 分子的电子跃迁速率方程和极化方程, 并用时域有限差分 (finite-difference time-domain, FDTD) 方法<sup>[17]</sup>离散方程, 提出适用于 HBT 分子在特定极性溶剂中的数值仿真算法. 利用分布式 Bragg 反射器 (DBR) 激光器结构仿真 HBT 的荧光特性, 得到的仿真结果与文献[12]中实验观测的结果相符, 从而证明了该算法的有效性和精确性.

## 1 数值计算模型

### 1.1 HBT 分子

在常态情况下, HBT 分子主要以顺式烯醇式构型存在, 分子结构式如图 1 所示. 由于其分子结构式中包含氢键供体和氢键受体, 因此在光、热、电等激励作用下, HBT 分子易发生分子内质子转移. 当分子被激励到激发态时, 通过分子内的氢键或分子间的氢键桥, 分子中某一基团上的氢核(即质子)转移到分子内邻近的 N, S, O 等其他原子上, 形成互变异构体, 即顺式酮式构型. 在质子转换过程中, 由于酮式激发态和酮式基态之间的能级间隙小于烯醇式激发态和烯醇式基态之间的间隙, 导致荧光波长显著变长, 因此具有较大的 Stokes 位移, 发射出较强荧光.

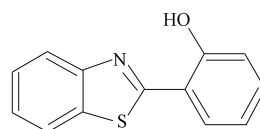


图 1 HBT 分子结构式

Fig. 1 HBT molecular structure

文献[12-14]的研究表明, 在特定极性溶剂中, 有机分子 HBT 的 ESIPT 过程中存在两种酮式激发态, 如图 2 所示, 其中  $\theta$  表示苯并噻唑环和羟基苯基环之间的扭转角. 与其他极性溶剂中 ESIPT 的 *enol-enol\**-*keto\**-*keto-enol* 四能级跃迁循环过程相比, 当 HBT 分子处于特定极性溶剂中, 由于其分子内质子转移过程的两种酮式激发态 *cis-keto<sub>1</sub>\**, *cis-keto<sub>2</sub>\** 和 *cis-keto* 之间的能级间隙均小于 *cis-enol\** 和 *cis-enol* 之间的间隙, 因此存在两种不同波长的 ESIPT 荧光发射区, 表现出双波长发射的光学特性. 并且由于 *cis-keto<sub>2</sub>\** 与 *cis-keto* 小于 *cis-keto<sub>1</sub>\** 与 *cis-keto* 之间的能级间隙, 导致 *cis-keto<sub>2</sub>\** 的荧光发射波长 (约 540 nm) 比 *cis-keto<sub>1</sub>\** 的荧光发射波长 (约 514 nm) 更长, 因此具有大于 *cis-keto<sub>1</sub>\** 与 *cis-keto* 之间的 Stokes 位移. Stokes 位移是指分子在吸收和发射光谱中, 发射峰与吸收峰之间的波长差, 反映了分子从基态激发到激发态, 再从激发态返回基态时能量的损失或变化.

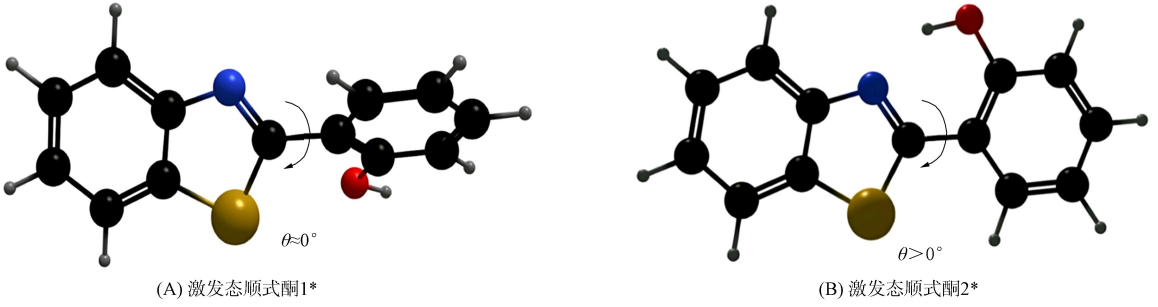


图 2 两种酮式激发态

Fig. 2 Excited states of two keto forms

在光泵浦激发下, HBT 分子从 *cis-enol* 形式转变为受激的 *cis-enol\** 形式. *cis-enol\** 在泵浦的持续激发下, 发生 ESIPT 过程形成 2 种互变异构体:

1) *cis-enol\** 经历约 514 nm 的辐射衰变至 *cis-keto<sub>1</sub>\** 形式; 2) 通过苯并噻唑环和羟基苯基环之间扭转形成 *cis-keto<sub>2</sub>\** 形式, 发射波长约 540 nm. 最终, 两种酮式激发态吸收能量发射荧光均以 *cis-keto* 形式经基态分子内质子转移 (GSIPT) 返回至 *cis-enol* 形式, 其 ESIPT 过程如图 3 所示.

1.2 HBT 分子能级的数值模型

基于上述讨论分析, 本文扩展四能级模型, 重新建立如图 4 所示的能级系统模型, 其中顺式烯醇式基态、酮式基态、酮式激发态 2、酮式激发态 1 和顺式烯醇式激发态分别为  $E_0, E_1, E_2, E_3, E_4$ . 与传统的四能级跃迁模型相比, 由于 HBT 分子在特定极性溶剂中的 ESIPT 过程的特殊性, 因此在  $E_1$  和  $E_3$  之间新增了能级  $E_2$ , 扩充为不对称的五能级跃迁模型, 以此对应苯并噻唑环和羟基苯基环之间发生扭转时的 *cis-keto<sub>2</sub>\** 形式. 由于 HBT 分子无法从较低能级重新跃迁至较高能级上, 相较于时间依赖的密度泛函理论 (TD-DFT) 方法<sup>[18]</sup>, 可更具体反映出分子在不同激发态之间的非对称跃迁, 因此不需考虑能级系统的热受激跃迁.

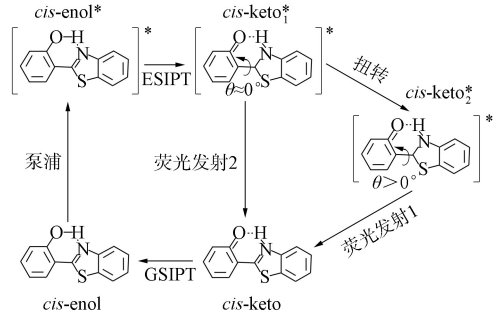


图 3 HBT 分子的 ESIPT 过程

Fig. 3 ESIPT process of HBT molecule

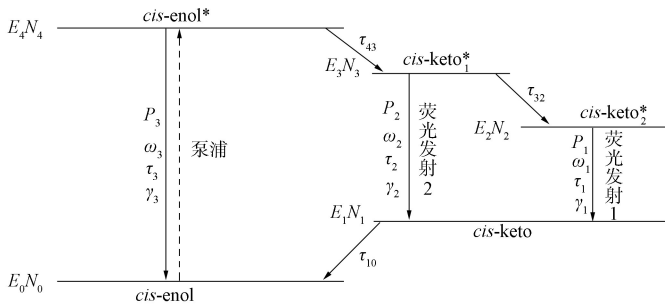


图 4 HBT 分子能级模型

Fig. 4 Energy level model of HBT molecule

由 Pauli 不相容原理 (PEP)<sup>[19]</sup> 可知, 每个量子态只能被一个电子占据, 若一个能级中存在一个电子, 则会使其其他能级激发或弛豫的效率降低  $(1 - N_i)$  倍. 基于上述分析, 图 4 所示的 HBT 分子能级模型各状态的电子数变化可由速率方程描述为

$$\frac{dN_4}{dt} = -\frac{N_4(1 - N_0)}{\tau_3} - \frac{N_4(1 - N_3)}{\tau_{43}} + \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_3 \cdot N_{\text{密度}}} E \cdot \frac{dP_3}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{N_3(1 - N_1)}{\tau_2} - \frac{N_3(1 - N_2)}{\tau_{32}} + \frac{N_4(1 - N_3)}{\tau_{43}} + \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_2 \cdot N_{\text{密度}}} E \cdot \frac{dP_2}{dt}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2(1-N_1)}{\tau_1} - \frac{N_3(1-N_2)}{\tau_{32}} + \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_1 \cdot N_{\text{密度}}} E \cdot \frac{dP_1}{dt}, \quad (3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1(1-N_0)}{\tau_{10}} - \frac{N_3(1-N_1)}{\tau_2} + \frac{N_2(1-N_1)}{\tau_1} - \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_1 \cdot N_{\text{密度}}} E \cdot \frac{dP_1}{dt} - \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_2 \cdot N_{\text{密度}}} E \cdot \frac{dP_2}{dt}, \quad (4)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{N_1(1-N_0)}{\tau_{10}} + \frac{N_4(1-N_0)}{\tau_3} - \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_3 \cdot N_{\text{密度}}} E \cdot \frac{dP_3}{dt}, \quad (5)$$

式中:  $N_0, N_1, N_2, N_3, N_4$  为各能级上的电子数;  $N_{\text{密度}}$  为每个能级的电子上限;  $\tau_{32}$  为烯醇式激发态和酮式激发态间的 ES IPT 时间,  $\tau_{32}$  为苯并噁唑环和羟基苯基环之间的扭转时间,  $\tau_{10}$  为酮式基态和烯醇式基态间的 GS IPT 时间;  $E \cdot (dP_i/dt) \cdot (\hbar\omega_i)^{-1}$  为每个状态间的受激跃迁;  $\hbar$  为 Plank 常数.

通过 Maxwell 方程组<sup>[20]</sup>

$$\begin{cases} \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \\ \nabla \times H = -\frac{\partial D}{\partial t} \end{cases} \quad (6)$$

可描述电磁波和介质的相互作用, 式中:  $B = \mu_0 \mu_r H$ ;  $D = \epsilon_0 \epsilon_r E + P$ ,  $P$  为增益媒质的电极化强度, 由激光上能级和下能级之间的电子跃迁产生, 表现谐振特性, 同时与电场  $E$  耦合, 反映介质中电子吸收、放大等非线性因素的影响. 因此在描述电子跃迁时, 电极化强度方程为

$$\frac{d^2 P_i}{dt^2} + \left( \gamma_i + \frac{2}{T_a} \right) \frac{dP_i}{dt} + \omega_i^2 P_i = \delta_i \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} \cdot \Delta N \cdot E, \quad (7)$$

式中:  $\omega_i$  为能级之间的跃迁角频率;  $T_a$  为原子的碰撞时间;  $\delta_i = 6\pi c^3 \gamma_i \omega_i^{-2}$  用于描述宏观极化, 为常量; 辐射能衰减速率  $\gamma_i = \tau_i^{-1}$ ;  $\Delta N$  为激光上能级与下能级电子数之差, 是常数或随时间缓慢变化的函数.

在描述 HBT 分子模型系统电子跃迁时, 电极化强度方程遵循

$$\frac{d^2 P_1}{dt^2} + \left( \gamma_1 + \frac{2}{T_a} \right) \frac{dP_1}{dt} + \omega_1^2 P_1 = \delta_1 \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} [N_1 - N_2] E, \quad (8)$$

$$\frac{d^2 P_2}{dt^2} + \left( \gamma_2 + \frac{2}{T_a} \right) \frac{dP_2}{dt} + \omega_2^2 P_2 = \delta_2 \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} [N_1 - N_3] E, \quad (9)$$

$$\frac{d^2 P_3}{dt^2} + \left( \gamma_3 + \frac{2}{T_a} \right) \frac{dP_3}{dt} + \omega_3^2 P_3 = \delta_3 \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} [N_0 - N_4] E. \quad (10)$$

将  $E, P, N_3, N_0$  分别定义在整数时间步长  $n$  和  $(n+1)$  处, 将  $N_4, N_2, N_1$  分别定义在半整数时间步长  $(n-1/2)$  和  $(n+1/2)$  处, 用 FDTD 方法进行离散可得速率方程(1)~(5)和极化方程(8)~(10)相对应的 FDTD 方程:

$$N_4^{n+1/2} = \frac{\tau_{40} \tau_{43}}{2\tau_{40} \tau_{43} + \tau_{43} (1-N_0^n) + \tau_{40} (1-N_3^n)} \cdot \left[ \left( 2 - \frac{1-N_0^n}{\tau_{40}} - \frac{1-N_3^n}{\tau_{43}} \right) N_4^{n-1/2} + FE^n (P_3^{n+1} - P_3^{n-1}) \right], \quad (11)$$

$$N_3^{n+1} = \frac{\tau_{31} \tau_{32} \tau_{43}}{2\tau_{31} \tau_{32} \tau_{43} + \tau_{32} \tau_{43} (1-N_1^{n+1/2}) + \tau_{31} \tau_{43} (1-N_2^{n+1/2}) + \tau_{31} \tau_{32} N_4^{n+1/2}} \cdot \left[ \left( 2 - \frac{1-N_1^{n+1/2}}{\tau_{31}} - \frac{1-N_2^{n+1/2}}{\tau_{32}} - \frac{N_4^{n+1/2}}{\tau_{43}} \right) N_3^n + \frac{2N_4^{n+1/2}}{\tau_{43}} + C(E^{n+1} + E^n) \cdot (P_2^{n+1} - P_2^n) \right], \quad (12)$$

$$N_2^{n+1/2} = \frac{\tau_{21} \tau_{32}}{2\tau_{21} \tau_{32} + \tau_{32} (1-N_1^{n+1/2}) + \tau_{21} N_3^n} \cdot \left[ \left( 2 - \frac{1-N_1^{n+1/2}}{\tau_{21}} - \frac{N_3^n}{\tau_{32}} \right) N_2^{n-1/2} + \frac{2N_3^n}{\tau_{32}} + AE^n \cdot G \right], \quad (13)$$

$$N_1^{n+1/2} = \frac{\tau_{31} \tau_{10} \tau_{21}}{2\tau_{31} \tau_{10} \tau_{21} + \tau_{10} \tau_{21} N_3^n + \tau_{31} \tau_{21} (1-N_0^n) + \tau_{31} \tau_{10} N_2^{n+1/2}} \cdot \left[ \left( 2 - \frac{N_3^n}{\tau_{31}} - \frac{1-N_0^n}{\tau_{10}} - \frac{N_2^{n+1/2}}{\tau_{21}} \right) N_1^{n-1/2} + \frac{2N_3^n}{\tau_{31}} + \frac{2N_2^{n+1/2}}{\tau_{21}} - AE^n \cdot G - CE^n \cdot H \right], \quad (14)$$

$$N_0^{n+1} = \frac{\tau_{10} \tau_{40}}{2\tau_{10} \tau_{40} + \tau_{40} N_1^{n+1/2} + \tau_{10} N_4^{n+1/2}} \cdot \left[ \left( 2 - \frac{N_1^{n+1/2}}{\tau_{10}} - \frac{N_4^{n+1/2}}{\tau_{40}} \right) N_0^n + \frac{2N_1^{n+1/2}}{\tau_{10}} + \frac{2N_4^{n+1/2}}{\tau_{40}} - F(E^{n+1} + E^n) \cdot (P_3^{n+1} - P_3^n) \right], \quad (15)$$

$$P_1^{n+1} = \frac{2 - \Delta t^2 \omega_1^2}{1 + \gamma_1 \Delta t/2} P_1^n - \frac{1 - \gamma_1 \Delta t/2}{1 + \gamma_1 \Delta t/2} P_1^{n-1} + \frac{\Delta t^2}{1 + \gamma_1 \Delta t/2} \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} \frac{6\pi\epsilon_0 c^3}{\omega_1^2 \tau_1} [N_1^n - N_2^n] E^n, \quad (16)$$

$$P_2^{n+1} = \frac{2 - \Delta t^2 \omega_1^2}{1 + \gamma_2 \Delta t/2} P_2^n - \frac{1 - \gamma_2 \Delta t/2}{1 + \gamma_2 \Delta t/2} P_2^{n-1} + \frac{\Delta t^2}{1 + \gamma_2 \Delta t/2} \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} \frac{6\pi\epsilon_0 c^3}{\omega_2^2 \tau_2} [N_1^n - N_3^n] E^n, \quad (17)$$

$$P_3^{n+1} = \frac{2 - \Delta t^2 \omega_1^2}{1 + \gamma_3 \Delta t/2} P_3^n - \frac{1 - \gamma_3 \Delta t/2}{1 + \gamma_3 \Delta t/2} P_3^{n-1} + \frac{\Delta t^2}{1 + \gamma_3 \Delta t/2} \frac{N_{\text{密度}}}{\epsilon_0} \frac{6\pi\epsilon_0 c^3}{\omega_3^2 \tau_3} [N_0^n - N_4^n] E^n, \quad (18)$$

式中  $\Delta t$  为时间增加量,  $A = \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_1 \cdot N_{\text{密度}}}$ ,  $C = \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_2 \cdot N_{\text{密度}}}$ ,  $F = \frac{\epsilon_0}{\hbar\omega_3 \cdot N_{\text{密度}}}$ ,  $G = P_1^{n+1} - P_1^{n-1}$ ,  $H = P_2^{n+1} - P_2^{n-1}$ . 为保证仿真的稳定性, 对各能级间弛豫时间做归一化处理, 即  $\tau = \tau/\Delta t$ .

## 2 仿真实验及结果分析

为仿真 HBT 在特定极性溶液中的荧光特性并证明算法的有效性, 用文献[13,21]中增益介质的参数进行仿真, 二者只有部分弛豫和角频率不同, 其他参数相同. 本文选取的参数为:  $N_{\text{密度}} = 5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $\tau_1 = 250 \text{ ps}$ ,  $\tau_2 = 23 \text{ ps}$ ,  $\tau_3 = 7.5 \text{ ns}$ ,  $\tau_{43} = \tau_{10} = 0.6 \text{ ps}$ ,  $\tau_{32} = 6 \text{ ps}$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega_1 = 3.488 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ ,  $\omega_2 = 3.665 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ ,  $\omega_3 = 5.306 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ . 将上述算法应用于 DBR 激光器(Mira 型, 美国 Coherent Inc 公司)结构中, 在 DBR 结构中有 355 nm 长的腔体, 对应波长  $\lambda = 514,540 \text{ nm}$  两种激光模式. 腔体两侧夹在 1/4 波长 DBR 反射镜中, 其中层厚度  $d_1 = 64.25 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 128.5 \text{ nm}$ ,  $d_3 = 67.5 \text{ nm}$ ,  $d_4 = 135 \text{ nm}$ , 折射率  $n_1 = 1.4$ ,  $n_3 = 1.5$ ,  $n_2 = n_4 = 1$ , 以适应 HBT 分子两种不同波长的激光发射区, 位于谐振器(DBR-2000 型, 美国 Coherent Inc 公司)中心 50 nm 厚的增益介质由上述 HBT 分子五能级增益模型模拟. 本文假设介质为一个纯辐射寿命展宽系统, 没有去相效应( $T \rightarrow \infty$ ), 外加光场可驱动所有单个原子偶极子完全同相振荡.

以强度为  $1.1 \times 10^2 \text{ MV/m}$  泵浦(Sapphire 型, 美国 Coherent Inc 公司)激发时, HBT 分子各能级上电子密度随时间的变化关系如图 5 所示. 由图 5 可见, HBT 分子被泵浦激发后, 将从基态  $E_0$  被激发到更高能级  $E_4$ , 导致  $N_0$  减少,  $N_4$  增加. 随着电子不断从  $E_0$  被泵出到  $E_4$ ,  $E_1$  上的电子开始衰减到  $E_0$ , 导致  $N_1$  减少, 同时在高能级  $E_4$  上发生 ESIPT 至  $E_3$  导致  $N_4$  减少. 在 ESIPT 过程中, 分子内苯并噻唑环和羟基苯基环之间发生扭曲, 使  $E_3$  上的部分电子发生扭曲至  $E_2$ , 导致  $N_2$  增加. 在 ESIPT 过程中, 分子内结构扭曲可导致分子间相互作用改变. 这种结构扭曲不仅影响分子的电子分布, 还可能引发内部转换和内部交叉过程. 这些过程可使电子在不同能级之间发生转移, 导致电子密度发生动态变化, 最终形成各能级上电子数的动态平衡, 当  $N_3$  与  $N_1$  和  $N_2$  与  $N_1$  达到电子数翻转条件时, 在 514,540 nm 附近输出激光.

不同泵浦强度下的荧光光谱如图 6 所示. 由图 6 可见, HBT 分子在特定极性溶液中发生 ESIPT 过程出现双波长反常荧光现象, 位于 514,540 nm 附近输出的激光具有竞争关系: 当以较小的泵浦强度激发 HBT 分子时, 由于外部激励提供的能量过小, 使  $cis\text{-keto}_2^*$  难以吸收足够的能量跃迁至  $cis\text{-keto}$  结构, 因此 540 nm 附近的激光强度很小; 随着泵浦强度的增大,  $cis\text{-keto}_2^*$  吸收足够能量后发射荧光至  $cis\text{-keto}$  结构, 从而使 540 nm 附近的激光强度增大. 当泵浦强度为  $1.114 \times 10^2 \text{ MV/m}$  时,  $cis\text{-keto}_1^*$  和  $cis\text{-keto}_2^*$  均能吸收足够的能量, 二者的荧光强度接近相等. 若继续增加泵浦强度, 则更多的能量将被  $cis\text{-keto}_2^*$  全部吸收, 导致  $cis\text{-keto}_1^*$  无法吸收到充足能量, 使 514 nm 附近的激光强度减小, 表明较高的激发强度有利于克服激发态分子内苯并噻唑环和羟基苯基环之间扭曲的壁垒, 从而较容易诱导产生  $cis\text{-keto}_2^*$ . 较低的激发强度有利于阻止激发态分子内苯并噻唑环和羟基苯基环之间发生扭曲, 从而很难诱导产生  $cis\text{-keto}_2^*$ , 使  $cis\text{-keto}_1^*$  处荧光很强. 利用该现象, 通过改变外部泵浦的强度可实现两处荧光切换, 制备双波长可切换的纳米级激光器.

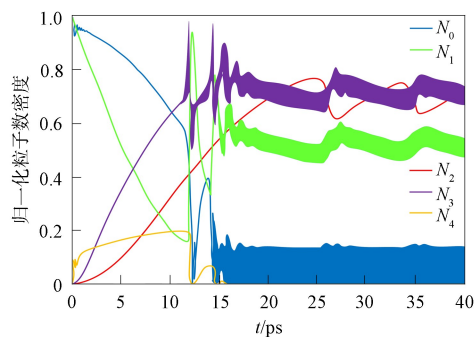


图 5 HBT 分子各能级上电子密度随时间的变化关系

Fig. 5 Relationship between electron density at each energy level of HBT molecule and time

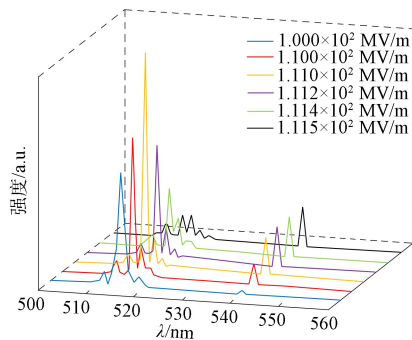


图 6 不同泵浦强度下的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra with different pump intensities

因此,当 HBT 分子在特定极性溶液中受到较小的泵浦激发时,ESIPT 过程很难发生扭曲,使 514 nm 附近远大于 540 nm 附近的激光强度.随着泵浦强度的增加,540 nm 处的激光强度也随之增加,在两处波长的激光强度相同后再增加泵浦强度,可使 ESIPT 过程易发生扭曲,导致 514 nm 附近的激光强度减小,使 540 nm 附近大于 514 nm 附近的激光强度,符合在不同泵浦强度的激励下,HBT 分子在不同波长处荧光强度的变化趋势.表明 HBT 分子在特定极性溶液中,两处不同波长所发射的荧光存在竞争关系,可通过调整泵浦强度以实现不同波长切换.同时也证明了本文提出的双色激光能级系统 FDTD 算法的有效性和精确性,可进一步对其他有机分子、不对称能级结构系统和具有双色激光的对称能级系统的激光特性进行数值仿真研究.

综上所述,本文基于 HBT 分子在特定极性溶液中的双波长发射荧光特性,建立扩展的五能级模型系统,推导出 HBT 在特定极性溶液中的电子跃迁速率方程和极化方程,并用 DBR 激光器结构仿真了 HBT 的双波长发射 ESIPT 荧光特性.仿真结果表明,在特定极性溶剂中,HBT 分子的 ESIPT 过程有 2 种不同波长的荧光发射区,分别位于 514,540 nm 附近:当泵浦强度较小时,ESIPT 过程不易使分子发生扭曲至 *cis-keto*<sub>2</sub><sup>\*</sup>,导致 514 nm 附近远大于 540 nm 附近的荧光强度;随着泵浦强度的增加,*cis-keto*<sub>2</sub><sup>\*</sup>吸收足够能量并发射荧光至 *cis-keto* 结构,使 540 nm 附近的荧光强度增加;在两处波长的荧光强度相等后,进一步增大泵浦强度可使 514 nm 附近的荧光强度减小,540 nm 附近的荧光强度增大,从而实现从 514 nm 到 540 nm 的荧光波长切换.表明 HBT 分子在特定极性溶液中不同波长的荧光存在竞争关系,且可通过调整泵浦强度实现波长切换,并验证了本文算法的有效性和精确性,填补了 HBT 分子在特定极性溶液中双波长发射仿真方法的空白.该算法还可应用于具有不对称能级结构或双色激光的对称能级结构的增益介质,用数值仿真研究其激光特性,直观显示各能级上的电子数变化,有助于深入理解和分析质子转移过程,为实验观测和理论分析提供依据.

## 参 考 文 献

- [1] WU J H, HE J H, WANG W, et al. Excited-State Relaxation Mechanisms of 2,2'-(1-Phenyl-1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)diphenol: Single- or Double-Proton Transfer [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 30679-30686.
- [2] 王野, 辛春雨. 2-氨基-3-苯并恶唑啉水复合物激发态分子内与分子间质子转移的竞争机理 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2019, 57(3): 679-683. (WANG Y, XIN C Y. Competitive Mechanism of Intramolecular and Intermolecular Proton Transfer of 2-Amino-3-(2'-benzoxazolyl)-quinoline Water Complex in Excited State [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2019, 57(3): 679-683.)
- [3] ZHAO X, YIN H, ZHANG W T, et al. ESIPT-Induced Spin-Orbit Coupling Enhancement Leads to Tautomer Fluorescence Quenching of the 10-HHBF Molecule [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 21604-21611.
- [4] WU Q, YANG C, MA J, et al. Halogen-Ion-Induced Structural Phase Transition Giving a Polymorph of HgBr<sub>2</sub> with Balanced Nonlinear Optical Properties [J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(24): 19297-19303.
- [5] CHEN L, FU P Y, WANG H P, et al. Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) for Optical

- Sensing in Solid State [J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(23): 2001952-1-2001952-25.
- [6] WANG Y Y, ZHANG Y M, ZHANG X A. Stimuli-Induced Reversible Proton Transfer for Stimuli-Responsive Materials and Devices [J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(9): 2216-2226.
- [7] 钱妍, 蔡敏敏, 解令海, 等. 基于 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑的激发态分子内质子转移化合物的光物理行为研究 [J]. *化学学报*, 2010, 68(22): 2285-2289. (QIAN Y, CAI M M, XIE L H, et al. Investigation of the Photophysical Behavior for the Excited State Intramolecular Proton Transfer Compounds Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(22): 2285-2289.)
- [8] TAO M, LI Y, HUANG Q, et al. Correlation between Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Electron Population on Proton Donor/Acceptor in 2-(2'-Hydroxyphenyl)oxazole Derivatives [J]. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13(20): 4486-4494.
- [9] YANG Y F, LUO X, MA F C, et al. Substituent Effect on ESIPT Mechanisms and Photophysical Properties of HBT Derivatives [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 250: 119375-1-119375-11.
- [10] 郑加金, 陆云清, 李培丽, 等. 激发态质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑溶液的全光开关效应 [J]. *物理学报*, 2010, 59(9): 6626-6631. (ZHENG J J, LU Y Q, LI P L, et al. All-Optical Switching Effect of the Excited State Proton Transfer Molecule 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole in Different Polar Solvents [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(9): 6626-6631.)
- [11] LUNARDI N O, ETCHEVERRY L P, RODEMBUSCH F S, et al. Vibrational and Electronic Properties of the Proton Transfer Fluorophore 2-(5'-Amino-2'-hydroxyphenyl) benzothiazole [C]//2016 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). Piscataway, NJ: IEEE, 2016: 1-4.
- [12] ZHANG W, YAN Y L, GU J M, et al. Low-Threshold Wavelength-Switchable Organic Nanowire Lasers Based on Excited-State Intramolecular Proton Transfer [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(24): 7125-7129.
- [13] MICHEL S, NICOLAS M, CYRIL R, et al. Comparative Investigation of Ultrafast Photoinduced Processes in Salicylidene-Aminopyridine in Solution and Solid State [J]. *Phys Chem C*, 2009, 113(27): 11959-11968.
- [14] SITANAN S, MASAHIRO E, HIDEHIRO S. Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Excited State Intramolecular Proton Transfer in Tris(2-hydroxyphenyl) triazasumanene [J]. *J Phys Chem A*, 2020, 124(7): 1227-1234.
- [15] JIANG J, SHTERENGAS L, STEIN A, et al. Dual-Wavelength Y-Branch DBR Lasers with 100 mW of CW Power near 2  $\mu\text{m}$  [J]. *IEEE Photonics Technol Lett*, 2020, 32(17): 1017-1020.
- [16] 孙兵兵, 吴博, 王辉, 等. 基于四能级原子系统模型增益媒质激光原理研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(22): 220206-1-220206-7. (SUN B B, WU B, WANG H, et al. Analysis of Lasing in Gain Medium Based on Four-Energy Level Atomic Model [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(22): 220206-1-220206-7.)
- [17] FIRDAUS R A, KHOIRO M, ASNAWI A, et al. Electromagnetic Wave Equation Approximation Using FDTD Method on Conductivity Material [J]. *J Phys Conf Ser*, 2021, 2110: 012032-1-012032-7.
- [18] ROOHI H, MOHTAMEDIFAR N, HEJAZI F. Intramolecular Photoinduced Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzazole Family: A TD-DFT Quantum Chemical Study [J]. *Chem Phys*, 2014, 444: 66-76.
- [19] HANAN E F, MOHAMED I Y, MOHSINE K. SCN-TLM Simulation of Femtosecond Optical in a Four Level Two Electron Atomic System Governed by Pauli Exclusion Principle [C]//2012 International Conference on Multimedia Computing and Systems. Piscataway, NJ: IEEE, 2012: 1037-1040.
- [20] FLORESCU L, BUSCH K, JOHN S. Semiclassical Theory of Lasing in Photonic Crystals [J]. *J Opt Soc Am B*, 2002, 19(9): 2215-2223.
- [21] YU Y X, XU B, ZHANG Z, et al. On the Numerical Modelling of a 6-Energy-Level Optical Gain System [J]. *Optik*, 2021, 231: 166306-1-166306-6.

(责任编辑: 单凝)