

化学所在新型有机微纳激光材料的激发态过程研究方面获进展

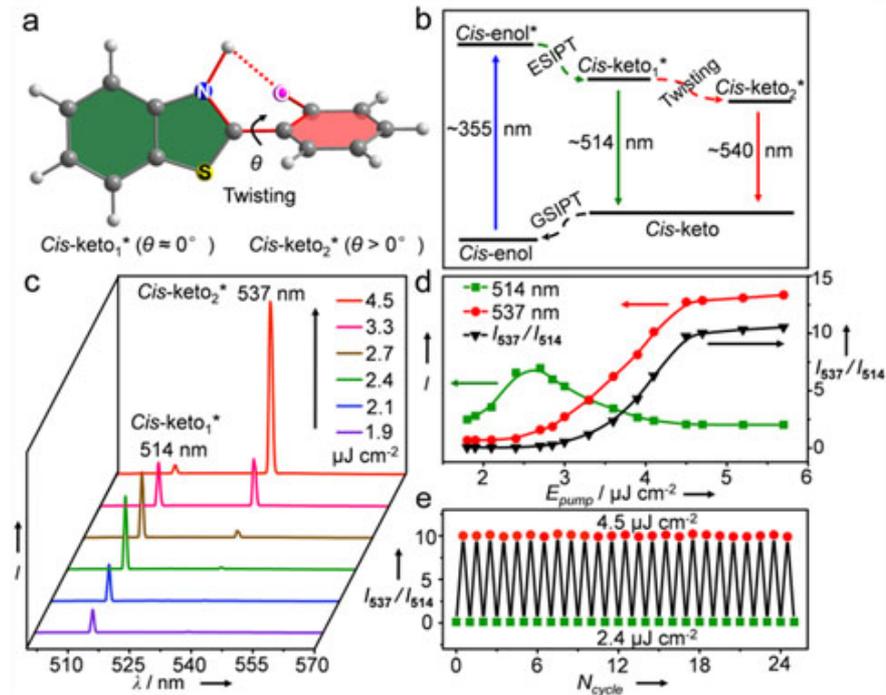


图1. 基于激发态分子内质子转移过程的波长可切换有机微纳激光

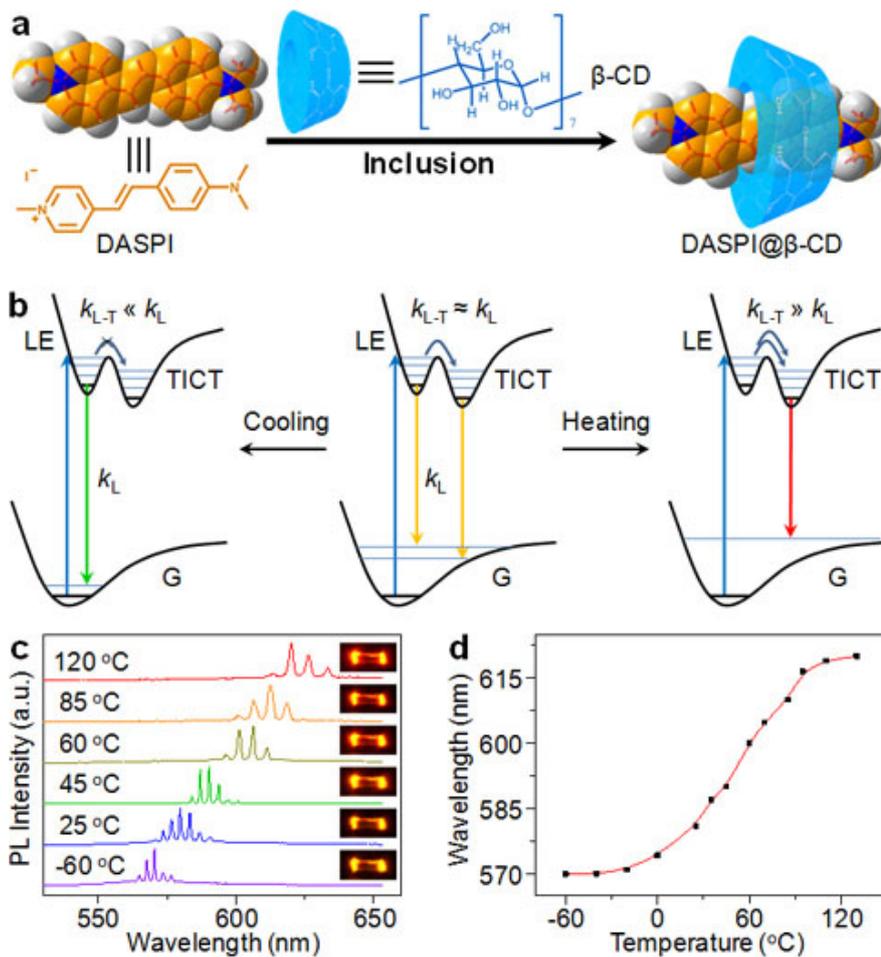


图2. 基于分子内电荷转移过程的宽谱可调谐有机微激光

激光是20世纪以来人类最伟大的发明之一，已经在军事国防、工业生产和人们日常生活的诸多领域得到了广泛应用，这些领域涉及能源、信息、生物医学等一系列战略新兴产业。随着科技的进步，激光技术也不断发展，其中微纳激光是激光技术与纳米科学交叉产生的研究前沿。在微纳尺度，激光三要素（谐振腔、增益介质、泵浦源）同传统激光器相比都有显著的不同。在国家自然科学基金委、科技部和中国科学院的大力支持下，中国科学院化学研究所光化学重点实验室赵永生课题组科研人员近年来一直致力于有机微纳激光材料与器件方面的研究，在有机微纳谐振腔结构的可控组装（*J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 7276-7279；*Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 4325-4340），回音壁模式有机微纳激光器（*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 137, 62-65，；*Acc. Chem. Res.* 2014, 47, 3448-3458），以及有机微纳激光的大面积可控集成（*Science Advances* 2015, 1, e1500257）等方面开展了系统性的研究工作。

研究发现，有机材料在发光效率、柔性、加工性等方面表现出独特的优势。有机分子种类丰富，结构可设计，性能可剪裁，在材料选择方面有很大的灵活性，同时有机材料一般具有较大的光吸收和光辐射截面，利用有机材料易掺杂的特性，可以实现全波段连续可调的受激发射，解决目前紫外和红外波段激光材料短缺的问题。更为关键的是，有机激光产生的过程中涉及全新的粒子数反转与受激发射机理。

在最近的研究中，研究人员选择了具有激发态分子内质子转移（ESIPT）过程的典型四能级分子体系，通过液相组装，可控制备了高质量的一维单晶结构法布里-珀罗模式谐振腔。在这类单晶纳米材料中，基态分子以烯醇式（E）存在，通过分子间氢键结合变得更加稳定。当分子被激发后，由于分子内电荷的重新分布，质子给体的酸性增加，质子受体的碱性增加，进而在皮秒量级时间内引起分子内质子转移，其结果是激发态分子主要以酮式形式（K）存在。激发态的K结构可通过有效的荧光辐射衰变回基态的E结构，这样，ESIPT过程就可以形成一个完整的四能级体系。其中E结构和K结构具有截然不同的分子构型和电子结构，导致光吸收和发射之间形成很大的斯托克斯位移，从而有效抑制了增益过程中的自吸收损耗，有利于构建低阈值的微纳激光器。在此基础上，通过外界作用，进一步调控酮式结构的激发态能级，实现了波长可切换的有机微纳激光（图1）。相关研究成果发表于《德国应用化学》（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 7125-7129）。

进一步，研究人员选择具有分子内电荷转移（ICT）特性的化合物作为增益材料来构筑有机微纳激光。这类化合物具有两个上能级，而且能级结构和激发态过程对不同的环境有特定的响应。首先通过超分子限域体系设计，实现了两个上能级布居数的控制。进一步通过稳态与瞬态光谱分析，提出了基于两个上能态协同增益的全新的激光产生机制，这种机制提供了一种通过控制两个上能态间的粒子数分布来调控增益区间的新思路。基于此，通过实时改变环境温度来控制分子内电荷转移过程，有效地调控了有机超分子微晶的增益区间，进而实现了发射区间连续可调的宽谱微型激光器（图2）。相关研究成果发表于《美国化学会志》（*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 1118-1121）。

以上结果表明，有机材料中丰富的激发态过程为构筑有利于粒子数反转所需的四能级系统提供了更加有效且可控的途径，此外，材料在受激状态下表现出的各种光谱特性，也为深入研究有机分子的激发态动力学提供了更加有力的手段。相关研究有助于深入理解有机微纳激光增益过程，对设计和开发新原理、高性能激光器件具有重要的指导意义。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/91005.html>