

二苯乙烯衍生物分子双光子吸收截面： 官能团对称性的影响^{*}

苏 燕 王传奎[†] 王彦华 陶丽敏

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

(2003 年 4 月 1 日收到 2003 年 10 月 14 日收到修改稿)

选取了具有不同对称性的二苯乙烯系列衍生物分子, 在 HF 水平上, 利用响应函数方法, 研究了该系列分子的单光子和双光子特性. 研究表明, 该系列分子具有较强的双光子特性. 在可见光范围内, 反对称分子的最大双光子吸收态是第一激发态, 而对称分子的最大双光子吸收出现在第四激发态. 相对于对称分子而言, 反对称分子具有更大的双光子吸收截面. 因此, 分子的对称性是否比不对称性更有利于增大分子的双光子吸收截面, 还与分子的 π 中心部分的特性有关. 还给出了电荷转移态的电荷迁移过程.

关键词: 双光子吸收, 响应函数方法, 非线性光学

PACC: 3280K, 3120A, 4265

1. 引 言

双光子吸收(TPA)由于其穿透能力强和高度空间选择性的特点, 在光动力学治癌^[1]、三维信息存储^[2]、生物体三维成像^[3]、双光子上转换激光^[4,5]、双光子光限幅^[6]及三维光刻(即三维微加工)^[7]等方面都具有诱人的应用前景, 因此有关强 TPA 分子材料的制备、结构与性能关系的研究成为目前光电子领域的前沿课题之一.

了解分子结构和分子双光子性能的关系对设计和制备强 TPA 分子材料有很大帮助. 目前理论和实验工作主要集中在有机共轭分子上, 该类分子由 π 中心部分和官能团组成, 拥有易被极化的 π 电子云. 已有的研究表明^[8], 有机共轭分子 TPA 截面的大小与分子共轭长度、 π 中心部分的特性、官能团的供吸电子能力以及官能团对称性、分子的维度等因素有关. 分子官能团的对称性按官能团供吸电子的性质分类. 对称分子是指分子两端的官能团同为供体(或受体), 而不对称分子两端的官能团具有相反

供吸电子特性. 在研究三种 π 中心类型的有机共轭分子双光子特性时, 人们发现对称分子比不对称分子更有利于增大分子的 TPA 截面^[9,10]. 然而, 这是否是一个普遍的结论, 仍然是一个需要研究的问题. 众所周知, 分子的 π 中心拥有扩展电子, 且不同类型的 π 中心具有不同强度的扩展电子. 在包括官能团的分子中, 对于电荷迁移, π 中心起到了桥梁作用, 因此官能团的电性和 π 中心的电性存在一个相对强度的关系. 本文选择二苯乙烯为 π 中心的系列衍生物, 作为研究对象, 研究了具有不同对称性组织衍生物的 TPA 性质. 结果表明在此 5 种化合物中不对称结构的分子具有更大的 TPA 截面. 因此, 分子的对称性是否比不对称性更有利于增大分子的 TPA 截面, 还与分子的 π 中心部分的特性有关.

众所周知, 在有机共轭分子的激发态中, 对有机共轭分子的非线性光学性质起决定作用的态是电荷转移态(charge-transfer states). 当分子从基态跃迁到电荷转移态时, 分子内的电荷分布会发生较大改变. 因此, 在这一过程中, 电荷如何迁移是需要研究的问题.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274044)和国家教育部高等学校骨干教师基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

2. 理论方法

2.1. 单光子吸收(OPA)

OPA 的跃迁强度由振子强度来描述

$$\delta_{\text{op}} = \frac{2\omega_f}{3} \sum_a | \langle 0 | \mu^a | f \rangle |^2, \quad (1)$$

式中 ω_f 为激发态 $|f\rangle$ 的激发能, μ^a 为电偶极矩算符, a 为分子的 x, y, z 轴.

2.2. TPA

TPA 截面与分子的三阶非线性极化率虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 有关. 当忽略非共振吸收的影响时, $\text{Im}\chi^{(3)}$ 与 TPA 跃迁矩阵元 S_{ab} 直接有关. 选 $|i\rangle$ 为初态, $|f\rangle$ 为末态, 则两态间的 TPA 跃迁矩阵元 S_{ab} 可写为^[11]

$$S_{ab} = \sum_s \left(\frac{i|\mu^a|_s \langle s | \mu^b | f \rangle}{(\omega_{si} - \omega_1)} + \frac{i|\mu^b|_s \langle s | \mu^a | f \rangle}{(\omega_{si} - \omega_2)} \right), \quad (2)$$

式中 ω_1 和 ω_2 分别为两光子的能量, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_f$, ω_f 为末态的激发能, a 和 b 分别为分子的 x, y, z 轴, s 为所有的态(包括基态), ω_{si} 为 $|s\rangle$ 态和 $|i\rangle$ 态的能量差. TPA 截面可表示为^[12]

$$\delta_{\text{tp}} = |e_1 \cdot S \cdot e_2|^2, \quad (3)$$

式中 S 为 TPA 跃迁矩阵, e_1 和 e_2 为辐射光的偏振矢量. 对取向进行平均后, δ_{tp} 可表示为

$$\delta_{\text{tp}} = F\delta_F + G\delta_G + H\delta_H, \quad (4)$$

式中

$$\delta_F = \sum_{ab} S_{aa} S_{bb}^*,$$

$$\delta_G = \sum_{ab} S_{ab} S_{ab}^*,$$

$$\delta_H = \sum_{ab} S_{ab} S_{ba}^*,$$

系数 F, G 和 H 与辐射光的偏振方向有关. 对于线偏振光, F, G 和 H 分别为 2, 2 和 2, 而对于圆偏振光, F, G 和 H 分别为 -2, 3 和 3.

选分子基态为初态, 考虑到实验中采用单色光激发 ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$), 则与实验测量结果可直接比较的 TPA 截面定义为^[12]

$$\sigma_{\text{tp}} = \frac{4\pi^2 a_0^5 \alpha}{15c_0} \frac{\omega^2 g(\omega)}{\Gamma_f} \delta_{\text{tp}}, \quad (5)$$

式中 a_0 为玻尔半径, c_0 为光速, α 为精细结构常

数, ω 为入射光的频率, $g(\omega)$ 为谱线分布形状函数, 这里假设其为一个 δ 函数. Γ_f 为末态能级展宽, 与末态的寿命有关, 本文采用一个通常的值^[10], $\Gamma_f = 0.1\text{eV}$.

3. 计算方法

从上节可见, 只有给出了 TPA 跃迁矩阵, 才可计算出分子材料的 TPA 截面. 显而易见, 计算分子的 TPA 跃迁矩阵不是一个简单的问题, 因为需要求解分子的所有激发态. 到目前为止, 人们基本上采用态求和方法^[13] (sum-over-state approach) 响应函数方法 (response function approach)^[14] 和少态方法 (few states approach)^[10, 15].

态求和方法经常被用于半经验处理分子的非线性光学性质, 尽管基本上可以描述分子的非线性光学性质, 但由于不是实际意义上的从头计算, 因此在计算分子的激发能和跃迁偶极矩时准确度不高, 从而不能较准确地给出描述非线性光学性质物理量的大小.

响应函数方法是一个准确的方法, 它是将 (2) 式中对全部态的求和转换成对一套方程组的求解, 从而极大地减小了计算量. 该方法表明分子的 TPA 跃迁矩阵对应于二次响应函数的余数,

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_m} (\omega_m - \omega) \langle \mu^i; \mu^j; \mu^k \rangle_{\frac{1}{2}\omega_m, \omega} = S_{ij} \langle m | \mu^k | 0 \rangle, \quad (6)$$

式中 $|0\rangle$ 为初态, $|m\rangle$ 为终态. $\langle \mu^i; \mu^j; \mu^k \rangle_{\frac{1}{2}\omega_m, \omega}$ 为二次响应函数, 其表达式见文献^[14], 它是通过求解一套线性方程组来获得. 该方法已经形成程序, 包括在 DALTON 程序包里^[16]. 由于受计算机能力的限制, 目前在计算较大有机分子时, DALTON 程序包只能在 HF 的水平上研究分子的 TPA 特性. 尽管响应函数方法在计算分子的 TPA 截面时仍存在一些误差, 如没有考虑电子相关能修正和分子振动修正, 但可以正确地给出不同分子 TPA 截面的对应关系.

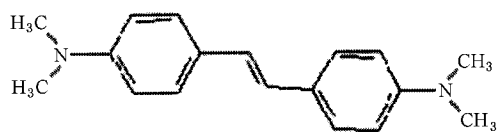
本文利用响应函数方法研究了分子 TPA 性质. 分子的几何结构是在杂化密度泛函理论 (DFT) B3LYP 水平上优化, 所选的基矢组为 6-31G*. 响应函数方法是在 HF 水平上计算, 所选的基矢组为 6-31G, 计算工作是在 DALTON 程序包上完成. 除了响应函数方法外, 其他计算工作在 GAUSSIAN-98 程序包^[17]上完成. 分子基态和电荷转移态的电荷转移过

程通过 MOLEKEL 程序^[18]来展示.

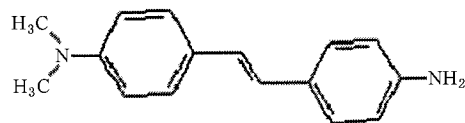
4. 研究结果

4.1. 分子结构

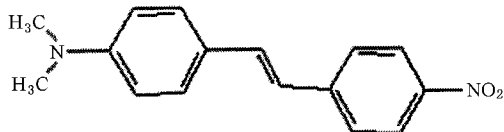
二苯乙烯系列衍生物的 TPA 性质正在引起化



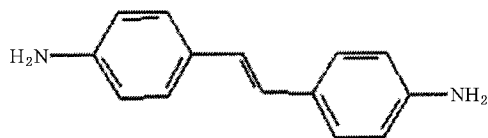
SB-dd1



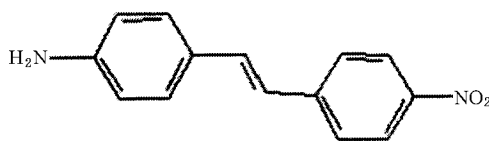
SB-dd2



SB-da



SB-DD



SB-DA

图 1 二苯乙烯系列衍生物分子结构示意图

4.2. OPA

表 1 给出分子的 5 个最低激发态的 OPA 强度和激发能. 从表 1 可见, 对所研究的分子, OPA 谱主要由第一激发态的吸收决定. 众所周知, 给电子基 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的给电子能力大于给电子基 NH_2 的. 由表

学和物理学工作者的极大兴趣^[10,19]. 该类分子具有一维特征, 为了研究官能团对称性以及供吸电子能力对分子 TPA 性质的影响, 本文设计了一系列对称取代和不对称取代的二苯乙烯衍生物, 其分子结构如图 1 所示.

优化结果表明, 该系列衍生物的二苯乙烯体处于一个平面上, 从而有利于 π 电子云的极化.

1 可见, 随着取代基给电子能力的增强, 第一激发态的 λ_{op} 发生红移, 如对于 D- π -A 型分子, 分子 SB-da 的 λ_{op} 大于分子 SB-DA 的 λ_{op} , 同样对于 D- π -D 型分子, λ_{op} 的大小顺序为 SB-dd1 > SB-dd2 > SB-DD. 在所研究的分子中, 分子 SB-da 的 OPA 强度最大, 显示出其大的电子极化.

表 1 分子的 5 个最低激发态的振子强度 δ_{op} (a. u.)、激发态的能量和波长分别为 E (eV) 和 λ_{op} (nm)

分子	E	λ_{op}	δ_{op}	分子	E	λ_{op}	δ_{op}	分子	E	λ_{op}	δ_{op}
SB-dd1	4.27	290	1.44	SB-dd2	4.33	286	1.32	SB-da	3.98	312	1.47
	5.43	228	0.0		5.45	227	0.05		4.44	279	0.0
	5.45	227	0.14		5.48	226	0.08		5.41	229	0.0
	5.77	215	0.0		5.83	212	0.0		5.48	226	0.02
	6.92	179	0.54		6.93	179	0.56		5.54	224	0.03
SB-DD	4.39	282	1.19	SB-DA	4.08	304	1.17				
	5.49	226	0.0		4.44	280	0.0				
	5.50	226	0.12		4.71	263	0.0				
	5.89	210	0.0		5.47	227	0.0				
	6.93	179	0.57		5.51	225	0.02				

4.3. TPA

分子的 5 个最低激发态的 TPA 强度见表 2. 由表 2 可见,在人们感兴趣的可见光范围内,最大的 TPA 并不总是发生于第一激发态. 这与 OPA 谱的情况不同. 一般而言,对于不对称分子,如与 OPA 谱的情况一样,第一激发态的 TPA 最大,而对于对称分子,第一激发态的 TPA 则可以忽略,第四激发态是主要的 TPA 态. 因此,对于共同的 π 中心,具有对称特征分子的最大 TPA 位置高于具有不对称特征分子的. 结合以前的工作,可以得到这样的结论,对于共同的 π 中心,要想产生趋向于紫外光的强 TPA,在

π 中心两端应该选择具有相同电性的取代基,如果要想产生趋向于红外光的强 TPA,则应该选择具有相反电性的取代基.

对于所研究的对称性分子,SB-dd1 拥有最大的 TPA 截面,而 SB-DD 的 TPA 截面最小. SB-dd1 的 TPA 截面约为 SB-dd1 的两倍和 SB-DD 的三倍. 分子 TPA 截面大小的不同是由于分子取代基的电性强弱不同. 对于这三种分子,SB-dd1 的取代基具有最强的电性,而 SB-DD 的取代基电性最弱. 因此,增加取代基电性的强度有利于提高分子的 TPA 截面. 同理,易见不对称分子 SB-da 的 TPA 截面比 SB-DA 的要大.

表 2 分子的 5 个最低激发态的 TPA 截面 δ_{TPA} (a. u.) 和 σ_{TPA} ($10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$) (单色线性偏振光的波长为 λ_{TP} (nm), 激发态的能量为 E (eV))

分子	ΔE	δ_{TP}	λ_{TP}	σ_{TPA}	分子	ΔE	δ_{TP}	λ_{TP}	σ_{TPA}
SB-dd1	4.27	0.642×10^{-3}	580	2.860×10^{-7}	SB-dd2	4.33	0.310×10^4	572	1.420×10^0
	5.43	0.114×10^5	456	8.244×10^0		5.45	0.444×10^4	454	3.222×10^0
	5.45	0.154×10^{-2}	454	1.118×10^{-6}		5.48	0.409×10^4	452	3.001×10^0
	5.77	0.165×10^6	430	1.343×10^2		5.83	0.942×10^5	424	7.827×10^1
	6.92	0.799×10^{-3}	358	9.350×10^{-7}		6.93	0.118×10^3	358	0.138×10^0
SB-da	3.98	0.423×10^6	624	1.637×10^2	SB-DD	4.39	0.315×10^{-1}	564	1.483×10^{-5}
	4.44	0.257×10^1	558	1.238×10^{-3}		5.49	0.649×10^4	452	4.780×10^0
	4.72	0.453×10^1	526	2.466×10^{-4}		5.50	0.534×10^0	452	3.947×10^{-4}
	5.48	0.400×10^4	452	2.940×10^0		5.89	0.491×10^5	420	4.164×10^1
	5.54	0.189×10^4	448	1.420×10^0		6.93	0.311×10^{-1}	358	3.600×10^{-5}
SB-DA	4.08	0.264×10^6	608	1.074×10^2					
	4.44	0.259×10^1	560	1.248×10^{-3}					
	4.71	0.449×10^1	526	2.434×10^{-3}					
	5.47	0.207×10^5	545	1.514×10^1					
	5.51	0.199×10^5	450	1.477×10^1					

在所研究的分子中,SB-da 的 TPA 截面最大. 一般而言,人们认为对称性分子的 TPA 截面大于不对称分子,这也往往是实验工作者设计大的 TPA 特性分子所遵循的一条准则. 但对于本文所研究的分子,不对称分子的 TPA 截面要大于对称分子. 因此这一准则还与 π 中心的特性有关,即在设计具有大的 TPA 特性分子时,在安排取代基时还要考虑分子的 π 中心的特性. 为清楚起见,图 2 给出不同分子的最大 TPA 截面的位置和大小.

4.4. 电荷转移过程

众所周知,分子的最大 TPA 态是电荷转移态. 电荷转移态具有较大的跃迁偶极距,因此有利于 TPA. 对于所研究的分子,不对称分子的电荷转移态是第一激发态,而对称分子的电荷转移态是第四激发态. 分子吸收双光子跃迁到电荷转移态的电荷转移过程见图 3. 图 3 给出电荷转移态的电荷密度分布和基态的电荷密度分布之差. 图 3(a)和(b)分别对应不对称分子和对称分子. 值得注意的是,对于

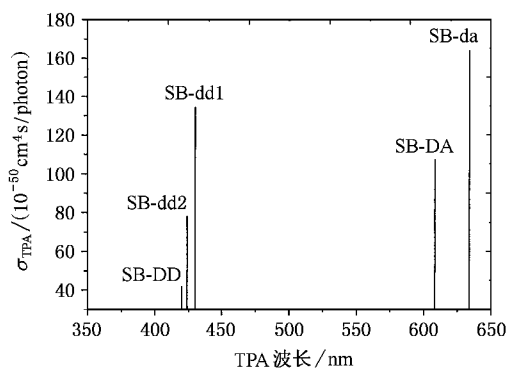


图2 分子的最大 TPA 截面

不对称分子电荷转移是从受体转换到给体,而对称的 D- π -D 型分子的电荷转移是从中间转移到给体.图 3 中电荷转移过程表明基态和激发态具有较大差别的电荷分布,进一步说明电荷转移态具有强的 TPA 特性.

5. 结 论

本文选择二苯乙烯 π 中心的系列衍生物作为研究对象,研究了具有不同对称性组合衍生物的 TPA 性质.计算结果表明在此类化合物中不对称结构的

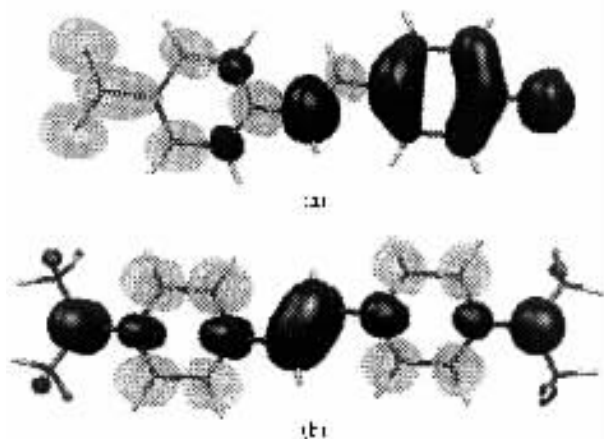


图3 (a) SB-DA 和 (b) SB-dd1 分子从基态到电荷转移态的电荷迁移过程 灰色点线部分为给出电荷,黑色实线部分为得到电荷

分子具有更大的 TPA 截面,从而说明分子的对称性是否比不对称性更有利于增大分子的 TPA 截面还与与分子的 π 中心部分的电性有关.因此,在合成强 TPA 分子材料时,需要考虑共轭分子的 π 中心和供体(受体)的相对电性.本工作有助于寻找分子结构与性质的关系.

感谢与瑞典皇家工学院罗毅博士的建设性讨论.

- [1] He G S , Bhawalkar J D , Zhao C F and Prasad P N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2433
- [2] Cumpston B H *et al* 1999 *Nature* **51** 398
- [3] Köhler R H , Cao J , Zipfel W R , Webb W W and Hansen M R 1997 *Science* **276** 2039
- [4] He G S , Zhao C F , Bhawalkar J D and Prasad P N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3703
- [5] Zhao B , Wu Y , Sun Z R and Wang Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 730 (in Chinese) [赵 波、吴 芸、孙真荣、王祖庚 2000 物理学报 **49** 730]
- [6] Ehrlich J E , Wu X L , Lee I Y S , Röckel H , Marder S R and Perry J W 1997 *Opt. Lett.* **22** 1843
- [7] Wu E S , Strickler J H , Harrell W R and Webb W W 1992 *Proc. SPIE* **1674** 776
- [8] Luo Y , Macak P , Norman P , Wang C K and Agren H 2001 *Nonlinear Opt.* **27** 33
- [9] Wang C K , Macak P , Luo Y and Agren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [10] Albota M *et al* 1998 *Science* **281** 1653
- [11] Shen Y R 1984 *The Principles of Nonlinear Optics* (New York : Wiley)
- [12] Monson P R and McClain W M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 29
- [13] Kogej T , Beljonne D , Meyers F , Perry J W , Marder S R and Bredas J L 1998 *Chem. Phys. Lett.* **298** 1
- [14] Olsen J and Jørgensen P 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 3235
- [15] Cronstrand P , Luo Y and Agren H 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 262
- [16] DALTON References in <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/>
- [17] GAUSSIAN98 References in <http://www.gaussian.com>
- [18] MOLEKEL References in <http://www.cscs.ch/molekel/>
- [19] Ren A M , Feng J K , Guo J F , Zhang S Q and Cheng H 2001 *Acta Chem. Sin.* **59** 2126 (in Chinese) [任爱民、封继康、郭景富、张锁秦、程 红 2001 化学学报 **59** 2126]

The influence of symmetries of the substituted donor and acceptor on two-photon absorption cross sections of trans-stilbene derivatives *

Su Yan Wang Chuan-Kui[†] Wang Yan-Hua Tao Li-Min

(*Department of Physics , Shandong Normal University , Jinan 250014 ,China*)

(Received 1 April 2003 ; revised manuscript received 14 October 2003)

Abstract

We have designed a series of trans-stilbene derivatives with different arrangement of the substituents and studied their one-photon and two-photon absorption properties by using the response theory methods at HF level. The calculations show that these molecules have strong two-photon absorption cross sections. In the visible light region, the maximum two-photon absorption cross section for molecules with asymmetric substitution of the donor and acceptor occurs in the first excited state, while for the symmetric substitution cases it occurs in the fourth excited state. The asymmetry-substituted molecules have a larger two-photon absorption cross section than the symmetry substituted molecules, indicating that the effect of the different kinds of substituents on the two-photon absorption of molecules is related to the property of their π -centers. The charge-transfer process for the charge-transfer states was visualized in order to understand their maximal two-photon absorption cross sections.

Keywords : two-photon absorption, response function method, nonlinear optics

PACC : 3280K, 3120A, 4265

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.10274044), and the Foundation for Outstanding Teachers in Higher Education Institutions, Ministry of Education of China.

[†] Corresponding author. E-mail :ckwang@sdu.edu.cn