

# 1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物 的双光子吸收截面\*

赵珂<sup>1)†</sup> 孙元红<sup>1)</sup> 王传奎<sup>1)‡</sup> 罗毅<sup>2)</sup> 张献<sup>3)</sup> 于晓强<sup>3)</sup> 蒋民华<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014, 中国)

<sup>2)</sup> Laboratory of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, SCFAB, S-10691 Stockholm, Sweden)

<sup>3)</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100, 中国)

(2004 年 6 月 8 日收到, 2004 年 10 月 2 日收到修改稿)

在 HF 水平上, 利用解析响应函数方法, 研究了 1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物分子的单光子和双光子吸收特性. 实验测量了反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁氨基苯基乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子的单光子和双光子荧光谱. 研究表明该系列分子具有较强的双光子吸收特性. 在低能量范围内, 对于 D- $\pi$ -A 型分子, 分子的单光子吸收强度和双光子吸收截面最大值都发生在分子的第一激发态. 对于 D- $\pi$ -D 型分子, 单光子吸收强度最大值出现在分子的第一激发态, 而最大双光子吸收值则对应于分子的第二激发态. 分子的单和双光子吸收强度和分子官能团的电性有关. 对于由该类  $\pi$  中心部分构成的分子, 其对称型不一定比不对称型更有利于提高双光子吸收截面. 分子基态与电荷转移态的电荷转移过程定性地解释了双光子聚合反应的聚合机理.

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

双光子吸收是指在强激光作用下, 介质分子同时吸收两个光子通过一个虚中间态跃迁到高能态的过程. 早在 1931 年, Göppert-Mayer 就从理论上预言了双光子吸收的存在, 并用二阶微扰理论导出了双光子过程的跃迁概率<sup>[1]</sup>. 但是, 直到上世纪 60 年代初激光器出现后, 才由 Kaiser 等首先从实验上证实了双光子吸收过程的存在<sup>[2]</sup>. 双光子吸收具有长波吸收短波发射的特点, 激发光对介质穿透率高, 并且, 吸收强度与入射光强的平方成正比. 因此, 在聚焦情况下, 双光子吸收只局限在焦点附近极小的空间内, 具有高度空间选择性. 因此, 具有大的双光子吸收截面的材料在诸如双光子荧光显微和成像<sup>[3]</sup>、三维光信息存储<sup>[4]</sup>、光学微加工<sup>[5]</sup>、频率上转

换激励<sup>[6]</sup>、光学限幅<sup>[7]</sup>及光生物学等许多领域展示出良好的应用前景.

然而, 由于一般材料的双光子吸收截面很小, 双光子吸收的实际应用受到限制. 近年来, 从理论和实验上寻找和合成强双光子吸收分子材料已成为前沿研究领域之一. 有机共轭分子由于具有结构多样性和易剪裁性以及扩展电子, 从而成为目前理论和实验工作研究的热点. 易见, 了解分子结构和分子双光子性能的关系对设计和制备强双光子吸收分子材料有很大帮助. 已有的研究表明<sup>[8-11]</sup>, 有机共轭分子双光子吸收截面的大小与分子共轭长度、共轭母体的平面性、 $\pi$  中心部分的特性、官能团的供吸电子能力以及官能团的对称性、分子的维度等因素有关. 按供吸电子的性质分类, 官能团分为给体(D)和受体(A)两类. 对称分子是指分子两端的官能团同为给(受)体, 而不对称分子两端的官能团具

\* 国家自然科学基金项目(批准号: 10274044)和山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(批准号: 03BS061)和瑞典国际发展合作基金项目(Sida)资助的课题.

† E-mail: zhaoke@sdu.edu.cn

‡ 通讯联系人: ckwang@sdu.edu.cn

有相反的供吸电子特性。因此,实验工作者选择不同的 $\pi$ 中心和不同的官能团以及不同的组合来合成分子,以寻求具有强双光子吸收的分子材料。最近,山东大学晶体材料国家重点实验室合成了反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁氨基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子,测量了其晶体结构和单光子和双光子荧光谱。测量结果表明该分子具有较强的双光子吸收性质。本文主要从理论上研究了该分子的单光子和双光子吸收特性,在此基础上,设计了1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物分子,并研究了它们的光学性质。

## 2. 理论方法

单光子吸收(OPA)的跃迁强度由振子强度来描述,

$$\delta_{\text{op}} = \frac{2\omega_f}{3} \sum_{\alpha} | \langle 0 | \mu^{\alpha} | f \rangle |^2. \quad (1)$$

在(1)式中, $\omega_f$ 表示激发态 $|f\rangle$ 的激发能, $\mu^{\alpha}$ 是电偶极矩算符, $\alpha$ 代表分子的 $x, y, z$ 轴。

双光子吸收(TPA)是一个三阶非线性耗散过程。双光子吸收截面与三阶非线性极化率的虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 有关。当忽略非共振吸收的影响时, $\text{Im}\chi^{(3)}$ 可由TPA跃迁矩阵元 $S_{\alpha\beta}$ 表示。选 $|i\rangle$ 为初态, $|f\rangle$ 为末态,则两态间的TPA跃迁矩阵元 $S_{\alpha\beta}$ 可写为<sup>[12]</sup>

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

这里, $\omega_1$ 和 $\omega_2$ 分别是两光子的能量, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_f$ , $\omega_f$ 是末态的激发能, $\alpha$ 和 $\beta$ 分别代表分子的 $x, y, z$ 轴, $s$ 代表所有的态(包括基态), $\omega_{si}$ 是 $|s\rangle$ 态和 $|i\rangle$ 态的能量差。TPA截面可表示为<sup>[13]</sup>

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

其中 $S$ 是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, $\delta_{\text{tp}}$ 可表示为

$$\delta_{\text{tp}} = \sum_{\alpha\beta} [ F \times S_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta}^* + G \times S_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^* + H \times S_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha}^* ]. \quad (4)$$

系数 $F, G, H$ 分别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( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ),即对应于两筒并光子吸收的过程,则同实验测量结果可直接比较的双光子吸收截面定义为<sup>[13]</sup>

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

其中 $a_0$ 为玻尔半径, $c$ 为光速, $\alpha$ 为精细结构常数, $\omega$ 为入射光的频率, $g(\omega)$ 是谱线分布形状函数,这里假设其为 $\delta$ 函数。 $\Gamma_f$ 为末态能级展宽,与末态的寿命有关,在本文中采用一个通常的值<sup>[10]</sup>, $\Gamma_f = 0.1\text{eV}$ 约对应于6fs。

## 3. 计算方法

由(4)可知,在计算分子材料的TPA截面时,关键是要求出TPA跃迁矩阵。显然,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,人们主要采用态求和方法<sup>[14]</sup>(Sum-Over-State Approach)、响应函数方法(Response Function Approach)<sup>[15]</sup>和少态方法(Few States Approach)<sup>[10,16]</sup>。

态求和方法需要知道所有激发态的性质,因此从数值计算的角度看不易实现。人们往往采取截断近似,并采用半经验方法计算分子激发态的性质。

响应函数方法是一种准确有效的方法。响应函数方法描述了分子特性对外场微扰的响应,是一种含时微扰方法。它将(2)式中对全部态的求和转换成对一套方程组的求解,从而极大地减少了计算量。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,

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

其中 $|0\rangle$ 是初态, $|m\rangle$ 是终态。 $\ll \mu^i \langle i | \mu^j | m \rangle \mu^k \gg \frac{1}{2} \omega_m \omega$ 是二次响应函数,其表达式见文献[15],该理论方法已经程序化<sup>[17]</sup>。

本文利用响应函数方法研究了分子单光子和双光子吸收性质。分子的几何结构是在杂化密度泛函理论(DFT)B3LYP水平上优化。所选的基矢组均为6-31G。除响应函数方法以外,其他计算工作在GAUSSIAN-98程序包<sup>[18]</sup>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<sup>[19]</sup>来展示。

## 4. 结果与讨论

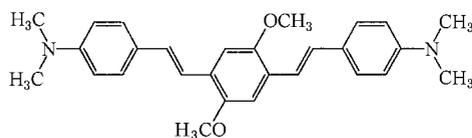
### 4.1. 分子结构

实验室合成的反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子如图1所示.表1给出了优化的单分子几何结构与实验测得的晶体结构的主要参数.由表1可见,理论结果和实验结果符合得较好,说明了单分子几何优化结构的可靠性.除了 $\alpha(5)-\alpha(6)$ 键外,分子固相键长比气相键长要短,这是由于分子形成晶体时,分子间表现出较强的相互作用,从而引起分子结构的较大变化.该分子的三个苯环以及苯环之间的碳碳双键基本上处于同一平面,从而有利于 $\pi$ 电子云的极化.

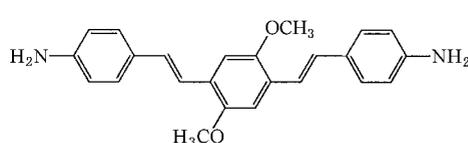
表1 反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子的各键长/nm

	N(1)-(2)	(3)-(4)	(4)-(5)	(5)-(6)	(7)-(8)	(8)-(9)
气相	0.1405	0.1462	0.1358	0.1459	0.1399	0.1447
晶体	0.1383	0.1461	0.1326	0.1479	0.1380	0.1419

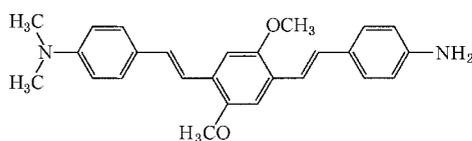
为了研究官能团对称性和官能团供吸电子能力



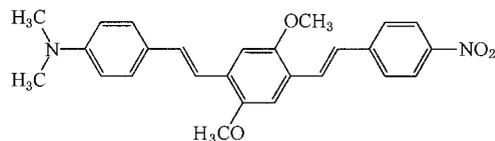
SNU-1



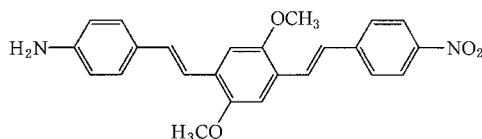
SNU-2



SNU-3

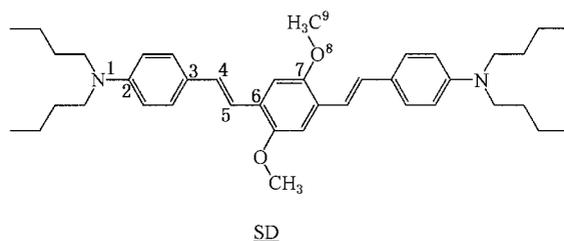


SNU-4



SNU-5

图2 1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物分子



SD

图1 反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子

对分子光学性质的影响,我们进一步设计了一系列对称取代和不对称取代的1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯衍生物(见图2).其中SNU-1,SNU-2,SNU-3属于D- $\pi$ -D型对称分子,而SNU-4和SNU-5是D- $\pi$ -A型不对称分子.优化结果表明,该系列衍生物的 $\pi$ 中心部分具有良好的平面性,从而有利于 $\pi$ 电子云的极化.

### 4.2. 单光子和双光子荧光光谱

实验测量了反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子在甲苯溶剂中的单光子和双光子荧光光谱(见图3).样品浓度为 $10^{-2}$ M/L,所用激光的脉冲宽度为180fs,重复频率为76MHz.图3曲线(1)是单光子荧光光谱,所用的抽运激光波长为

$\lambda = 400\text{nm}$ , 曲线(2)是双光子荧光谱, 所用的抽运激光波长为  $\lambda = 800\text{nm}$ . 由于单光子和双光子跃迁选择定则不同, 因此单光子和双光子的荧光谱有较大的差别. 除了谱强度不同外, 单光子荧光谱的峰值出现在  $\lambda = 460\text{nm}$  和  $\lambda = 490\text{nm}$ , 而双光子荧光谱的峰值出现在  $\lambda = 485\text{nm}$  和  $525\text{nm}$  处.

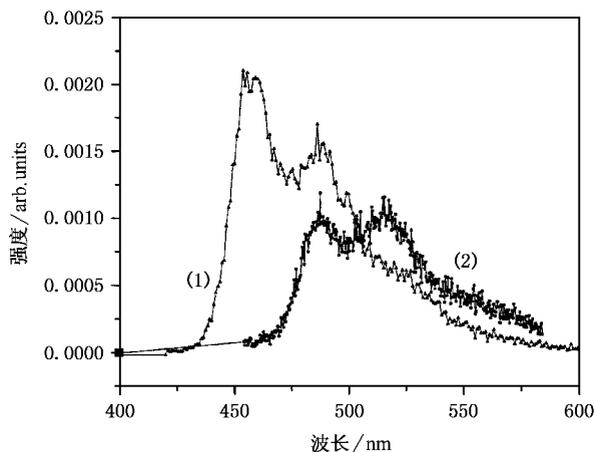


图3 反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子的单光子(1)和双光子荧光谱(2)

### 4.3. 单光子吸收

表2给出了1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物分子最低激发态的单光子吸收强度. 由表2可见, 在低能量范围内, 所有分子的单光子吸收峰值均出现在第一激发态. SD分子具有最大的单光子吸收强度,  $\delta_{op} = 2.63\text{arb. units.}$ , 其吸收波长为  $\lambda = 339\text{nm}$ . 而SNU-2分子具有最小的单光子吸收强度,  $\delta_{op} = 2.17\text{a. u.}$ , 其吸收波长为  $\lambda = 333\text{nm}$ . 对于D- $\pi$ -

D型分子, 单光子吸收强度强弱的顺序为  $SD > \text{SNU-1} > \text{SNU-3} > \text{SNU-2}$ , 其激发态波长的大小具有相同的顺序. 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  $\text{NH}_2$ . 因此, 计算结果证明, 随着官能团给电子能力的增强, 单光子吸收强度增大, 其激发能量红移. 对于D- $\pi$ -A型分子, SNU-4的单光子吸收强度亦大于SNU-5的单光子吸收强度, 且激发态能量红移.

实验在测量反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子的单光子荧光谱时, 所用的激发能量小于目前理论计算的最低激发态能量. 考虑到理论计算是在HF水平上, 即没有考虑相关能. 而相关能的计入将会减少分子的激发态能量<sup>[20]</sup>. 另外, 测量在溶剂中进行, 溶剂效应亦将减少激发态能量<sup>[21]</sup>. 因此, 可以认为分子是属于近共振吸收. 这导致了荧光强度比较大. 另外, 荧光谱峰值所在能量小于激发能量. 这是因为分子在辐射跃迁前经历了激发态内振动态的转移.

### 4.4. 双光子吸收

TPA的选择定则不同于OPA, 对于单光子跃迁始态和终态必须具有相反的宇称, 双光子跃迁则要求始态和终态的宇称相同. 对于具有混合宇称的态, TPA和OPA均可以发生.

表3给出了分子的四个最低激发态的双光子吸收强度和吸收截面. 由表3可见, 与OPA谱不同, 在低能量范围内, 最大的TPA并不总是发生在第一激发态. 对于不对称分子, 如同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很小, 第二激发态是主要的TPA态. 结合

表2 分子的四个最低激发态的振子强度  $\delta_{op}$ , 激发态的能量和波长分别为  $\omega$  和  $\lambda_{op}$

分子	$\omega/\text{eV}$	$\lambda_{op}/\text{nm}$	$\delta_{op}/\text{arb. units.}$	分子	$\omega/\text{eV}$	$\lambda_{op}/\text{nm}$	$\delta_{op}/\text{arb. units.}$	分子	$\omega/\text{eV}$	$\lambda_{op}/\text{nm}$	$\delta_{op}/\text{arb. units.}$
SD	3.65	339	2.63	SNU-1	3.66	338	2.40	SNU-2	3.71	333	2.17
	4.73	261	0.02		4.73	261	0.02		4.81	257	0.02
	5.32	232	0.04		5.32	232	0.03		5.33	232	0.01
	4.43	228	0.03		5.41	229	0.04		5.42	228	0.04
SNU-3	3.69	335	2.29	SNU-4	3.46	357	2.39	SNU-5	3.49	354	2.27
	4.76	260	0.02		4.08	303	0.00		4.08	257	0.00
	5.33	232	0.02		4.44	279	0.00		4.44	279	0.00
	5.42	228	0.03		4.52	274	0.04		4.56	271	0.03

以前的工作,可以得到这样的结论,对于共同的 $\pi$ 中心,要想产生趋向于紫外的强 TPA,在 $\pi$ 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的强 TPA,则应该选择具有相反电性的取代基.

在人们感兴趣的能量范围内,SD 分子具有最大的 TPA 截面, $\sigma_{\text{tp}} = 3.95 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$ ,而 SNU-2 分子的 TPA 截面最小, $\sigma_{\text{tp}} = 1.78 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$ . 因此,分子双光子吸收强度与官能团的供电能力强弱有关. SNU-3 分子和 SNU-4 分子的一端具

有相同的官能团  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ,但另一端不同. SNU-4 分子具有不对称的 D- $\pi$ -A 型结构,而 SNU-3 分子具有对称的 D- $\pi$ -D 型结构. 由表可见, SNU-4 分子的 TPA 截面, $\sigma_{\text{tp}} = 3.13 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$ ,大于 SNU-3 分子的值, $\sigma_{\text{tp}} = 2.27 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$ . 因此,对称分子是否比不对称分子更有利于提高双光子吸收截面,还与分子的 $\pi$ 中心特性有关. 需要说明的是,1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物比二苯乙烯系列相应衍生物具有更好的双光子性质<sup>[22]</sup>.

表 3 分子的四个最低激发态的 TPA 截面  $\delta_{\text{tp}}$  和  $\sigma_{\text{tp}}$ . 单色线偏振光的波长为  $\lambda_{\text{tp}}$ , 激发态的能量为  $\omega$

分子	$\omega/\text{eV}$	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\delta_{\text{tp}}/\text{arb. units.}$	$\sigma_{\text{tp}}/(\text{10}^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon})$	分子	$\omega/\text{eV}$	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\delta_{\text{tp}}/\text{arb. units.}$	$\sigma_{\text{tp}}/(\text{10}^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon})$
SD	3.65	678	$3.97 \times 10^2$	0.13	SNU-1	3.66	676	$4.23 \times 10^2$	0.14
	4.73	522	$7.22 \times 10^2$	394.90		4.73	522	$5.33 \times 10^2$	291.53
	5.32	464	$1.25 \times 10^2$	86.49		5.32	464	$9.65 \times 10^2$	66.77
	5.43	456	$8.79 \times 10^2$	63.36		5.41	458	$8.67 \times 10^2$	62.04
SNU-2	3.71	666	$4.03 \times 10^2$	0.14	SNU-3	3.69	670	$3.17 \times 10^2$	1.06
	4.81	514	$3.14 \times 10^2$	177.60		4.76	520	$4.10 \times 10^2$	227.10
	5.33	464	$6.52 \times 10^2$	45.28		5.33	464	$6.24 \times 10^2$	43.34
	5.42	456	$5.95 \times 10^2$	42.73		5.42	456	$6.73 \times 10^2$	41.15
SNU-4	3.46	714	$1.07 \times 10^2$	313.16	SNU-5	3.49	708	$8.96 \times 10^2$	266.80
	4.08	606	$2.48 \times 10^2$	0.00		4.08	514	$2.48 \times 10^2$	0.00
	4.44	558	$8.98 \times 10^2$	0.00		4.44	558	$8.82 \times 10^2$	0.00
	4.52	548	$4.02 \times 10^2$	20.08		4.56	542	$7.21 \times 10^2$	36.65

实验在测量反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁胺基苯乙炔)-1,4-二甲氧基苯分子的双光子荧光谱时,所用的激发能量为单光子情况的一半. 由以上计算可知,对于该分子,单光子吸收最大和双光子吸收最大不是出现在同一个激发态. 因此,在实验条件下,双光子吸收比较弱,导致了荧光强度比较小.

#### 4.5. 电荷转移过程

众所周知,在有机共轭分子的激发态中,电荷转移态(Charge-Transfer State)对有机共轭分子的光学性质起决定作用. 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. 为了更好地了解这个电荷转移过程,我们给出了分子的基态与电荷转移态的电荷转移图. 图 4 是分子由基态跃迁到电荷转移态的电荷转移过程,灰色部分代表给出电荷程度,而黑色部分代表得到电荷程度. 图 4 (a) 和 (b) 分别对应不对称分子和对称分子. 对于不对称分子电荷转移是从受体转移到给体,而对称的

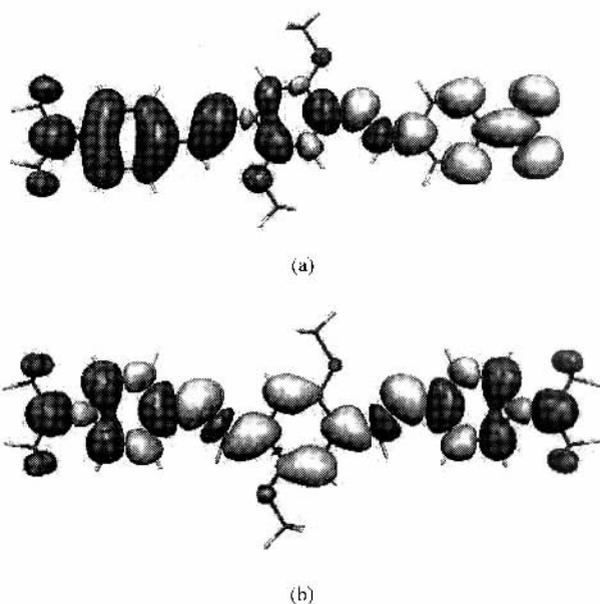


图 4 (a) SNU-4 和 (b) SNU-1 分子电荷转移态的电荷迁移过程. 灰色部分代表给出电荷,黑色部分表示得到电荷

D- $\pi$ -D 分子的电荷转移是从苯环转移到给体. 电荷转移过程使得电子给体的一端聚集了较多的电子, 随时可以向周围抛出一个电子引发聚合反应, 从而可以定性解释双光子引发聚合反应的聚合机理.

## 5. 结 论

我们计算了实验室新合成的反,反-2,5-双(4'-N,N-二丁氨基苯乙烯)-1,4-二甲氧基苯分子的单光子和双光子吸收截面,在此基础上,设计和研究了不同类型的 1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍

物的单和双光子吸收特性. 计算结果表明,在感兴趣的能量范围内,分子的单光子吸收强度最大值发生在分子的第一激发态. 对于 D- $\pi$ -D 型分子,双光子吸收最大值出现在分子的第二激发态,而对于 D- $\pi$ -A 型分子的最大双光子吸收值对应于分子的第一激发态. 分子的单和双光子吸收强度和分子官能团的电性有关. 1,4-二甲氧基-2,5-二乙烯基苯系列衍生物比二苯乙烯系列衍生物分子具有更好的双光子性质. 分子基态与电荷转移态的电荷转移过程从理论上定性解释了双光子聚合反应的聚合机理. 本工作有助于寻找分子结构和性质的关系.

- [ 1 ] Göppert-Mayer M 1931 *Ann. Phys. Lpz.* **9** 273
- [ 2 ] Kaiser W and Garrett C G B 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 229
- [ 3 ] Denk W, Strickler J H and Webb W W 1990 *Science* **248** 73
- [ 4 ] Parthenopoulos D A and Rentzepis P M 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 5814
- [ 5 ] Wu E S, Strickler J H, Harrell W R and Webb W W 1992 *SPIE Proc.* **1674** 776
- [ 6 ] Abboto A, Beverina L, Bozio R, Bradamante S, Pagani G A and Signorini R 2001 *Synth. Met.* **121** 1755
- [ 7 ] Ehrlich J E, Wu X L, Lee L Y S, Hu Z Y, Rockel H, Marder S R and Perry J W 1997 *Opt. Lett.* **22** 1843
- [ 8 ] Luo Y, Macak P, Norman P, Wang C K and Ågren H 2001 *Nonlinear Optics* **27** 33
- [ 9 ] Wang C K, Macak P, Luo Y and Ågren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [ 10 ] Albota M *et al* 1998 *Science* **281** 1653
- [ 11 ] Sun Y H, Zhao K, Wang C K and Luo Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 115
- [ 12 ] Shen Y R 1984 *The Principles of Nonlinear Optics* ( New York : Wiley )
- [ 13 ] Monson P R and McClain W M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 29
- [ 14 ] Kogej T, Beljonne D, Meyers F, Perry J W, Marder S R and Bredas J L 1998 *Chem. Phys. Lett.* **298** 1
- [ 15 ] Olsen J and Jørgensen P 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 3235
- [ 16 ] Cronstrand P, Luo Y and Ågren H 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 262
- [ 17 ] Dalton References in <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/>
- [ 18 ] Gaussian98 References in <http://www.gaussian.com>
- [ 19 ] Moleekel References in <http://www.cscs.ch/molekel>
- [ 20 ] Wang C K, Wang Y H, Su Y and Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4409
- [ 21 ] Wang C K, Zhao K, Su Y, Ren Y, Zhao X and Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1208
- [ 22 ] Su Y, Wang C K, Wang Y H and Tao L M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 in Chinese ] 苏燕、王传奎、王彦华、陶丽敏 2004 物理学报 **53** 2112 ]

# Studies on two-photon absorption cross-sections of 1,4-dimethoxy-2,5-divinyl-benzene derivatives<sup>\*</sup>

Zhao Ke<sup>1)†</sup> Sun Yuan-Hong<sup>1)</sup> Wang Chuan-Kui<sup>1)‡\*</sup> Luo Yi<sup>2)</sup> Zhang Xian<sup>3)</sup> Yu Xiao-Qiang<sup>3)</sup> Jiang Min-Hua<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China

<sup>2)</sup> Laboratory of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, SCFAB, S-10691 Stockholm, Sweden

<sup>3)</sup> State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

(Received 8 June 2004; revised manuscript received 2 October 2004)

## Abstract

The one-photon and two-photon absorption properties of a series of 1,4-dimethoxy-2,5-divinyl-benzene derivatives are investigated by use of the analytic response theory at HF level. The one-photon and two-photon fluorescence spectra of E,E-2,5-Bis[4'-(N,N-di-n-butylamino)styryl]-1,4-dimethoxybenzene are measured. The numerical results show that these molecules have strong two-photon absorption cross sections. In the visible light region, the maximal one-photon absorption strengths of the molecules occur in the first excited state. Furthermore, the maximal two-photon absorption cross sections of the D- $\pi$ -A typed molecules still appear in the first state, but for D- $\pi$ -D typed molecules the second excited state has the maximal two-photon absorption cross-section. The optical properties of the molecules are closely related to the electric property of the donor and acceptor. The symmetrically substituted molecules can not be determined to have a larger two-photon absorption cross section than the asymmetrically substituted molecules for such a kind of  $\pi$ -center. The charge-transfer process for the charge-transfer states is displayed, and then the mechanism of photopolymerization is discussed qualitatively.

**Keywords:** two-photon absorption, response function approach, nonlinear optics

**PACC:** 3280K, 3120A, 4265

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274044), Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation (Grant No. 03BS061) and Swedish International Development Cooperation Agency (Sida).

<sup>†</sup> E-mail: zhaoke@sdu.edu.cn

<sup>‡</sup> To whom the corresponding should be: ckwang@sdu.edu.cn