

新型多共轭链有机分子双光子吸收特性的理论研究^{*}

孙元红^{1)†} 王传奎²⁾

1) 山东警察学院公共基础部, 济南 250014)

2) 山东师范大学物理系, 济南 250014)

(2008 年 11 月 17 日收到, 2009 年 2 月 28 日收到修改稿)

在密度泛函理论水平上, 利用解析响应函数方法研究了以(4-{2[4-(2-吡啶-4-乙炔基)-苯基]-乙炔基}-苯基)-胺为基本结构单元的单支、双支和三支共轭链有机分子的单光子和双光子吸收特性. 计算结果表明, 这三种有机分子都具有较大的线性和非线性吸收强度. 在紫外-可见光区域, 它们的单光子吸收谱都存在两个峰, 这与实验结果符合较好. 在近红外区域, 多共轭链有机分子呈现出宽达 300 nm 的宽带双光子吸收, 单支、双支和三支分子的最大双光子吸收截面比约为 1.0:2.3:4.0, 其中三支分子具有最大的双光子吸收截面 $101.73 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$. 从理论上进一步证实, 增加分子的共轭链可有效提高分子的双光子吸收特性. 同时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, 多共轭链有机分子

PACC: 3280K, 3120A, 4265

1. 引言

双光子吸收(TPA)是指在强激光作用下, 非线性介质通过虚中间态同时吸收两个光子, 从基态跃迁到两倍光子能量的激发态的过程. TPA 的特征为: 介质对波长较长的光的吸收和色散作用较小, 激发光对介质的穿透率高; 且双光子跃迁概率与入射光强的平方成正比. 在激光束紧聚焦情况下, TPA 只局限在焦点附近极小的空间内, 具有高度的空间选择性. 因此, 具有大的 TPA 截面的材料在诸如双光子荧光显微和成像、三维光信息存储、光学微加工、频率上转换激光、光学限幅以及光生物学等许多领域展现出诱人的应用前景^[1-3].

在 20 世纪 90 年代以前, 由于所研究材料的 TPA 截面较小, 使得 TPA 的实际应用受到限制. 90 年代之后, 人们发现有机分子材料由于具有扩展 π 电子共轭体系, 从而表现出优良的非线性光学性质, 加之有机分子的结构多样性和易裁剪性, 可进行分子设计和合成, 得到具有某些特定性能的材料. 因此, 寻找和制备强双光子分子材料已成为目前理论和实验研究的热点. 现有的研究表明^[4-9], 分子 TPA 截面与分子的结构有关, 比如分子 π 共轭中心

的特性、分子两端官能团(供/吸)电子的能力、官能团的对称性以及分子的维度等等.

传统的 TPA 有机分子一般只有一个共轭链, TPA 带较窄, 且通过增强官能团的供(吸)电子能力和改变分子链的长度来增大 TPA 截面是有限的, 双光子应用受到限制. 近年来, 探索多维树枝状有机分子的强 TPA 特性成为实验和理论的研究热点之一^[10-15]. 这类分子主要是基于带有同一结构单元的树枝状或三维网状结构的大共轭链体系分子, 相对于一维链状分子, 该类分子的共轭链显著增长, 共轭程度明显增大, 电子的离域程度也相应提高, 可有效增大分子的 TPA 截面. 最近, 山东大学晶体材料国家重点实验室合成了以(4-{2[4-(2-吡啶-4-乙炔基)-苯基]-乙炔基}-苯基)-胺为基本结构单元的单支、双支和三支共轭链有机分子, 通过实验测量得到了分子在氯仿溶剂中的单光子吸收(OPA)谱、单光子和双光子荧光谱^[16, 17]. 本文主要从理论上研究了这三种分子的 OPA 和 TPA 特性, 并和实验结果进行了比较.

2. 理论方法

OPA 的跃迁概率由振子强度来描述, 即

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB806000)和山东省自然科学基金重点项目(批准号: Z2007A02)资助的课题.

[†] E-mail: yhsunhill@126.com

$$\delta_{\text{op}} = \frac{2}{3} \sum_{\alpha} |0| \mu_{\alpha} |f|^2, \quad (1)$$

式中 $|0\rangle$ 和 $|f\rangle$ 分别表示基态和末态, ω_f 表示末态 $|f\rangle$ 的激发能, μ_{α} 是电偶极矩算符, α 代表分子的 x, y, z 轴.

按照态求和规则, 双光子共振吸收的跃迁矩阵元可表示为

$$S_{\alpha\beta} = \sum_j \left[\frac{0|\mu_{\alpha}|j\rangle\langle j|\mu_{\beta}|f\rangle}{\omega_j - \omega_f/2} + \frac{0|\mu_{\beta}|j\rangle\langle j|\mu_{\alpha}|f\rangle}{\omega_j - \omega_f/2} \right], \quad (2)$$

式中 ω_1 和 ω_2 表示两入射光子的能量, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_f$, j 表示所有的态, ω_j 是态 j 的激发能, α, β 分别表示分子的 x, y, z 轴. 分子的 TPA 概率定义为^[18]

$$\delta_{\text{tp}} = |\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_2|^2, \quad (3)$$

式中 \mathbf{S} 是双光子跃迁矩阵元, \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 为辐射光的偏振矢量. 对取向进行平均, δ_{tp} 可表示为

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

这里,

$$\delta_F = \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta}^*,$$

$$\delta_G = \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^*,$$

$$\delta_H = \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\alpha} S_{\beta\alpha}^*.$$

(4) 式中的系数 F, G, H 与辐射光的偏振方向有关, 对于线偏振光, F, G, H 分别取 $2, 2, 2$, 而对于圆偏振光, F, G, H 分别取 $-2, 3$ 和 3 . 与实验测量结果直接进行比较的 TPA 截面公式定义为

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

式中 a_0 是玻尔半径, c_0 是光速, α 是精细结构常数, $\hbar\omega$ 是入射光能量, $g(\omega)$ 是谱线分布形状函数, 通常用 δ 函数来表示, Γ_f 是末态能级展宽, 本文采用一个通常的值 0.1 eV .

3. 计算方法

为了理解分子的非线性光学特性, 人们发展了多种方法来计算分子的 TPA 截面, 如态求和方法、少态模型方法、响应理论方法等. 由 (3) (4) 式可以看出, 要计算分子的 TPA 截面, 最关键的是要求出分子的双光子跃迁矩阵元, 即求解 (2) 式. 态求和方法要考虑所有电子态的信息, 这在数值计算上显然难以实现. 少态模型方法用于处理一些特殊的分子体

系, 特别是一维推-拉型 π 共轭体系, 因为这些分子的非线性光学性质只取决于少数几个电子态 (即电荷转移态), 因此, 在态求和公式中只考虑这些态的贡献便可以较准确地反映分子的非线性光学特性.

响应理论方法是一种含时微扰方法, 它的基本思路是通过求解描述分子体系性质的物理量的平均值随时间的演化可得到一系列响应函数, 如物理量 A 的平均值随时间的演化可以用如下级数形式展开^[19]:

$$A(t) = A_0 + \int_{-\infty}^{\infty} A; V^{(1)} e^{-i\omega t} d\omega + \frac{1}{2!} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A; V^{(2)} e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} d\omega_1 d\omega_2 + \dots, \quad (6)$$

式中 $A; V^{(1)}$ 和 $A; V^{(2)}$ 分别表示线性和二次响应函数. 如果选择 (6) 式中的算符为电偶极矩算符, 则二次响应函数 $\mu_i; \mu_j; \mu_k$ 的留数就对应着分子的双光子跃迁矩阵元,

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow \omega_f} (\omega_2 - \omega_f) \mu_i; \mu_j; \mu_k = \omega_1 \omega_2 \left[\sum_n \left(\frac{0|\mu_i|n\rangle\langle n|\mu_j|f\rangle}{\omega_n - \omega_2} + \frac{0|\mu_j|n\rangle\langle n|\mu_i|f\rangle}{\omega_n - \omega_1} \right) \right] \times f|\mu_k|0\rangle = S_{ij} f|\mu_k|0\rangle, \quad (7)$$

式中, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_f$, S_{ij} 即为双光子跃迁矩阵元. 该理论方法已被包括在 Dalton 量化程序中.

本文所讨论的三种分子的几何结构优化是在 Gaussian98 程序包上完成的, 利用 Dalton2.0 量化程序和响应理论方法研究了分子的 OPA 和 TPA 特性, 所有理论计算都是采用密度泛函理论 B3LYP 和 6-31G 基矢组.

4. 结果及讨论

4.1. 几何结构

实验室合成的具有同一结构单元的单共轭链有机分子二苯基-4-{2-[4-(2-吡啶-4-乙烯基)-苯基]-乙烯基}-苯基)-胺 (DPVPA), 双共轭链有机分子苯基-二-(4-{2-[4-(2-吡啶-4-乙烯基)-苯基]-乙烯基}-苯基)-胺 (BPVPA) 和三共轭链有机分子三-(4-{2-[4-(2-吡啶-4-乙烯基)-苯基]-乙烯基}-苯基)-胺 (TPVPA) 的几何结构如图 1 所示. 三种分子的供电子基团都是三苯胺, 吸电子基团都是吡啶环. 其中 BPVPA 和 TPVPA 分子是以氮原子作为各个分支的连接点. 优

化结果显示这三种分子都是不共平面的,氮原子周围的三个苯环相互之间的二面角大约都是 40° ,而每个分支都各自处在同一平面上.

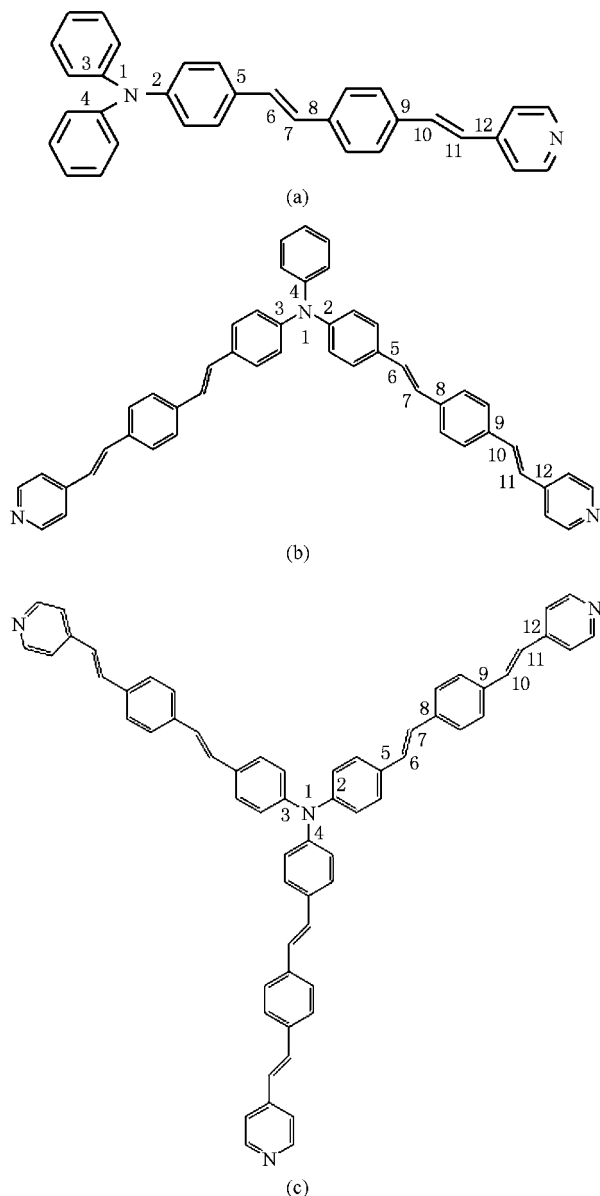


图1 三种分子的几何结构 (a)DPVPA (b)BPVPA (c)TPVPA

表1给出了优化后的分子几何结构的部分键长.数据显示,这三种分子 N—C 键的键长差异较大.随着分子维度的增加,由于各分支之间的电子耦合相互作用,三个 N—C 键的键长趋向于平均,更易于 π 电子云在各分支之间的转移,增大分子的电荷离域程度.其余 C—C 键由于远离分子给体,所受影响较小,键长差别不大.

4.2. OPA 跃迁概率、激发能和激发波长

理论计算了所研究的三种分子在最低六个激发态下的 OPA 跃迁概率、激发能和激发波长,结果如表2所列.图2是文献[16]中实验测量得到的分子在氯仿溶剂中的线性吸收谱.理论计算结果表明,DPVPA, BPVPA 和 TPVPA 分子第一激发态的激发波长分别是 465, 503 和 511 nm.随着分子维度的增加,电荷离域程度的增大,分子的激发能降低,激发波长呈现红移.实验测量的分子第一激发态的激发波长分别是 401, 419 和 425 nm,理论和实验结果趋势相同.

为了和实验结果进行直观的比较,我们对分子的 OPA 做洛伦兹线型展宽,给出了分子的 OPA 谱(图3).图2和图3都清晰显示,在低能量范围内,DPVPA, BPVPA 和 TPVPA 分子都存在两个明显的线性吸收峰,且分子维度增大,OPA 能力显著增强.对于 DPVPA 和 TPVPA 分子,理论和实验结果一致,都是第一个线性吸收峰的强度大.而理论计算的 BPVPA 分子的第二个吸收峰的强度要大一些,这与实验结果不同.从数值计算的角度看,这主要是因为 BPVPA 分子在第二个线性吸收峰的位置 380 nm 处出现了两个电荷转移(CT)态,振子强度分别是 1.19 和 0.78,由于两个 CT 态的贡献,增大了第二个吸收峰的 OPA 强度.对于多支分子,由于各个共轭链之间的电子耦合相互作用,会使得部分激发态能级发生简并,导致较多 CT 态的出现.特别是 TPVPA 分

表1 优化后三种分子的部分键长(单位为 nm)

	N(1)—C(2)	N(1)—C(3)	N(1)—C(4)	C(5)—C(6)	C(6)—C(7)	C(7)—C(8)	C(9)—C(10)	C(10)—C(11)	C(11)—C(12)
DPVPA	0.1422	0.1431	0.1431	0.1462	0.1355	0.1462	0.1462	0.1352	0.1465
BPVPA	0.1424	0.1424	0.1434	0.1462	0.1355	0.1462	0.1462	0.1354	0.1465
TPVPA	0.1426	0.1426	0.1426	0.1462	0.1355	0.1462	0.1462	0.1354	0.1465

子,在每一个线性吸收峰的位置都存在着两个强的 CT 态,这就大大增强了分子的 OPA 能力.同时,较

多 CT 态的出现也给分子提供了更多有效的激发通道,将有利于增大分子的 TPA 截面.

表 2 分子最低六个激发态的 OPA 跃迁概率 δ_{op} 、激发能 ΔE 及对应的激发波长 λ_{op}

分子	$\Delta E/eV$	λ_{op}/nm	$\delta_{op}/arb. units$
DPVPA	2.66	465	1.25
		401*	
	3.46	358	1.02
	3.64	341	0.01
	3.84	323	0.02
	3.85	322	0.03
BPVPA	3.99	310	0.12
	2.46	503	1.85
		419*	
	2.69	461	0.45
	3.23	383	0.78
	3.27	379	1.19
TPVPA	3.45	359	0.15
	3.57	347	0.27
	2.42	511	1.68
		425*	
	2.43	510	1.59
	2.71	458	0.00
	393	1.34	
	392	1.17	
	389	0.01	

注:带*的数值为文献[16]的实验值。

总之,分子 OPA 的计算结果和实验测量结果基本一致,但还是有一定的差别.理论计算的分子第一激发态的激发波长与实验结果相比出现红移,另外,理论和实验给出的 BPVPA 分子的两个 OPA 峰强度的趋势正好相反.之所以出现这些差异,主要是由于以下两方面的原因所致:第一个原因是分子的光学性质取决于分子的结构.理论讨论的是气相下单个分子的情况,且用 Gaussian98 程序对分子进行了优化,给出了分子能量最低时的最优结构,而实验测量则是把晶体材料溶解于氯仿溶剂中进行的,分子结构要受到溶质分子之间和溶剂与溶质分子之间相互作用的影响,所以单个分子的最优结构和实际测量的分子结构不完全相同.第二个原因是和计算方法有关.本文的计算只是考虑了分子中电子的跃迁贡献,而实际上分子的振动效应对分子的激发能和分子的光学性质影响也较大.

4.3. TPA 截面、激发能和激发波长

本文所研究的 DPVPA、BPVPA 和 TPVPA 三种化

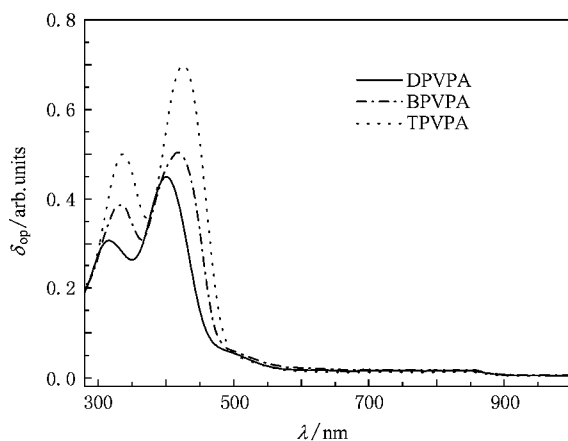


图 2 实验测量得到的分子在氯仿溶剂中的线性吸收谱

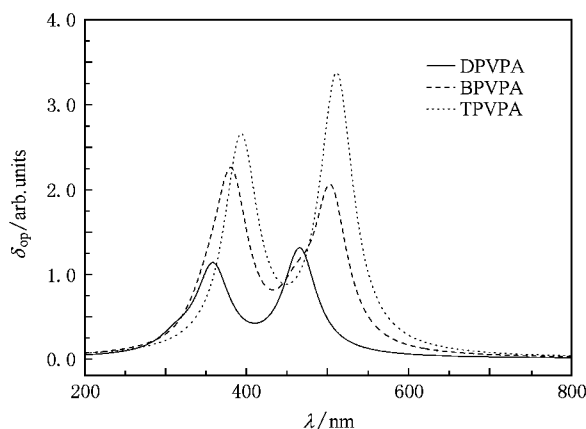


图 3 分子的 OPA 谱

合物分子,因分子体系较大,CT 态较多,故不适宜用少态模型方法计算分子的 TPA 截面.所以我们采用了响应理论方法,考虑了所有电子态的贡献,计算了分子最低六个激发态的 TPA 截面,计算结果列于表 3.

由表 3 可知,DPVPA、BPVPA 和 TPVPA 分子在多个激发态具有较强的 TPA 特性. DPVPA 分子在第一和第二激发态有较大的 TPA 截面,而 TPVPA 分子在最低的五个激发态(激发波长从 780 到 1020 nm)的 TPA 强度都较大,这极大地扩展了有机分子的 TPA 波长范围.有机分子的这种宽带 TPA 特性在光限幅等双光子实际应用方面有很好的前景^[20].

DPVPA、BPVPA 和 TPVPA 分子最大的 TPA 截面分别是 25.44、58.87 和 $101.7 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$,截面比为 1.0:2.3:4.0.由此可知,增加分子的维度,分子的 TPA 截面显著增大.多支分子比单支分子 TPA 截面大的原因可以由(2)式的分析中得到.从理论计算的角度看,双光子跃迁矩阵元主要取决于分子的固有

电偶极矩、分子各态间的电子跃迁偶极矩以及激发态的激发能三个因素.当增加分子的维度,电荷的离域程度增大,分子的激发能降低,分子各激发态之间的能级简隙变小,态密度增加,特别是出现了更多的 CT 态,增大了分子态之间的电子跃迁偶极矩,因此,当分子同时吸收两个光子从基态跃迁到末态,会存在更多有效的激发通道^[21, 22]. 这些因素都有利于增大分子的 TPA 强度.

表 3 分子最低六个激发态的 TPA 截面 σ_{tp} 、激发能 ΔE 及对应的激发波长 λ_{tp}

分子	$\Delta E/eV$	λ_{tp}/nm	$\sigma_{tp}/10^{-48} cm^4 \cdot s$
DPVPA	2.66	930	14.36
	3.46	715	25.44
	3.64	679	1.42
	3.84	644	0.05
	3.85	642	0.00
	3.99	620	0.87
BPVPA	2.46	1005	4.70
	2.69	919	58.87
	3.23	765	10.24
	3.27	756	1.30
	3.45	716	16.75
	3.57	692	18.96
TPVPA	2.42	1022	10.77
	2.43	1018	11.17
	2.71	913	101.73
	3.16	783	17.86
	3.16	783	17.20
	3.19	775	0.16

Chung 等^[10]研究了以 N[4-(叔丁基)苯基]-1,3,4-二唑-2-乙基)苯基)-1-乙炔基)苯基)-N,N-二苯胺基为基本结构单元的单共轭链有机分子 PRL-101、双共轭链有机分子 PRL-501 和三共轭链有机分子 PRL-701 的 TPA 特性.这三种分子与本文所讨论的分子结构类似,但具有不同的吸电子基团.通过实验测量得到的 PRL-101, PRL-501 和 PRL-701 分子的 TPA 截面比为 1.0:3.1:6.8,利用态求和理论计算得到的截面比为 1.0:2.6:4.5.文献^[10]指出,多支分子 TPA 强度大主要源于各分支之间的电子耦合效应.而按照 Macak 等^[13]的观点,电子耦合效应较弱,振动耦合效应才是影响分子 TPA 性质的主要因素.

本文的研究只考虑了分子中电子的贡献,研究结果表明各分支之间的电子耦合效应对分子的 TPA 截面影响较大,如果再考虑分子的振动效应, BPVPA 和 TPVPA 分子的 TPA 截面应进一步增大.所以,增加分子的维度是增强分子 TPA 特性的有效途径之一.

4.4. CT 过程

从以上分析可以看出,分子的 TPA 截面主要由分子 CT 态的特性所决定.当分子从基态跃迁到 CT 态时,分子内的电荷分布将发生较大的改变.表 4 给出了所研究分子的供电子基团(三苯胺)各个分支的 π 共轭中心和吸电子基团(吡啶环)分别在基态和第一激发态的电荷 Mulliken 分布.

计算结果表明:基态时三种分子内的电荷流向都是从供电子基团(三苯胺)沿着 π 共轭链转移到受

表 4 分子各个基团的电荷分布(单位为 a. u.)

	DPVPA			BPVPA			TPVPA		
	三苯胺	π 中心	吡啶环	三苯胺	π 中心	吡啶环	三苯胺	π 中心	吡啶环
基态	0.0671	-0.0393	-0.0279	0.1168	-0.0328	-0.0255	0.1524	-0.0275	-0.0236
					-0.0327	-0.0258		-0.0273	-0.0230
								-0.0276	-0.0233
第一激发态	0.6465	-0.4331	-0.2134	0.5711	-0.1856	-0.0921	0.5648	-0.2889	-0.1085
					-0.1982	-0.0953		-0.1233	-0.0658
								-0.0453	-0.0235

体(吡啶环).随着分子维度的增加,分子内电荷转移量增大,其中 DPVPA 和 BPVPA 分子由于电荷的不对称分布而有较大的固有电偶极矩,而 TPVPA 分子的三个分支在空间对称分布,基态的电偶极矩为零.

在 CT 态,这种从供体到受体的电荷转移趋势更加明显,加剧了 DPVPA 和 BPVPA 分子的电荷不对称分布,TPVPA 分子的电荷转移不再呈现基态时的对称分布,而主要是向其中两条共轭链转移,另外一条

共轭链的电荷分布与基态变化不大,使得 TPVPA 分子在 CT 态具有了极性.分子从基态跃迁到 CT 态,分子内电荷分布的较大改变一方面增大了分子在 CT 态的固有电偶极矩,另一方面极大地增强了分子从基态到 CT 态的跃迁电偶极矩,从而有利于增大分子的 TPA 截面.分子内 CT 态越多,对分子的 TPA 贡献也就越大.

5. 结 论

利用密度泛函理论和响应理论方法,我们研究

了具有同一结构单元的 DPVPA, BPVPA 和 TPVPA 分子的线性和非线性光学性质.计算结果表明,在紫外-可见光区域,这三种分子都呈现两个较强的线性吸收峰,这和实验测量结果一致.在我们感兴趣的低能量范围内,三种有机分子在多个激发态具有较强的 TPA 特性,DPVPA, BPVPA 和 TPVPA 分子最大的 TPA 截面比为 1.0:2.3:4.0,其中 TPVPA 分子具有最大的 TPA 截面($101.73 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$).通过 CT 态的电荷迁移过程,分析了分子 TPA 截面增大的微观机制.本文的研究证实了增加分子的维度,增大电荷的离域程度,可有效提高分子的 TPA 强度.

- [1] Zhou W H, Kuebler S M, Braun K L, Yu T Y, Cammack J K, Ober C K, Perry J W, Marder S R 2002 *Science* **296** 1106
- [2] Albota M, Beljonne D, Brédas J L, Ehrlich J E, Fu J Y, Heikal A A, Hess S E, Kogej T, Levin M D, Marder S R, McCord-Maughon D, Perry J W, Röckel H, Rumi M, Subramaniam G, Webb W W, Wu X L, Xu C 1998 *Science* **281** 1653
- [3] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, Dyer D L, Ehrlich J E, Erskine L L, Heikal A A, Kuebler S M, Lee I Y, McCord-Maughon D, Qin J Q, Röckel H, Rumi M, Wu X L, Marder S R, Perry J W 1999 *Nature* **398** 51
- [4] Wang C K, Macak P, Luo Y, Ågren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [5] Norman P, Luo Y, Ågren H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7758
- [6] Fitisilis I, Fakis M, Polyzos I, Giannetas V, Persephonics P, Velliss P, Mikroyannidis J 2007 *Chem. Phys. Lett.* **447** 300
- [7] Guo J D, Wang C K, Luo Y, Ågren H 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 3869
- [8] Zhao K, Sun Y H, Wang C K, Luo Y, Zhang X, Yu X Q, Jiang M H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2662 (in Chinese) [赵 珂、孙元红、王传奎、罗 毅、张 献、于晓强、蒋民华 2005 物理学报 **54** 2662]
- [9] Huang X M, Tao L M, Guo Y H, Gao Y, Wang C K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2570 (in Chinese) [黄小明、陶丽敏、郭雅惠、高 云、王传奎 2007 物理学报 **56** 2570]
- [10] Chung S J, Kim K S, Lin T C, Lin T C, He G S, Swiatkiewicz J, Prasad P N 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 10741
- [11] Drobizhev M, Karotki A, Dzenis Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7540
- [12] Yoo J, Yang S K, Jeong M Y, Ahn H C, Jeon S J, Cho B R 2003 *Org. Lett.* **5** 645
- [13] Macak P, Luo Y, Norman P, Ågren H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7055
- [14] Liu X J, Feng J K, Ren A M, Cheng H, Zhou X 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8253
- [15] Zhang X B, Feng J K, Ren A M, Zhao X J, Sun C C 2006 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **764** 69
- [16] Yan Y X, Tao X T, Sun Y H, Xu G B, Wang C K, Yang J X, Ren Y, Zhao X, Wu Y Z, Yu X Q, Jiang M H 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 2995
- [17] Yan Y X, Tao X T, Sun Y H, Xu G B, Wang C K, Yang J X, Zhao X, Wu Y Z, Ren Y, Jiang M H 2005 *Mater. Chem. Phys.* **90** 139
- [18] McClain W M 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 2789
- [19] Salek P, Vahtras O, Guo J D, Luo Y, Helgaker T, Ågren H 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 446
- [20] He G H, Zhang J X, Ye L H, Cui Y P, Li Z H, Lai J C, He A Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1929 (in Chinese) [何国华、张俊祥、叶莉华、崔一平、李振华、来建成、贺安之 2003 物理学报 **52** 1929]
- [21] Sun Y H, Zhao K, Wang C K, Luo Y, Yan Y X, Tao X T, Jiang M H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **394** 176
- [22] Sun Y H, Zhao K, Wang C K, Luo Y, Yan Y X, Tao X T, Jiang M H 2005 *Chin. Phys.* **14** 115

Theoretical study on two-photon absorption properties of novel multi-branched compounds^{*}

Sun Yuan-Hong^{1)†} Wang Chuan-Kui²⁾

¹ *† Fundamental Division, Shandong Police College, Jinan 250014, China*

² *† Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China*

(Received 17 November 2008; revised manuscript received 28 February 2009)

Abstract

We have studied the one-photon absorption (OPA) and two-photon absorption (TPA) properties of the one-, two- and three-dimensional compounds with the same unit of (4-{2-[4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-phenyl]-vinyl}-phenyl)-amine moieties, using the response theory approach at the hybrid density functional theory level. The numerical simulation shows that the three organic molecules exhibit strong OPA and TPA capabilities. All chromophores present two linear absorption peaks in the ultra UV-visible region, which is in agreement with the experimental measurements. Strong broadband TPA properties from 780 to 1020 nm have been demonstrated in the near infrared region. The ratio of the largest TPA cross sections for three molecules DPVPA, BPVPA and TPVPA is 1.0:2.3:4.0, and the molecule TPVPA has the maximum TPA cross section $101.73 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$. It is substantiated that the TPA cross section can be effectively enhanced with increasing molecular dimensionality. The charge-transfer process for the charge-transfer state is visualized in order to understand the enhancement of the TPA cross sections.

Keywords: two-photon absorption, response function method, multi-branched organic molecules

PACC: 3280K, 3120A, 4265

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB806000) and the Key Program of the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Z2007A02).

[†] E-mail: yhsunhill@126.com