

一种新型双共轭链分子非线性光学性质的理论研究^{*}

黄晓明¹⁾ 陶丽敏¹⁾ 郭雅慧¹⁾ 高 云²⁾ 王传奎^{1)†}

1) 山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

2) 菏泽学院物理系, 菏泽 274015)

(2006 年 3 月 28 日收到, 2006 年 9 月 24 日收到修改稿)

对实验室合成的双共轭链分子 1,4-二(4-二乙胺基苯乙烯基)-2-[4-(N-甲基-N-羟乙基)氨基-4'-硝基偶氮苯]-5-己烷氧基苯(BSBAB)及合成它的单共轭链分子的单光子和双光子吸收特性在从头计算的基础上利用密度泛函理论进行了研究. 分子 BSBAB 的优化结构显示, 组成该分子的横链和纵链除了保持各自的共轭面外, 几近相互垂直. 因此, 分子 BSBAB 较好地继承了两个单共轭链分子的光学特性. 计算结果表明, 在低能量范围内, 分子 BSBAB 具有三个双光子吸收峰, 分别来自于两个单共轭链分子以及两者的耦合作用. 从理论上证明了双共轭链分子 BSBAB 是一种具有宽带强双光子吸收的分子材料. 理论结果和实验结果符合得较好. 在 HF 水平上的响应函数方法进一步证实了有限态求和方法计算结果的可靠性. 还给出了电荷转移态的电荷迁移过程.

关键词: 双光子吸收, 双共轭链有机分子, 非线性光学

PACC: 3280K, 3120A, 4265

1. 引 言

双光子吸收是指在辐射场作用下, 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. 作为一个三阶非线性光学过程, 只是在强激光场出现后, 才引起了人们的足够重视. 双光子吸收(two-photon absorption, 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]、光限幅^[3]及三维光刻^[4]等方面具有诱人的应用前景. 因此具有大的 TPA 截面的分子材料的制备、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.

有机共轭分子由于具有结构多样性和易裁减性以及具有较强的非线性光学性质, 从而成为目前实验和理论工作研究的热点. 已有研究表明^[5-8], 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. 当有机分子的维度增加时, 即分子包括多个共轭链时, 分子的 TPA 截面呈现出显著的增加. Chung 等人合成了具有多分枝结构的有机染料分子, 测量结果表明, 多分枝结

构分子表现出明显增强的 TPA 截面, 例如, 三分枝结构分子的 TPA 截面是单分枝结构分子的 6 倍之多^[9]. Drobizhev 等人合成了另一类具有分枝结构的分子并系统地研究其 TPA 特性, 得到了其 TPA 截面的增加正比于分子包括的二(三苯胺基)乙烯个数的平方($\sigma \propto N^2$)^[10]. 最近的理论工作表明有机共轭分子的多分枝结构有利于增强其 TPA 能力^[11].

最近, 崔一平小组合成了一种具有双共轭链的新型有机染料分子, 1,4-二(4-二乙胺基苯乙烯基)-2-[4-(N-甲基-N-羟乙基)氨基-4'-硝基偶氮苯]-5-己烷氧基苯(BSBAB), 它是由两个具有不同吸收峰的单共轭链分子组成^[12]. 按该设计思路设计的分子既增加了 TPA 强度, 又展宽了 TPA 带宽, 从而得到了具有较好宽带光功率限幅特性的有机材料. 为了更好地理解该类分子的光学性质, 本文从理论角度研究了 BSBAB 分子以及单共轭链分子的单光子和双光子吸收性质.

2. 理论方法

单光子吸收(one-photon absorption, OPA)的跃迁强度由振子强度来描述,

^{*} 山东省自然科学基金(批准号: Y2004A08), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20040445001)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

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

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

双光子吸收是一种高阶非线性光学过程, 吸收截面与分子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, $\text{Im}\chi^{(3)}$ 可由 TPA 跃迁矩阵元 $s_{\alpha\beta}$ 表示^[13], 即

$$s_{\alpha\beta} = \sum_n \left[\frac{0 | \mu^{\alpha} | n \quad n | \mu^{\beta} | f}{\omega_n - \omega_1} + \frac{0 | \mu^{\beta} | n \quad n | \mu^{\alpha} | f}{\omega_n - \omega_2} \right], \quad (2)$$

其中 α, β 分别表示分子的 x, y, z 轴, n 表示所有的态(包括基态), $|0\rangle$ 和 $|f\rangle$ 分别表示基态和末态, ω_n 是态 $|n\rangle$ 的激发能, ω_1 和 ω_2 表示两入射光子的能量, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_f$, ω_f 为末态 $|f\rangle$ 的激发能. TPA 截面可表示为^[14]

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

式中 s 是双光子跃迁矩阵元, e_1 和 e_2 为辐射光的偏振矢量. 对取向进行平均后, δ_{ip} 可以表示为三项的和, 即

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

这里 $\delta_F = \sum_{\alpha\beta} s_{\alpha\alpha} s_{\beta\beta}^*$, $\delta_G = \sum_{\alpha\beta} s_{\alpha\beta} s_{\alpha\beta}^*$, $\delta_H = \sum_{\alpha\beta} s_{\alpha\beta} s_{\beta\alpha}^*$. 系数 F, G, H 与辐射光的偏振方向有关, 对于圆偏振光, F, G, H 分别取 $-2, 3$ 和 3 .

考虑到实验中采用单色光激发($\omega_1 = \omega_2 = \omega$), 则同实验测量结果可直接比较的 TPA 截面定义为

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

其中 a_0 为玻尔半径, c 为光速, α 为精细结构常数, ω 为入射光的频率, $g(\omega)$ 是谱线分布形状函数, 这里假设其为一个 δ 函数. Γ_f 为末态能级展宽, 在本文中取 $\Gamma_f = 0.1 \text{ eV}$.

3. 计算方法

在计算 TPA 跃迁矩阵元时, 需要求解分子的所有激发态. 显然, 这不是一个简单的问题. 到目前为止, 人们基本上采用态求和方法^[15,16]、响应函数方法^[17]和少态方法^[18,19].

准确的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. 人们往往在求和时采取截断近似, 即包括较多的能态. 在计算分

子低能态的 TPA 吸收性质时, 该近似方法易给出收敛的结果. 计算结果的准确性主要取决于分子激发态性质的计算. 在本文计算中, 分子的几何结构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, 分子的激发态能量和跃迁偶极矩在含时密度泛函理论上计算. 所有计算工作在 Gaussian-98 程序包上完成^[20]. 分子基态和电荷转移态的电荷转移过程通过 Molekel 程序来展示^[21].

4. 结果与讨论

4.1. 分子结构

双共轭链分子 BSBAB, 及合成它的单共轭链分子 1 和 2 的结构示意图在文献 [12] 中. 分子的几何结构在杂化密度泛函理论(DFT)B3LYP 水平上优化, 其优化结构由图 1 所示. 优化结果表明, 单共轭链分子 1 和 2 具有良好的平面性, 而双共轭链分子的横链与纵链几乎垂直, 因此分子 BSBAB 的整体平面性较差, 但组成该分子的横链(或纵链)自身仍保持较好的平面性. 从分子 BSBAB 的几何结构可以推断, 该分子的 OPA 和 TPA 强度不会有较大的增加.

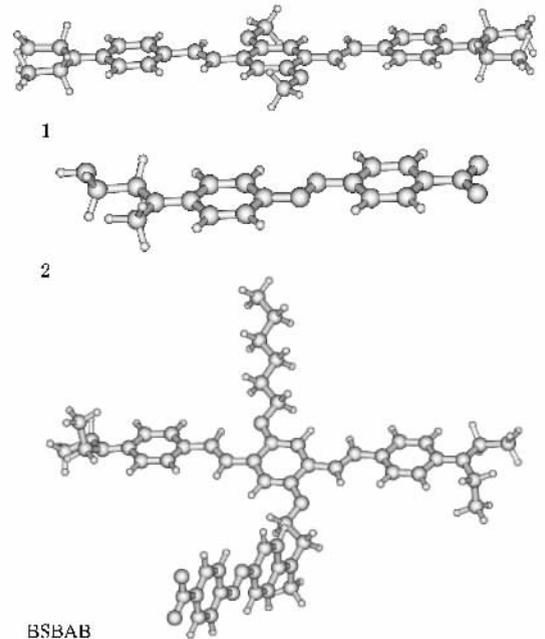


图 1 单共轭链分子 1、2 和双共轭链分子 BSBAB 优化结构图

4.2. 单光子吸收

表 1 给出了每个分子八个最低激发态的振子强

度和激发能.由表 1 可见,在低能范围内,单共轭链分子 1 的 OPA 主要产生在第一激发态, $\lambda_{op} = 440.9$ nm,而分子 2 的 OPA 主要产生在第二激发态, $\lambda_{op} = 477.1$ nm.分子 1 的最大 OPA 强度远大于分子 2 的值.通过单光子吸收情况可以确定,在低能范围内,分子 1 和 2 各存在一个电荷转移态.由分子 1 和分子 2 结合形成的双共轭链分子 BSBAB 的 OPA 主要

产生于第六激发态($\lambda_{op} = 476.9$ nm)和第七激发态($\lambda_{op} = 441.1$ nm),且第六激发态的 δ_{op} 小于第七激发态的 δ_{op} .此时分子 BSBAB 有两个电荷转移态,且分别来自于两个单共轭链.对单光子吸收做简单的洛伦兹线形展开时,图 2 给出了分子 BSBAB 的 OPA 谱.理论计算结果较好地符合了实验结果.

表 1 分子的八个最低激发态的振子强度 δ_{op} , 激发态能量 E 和波长 λ_{op}

1			2			BSBAB		
E/eV	λ_{op}/nm	$\delta_{op}/a.u.$	E/eV	λ_{op}/nm	$\delta_{op}/a.u.$	E/eV	λ_{op}/nm	$\delta_{op}/a.u.$
2.81	440.88	2.2598	2.15	576.20	0.0000	1.26	982.08	0.0004
	430 ^{a)}		2.60	477.09	0.8125	1.83	677.49	0.0001
3.34	370.68	0.0056		482 ^{a)}		2.15	575.52	0.0018
3.72	333.62	0.0371	3.25	380.95	0.0000	2.31	536.71	0.0003
3.94	314.76	0.0055	3.35	369.63	0.0001	2.42	513.24	0.0202
4.10	302.13	0.0024	3.53	351.51	0.4006	2.60	476.88	0.8538
4.18	296.28	0.0360	3.78	327.76	0.0000		487 ^{a)}	
4.30	288.27	0.2188	3.86	320.86	0.0106	2.81	441.08	2.1610
4.48	276.38	0.1696	3.89	319.14	0.0122		430 ^{a)}	
						2.87	430.68	0.0000

a) 文献 12 中的实验结果.

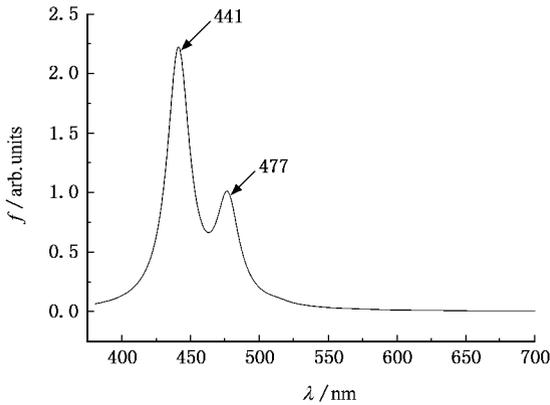


图 2 分子 BSBAB 的单光子吸收谱

4.3. 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,而双光子跃迁则要求始态和终态的宇称相同.易见,对于具有混合宇称的态,TPA 和 OPA 均可以发生.

三类分子的双光子吸收强度由表 2 给出.为了与实验结果进行比较,我们计算了分子 1 和 2 的四

个最低激发态以及分子 BSBAB 的十个最低激发态的 TPA 截面.由表 2 可见,在低能量范围内,分子 1 最大的 TPA 与最大的 OPA 不是发生在同一激发态,而分子 2 最大的 TPA 与最大的 OPA 出现在同一激发态.对于分子 1 和 2 来说,在低能量范围内,都是第二激发态具有最大的 TPA 截面,分别为 $\sigma_{tp} = 7.16 \times 10^{-47}$ cm⁴/s/photon 和 $\sigma_{tp} = 8.34 \times 10^{-48}$ cm⁴/s/photon.由此可见,分子 1 和分子 2 都是具有强 TPA 特性的材料,但是它们具有不同的双光子吸收峰位置,且分子 1 比分子 2 具有更大的 TPA 截面.当分子 1 和 2 结合形成双共轭链分子 BSBAB 时,在低能量范围内,其最大 TPA 截面出现在第十激发态, $\sigma_{tp} = 9.17 \times 10^{-47}$ cm⁴/s/photon.该分子双光子吸收峰的位置为 $\lambda_{tp} = 749.9$ nm,与单共轭链分子 1 的双光子吸收峰的位置相符合.进一步来说,对于分子 BSBAB,除了最大 TPA 峰外,在 $\lambda_{tp} = 954$ nm 和 1026 nm 处,还分别出现两个次吸收峰,相应的 TPA 截面分别为 5.73×10^{-48} cm⁴/s/photon 和 3.97×10^{-48} cm⁴/s/photon.在 954 nm 处的吸收峰与分子 2 的双光子吸收峰的位置基本一致,但在 1026 nm 处的吸收峰为一个新的 TPA 峰,可能来自于分子 1 和分子 2 的耦合作用.双共轭

链分子 BSBAB 基本上保留了单共轭链分子的 TPA 能力,但该新型分子展现出较大的宽带双光子吸收特性.为了更好地与实验结果比较,我们将分子 BSBAB 的 TPA 做洛伦兹线形展宽,给出了 TPA 谱(见图 3).对于分子 BSBAB 来说,理论计算的 TPA 截面小于实验测量的结果^[12],可能的原因是实验所

采用激光的脉宽较宽($\tau = 4 \text{ ns}$).当使用较宽的激光脉冲时,分子除了具有一步双光子吸收外,还存在两步双光子吸收.而两步双光子吸收能进一步提高分子的 TPA 截面^[22].严格说来,两步双光子吸收不是三阶非线性过程.本文计算的结果只是对应一步双光子吸收.

表 2 分子 1 和 2 的四个最低激发态及分子 BSBAB 的十个最低激发态的双光子吸收截面 σ_{tp} , 激发态能量 E ,入射光波长 λ_{tp} ,入射激光为圆偏振光

1			2			BSBAB		
E/eV	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{tp}}/(10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$	E/eV	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{tp}}/(10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$	E/eV	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{tp}}/(10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$
2.81	881.76	4.78	2.15	1150.28	0.05	1.26	1964.16	8.57
3.34	741.36	7161.28	2.60	951.20	834.30	1.83	1354.90	0.71
	730 ^{a)}	900 ^{a)}		850 ^{b)}	102 ^{b)}	2.15	1151.04	0.12
3.72	667.24	22.63	3.25	760.96	0.04	2.31	1073.41	82.06
3.94	629.52	603.30	3.35	738.24	0.03	2.41	1026.48	397.38
							980 ^{c)}	8490 ^{c)}
						2.60	953.76	573.10
							850 ^{c)}	25900 ^{c)}
						2.81	882.16	86.11
						2.88	861.36	1.30
						2.95	838.26	45.16
						3.31	749.94	9173.13
							730 ^{c)}	25600 ^{c)}

a)文献 5] b)文献 8] c)文献 12] 中的实验结果.

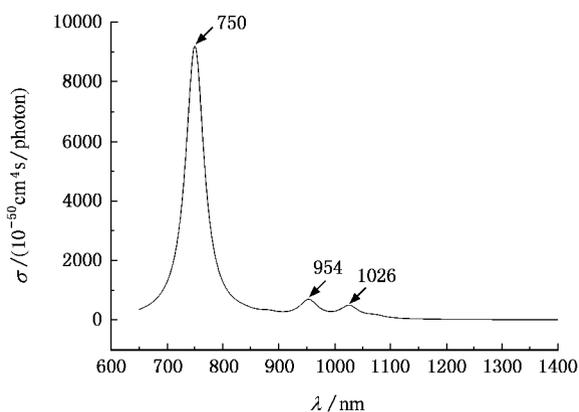


图 3 分子 BSBAB 的双光子吸收谱

4.4. 电荷转移过程

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.图 4 给出了分子 1

的基态与第一激发态和分子 2 的基态与第二激发态以及 BSBAB 分子的基态与第七激发态的电荷转移过程.黑色区域代表供给电子情况,而白色区域代表得到电子情况.对于分子 1 来说,当分子由基态跃迁到电荷转移态时,分子两端的官能团向分子的中心供给电子.当分子 2 由基态跃迁到电荷转移态时,电子从分子甲基羟乙基氨基转移到了硝基.当 BSBAB 分子由基态跃迁到电荷转移态时,电荷转移过程主要在构成横链的分子 1 内进行,其转移方式类似于分子 1.从而进一步说明了该电荷转移态来自于单共轭链(分子 1).由图 4 可见,支链 C_6H_{13} 对电荷转移没有贡献,因此,该支链的大小对分子的光学性质影响不大.

4.5. 响应函数方法

响应函数方法是一种解析方法,它是通过描述分子特性对外场作用的响应,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

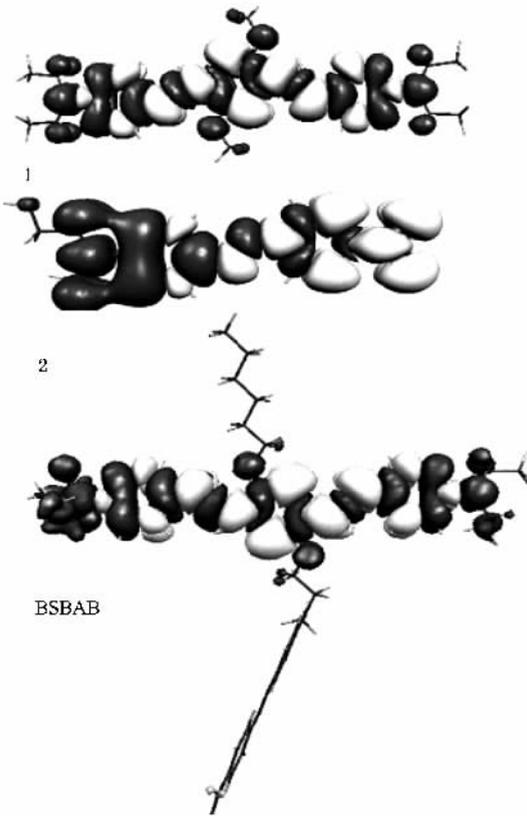


图 4 分子从基态到电荷转移态的电荷转移过程(黑色表示失去电子,白色表示得到电子)

了计算量^[17]. 该理论方法已经程序化^[23]. 为了说明上面利用有限态求和方法给出结果的收敛性, 我们利用响应函数方法研究了三类分子的 TPA 特性(见表 3). 由于计算机能力所限, 理论计算只能在 Hatree-Fock (HF) 水平上开展. 由表 3 可见, 分子 1 的最大 TPA 截面出现在第二激发态, $\sigma_{\text{tp}} = 2.34 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$, 而分子 2 的最大 TPA 截面出现在第一激发态, $\sigma_{\text{tp}} = 1.02 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$. 在低能量范围内, BSBAB 分子具有两个 TPA 吸收峰: 一个处于第三激发态, $1.29 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$ (来自于分子 2 的贡献); 另一个处于第六激发态, $2.80 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$ (来自于分子 1 的贡献). 易见, BSBAB 分子的两个 TPA 吸收峰均大于分子 1 和分子 2 的相应值. 响应函数方法给出的结果与有限态方法给出的结果在定性上基本一致. 但是由于理论计算是在 HF 水平上, 即没有考虑相关能, 利用响应函数方法得到的 TPA 吸收峰位置和 TPA 截面的大小与实验符合得不好. 总之, 一方面本文利用有限态方法给出的结果是收敛的; 另一方面在 HF 水平上得到的结果不能很好解释实验结果.

表 3 在 HF 水平下利用响应函数方法计算的分子双光子吸收截面 σ_{tp} , 激发态能量 E , 入射光波长 λ_{tp} . 入射激光为圆偏振光

1			2			BSBAB		
E/eV	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{tp}}/(10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$	E/eV	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{tp}}/(10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$	E/eV	$\lambda_{\text{tp}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{tp}}/(10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$
3.66	675.72	0.22	3.73	663.03	101.63	2.86	864.73	0.06
4.73	522.86	233.93	5.24	471.97	1.74	3.64	679.43	0.48
5.32	464.87	46.32	5.32	464.87	8.37	3.70	668.41	129.09
5.43	455.45	44.08	5.47	452.12	9.72	4.05	610.65	0.00
5.45	453.78	45.79	5.87	421.32	25.17	4.40	562.07	0.01
						4.71	525.08	279.64
						5.23	472.87	1.68
						5.31	465.75	17.29
						5.33	464.00	41.85
						5.35	462.26	3.72
						5.43	455.45	49.99
						5.45	453.78	35.63



5. 结 论

本文在从头计算的基础上,利用密度泛函理论研究了实验室合成的双共轭链分子 BSBAB 以及合成它的单共轭链分子的单光子和双光子吸收特性.分子的双光子吸收截面通过有限态求和方法求得.研究结果表明,双共轭链分子 BSBAB 的横链和纵链几乎垂直,因此,分子 BSBAB 较好地继承了两个单共轭链分子的光学特性.在低能量范围内,分子

BSBAB 具有三个双光子吸收峰,分别位于 749 nm, 954 nm 和 1026 nm 处,其相应的 TPA 截面分别为 $9.17 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$, $5.73 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$ 和 $3.97 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$. 从理论上证明了双共轭链分子 BSBAB 是一种具有宽带强双光子吸收的分子材料.理论结果和实验结果符合得较好.在 HF 水平上,利用响应函数方法给出的计算结果,一方面证明了有限态求和方法计算结果的可靠性,另一方面说明了相关能对解释实验结果的重要性.

- [1] He G S ,Bhawalkar J D ,Zhao C F ,Prasad P N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2443
- [2] Cumpston B H , Ananthavel S P , Barlow S , D Tyler D L , Ehrlich J E , Erskine L L , Heikal A A , Kuebler S M , Lee I Y , McCord M D , Qin J Q , Röckel H , Rumi M , Wu X L , Marder S R , Perry J W 1999 *Nature* **51** 398
- [3] Ehrlich J E ,Wu X L ,Lee Y S ,Marder S R ,Perry J W 1997 *Opt. Lett.* **22** 1843
- [4] Wu E S Strickler J H ,Harrel W R ,Webb W W 1992 *Proc. SPIN* **1674** 776
- [5] 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-Maughton D , Perry J W , Röckel H , Rumi M , Subramaniam G , Webb W W , Wu X L , Xu C 1998 *Science* **281** 1653
- [6] Wang C K , Macak P , Luo Y ,Ågren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [7] Su Yan , Wang C K , Wang Y H ,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]
Zhao K ,Sun Y H ,Wang C K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2662 (in Chinese) [赵 珂、孙元红、王传奎 2005 物理学报 **54** 2662]
- [8] Delysse S ,Raimond P , Nunzi J M 1997 *Chem. Phys.* **219** 341
- [9] Chung S J ,Kim K S ,Lin T C ,He G S ,Swiatkiewitz J , Prasad P N 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 10741
- [10] Drobizhev M , Karotki A , Dzenis Y , Rebane A , Suo Z , Spangler C W 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7540
- [11] Sun Y H ,Zhao K ,Wang C K ,Luo Y ,Ren Y ,Tao X T ,Jiang M H 2004 *J. Mol. Stru. :Theochem.* **682** 185
- [12] 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]
- [13] Monson P R ,McLain W M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 29
- [14] Shen Y R 1984 *The Principles of Nonlinear Optics* (New York : Wiley)
- [15] Kogej T , Belogone D , Meyers F , Perry J W , Marder S R ,Breadas J M 1998 *Chem. Phys. Letter.* **298** 1
- [16] Fu W ,Feng J K ,Ren A M ,Cui M , Sun X Y , Li Y X 1999 *Chem. J. Chinese Universities* **20** 1424 [付 伟、封继康、任爱民、崔勳、孙秀云、李耀先 1999 高等学校化学学报 **20** 1424]
- [17] Olsen J ,Jrgensen P 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 3235
- [18] Cronstrand P ,Lou Y ,Ågren H 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 262
- [19] Guo Y H , Sun Y H , Tao L M , Zhao K , Wang C K 2005 *Chin. Phys.* **14** 2202
- [20] Gaussian98 Reference in <http://www.gaussian.com>
- [21] Molekel Reference in <http://www.cscs.ch/molekel/>
- [22] Gel'mukhanov F , Baev A , Macak P , Luo Y , Ågren H 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 937
- [23] Dalton References in <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/>

Theoretical studies of nonlinear optical properties of a novel double-conjugated-segment molecule^{*}

Huang Xiao-Ming¹⁾ Tao Li-Min¹⁾ Guo Ya-Hui¹⁾ Gao Yun²⁾ Wang Chuan-Kui^{1)†}

¹⁾ College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

²⁾ Department of Physics, Heze College, Heze 274015, China)

(Received 28 March 2006 ; revised manuscript received 24 September 2006)

Abstract

One-photon and two-photon absorption properties of a double-conjugated-segment molecule (BSBAB) composed of two single-conjugated-segment molecules are studied by using density functional theory at *ab initio* level. The optimized geometrical structure shows that the two single-conjugated-segment parts in molecule BSBAB retain their own coplanarity and are nearly perpendicular to each other, which seems to indicate that the molecule BSBAB contains optical characteristics of both parts. The molecule BSBAB is found to have three two-photon absorption peaks in lowest energy region which are contributed respectively the two single-conjugated-segment parts respectively and the coupling between them. This also demonstrates that the molecule BSBAB is a broadband strong two-photon absorption chromophore. The response theory approach at Hartree-Fock level is used to prove the convergence of results given by the state summation method with truncated approximation. The charge-transfer process between the charge-transfer states is visualized. The theoretical results are in good agreement with the measurements.

Keywords : two-photon absorption, double-conjugated-segment organic molecule, nonlinear optics

PACC : 3280K, 3120A, 4265

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y2004A08) and the Doctorate Foundation of the State Education Ministry of China (Grant No. 20040445001).

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