

以二乙烯硫/砜基为中心的新型电荷转移分子双光子吸收特性

武香莲 赵珂 贾海洪 王富青

Two-photon absorption properties of novel charge transfer molecules with divinyl sulfide/sulfone center

Wu Xiang-Lian Zhao Ke Jia Hai-Hong Wang Fu-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 233301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.233301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.233301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B_nY ($n=1-11$) 团簇的结构和电子性质

Structural and electronic properties of the B_nY ($n=1-11$) clusters

物理学报.2014, 63(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243101>

TiO_2 纳米管电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of TiO_2 nanotubes

物理学报.2014, 63(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243102>

IrB 和 IrB_2 力学性质的第一性原理计算

First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB_2

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) 二元团簇的密度泛函理论研究

A density functional theory study of small bimetallic Pd_nAl^\pm ($n = 1-8$) clusters

物理学报.2014, 63(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113101>

Pt_nAl ($n=1-8$) 小团簇的密度泛函理论研究

A density functional theory study of small bimetallic Pt_nAl ($n=1-8$) clusters

物理学报.2014, 63(2): 023103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023103>

以二乙烯硫/砜基为中心的新型电荷转移分子 双光子吸收特性*

武香莲 赵珂[†] 贾海洪 王富青

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2015年5月25日收到; 2015年8月19日收到修改稿)

理论研究分子结构与双光子吸收性质之间的关系对于指导实验者设计与合成功能分子材料具有重要意义. 在杂化密度泛函水平上, 利用响应函数方法, 计算了一类以二乙烯硫/砜基为中心的新型电荷转移分子的双光子吸收截面, 并在相同计算水平上, 与联苯乙烯类强双光子吸收分子做了比较; 以新型电荷转移分子为基础, 利用异构效应, 设计出了可以增强双光子吸收强度的分子结构. 研究表明, 在可应用波长范围内, 该系列分子表现出较强的双光子吸收响应, 与相似共轭长度的强双光子吸收分子具有相同量级的双光子吸收截面; 二乙烯硫/砜基在分子中心作为吸电子基团可以形成有效的电荷转移分子; 改变咪唑基的连接方式可以有效提高双光子吸收截面. 该研究为实验合成新型双光子吸收分子材料提供了理论依据.

关键词: 二乙烯硫/砜, 双光子吸收, 响应函数方法

PACS: 33.80.Wz, 31.15.es, 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.64.233301

1 引言

双光子吸收 (two-photon absorption, TPA) 是一种三阶非线性光学效应, 它是指介质分子同时吸收两个光子, 通过一个虚的中间态, 从基态跃迁到高能激发态的过程. 它的特点是长波吸收、短波发射, 激发光对介质的透射率高, 并且吸收强度与入射光强的平方成正比. 早在 1931 年, Göppert-Mayer 就从理论上计算了介质分子同时吸收两个光子的跃迁概率^[1], 但是直到激光出现之后, TPA 现象才得以在实验上得到证实^[2]. 具有强 TPA 性质的分子材料在双光子荧光显微成像^[3]、光限幅^[4]、光动力疗法^[5]、三维光信息存储^[6] 等很多方面有广泛的应用前景.

目前理论和实验研究的 TPA 有机分子体系主要包括由共轭桥 (π)、给电子基团 (donor, D) 或吸电子基团 (acceptor, A) 构成的对称或不对称分子

(D- π -D, A- π -A, D- π -A, D-(π)-A-(π)-D, A-(π)-D-(π)-A), 还有扩展的多分枝体系、星状大分子和卟啉系列分子等^[7-13]. 从种类繁多的分子体系中筛选出高吸收截面的 TPA 材料, 需要准确地理解分子体系的结构与性质之间的关系. 理论研究能够节约成本, 洞悉结构与性质关系的内在本质, 并且同一水平的理论计算可以对不同化合物 TPA 性质进行正确的比较, 给出合理的结构与性质关系描述, 从而提供非常有效的分子设计依据. 在过去的十几年中, 应用量子化学方法, 有机分子结构与性质关系得到了充分的研究, 已有的研究表明^[13-18], 有机分子 TPA 性质与官能团的给或吸电子能力、有效共轭长度、 π 共轭中心的电子特性、分子的共平面程度、分子的对称性、电荷转移的维度、共轭桥的性质等因素有关. 在我们以前的工作中还发现分子异构和分枝间相对取向对 TPA 有重要影响^[19-21].

最近, Monçalves 课题组^[22] 实验合成了一组以二乙烯硫/砜基为中心, 两端连接不同电子给体

* 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2014AM026) 和山东省高等学校科技计划项目 (批准号: J14LJ01) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhaoko@sdmu.edu.cn

的新型有机分子体系(见图1), 测量了溶剂中分子的吸收谱和荧光发射谱, 研究表明, 随着溶剂极性增加, 该系列分子荧光光谱发生较大红移, 并且具有较大的斯托克斯位移, 从而显示了该系列分子激发态具有较强的分子内电荷转移特性, 二乙烯硫/砜基中心促进了激发态电荷转移, 从而使分子表现为D- π -A- π -D型结构. 据此, 实验者推测, 该系列分子可能具有较强的TPA能力. 为了验证实验者的预言, 探寻新型TPA分子材料, 我们首先理论研究了实验合成分子的TPA特性, 并在同一计算水平上, 与联苯乙烯类强TPA分子做了比较; 然后, 在实验分子的基础上, 利用异构效应, 设计了可以提高TPA截面的分子结构. 在已有的有机功能分子材料研究中, 人们通常是将硫原子或砜基引入杂环化合物中^[23,24] 或将其作为外围取代基^[25,26] 形成有效的推拉型分子结构. 据我们所知, 以二乙烯硫/砜基为中心的有机分子TPA性质的理论研究还未见报道.

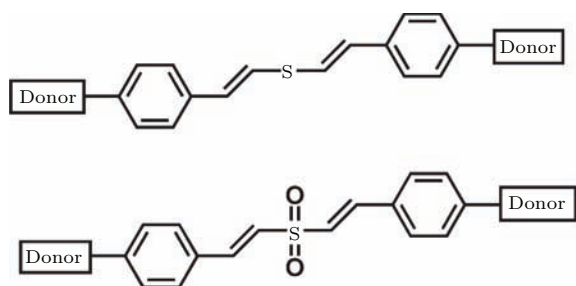


图1 以二乙烯硫/砜基为中心, 两端连接给电子基团的分子结构

Fig. 1. The structures of divinyl sulfides/sulfones containing end-capped electron donor groups.

2 理论方法

TPA 截面可以通过双光子跃迁矩阵元来计算. 当忽略非共振吸收影响时, 双光子跃迁矩阵元 $S_{\alpha\beta}$ 可表示如下^[27],

$$S_{\alpha\beta} = \sum_s \left[\frac{\langle 0 | \mu_\alpha | s \rangle \langle s | \mu_\beta | f \rangle}{\omega_s - \omega} + \frac{\langle 0 | \mu_\beta | s \rangle \langle s | \mu_\alpha | f \rangle}{\omega_s - \omega} \right], \quad (1)$$

式中 $\mu_{\alpha(\beta)}$ 是电偶极矩算符, α 和 β 分别代表分子的 x, y, z 轴, $|0\rangle$ 和 $|f\rangle$ 表示初态和末态. 假设共振条件是 $2\omega = \omega_f$, 其中 ω 是激光束的频率, $\hbar\omega_f$ 是末态的激发能, 求和包含所有的电子态(包括初态、末态和所有中间态), $\hbar\omega_s$ 表示中间态 $|s\rangle$ 的激发能. 当 α 等

于 β 时, 如 S_{xx}, S_{yy} 或 S_{zz} , (1) 式括号中的两项相同; 当 α 不同于 β 时, 如 S_{xy}, S_{xz} 或 S_{yz} , 两项中的跃迁偶极矩分量不同. 由 (1) 式可知, 表征双光子吸收强度的跃迁矩阵元与分子的电子结构, 即各态激发能和跃迁偶极矩密切相关. 在本课题中, 没有考虑电子振动对 TPA 的影响, 因此这里所涉及到的态均指电子态.

应用 (1) 式计算双光子跃迁矩阵元, 需要知道所有激发态信息, 因此计算量非常大. 对于只需要考虑少数电荷转移态的分子体系, 该方法有助于理解结构与性质之间的关系^[28]. 目前, 双光子跃迁矩阵元通常采用响应函数方法计算^[19-21]. 响应函数方法^[29] 是一种用方程表示含时微扰理论的方法, 它将公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. 其基本思路是取分子体系的一系列非微扰本征态, 利用含时的 e 指数函数对其进行么正变换, 从而获得一系列确定的参考态, 通过求解描述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. 响应函数描述体系的性质对外加微扰的响应. 在该方法中, 双光子跃迁矩阵元可以通过二次响应函数的留数得到

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_f} (\omega_f - \omega) \langle \langle \mu_\alpha; \mu_\beta, \mu_\gamma \rangle \rangle_{(1/2)\omega_f, \omega} = S_{\alpha\beta} \langle f | \mu_\gamma | 0 \rangle. \quad (2)$$

当单色偏振光激发分子材料时, 微观 TPA 截面 δ 可表示为^[27]

$$\delta = \sum_{\alpha, \beta} (2S_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta}^* + 4S_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^*). \quad (3)$$

由此可以确定与实验测量结果相比较的 TPA 截面 σ ^[30] 为

$$\sigma = \frac{4\pi^2 a_0^5 \alpha \omega^2}{15c \Gamma_f} \delta, \quad (4)$$

式中 a_0 是玻尔半径, α 是精细结构常数, c 是真空中光速, ω 是入射光频率, Γ_f 是与末态寿命有关的末态能级展宽, 采用一个通常的值, $\Gamma_f = 0.1$ eV. σ 的单位是 GM, $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} / \text{photon}$.

应用 Gaussian09^[31] 程序包, 在杂化密度泛函 B3LYP 的水平上, 采用 6-31+g(d, p) 基矢, 对所有分子结构进行了几何优化. 在相同泛函的水平上, 分别采用 6-31g(d) 和 6-31+g(d) 基矢, 在 Dalton^[32] 程序包中计算了分子的 TPA 截面. 根据我们经

验^[33,34],应用B3LYP泛函计算的TPA性质与实验结果趋势较吻合.

3 结果与讨论

3.1 分子结构

根据实验中的分子结构^[22],分别选用二苯胺基、甲基苯胺基和咪唑基作为两端的给电子基团,与二乙烯硫/砷基中心通过苯环相连,优化了分子的几何结构,如图2所示.为了节省计算时间,我们用甲基苯胺基代替了实验中的辛基苯胺基.图2中,S1,S2和S3分子(S系列)均以二乙烯硫基为中心,SO1,SO2和SO3分子(SO系列)均以二乙烯砷基为中心.对这些优化的结构进行频率计算均未发现虚频.优化结构显示,分子中心两侧与二乙烯硫/砷基相连的苯环之间均存在一定的扭转角,分别相对于中心硫原子向相反的方向扭转.对于S系列分子,S1和S3分子中的扭转角几乎相同,约为 72.6° ,S2分子中扭转角为 66.5° .而SO系列分子的扭转角明显减小,SO1和SO3的扭转角仍然相同均为 39.9° ,SO2分子中扭转角稍小,为 32.4° .仔细比较

结构可以发现,尽管两类分子中心的硫与碳之间的键角几乎相同,约为 103° ,但是由于砷基中氧原子的空间位阻效应,导致SO系列分子二乙烯基上氢原子的取向与S系列有所不同,从而造成两类分子具有不同的平面性.由于分子的平面性对分子内电荷转移有重要影响,因此可以推测S和SO系列分子的TPA能力会有较大差别.此外,我们还发现,对于所有分子,两端给电子基团中的苯环均与其相连的苯环不共面,在S1和SO1分子中,三苯胺基团结构类似于三叶的螺旋桨,在S3和SO3分子中,虽然咪唑基具有平面性,但与相连的苯环之间发生了较大程度的扭转.

已有的研究表明,联苯乙烯类分子具有较强的TPA能力^[34],因此,为了在相同计算水平上与已有的强TPA分子比较,我们以苯环为分子中心,两端连接相应的给电子基团,优化了分子结构,结果见图2.以联苯乙烯为中心的Ben1,Ben2和Ben3分子(Ben系列)与所研究的S和SO系列分子均具有相似的共轭长度.优化结果显示,Ben系列分子的共轭中心均具有很好的平面性,但分子两端给电子基团与共轭中心苯环均不共面.

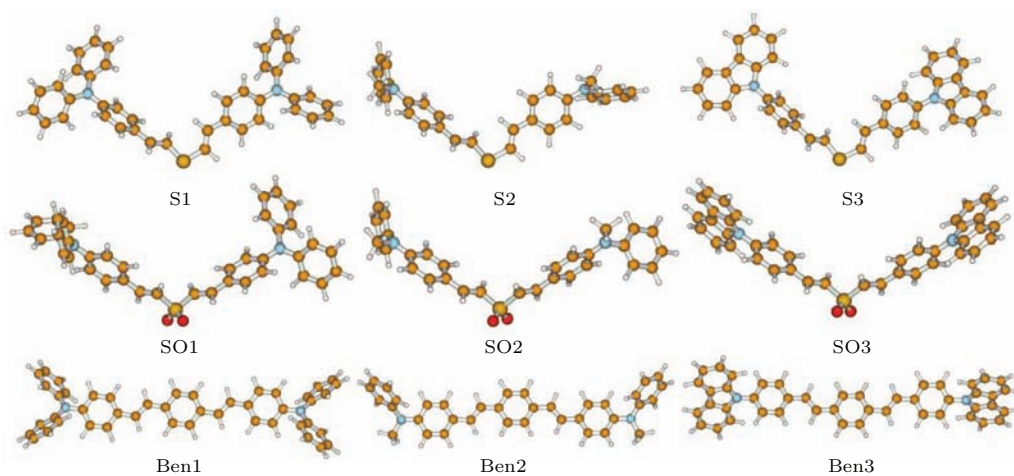


图2 优化的S, SO和Ben系列分子的结构

Fig. 2. Optimized structures of the S, SO and Ben series of molecules.

3.2 双光子吸收

利用响应函数方法,采用6-31g(d)基矢计算了所有分子最低几个激发态的TPA截面,见表1.由表可知,在低能量范围内,S和SO系列分子的最大TPA均发生在第二激发态,相应的吸收波长 λ 位于670—830 nm范围内.在S系列分子中,S1,S2

和S3分子的最大TPA截面 σ 分别为1088.7,879.7和541.1 GM,S1分子的TPA最强,约是S3分子的2倍;S3分子的吸收峰位于734 nm,相对于S2的678 nm吸收峰发生了较大红移.根据优化的结构可知,S1和S3分子的中心结构几乎相同,而S1比S3分子TPA明显增强,因此,TPA强度与两端官能团在分子体系中表现出的给电子能力强弱有关.

相对于含有较大 π 共轭环的咪唑基, 甲基苯胺基应表现为较弱的给电子能力, 但是由于 S2 的甲基苯胺基与相连的苯环间扭转角较小, 同时, 中心两侧苯环之间的扭转角也相对较小, 有利于电荷转移, 所以, S2 的 TPA 比 S3 强. 对于 SO 系列分子, 最大 TPA 截面的顺序为 $SO1 > SO2 > SO3$, 与 S 系列一致. SO1 分子的吸收截面是 SO3 分子的近 2 倍, SO3 分子的吸收峰位相对 SO1 和 SO2 均有较大红移. 与相应的 S 系列分子比较, 可以发现, SO 系列分子的 TPA 截面有明显提高, 一方面, 是因为二乙烯砷基比二乙烯硫基具有更强的吸电子能力, 另一方面, 是因为 SO 系列分子中心两侧苯环间的扭转角比相应的 S 系列分子小得多, 例如, S1 和 S3 分子的扭转角为 72.6° , 而 SO1 和 SO3 分子的扭转角为

39.9° , 从而有利于电荷转移, 增强 TPA.

我们惊喜地发现, 在可应用的吸收波长范围内, S 和 SO 系列新型分子均具有较强的 TPA 强度. 其中, S1, SO1 和 SO2 分子的最大 TPA 截面达到 1000 GM 以上. 为了便于比较, 我们采用相同的方法计算了 Ben 系列分子的 TPA 截面, 见表 1. 结果显示, Ben 系列分子的 TPA 能力较强, Ben1 的最大 TPA 截面达到 6773. GM, 这主要是因为该系列分子 π 共轭中心具有很好的平面性. 虽然 S 和 SO 系列分子的 TPA 能力相对较弱, 但与相似共轭长度的强 TPA 分子的吸收截面可以处于同一数量级. 我们还注意到, 3 个联苯乙烯分子的相对吸收位置和相对吸收强度与 S 和 SO 系列分子一致.

表 1 采用 6-31g(d) 计算的分子四个最低激发态的能量 E 、相应 TPA 波长 λ 和 TPA 截面 σ

Table 1. The excitation energy E , the corresponding TPA wavelength λ and the TPA cross section σ of the lowest four excited states calculated by 6-31g(d).

分子	E/eV	λ/nm	σ/GM	分子	E/eV	λ/nm	σ/GM	分子	E/eV	λ/nm	σ/GM
S1	3.04	814	72.5	S2	3.22	768	42.4	S3	3.18	778	41.0
	3.42	723	1088.7		3.65	678	879.7		3.37	734	541.1
	3.60	687	18.3		3.70	668	30.0		3.65	678	113.3
	3.78	654	11.5		3.95	626	22.6		3.73	663	0.1
SO1	2.98	830	67.7	SO2	3.29	752	25.4	SO3	2.91	849	89.4
	3.23	766	1613.3		3.62	683	1421.4		3.01	821	849.9
	3.67	674	369.2		3.97	622	281.8		3.33	742	0
	3.75	659	0.4		4.10	603	18.4		3.33	742	0
Ben1	2.63	940		Ben2	2.81	880	0.8	Ben3	2.80	883	1.2
	3.01	822	6772.8		3.32	745	6228.3		2.98	830	2740.0
	3.58	691	2789.7		3.71	667	1160.1		3.36	736	0
	3.64	679			3.83	645	1.8		3.36	736	0

为了测试激发能和 TPA 截面对基矢的敏感性, 我们又采用 6-31+g(d) 基矢计算了分子的 TPA 性质, 见表 2. 结果显示, 增加弥散函数, 对激发能和 TPA 截面均有较大影响. 激发能对应的 TPA 波长普遍发生红移, 吸收截面均较大幅度减小. 对于最大 TPA 态, 即第二激发态, TPA 吸收波长红移了约为 10—20 nm. 尽管 TPA 波长和截面的数值发生了较大改变, 但是, 各分子的相对吸收位置和吸收强度均与 6-31(d) 计算的结果一致. 例如, 对于 SO 系列分子, 最大 TPA 截面的顺序仍然为 $SO1 > SO2 > SO3$. SO1 分子的吸收截面是 SO3

分子的近 2 倍, SO3 分子的吸收峰位相对 SO1 和 SO2 均有较大红移. 与相应的 S 系列分子比较, SO 系列分子的 TPA 截面亦有明显提高. 与 Ben 系列分子相比, 计算结果仍然可以说明 S 和 SO 系列分子具有较强的 TPA 能力. 因此, 增大基矢, 不会改变分子 TPA 性质的相对趋势, 上述分析的结构与性质之间的关系仍然成立. 此外, 我们还采用 6-31++g(d) 和 6-31g(d, p) 基矢计算了各分子的激发能, 发现继续增加弥散函数或极化函数, 激发能均几乎不变.

表2 采用6-31+g(d)计算的分子四个最低激发态的能量 E 、相应TPA波长 λ 和TPA截面 σ
 Table 2. The excitation energy E , the corresponding TPA wavelength λ and the TPA cross section σ of the lowest four excited states calculated by 6-31+g(d).

分子	E/eV	λ/nm	σ/GM	分子	E/eV	λ/nm	σ/GM	分子	E/eV	λ/nm	σ/GM
S1	2.95	838	54.0	S2	3.13	790	20.2	S3	3.11	795	42.0
	3.34	740	668.8		3.55	697	557.9		3.32	744	279.5
	3.44	719	15.4		3.57	693	62.9		3.57	693	140.1
	3.55	697	13.5		3.75	659	3.4		3.68	672	122.1
SO1	2.91	850	101.2	SO2	3.21	770	37.4	SO3	2.87	862	136.4
	3.16	783	966.0		3.54	699	885.4		2.96	835	470.7
	3.55	697	292.8		3.82	647	200.0		3.30	749	0.0
	3.64	679	1.0		3.94	628	7.2		3.30	749	0.0
Ben1	2.56	966	0.0	Ben2	2.74	903	1.3	Ben3	2.75	899	1.6
	2.94	841	4643.4		3.25	761	4389.2		2.95	838	1881.5
	3.42	723	1483.0		3.54	699	528.1		3.31	747	3.0
	3.51	705	0.0		3.63	681	36.8		3.34	740	0.0

3.3 电荷转移

由(1)式可知, TPA性质与分子内电荷转移程度密切相关. 为了考察二乙烯硫/砷基在双光子激发过程中对分子内电荷转移的作用, 我们计算了S1和SO1分子最强TPA态, 即第二激发态跃迁所涉及的分子轨道, 如图3所示. 两个分子的最强

TPA态均主要由HOMO-1至LUMO+1跃迁而形成. 在跃迁过程中, 电子从分子两端的二苯胺给电子基团转移到中间的二乙烯硫/砷基. 由此可见, 二乙烯硫/砷基可在分子中心作为吸电子基团形成有效的电荷转移分子, 该结果与实验者根据单光子吸收谱和荧光发射谱所得到的结论一致^[22].

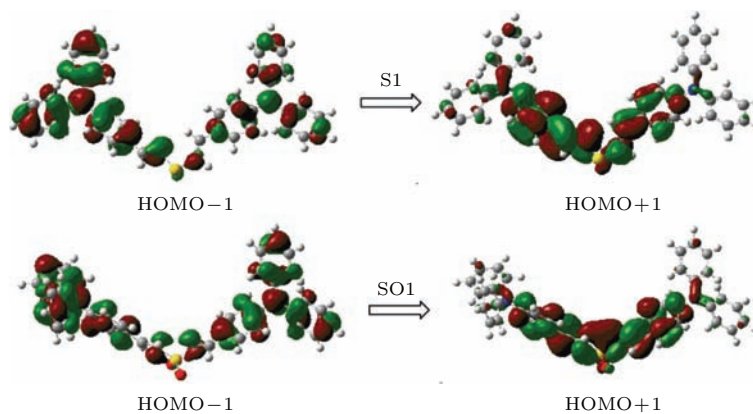


图3 与最强TPA态跃迁相关的分子轨道

Fig. 3. Molecular orbitals involved in the strongest TPA excitations.

3.4 分子设计

根据已有的结构与性质关系可知, 增加分子的平面性, 可以有效地提高TPA强度. 在给电子基团中, 咪唑基含有较大的 π 电子共轭环, 并且具有平面性, 但是当咪唑基上N原子与苯环相连时, 与

苯环之间发生了较大程度的扭转. 我们预测, 如果将咪唑基的苯环与中心苯环相连, 分子的平面性和电荷转移能力将大大增强, 从而可以提高TPA强度. 因此, 基于SO3分子, 我们设计了相应的异构体ISO3分子, 优化的几何结构如图4所示.

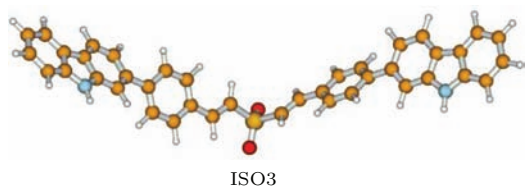


图4 优化的ISO3分子的结构

Fig. 4. Optimized structure of the ISO3 molecule.

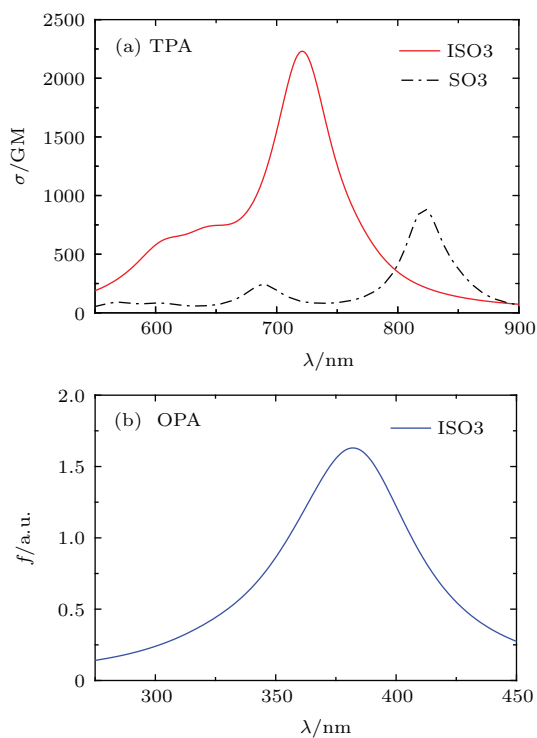


图5 (a) ISO3和SO3分子的TPA谱; (b) ISO3分子的OPA谱

Fig. 5. (a) TPA spectra of the SO3 and ISO3 molecule; (b) OPA spectrum of the ISO3 molecule.

优化结果证实了我们的预测, ISO3分子中咪唑基的苯环与中心苯环间的二面角约为 38° , 而SO3分子中该二面角约为 47° , 因此, ISO3分子两侧分枝的平面性增强. 而且, ISO3结构延长了分子的共轭长度, 也将有利于提高TPA强度. 采用洛伦兹展宽, 我们在6-31g(d)水平上模拟了ISO3和SO3分子的TPA谱, 并且, 应用含时密度泛函理论计算了ISO3分子的单光子吸收(one-photon absorption, OPA)性质, 模拟了OPA谱, 如图5所示. 图5(a)显示, 两种异构体的TPA谱在低能范围内均有一个较强的吸收峰, ISO3分子TPA峰位于721 nm, 相对其异构体SO3的吸收波长821 nm发生了较大蓝移. ISO3分子的吸收峰值明显增强, 最大TPA截面 σ 为2112.5 GM, 约是SO3分子的2.5倍, 同时也超过了SO1分子. 可见, ISO3分

子与其异构体SO3分子的TPA性质存在明显差异, 体现了较强的异构效应, ISO3分子结构由于具有较好的平面性和较长的共轭长度, 从而有利于提高TPA强度. 虽然分子异构是一种常见的化学现象, 但是对双光子吸收性质异构效应的研究还比较少^[12,35,36], 正逐渐引起人们的关注. OPA计算显示, ISO3分子最大OPA发生在第一激发态, 位于383 nm处, 振子强度 f 为1.48 a.u., 在低能范围内只有一个吸收峰, 如图5(b)所示. 由于ISO3分子最大TPA发生在第四激发态, 对应的OPA和TPA波长分别为360.5和721 nm, 因此, 最大TPA和OPA态之间相差了大约20 nm. 这是由于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.

4 结 论

在杂化密度泛函水平上, 利用响应函数方法, 理论研究了一类以二乙烯硫/砷基为中心的D- π -A- π -D型电荷转移分子的TPA特性. 研究表明, 该系列分子具有较强的TPA能力, 以二乙烯硫/砷基为中心可以形成新型的TPA分子. 在此基础上, 利用异构效应, 我们设计了可以显著提高TPA截面的分子结构. 本文的研究为设计新型TPA分子材料提供了新思路.

参考文献

- [1] Göppert-Mayer M 1931 *Ann. Phys.* **401** 273
- [2] Kaiser W, Garret C G B 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 229
- [3] Helmchen F, Denk W 2005 *Nat. Methods* **2** 932
- [4] Spangler C W 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 2013
- [5] Brown S B, Brown E A, Walker I 2004 *Lancet Oncol.* **5** 497
- [6] Walker E, Rentzepis P M 2008 *Nat. Photonics* **2** 406
- [7] Liu Z, Cao D, Chen Y, Fang Q 2010 *Dyes Pigm.* **86** 63
- [8] Charlot M, Porrès L, Entwistle C D, Beeby A, Marder T B, Blanchard-Desce M 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 600
- [9] Huang T H, Yang D, Kang Z H, Miao E L, Lu R, Zhou H P, Wang F, Wang G W, Cheng P F, Wang Y H, Zhang H Z 2013 *Opt. Mater.* **35** 467
- [10] Kim H M, Cho B R 2009 *Chem. Commun.* 153
- [11] Katan C, Terenziani F, Mongin O, Werts M H V, Porrès L, Pons T, Mertz J, Tretiak S, Blanchard-Desce M 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 3024

- [12] Arnbjerg J, Jiménez-Banzo A, Paterson M J, Nonell S, Borrell J I, Christiansen O, Ogilby P R 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 5188
- [13] Pawlicki M, Collins H A, Denning R G, Anderson H L 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 3244
- [14] Norman P, Macak P, Luo Y, Ågren H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 7960
- [15] Macak P, Norman P, Luo Y, Ågren H 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1868
- [16] Zhao B, Qi T L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1699 (in Chinese) [赵波, 祁铁流 2001 物理学报 **50** 1699]
- [17] Wang C K, Zhang Z, Ding M C, Li X J, Sun Y H, Zhao K 2010 *Chin. Phys. B* **19** 103304
- [18] 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, 于小强, 蒋民华 2005 物理学报 **54** 2662]
- [19] Liu P W, Zhao K, Han G C 2011 *Chem. Phys. Lett.* **514** 226
- [20] Han G C, Zhao K, Liu P W, Zhang L L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118201
- [21] Jia H H, Zhao K, Wu X L 2014 *Chem. Phys. Lett.* **612** 151
- [22] Monçalves M, Rampon D S, Schneider P H, Rodembusch F S, Silveira C C 2014 *Dyes Pigm.* **102** 71
- [23] Das S K, Lim C S, Yang S Y, Han J H, Cho B R 2012 *Chem. Commun.* **48** 8395
- [24] Huang Z L, Lei H, Li N, Qiu Z R, Wang H Z, Guo J D, Luo Y, Zhong Z P, Liu X F, Zhou Z H 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 708
- [25] Lee H J, Sohn J, Hwang J, Park S Y, Choi H, Cha M 2004 *Chem. Mater.* **16** 456
- [26] Yao S, Ahn H Y, Wang X, Fu J, Van Stryland E W, Hagan D J, Belfield K D 2010 *J. Org. Chem.* **75** 3965
- [27] Luo Y, Norman P, Macak P, Ågren H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 4718
- [28] Zhao K, Liu P W, Wang C K, Luo Y 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 10814
- [29] Olsen J, Jørgensen P 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 3235
- [30] Monson P R, McClain W M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 29
- [31] Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009 <http://www.gaussian.com/>
- [32] Dalton, a Molecular Electronic Structure Program, Release DALTON2013.0, 2013 <http://daltonprogram.org/>
- [33] Zhao K, Tu Y, Luo Y 2009 *J. Phys. Chem. B* 11310271
- [34] Zhao K, Ferrighi L, Frediani L, Wang C K, Luo Y 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 204509
- [35] Terenziani F, Parthasarathy V, Pla-Quintana A, Maishal T, Caminade A M, Majoral J P, Blanchard-Desce M 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8691
- [36] Zhao K, Luo Y 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 13167

Two-photon absorption properties of novel charge transfer molecules with divinyl sulfide/sulfone center*

Wu Xiang-Lian Zhao Ke[†] Jia Hai-Hong Wang Fu-Qing

(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(Received 25 May 2015; revised manuscript received 19 August 2015)

Abstract

Organic materials with strong two-photon absorption response have attracted a great deal of interest in recent years for their many potential applications such as two-photon fluorescence microscopy, optical limiting, photodynamic therapy, and so on. Theoretical study on the relationships between molecular structure and two-photon absorption property has great importance in guiding the experimental design and synthesis of functional materials. Nowadays, quantum chemical calculations become very useful and popular tools in investigating the structure-property relations. At the same computational level, the two-photon absorption properties of different compounds can be compared accurately, and thus provide reasonable structure-property relations. Recently, a series of novel divinyl sulfides/sulfones-based molecules have been synthesized and it is found that their photophysical properties behave like quadrupolar charge-transfer chromophores. In order to explore their potential two-photon absorption applications, in this paper, the two-photon absorption properties of these new molecules are calculated by using quantum chemical methods. Their molecular geometries are optimized at the hybrid B3LYP level with 6-31+g(d, p) basis set in the Gaussian 09 program. The two-photon absorption cross sections are calculated by response theory using the B3LYP functional with 6-31g(d) and 6-31+g(d) basis sets respectively in the Dalton program. In response theory, the single residue of the quadratic response function is used to identify the two-photon transition matrix element. Using the same methods, the two-photon absorption properties of distyrylbenzene compounds are computed for comparison. The basis set effects on excitation energies and two-photon absorption cross sections have been checked. It is found that the use of large basis sets could probably provide better numerical results, but the overall property trends would not change. Calculations show that the molecule with a triphenylamine group has the largest cross-section due to its strong donor groups. The divinyl sulfones-based dyes have larger cross-sections than the corresponding sulfides-based ones, because divinyl sulfones have stronger capability to accept electrons and at the same time the torsional angles between benzene rings in sulfones-based molecules are smaller than in the sulfides-based molecules. In the applicable wavelength range, these new dyes exhibit large two-photon absorption cross-sections which have the same order of magnitude as the strong two-photon absorption molecules with similar conjugation length. The largest cross section comes to 1613.3 GM calculated by using 6-31g(d) basis set. Molecular orbitals involved in the strongest two-photon absorption excitations are plotted and the charge transfer process is analyzed at length. The divinyl sulfide and sulfone centers behave as electron withdrawing groups and can form effective charge transfer molecules. On the basis of these new molecules, the structure inducing two-photon absorption enhancement is designed by employing isomerism effect. When the benzene rings of carbazole groups are connected with the molecular center, the planarity and charge transfer intensity are increased, and then the two-photon absorption cross-section can be improved dramatically. This study provides theoretical guidelines for the synthesis of new type of active two-photon absorption materials.

Keywords: divinyl sulfide/sulfone, two-photon absorption, response function method

PACS: 33.80.Wz, 31.15.es, 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.64.233301

* Project supported by the Shandong Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. ZR2014AM026) and the Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program, China (Grant No. J14LJ01).

[†] Corresponding author. E-mail: zhaoke@sdsu.edu.cn