

给体位置和数目对四苯基乙烯衍生物双光子吸收性质的影响

赵珂 宋军 张瀚

Effects of donor position and number on two-photon absorption properties of tetraphenylethylene derivatives

Zhao Ke Song Jun Zhang Han

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 183101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190471

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190471>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2015, 64(23): 233301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.233301>

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

Influence of phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报. 2017, 66(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118801>

双光子失谐对慢光和光存储影响的实验研究

Experimental study of the effects of two-photon detuning on slow light and light memory

物理学报. 2016, 65(1): 014205 <https://doi.org/10.7498/aps.65.014205>

CdTe量子点与罗丹明B水溶液体系下的双光子激发荧光共振能量转移

Fluorescence resonance energy transfer in a aqueous system of CdTe quantum dots and Rhodamine B with two-photon excitation

物理学报. 2015, 64(10): 108201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.108201>

双光子过程耗散耦合腔阵列中的量子相变

Quantum phase transition in arrays of dissipative cavities with two-photon process

物理学报. 2016, 65(4): 044205 <https://doi.org/10.7498/aps.65.044205>

多色双光子激发荧光显微技术实验研究

Experimental study on multicolor two-photon excited fluorescence microscopy

物理学报. 2015, 64(4): 048701 <https://doi.org/10.7498/aps.64.048701>

给体位置和数目对四苯基乙烯衍生物 双光子吸收性质的影响*

赵珂[†] 宋军 张瀚

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2019年4月1日收到; 2019年7月3日收到修改稿)

在杂化密度泛函水平上, 利用响应函数方法, 计算了一类四苯基乙烯衍生物的双光子吸收性质. 考虑了四苯基乙烯上给电子基团的位置和数目对双光子吸收性质的影响. 并且, 根据实验者采用的分子, 通过增加分子的平面性和共轭长度, 以及增强给体强度, 理论设计了三种分子结构, 并计算了它们的双光子吸收性质. 结果表明, 给体位置和数目对双光子吸收性质有重要影响. 位于分子末端的给体取代基能有效提高双光子吸收强度. 随着给体数目的增加, 双光子吸收波长发生红移. 在四苯基乙烯的不同侧位上添加给体取代基对双光子吸收性质的影响有明显差异. 与实验者采用的分子相比, 理论设计的分子结构双光子吸收截面均明显增大. 当三苯胺基代替四苯基乙烯基之后, 双光子吸收峰发生较大红移, 双光子吸收截面明显增大.

关键词: 四苯基乙烯, 双光子吸收, 给体位置, 给体数目**PACS:** 31.15.es, 33.80.Wz, 82.50.Pt**DOI:** 10.7498/aps.68.20190471

1 引言

近年来, 许多同时具有双光子吸收 (two-photon absorption, TPA) 和聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 特性的化合物被合成, 并且已经应用于双光子荧光显微成像、上转换激光和光动力学治疗等领域^[1-10]. Kim等^[2]首先报道了一种具有 TPA 和 AIE 特性的染料分子^[1], 并成功地用于双光子荧光细胞成像. 对于此类分子材料, 不仅要求具有强的 TPA, 还要求在高浓度下能够克服荧光猝灭现象^[1]. 一方面, 为了增强 TPA, 在分子设计中经常引入给电子基团 (donor, D) 或吸电子基团 (acceptor, A). 已有的研究表明, 增强分子内电荷转移可以提高 TPA 强度^[11,12]. 另一方面, 为了产生足够强度的荧光, 基于分子内旋转受限机制^[13,14], 具有特殊螺旋桨结构的四苯基乙烯

(tetraphenylethylene, TPE) 和三苯胺基团经常出现在 TPA 和 AIE 材料中^[3-8]. 它们不仅具有良好的电子给予能力, 而且其结构在聚集状态下可以有效避免紧密堆积和荧光猝灭现象. Hu等^[3]和 Zhang等^[4]发现, 一类由 TPE 构成的材料显示出优异的 TPA 和 AIE 特性. Jiang等^[5]和 Wang等^[6]合成了一系列含有三苯胺基团的多枝分子, 这些分子均有较强的 TPA, 同时也具有 AIE 特性. 尽管目前实验者已经合成了许多具有 AIE 特性的 TPA 材料, 但据我们所知, 相关的理论研究还非常少^[1,15,16]. 在我们以前的工作中, 理论研究了一组 TPE 衍生物 TPA 性质, 分析了二聚化和异构对 TPA 性质的影响, 并且理论设计了一系列具有强 TPA 性质的 TPE 衍生物分子^[15].

对于含有 TPE 基团的 TPA 和 AIE 材料, 实验者通常在 TPE 上添加给电子基团以增强 TPA 强度, 而给体的取代位置和数目存在多种可能. 不

* 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2014AM026) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhaoke@sdu.edu.cn

同的取代方式可以产生不同的多枝结构, 分枝之间的相互作用对非线性光学响应具有重要影响^[17,18]. 因此, 需要研究给体的位置和数目对 TPA 性质的影响. 虽然给体或受体强度对 TPA 性质的影响已经被广泛研究, 但是关于给体或受体位置和数目对 TPA 性质影响的研究还很少^[19]. Chattopadhyaya 等^[19] 研究了一系列给体/受体取代的双葱分子的 TPA 性质, 发现添加三对给体/受体的双葱分子的 TPA 强度比具有特定排列的一对给体/受体的双葱分子小. 他们的结果清楚地表明, 增加给体/受体基团的数目不一定增强体系的 TPA 强度. 据我们所知, TPE 基团上给体位置和数目对 TPA 性质影响的研究还未见报道.

最近, Gu 等^[10] 合成了一种新的光敏剂 TPEDC 分子. 该分子具有强 TPA 和荧光, 可以用于光动力学治疗. TPEDC 分子含甲氧基、TPE 和氰基基团, 具有 D-共轭桥 (π)-A 型分子结构. 以 TPEDC 分子为模型, 我们研究了给体位置和数目对 TPA 性质的影响. 并且, 在研究结果的基础上, 根据具有 AIE 特性的分子结构特点, 综合考虑了结构与 TPA 性质之间的关系, 理论设计了具有更大 TPA 截面的分子结构, 为实验者合成具有 TPA 和 AIE 特性的功能材料提供了理论指导.

2 理论方法

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^[20]:

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

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.

采用响应函数方法^[21] 来计算双光子跃迁矩阵元. 响应函数方法是一种含时微扰方法. 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

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

其中 μ_γ 是电偶极矩算符; γ 代表分子的 x, y 或

z 轴.

当单色偏振光激发分子材料时, 微观 TPA 截面 δ 可表示为^[22]

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

从而可以得到与实验测量结果相比较的 TPA 截面^[22]:

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

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. TPA 截面的单位是 GM, $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$.

应用 Gaussian16^[23] 程序包, 在杂化密度泛函 B3LYP 的水平上, 采用 6-31g(d, p) 基矢, 对所有分子结构进行了几何优化. 在 CAM-B3LYP 泛函的水平上, 采用 6-31g(d) 基矢, 在 Dalton2013^[24] 程序包中计算了分子的 TPA 截面. 并且, 通过极化连续模型考虑了水溶剂的影响. 我们曾应用 B3LYP 泛函计算过各种类型分子的 TPA 性质^[15,16,25-29], 因此, 也采用 B3LYP 泛函计算了 TPA 截面. 发现两种泛函的计算结果相对趋势是一致的, 可以得到基本一致的结论. 对于电荷转移分子, CAM-B3LYP 泛函由于考虑了长程修正, 原理上计算结果更准确, 近年来被广泛使用. 因此, 本文均采用 CAM-B3LYP 泛函计算 TPA 性质.

3 结果与讨论

3.1 给体位置效应

TPEDC 分子简称 T 分子, 其化学结构式见图 1. 通过观察 T 分子的结构式, 可以想到, 在 TPE 单元上的两个甲氧基可能存在几种不同的取代方式. 并且, 两个乙烯基桥存在顺式和反式异构体结构. 考虑这两方面, 得到了 T 分子的几种异构体结构 T1—T5. 它们的化学结构式如图 1 所示. T, T2 和 T4 分子的结构差异是 TPE 单元上的两个甲氧基取代位置不同. T1, T3 和 T5 分子具有顺式构型, 相应的反式构型分别是 T, T2 和 T4 分子. 优化的几何结构如图 2 所示. 优化结构显示, 所有分子的 TPE 部分均成螺旋桨结构. 分子中心的两个苯环不在一个平面上, 有一定角度的扭转, 二面

角约为 33° . 菁基两侧的苯环也不在一个平面上, 二面角约为 72° . 此外, 计算结果显示, 这些分子异构体的能量从小到大依次为 T, T1, T4, T5, T3,

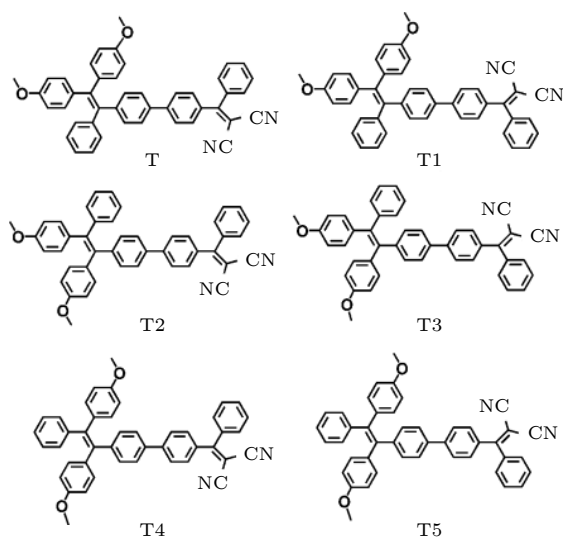


图 1 T 和 T1—T5 分子的化学结构式

Fig. 1. Chemical structures of T and T1–T5 molecules.

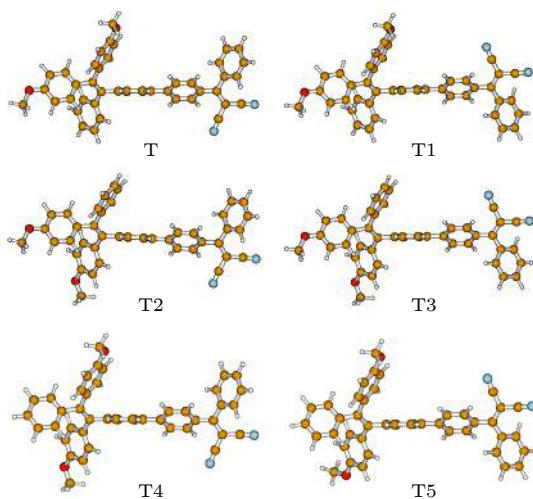


图 2 优化的 T 和 T1—T5 分子的结构

Fig. 2. Optimized geometries of the T and T1–T5 molecules.

表 1 分子六个最低激发态的 TPA 波长 λ_{tp} (nm) 和 TPA 截面 σ (GM)

Table 1. The TPA wavelength λ_{tp} (nm) and the TPA cross section σ (GM) of the lowest six excited states.

	T		T1		T2		T3		T4		T5	
	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM
S1	743	719	743	696	740	707	738	672	743	638	743	629
S2	650	4	649	2	651	10	651	6	652	8	653	4
S3	612	944	612	858	614	893	612	873	615	880	615	827
S4	572	305	572	334	578	212	575	259	578	136	580	175
S5	556	3	556	5	557	4	556	5	557	4	557	5
S6	540	15	540	9	542	2	540	5	542	3	541	2

T2, 能量差异非常小. T 与 T1 分子的能量差只有 0.002 kcal/mol, T2 与 T3 能量差为 0.003 kcal/mol, T4 与 T5 能量差为 0.001 kcal/mol, T 与 T2 的能量差也只有 0.08 kcal/mol.

通过响应函数方法计算了水溶液下所有异构体的 TPA 性质. 六个最低激发态的 TPA 波长 λ_{tp} 和截面 σ 列于表 1 中. 结果显示, 所有体系的第一、第三和第四激发态均有较强的 TPA, λ_{tp} 分别对应于 740, 610 和 575 nm 附近. 最大的 TPA 截面均发生在第三激发态 S3, 对应的 λ_{tp} 是 610 nm 左右. 与 T 分子相比, T2 和 T4 分子的两个较强吸收态的 TPA 截面均有所减小. 对于 T2, 最大 TPA 截面在 614 nm 处, 为 893 GM. 对于 T4, 最大 TPA 截面减少到 880 GM, 位于 615 nm. 这些结果表明给体的位置对 TPA 强度有重要影响. 此外, 相对于 T4 分子, T 和 T2 分子的 TPA 截面较大, 说明位于分子末端的甲氧基给体有效地提高 TPA 强度. 可以看到, 与 T, T2 和 T4 分子反式结构相比, 对应的顺式结构 T1, T3 和 T5 分子具有较低的 TPA 强度. T1 的最大 TPA 截面为 858 GM, 相对于 T 的值 944 GM 减少了 86 GM. 对于 T3 和 T5, 最大 TPA 截面分别减少了 20 和 53 GM. 因此, 如果考虑顺式异构体, 可以预测整个体系的 TPA 强度会有所减弱.

3.2 给体数目效应

可以看出, 这些分子体系具有多枝结构, 分枝之间的复杂耦合决定了分子的 TPA 性质. 已有研究表明, 对于多枝分子, 分枝间的耦合对分子的光学性质有重要影响 [17,18]. 根据耦合作用的强弱, TPA 强度相对于分枝单元会表现出协同加强、简单加和、甚至削弱的不同趋势 [30–32]. 人们通常采用简单的弗兰克激子模型来研究分枝间的耦合作

用^[17,18]. 在该模型中, 分枝间的相互作用主要考虑偶极-偶极相互作用. 在 TPE 各分枝上是否添加给体, 会影响 TPE 各分枝的偶极矩, 进而影响分枝间的相互作用. 因此, 在 TPE 上添加更多的给体取代基能否产生更强的 TPA, 还需要进一步仔细研究. 为此, 我们考虑了 R, S 和 U 几种分子结构, 它们的化学结构式和相应的优化几何结构如图 3 所示. 对于 R, S, T 和 U 分子, TPE 部分的给体数目不同. 结构 R 中的 TPE 部分没有连接甲氧基, 结构 S 中只有一个末端甲氧基, 结构 U 包括三个甲氧基, 其中两个添加在 TPE 基团的侧位上, 一个位于分子的末端.

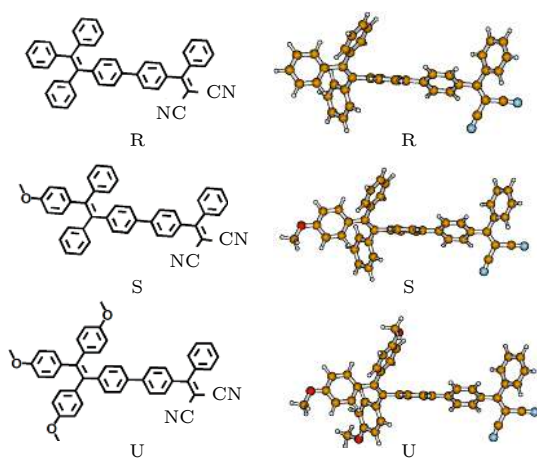


图 3 R, S 和 U 分子的化学结构式和优化的几何结构
Fig. 3. Chemical structures and optimized geometries of the R, S and U molecules.

R, S 和 U 分子的 TPA 性质的计算结果列于表 2 中. 与 T 分子类似, 这些分子仍然具有三个较强的 TPA 态. 对于 S 和 U 分子, 第三激发态具有最大的 TPA 截面, 而 R 分子 TPA 截面最大的态是第五激发态. R 分子的第四和第五激发态的能量几乎是简并的. 可以发现, 随着取代基数目的增加, 三个 TPA 吸收峰的位置依次发生红移. 例如, 第三激发态的 λ_{tp} 依次为 595, 603, 612 和 621 nm. 与 R 和 S 分子相比, T 和 U 分子结构具有较强的 TPA 强度. 说明添加给体取代基能够有效增强 TPA. 从整体上看, 分子 T 和 U 具有类似的 TPA 特性. 在 T 结构的基础上, 在 TPE 侧位增加一个给体取代基 (U 分子) 并没有有效地增强 TPA. 而我们发现, 在 S 分子的基础上, 在 TPE 侧位增加一个甲氧基成为 T 分子结构时, 最大 TPA 截面有较大提高, 由 785 GM 增加到 944 GM. 这可能是

因为两个侧位位置相对于体系的给体氰基位置不同引起的. 我们还注意到, 当只有末端位置有取代基的时候, S 分子在 729, 603 和 567 nm 处有三个较强的 TPA 峰, 而且这三个 TPA 吸收峰强度差别不大.

表 2 分子六个最低激发态的 TPA 波长 λ_{tp} (nm) 和 TPA 截面 σ (GM)

Table 2. The TPA wavelength λ_{tp} (nm) and the TPA cross section σ (GM) of the lowest six excited states.

	R		S		U	
	λ_{tp} /nm	σ /GM	λ_{tp} /nm	σ /GM	λ_{tp} /nm	σ /GM
S1	719	500	729	646	754	769
S2	631	27	642	19	658	7
S3	595	597	603	785	621	931
S4	557	4	567	640	580	118
S5	556	853	557	4	557	4
S6	540	99	541	29	541	11

3.3 电荷转移

TPA 性质与分子内电荷转移密切相关. 当分子从基态跃迁到激发态时, 分子内的电荷会重新分布. 为了更好地理解给体位置和给体数目对分子内电荷转移的影响, 计算了 T, T2 和 T4 以及 R, S 和 U 在基态和第一激发态的自然键轨道电荷分布情况. 为了便于分析, 将所研究的分子分成两部分, 四苯基乙烯基团连同给体甲氧基一起作为 A 部分, 剩余部分为 B 部分. 以 T 分子为例, 如图 4 所示.

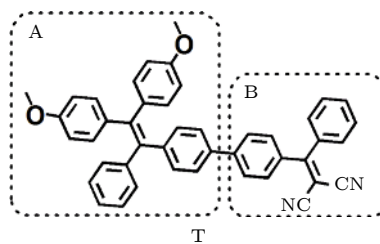


图 4 T 分子的 A 和 B 两部分
Fig. 4. The A and B parts of the T molecule.

表 3 列出了分子基态和激发态 A 和 B 两部分的电荷计算结果. 其中 Q_{A0} 和 Q_{A1} 分别代表 A 部分基态和第一激发态的电荷, Q_A 表示 A 部分基态和第一激发态的电荷差. 同样, Q_{B0} 和 Q_{B1} 分别代表 B 部分基态和第一激发态的电荷, Q_B 表示 B 部

分基态和第一激发态的电荷差. 所有电荷单位为 e , $1e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. 分子 T 的 A 部分第一激发态电荷是 $0.3978e$, 比基态电荷 $0.0298e$ 具有更强的电正性. 相应地, B 部分的第一激发态相比基态表现出更强的电负性. 这说明分子 T 的 A 部分是电子给体, 而 B 部分为电子受体. 对于其他分子, 情况亦如此. 可以看到, T 给体电荷差 Q_A 为 $0.3680e$, T2 和 T4 的 Q_A 分别为 $0.3609e$ 和 $0.3772e$, 电荷差相差不大. 这说明给体位置对分子内电荷转移有影响, 但影响并不明显. 比较 R, S, T 和 U 分子的电荷差, 发现它们的电荷差依次增大. S 比 R 的电荷差增加了 $0.0377e$, T 比 S 的电荷差增加了 $0.0438e$, U 比 T 又增加了 $0.0625e$. 因此, 随着给体数目的增加, 从基态到第一激发态的分子内电荷转移明显增强.

表 3 分子各部分的基态电荷和第一激发态电荷 (单位: e)

Table 3. Net charges (unit: e) for divided parts of the molecules in the ground states and in the first excited states.

	Q_{A0}/e	Q_{A1}/e	Q_A/e	Q_{B0}/e	Q_{B1}/e	Q_B/e
T	0.0298	0.3978	0.3680	-0.0298	-0.3978	-0.3680
T2	0.0292	0.3901	0.3609	-0.0292	-0.3901	-0.3609
T4	0.0294	0.4066	0.3772	-0.0294	-0.4066	-0.3772
R	0.0271	0.3136	0.2865	-0.0271	-0.3136	-0.2865
S	0.0284	0.3526	0.3242	-0.0284	-0.3526	-0.3242
U	0.0305	0.4340	0.4305	-0.0305	-0.4340	-0.4305

3.4 分子设计

理论设计出同时具有较强 TPA 和 AIE 特性的材料对双光子荧光显微成像技术的应用具有重要意义. 在分子设计中, 需要考虑已经确定的结构与性质关系. 已有研究表明, 许多结构因素在增强有机分子的 TPA 中起到了重要作用, 如给电子基团和吸电子基团的强度, π 共轭中心特性和分子平面性, 以及分子的共轭长度和聚集方式等. 我们在 TPEDC 体系的基础上, 考虑了一些结构因素, 理论设计了同时具有 TPA 和 AIE 特性的分子, 并计算了设计分子的 TPA 性质.

设计分子的化学结构式和相应的优化几何结构如图 5 所示. 为了提高分子的平面性, 增加分子的共轭长度, 设计了 T 分子的同分异构体 X 分子.

考虑到三苯胺基团也具有螺旋桨结构, 并且常用于 AIE 材料设计中, 在 T 分子的基础上, 用三苯胺基团代替四苯基乙烯基团, 设计了 Y 分子. 最后将 Y 做进一步改进, 设计了 Z 分子. 优化结构显示, X 分子中心的三个苯环相互之间扭转了约 33° , 均位于分子的主干方向上, 相比于 T 分子, 增加了分子的平面性和共轭长度. 与 T 分子类似, Y 分子中菁基两侧的苯环扭转角约为 70° 左右. 含有三苯胺基团的 Z 分子与 Y 分子相比, 平面性更好, 共轭长度也有所增加.

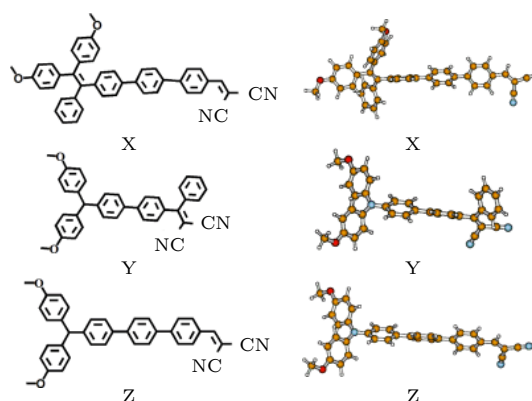


图 5 X, Y 和 Z 分子的化学结构式和优化几何结构

Fig. 5. Chemical structures and optimized geometries of the X, Y and Z molecules.

X, Y 和 Z 分子 TPA 性质的计算结果列于表 4. 相对于实验中的 T 分子, 三个设计分子的 TPA 截面均有明显提高. X 和 Y 分子的最大 TPA 态仍在第三激发态. X 分子的最大 TPA 截面 σ 为 1906 GM , 位于 615 nm . 与 T 分子相比, σ 有显著提高, 说明增加分子的平面性和共轭长度可以有效提高 TPA 截面. Y 分子的最大 TPA 截面为 1763 GM , 位于 579 nm . 与 T 分子比较, σ 也明显增大, 说明三苯胺基比四苯基乙烯基更有利于分子内的电荷转移, 具有更强的给电子能力. Z 分子在 802 nm 处具有最大的 TPA 截面, 值为 2259 GM . 与 X 分子相比, Z 分子的吸收截面更强, 也说明三苯胺基比四苯基乙烯基更有利于分子内的电荷转移, 具有更强的给体强度. 在所有研究的分子中, Z 分子的 TPA 强度最大, 这是因为 Z 分子具有较好的平面性和较长的共轭长度, 并且具有较强的给体三苯胺基.

为了便于比较, 还模拟了 X, Y, Z 和 T 分子的 TPA 光谱, 如图 6 所示. 可以看到, 这些分子

在 600—850 nm 之间均有多个较强的 TPA 吸收峰. 设计分子的吸收峰强度均比实验中的 T 分子强. X, Y 和 Z 在长波范围内均有较强的吸收峰, 这些吸收峰相对 T 分子有不同程度的红移. 当三苯胺基代替四苯基乙烯基之后, Y 和 Z 的吸收峰都发生了较大红移. 根据 (1) 式, 双光子跃迁矩阵元与分子的激发能和偶极矩有直接关系. 相关的激发能越低, 越有利于增大 TPA 截面. 与 X 和 T 相比, Y 和 Z 的吸收波长有较大的红移, 说明它们的激发能较低, 因此 Y 和 Z 具有更强的 TPA.

表 4 分子六个最低激发态的 TPA 波长 λ_{tp} (nm) 和 TPA 截面 σ (GM)
Table 4. The TPA wavelength λ_{tp} (nm) and the TPA cross section σ (GM) of the lowest six excited states.

	X		Y		Z	
	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM	λ_{tp}/nm	σ/GM
S1	747	947	824	1543	802	2259
S2	663	40	634	737	602	1362
S3	615	1906	579	1763	582	1
S4	560	1	576	91	540	57
S5	542	65	570	606	527	738
S6	525	502	560	50	546	4

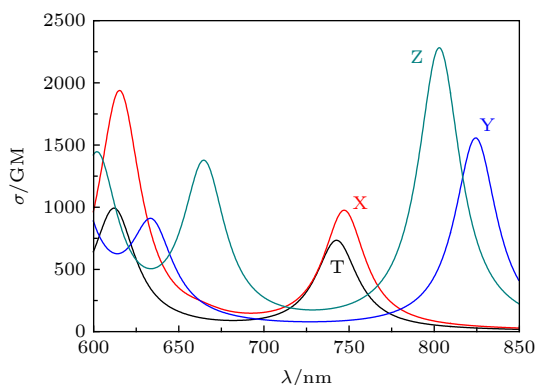


图 6 X, Y, Z 和 T 分子的 TPA 谱

Fig. 6. TPA spectra of the X, Y, Z and T molecules.

对于设计 TPA 和 AIE 材料, 不仅要求分子材料具有大的 TPA 截面, 还要求在高浓度下具有较高的荧光量子产率. 例如, 双光子荧光探针的性能通常采用 TPA 活性截面来表征, 即 TPA 截面与荧光量子产率的乘积. 因此, 在提高 TPA 截面的同时, 还应该考虑对荧光量子产率的影响. 比如, 增加分子平面性可以提高 TPA 截面, 但可能会降低分子的发光效率. 我们理论设计的分子采用了具

有螺旋桨结构的四苯基乙烯基和三苯胺基, 可以有效避免紧密堆积和荧光猝灭, 因此可能具有 AIE 特性^[3-6], 从而具有较好的应用前景.

4 结 论

应用密度泛函响应函数方法结合极化连续模型研究了含四苯基乙烯和氰基基团的一系列 D- π -A 型有机分子的 TPA 性质. 研究了给体位置和数目对 TPA 性质的影响, 分析了给体位置和数目对分子内电荷转移的影响, 并且, 根据已有的结构与性质关系, 理论设计了三种分子结构, 并计算了它们的 TPA 性质. 结果表明, 给体的位置和数目对 TPA 强度有重要影响. 位于分子末端的甲氧基给体能有效地提高 TPA 强度. 随着取代基数目的增加, TPA 吸收峰的位置发生红移. 在四苯基乙烯不同的侧位上添加电子给体基团对 TPA 性质的影响有明显差异. 由于分子呈现分枝结构, 分枝间复杂的耦合导致了这些性质差异. 给体位置对分子内电荷转移有影响, 但影响并不明显. 随着给体数目的增加, 分子内电荷转移明显增强. 跟实验中的分子相比, 理论设计的分子 TPA 截面均有明显提高. 由于这些分子均含有螺旋桨结构的四苯基乙烯或三苯胺基团, 因此可能具有 AIE 特性, 从而可以应用于双光子光动力学治疗, 频率上转换激光和双光子荧光探针等领域.

参考文献

- [1] Kim S, Zheng Q, He G S, Bharali D J, Pudavar H E, Baev A, Prasad P N 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 2317
- [2] Kim S, Pudavar H E, Bonoiu A, Prasad P N 2007 *Adv. Mater.* **19** 3791
- [3] Hu R, Maldonado J, Rodriguez M, Deng C, Jim C W, Lam J Y, Yuen M F, Ramos-Ortiz G, Tang B Z 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 232
- [4] Zhang Y, Li J, Tang B Z, Wong K S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 26981
- [5] Jiang Y, Wang Y, Hua J, Tang J, Li B, Qian S, Tian H 2010 *Chem. Commun.* **46** 4689
- [6] Wang B, Wang Y, Hua J, Jiang Y, Huang J, Qian S, Tian H 2011 *Chem. Eur. J.* **17** 2647
- [7] Xu B, Xie M, He J, Xu B, Chi Z, Tian W, Jiang L, Zhao F, Liu S, Zhang Y 2013 *Chem. Commun.* **49** 273
- [8] Jiang T, Qu Y, Li B, Gao Y, Hua J 2015 *RSC Adv.* **5** 1500
- [9] Qu C, Gao Z, Chen Y 2018 *J. Lumin.* **194** 40
- [10] Gu B, Wu W, Xu G, Feng G, Yin F, Chong P H J, Qu J, Yong K T, Liu B 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701076
- [11] He G S, Tan L S, Zheng Q, Prasad P N 2008 *Chem. Rev.* **108** 1245

- [12] Pawlicki M, Collins H A, Denning R G, Anderson H L 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 3244
- [13] Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z 2009 *Chem. Commun.* **29** 4332
- [14] Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 5361
- [15] Wang F Q, Zhao K, Zhu M Y, Wang C K 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 9708
- [16] Song J, Zhao K, Zhang H, Wang C K 2019 *Mol. Phys.* **117** 672
- [17] Katan C, Terenziani F, Mongin O, Werts M H V, Porrès L, Pons T, Mertz J, Tretiak S, Blancharddesce M 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 3024
- [18] Terenziani F, Morone M, Gmouh S, Blancharddesce M 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 685
- [19] Chattopadhyaya M, Alam M M, Chakrabarti S 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 2607
- [20] Luo Y, Norman P, Macak P, Ågren H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 4718
- [21] Olsen J, Jørgensen P 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 3235
- [22] Monson P R, McClain W M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 29
- [23] Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016 <http://www.gaussian.com/> [2019-3-31]
- [24] Dalton, a Molecular Electronic Structure Program, Release DALTON2013.0, 2013 <http://daltonprogram.org/> [2019-3-31]
- [25] Zhao K, Liu P W, Wang C K, Luo Y 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 10814
- [26] Wu X L, Zhao K, Jia H H, Wang F Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 233301 (in Chinese) [武香莲, 赵珂, 贾海洪, 王富青 2015 物理学报 **64** 233301]
- [27] Zhu M Y, Zhao K, Song J, Wang C K 2018 *Chin. Phys. B* **27** 023302
- [28] Zhao K, Song J, Zhu M Y, Zhang H, Wang C K 2018 *Chin. Phys. B* **27** 103301
- [29] Zhang Y J, Zhang Q Y, Ding H J, Song X N, Wang C K 2015 *Chin. Phys. B* **24** 023301
- [30] Chung S J, Kim K S, Lin T C, He G S, Swiatkiewicz J, Prasad P N 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 10741
- [31] Adronov A, Fréchet J M J, He G S, Kim K S, Chung S J, Swiatkiewicz J, Prasad P N 2000 *Chem. Mater.* **12** 2838
- [32] Chung S J, Lin T C, Kim K S, He G S, Swiatkiewicz J, Prasad P N, Baker G A, Bright F V 2001 *Chem. Mater.* **13** 4071

Effects of donor position and number on two-photon absorption properties of tetraphenylethylene derivatives*

Zhao Ke[†] Song Jun Zhang Han*(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)*

(Received 1 April 2019; revised manuscript received 3 July 2019)

Abstract

Organic materials with strong two-photon absorption response and aggregation induced emission have aroused a great deal of interest in recent years, for their many potential applications such as two-photon fluorescence microscopy, up-conversion laser, photodynamic therapy, etc. The tetraphenylethylene units are usually employed in two-photon absorption and aggregation induced emission materials because of their good electron-donating capability and special propeller starburst structures. Theoretical study on the relationship between molecular structure and two-photon absorption property is of great importance for guiding the experimental design and synthesis of functional materials. In this paper, the two-photon absorption properties of a series of organic molecules containing tetraphenylethylene and cyano groups are studied by employing the density functional response theory in combination with the polarizable continuum model. The molecular geometries are optimized at a hybrid B3LYP level with 6-31g(d, p) basis set in the Gaussian 16 program. The two-photon absorption cross sections are calculated by response theory through using the CAM-B3LYP functional with 6-31g(d) basis set in the Dalton program. The effect of donor position and number on two-photon absorption properties are investigated. In addition, by increasing the planarity and conjugated length of the molecule, as well as by enhancing the strength of the electron donor, we design three molecular structures and calculate their two-photon absorption properties. The results show that the donor position and number have important effects on two-photon absorption properties. The methoxy donor at the end of the molecule can increase the two-photon absorption intensity effectively. As the number of substituents increases, the position of the two-photon absorption peak is red-shifted. The effects of adding electron donor groups on different side positions have a significant difference in the two-photon absorption property. Comparing with the experimental molecules, the two-photon absorption cross sections of the designed molecules are greatly enhanced. When the tetraphenylethylene group is replaced by the triphenylamine group, the two-photon absorption peak is greatly red-shifted, and the two-photon absorption intensity is significantly increased. Since all of these molecules contain tetraphenylethylene or triphenylamine group with propeller structure, they can have both two-photon absorption and aggregation induced emission properties. This study provides theoretical guidelines for synthesizing a new type of active two-photon absorption and aggregation induced emission material.

Keywords: tetraphenylethylene, two-photon absorption, donor position, donor number**PACS:** 31.15.es, 33.80.Wz, 82.50.Pt**DOI:** 10.7498/aps.68.20190471

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2014AM026).

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