

## 两类以芴为中心的有机分子双光子吸收特性

李小静 李晶 王传奎\*

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

**摘要:** 在密度泛函理论水平上, 利用响应函数方法研究了实验新合成的两类以芴为  $\pi$  中心的分子(SK-G1 和 NT-G1)的双光子吸收特性. 计算结果表明, 这两类有机分子都具有较大的单光子和双光子光吸收强度. 在低能量范围内, NT-G1 分子的最大单光子吸收峰相对于 SK-G1 分子来说发生了红移, 且其最大单光子吸收强度是 SK-G1 分子的两倍. SK-G1 和 NT-G1 分子的最大双光子吸收均发生在第二激发态. NT-G1 分子的最大双光子吸收截面约是 SK-G1 分子的五倍, 并且 NT-G1 分子存在一个较宽的双光子吸收带. NT-G1 分子的较强光学性质与分子内较大的电荷转移过程有关. 采用 Onsager 模型计算了溶剂分子对溶质分子单光子吸收性质的影响, 理论计算结果和实验测量结果符合得较好.

**关键词:** 单光子吸收; 双光子吸收; 响应函数方法; 分子光子学

**中图分类号:** O641; F0437.1

## Two-Photon Absorption Properties of Two Kinds of Compounds with Fluorene as Centre

LI Xiao-Jing LI Jing WANG Chuan-Kui\*

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China)

**Abstract:** The two-photon absorption properties of two newly synthesized compounds containing fluorene as a  $\pi$  centre (denoted SK-G1 and NT-G1) were calculated using a response function method with density functional theory. Results show that both compounds have large one-photon and two-photon absorption abilities. In the low energy region, the maximum one-photon absorption strength of NT-G1 is twice as much as that of SK-G1 and its maximum absorption is red shifted compared to that for SK-G1. The maximum two-photon absorption cross section of NT-G1 is about five times as large as that of SK-G1 and those are found for the second excited states. Furthermore, NT-G1 has a wider two-photon absorption energy band. The optical properties of the molecules are closely related to their charge transfer processes when they are excited. The solvent effect on their one-photon absorption properties was calculated using the Onsager model. The numerical calculation is found to be in good agreement with experimental measurements.

**Key Words:** One-photon absorption; Two-photon absorption; Response function method; Molecule photonics

双光子吸收(TPA)是指在强光激发下, 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, 是一种重要的非线性光学过程. 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. 在紧聚焦情况下, 双光子吸收只局限在焦点附近极小

Received: April 28, 2009; Revised: July 20, 2009; Published on Web: September 9, 2009.

\*Corresponding author. Email: ckwang@sdnu.edu.cn; Tel: +86-531-86180892.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973)(2006CB806000) and Natural Science Foundation of Shandong Province, China(Z2007A02).

国家重点基础研究发展计划项目(973)(2006CB806000)和山东省自然科学基金(Z2007A02)资助

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>[1]</sup>、三维光信息存储<sup>[2]</sup>、光学微加工<sup>[3]</sup>、频率上转换激光<sup>[4]</sup>、光学限幅<sup>[5]</sup>及光生物学等许多领域展示出良好的应用前景. 因此, 近年来从理论和实验上寻找和设计合成具有大的双光子吸收截面的分子材料成为当前分子光子学领域的热点研究问题<sup>[6-8]</sup>.

有机共轭分子由于具有结构多样性和易裁剪性以及扩展电子的性能, 已成为目前理论和实验研究的重点对象<sup>[9,10]</sup>. 到目前为止, 人们合成了大量有机分子材料, 从一维对称或不对称分子结构发展到多维分子结构, 不断地提高了其双光子吸收能力. 同时人们在第一性原理的基础上发展方法和模型来研究分子材料的非线性光学特性, 部分地揭示了分子结构和双光子性能的关系. 已有的研究表明<sup>[11-16]</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、分子的聚集效应以及分子内各部分电性的相对强弱等因素有关.

最近, Yan 等<sup>[17]</sup>合成了两种新的以芴为中心的分子(简称为 SK-G1 和 NT-G1), 并测量了其单光子与双光子有关的特性. SK-G1 和 NT-G1 分子分属于 A- $\pi$ -A 和 D- $\pi$ -D(A 为受体, D 为给体)型结构. 测量结果展现了两个分子的双光子吸收性质, 并且研究表明 NT-G1 分子具有更强的双光子吸收能力. 为了对这些分子的光学特性有更深入的了解, 我们在密度泛函理论(DFT)基础上, 利用响应函数方法<sup>[18]</sup>研究了这些分子的单光子吸收和双光子吸收特性. 考虑到实验测量是在溶剂环境下进行的, 我们利用 Onsager 模型<sup>[19]</sup>研究了溶剂效应.

## 1 理论方法

单光子吸收(OPA)的跃迁强度由振子强度 $\rho_{\text{op}}$ 来描述,

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

在式(1)中,  $\omega_f$  表示激发态 $|f\rangle$ 的激发能,  $\boldsymbol{\mu}_{\alpha}$  是电偶极矩算符,  $\alpha$  代表分子的  $x, y, z$  轴.

双光子吸收是一个三阶非线性过程. 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. 若分子同时吸收两个相同能量的光子, 则

TPA 跃迁矩阵元可表示为

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

其中  $\alpha, \beta$  代表分子的轴,  $|0\rangle$  和  $|f\rangle$  分别表示初态和末态,  $|j\rangle$  称为中间态, 代表所有可能的态(包括基态),  $\omega_j, \omega_f$  分别为中间态和末态的激发能. TPA 截面可以表示为

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

其中  $\mathbf{S}$  是 TPA 跃迁矩阵,  $\mathbf{e}_1$  和  $\mathbf{e}_2$  为辐射光的偏振矢量. 对取向进行平均后,  $\rho_{\text{tp}}$  可表示为

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

系数  $F, G, H$  分别与辐射光的偏振方向有关. 对于线偏振光,  $F, G, H$  均为 2, 而对于圆偏振光,  $F, G$  和  $H$  分别为 -2, 3 和 3. 同实验测量结果直接比较的 TPA 截面定义为

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

其中  $a_0$  为玻尔半径,  $c_0$  为光速,  $\alpha$  为精细结构常数,  $\omega$  为入射光的圆频率,  $g(\omega)$  为谱线分布形状函数, 这里假设其为一个  $\delta$  函数.  $\Gamma_f$  为末态能级展宽, 与末态的寿命有关, 在本文中采用一个惯常的值,  $\Gamma_f = 0.1$  eV.

分子的单光子和双光子吸收性质是在杂化密度泛函(DFT/B3LYP)水平上采用响应场方法给出<sup>[18]</sup>, 其几何结构是在 HF 水平上优化. 所选的基组均为 6-31G. 分子结构优化是在 Gaussian 03 程序包<sup>[20]</sup>上完成, 其他计算工作是在 Dalton 程序包<sup>[21]</sup>上完成. 为了验证计算结果的收敛性, 还采用了较大的基组 6-31G\* 和 6-31G\*\* 和其他类型的杂化函数 B3PW91 和 B3P86.

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子结构

图 1 给出了所研究分子几何结构的示意图. 从组成分子的各部分电性看, SK-G1 分子是以硫芴基团为  $\pi$  中心, 两端苯吡唑基作为受体, 属于 A- $\pi$ -A 型对称电荷转移分子, 而 NT-G1 分子是以含氮芴为  $\pi$  中心, 两端三苯胺为给体, 属于 D- $\pi$ -D 型对称电荷转移分子. 吡唑是一个刚性的负电子杂环, 刚性平面结构电荷离域度高, 能够增强分子内电荷转移程度, 而三苯胺具有较强的给电子能力. 因此, 从结构和电性上看, 这两个分子可能具有较大的双光子吸

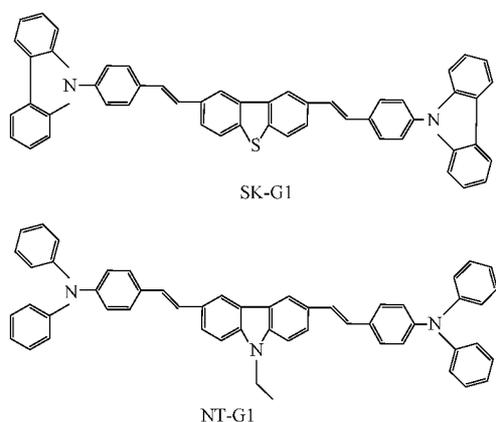


图1 SK-G1 和 NT-G1 的分子结构示意图

Fig.1 Schematic structures of compounds SK-G1 and NT-G1

收截面<sup>[13]</sup>.

从图2中SK-G1和NT-G1分子优化后结构可见,分子展现了非平面性. 苯咪唑基官能团具有一定的平面性, 而三苯胺官能团结构类似于三叶的螺旋桨. 进一步说, 两个官能团相对于 $\pi$ 中心都发生了扭转, 且咪唑基相对于 $\pi$ 中心发生了较大的扭转. 显然, 分子的非平面性不利于分子内电荷的转移, 从而降低了分子的单光子和双光子吸收能力.

需要特别指出的是, 当利用 DFT/B3LYP 方法对分子结构优化时, 分子则展现出较好的平面性. 已有的研究结果<sup>[22-25]</sup>表明, 对于共轭化合物来说, DFT 方法往往低估共轭分子的键长变化, 并且相对于 HF 方法, 利用 DFT 方法优化的分子结构来计算分子的激发能等参数和实验结果有较大地差距. 因此, 对于共轭化合物来说, 可以预见利用 HF 方法能得到更准确的分子几何结构.

## 2.2 单光子吸收

在 DFT B3LYP/6-31G 水平上计算了 SK-G1 分子和 NT-G1 分子最低六个激发态的激发能和 OPA 强度(见表 1). 由表 1 可见, 在低能量范围内, SK-G1 分子和 NT-G1 分子的最大单光子吸收分别发生在第五激发态和第一激发态, 其吸收峰分别位于 329.8 和 387.1 nm 处, 且 NT-G1 分子的最大单光子吸收峰位置相对于 SK-G1 分子来说发生了红移. 在 THF 溶剂中, 实验对两个分子测量的最大吸收峰分位于 342 和 365 nm<sup>[17]</sup>. 由此看来, 理论计算给出了和实验测量一致的变化趋势. 但理论计算值和测量值有一定的差别, 这将在 2.5 节中讨论. 从计算结果还可以看到, NT-G1 分子具有较大的最大 OPA 强度, 其值

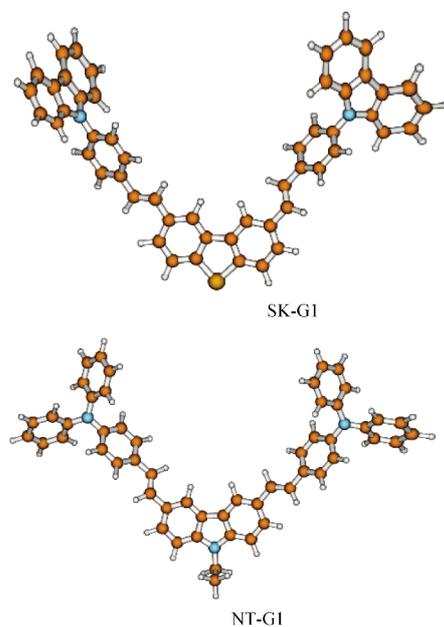


图2 SK-G1 和 NT-G1 的分子的优化结构

Fig.2 Optimized structures of compounds SK-G1 and NT-G1

$\rho_{\text{op}}=1.31$  a.u. 约为 SK-G1 分子的两倍. 进一步说, 在低能量范围内, 两个分子都有多个电荷转移态, 但 NT-G1 分子的电荷转移态的数量较多, 且强度较强. 由此可以预见, NT-G1 分子将会展示出较强的双光子吸收能力.

为了考虑基组及相关能泛函的收敛性, 采用了大的基组和不同的杂化相关交换能泛函来比较计算结果. 表 2 列出了分子的最低六个激发态的激发能和 OPA 强度. 当采用杂化相关交换能泛函 B3LYP 时, 选择 6-31G\* 和 6-31G\*\* 基组时的计算结果相差很小. 与选择 6-31G 基组相比, SK-G1 分子

表 1 在气相中 SK-G1 和 NT-G1 分子的六个最低激发态的振子强度  $\rho_{\text{op}}$ 、能量  $E$  和相应单光子吸收波长  $\lambda_{\text{op}}$   
Table 1 The oscillator strength  $\rho_{\text{op}}$ , excitation energy  $E$ , and one-photon absorption wavelength  $\lambda_{\text{op}}$  of the six lowest excited states of molecules SK-G1 and NT-G1 in gas phase

Excited state	SK-G1			NT-G1		
	$E/\text{eV}$	$\lambda_{\text{op}}/\text{nm}$	$\rho_{\text{op}}(\text{a.u.})$	$E/\text{eV}$	$\lambda_{\text{op}}/\text{nm}$	$\rho_{\text{op}}(\text{a.u.})$
1	3.33	372.5	0.18	3.20	387.1(365 <sup>[17]</sup> )	1.31
2	3.35	370.2	0.10	3.46	357.9	0.61
3	3.63	341.6	0.05	3.56	347.9	0.23
4	3.63	341.2	0.01	3.63	341.7	0.17
5	3.76	329.8(342 <sup>[17]</sup> )	0.60	3.67	338.2	0.09
6	3.84	323.2	0.00	3.87	320.4	0.08

calculated at the B3LYP/6-31G level

表 2 在气相中不同基组及交换相关能泛函下 SK-G1 和 NT-G1 分子的六个最低激发态的振子强度  $\rho_{op}$ , 能量  $E$  和相应单电子吸收波长  $\lambda_{op}$

Table 2 Oscillator strength  $\rho_{op}$ , excitation energy  $E$  and one-photon absorption wavelength  $\lambda_{op}$  of the six lowest excited states of molecules SK-G1 and NT-G1 in gas phase with different basis sets and hybrid exchange-correlation functions

Molecule	Excited state	B3LYP/6-31G*			B3LYP/6-31G**			B3PW91/6-31G			B3P86/6-31G		
		$E/eV$	$\lambda_{op}/nm$	$\rho_{op}(a.u.)$	$E/eV$	$\lambda_{op}/nm$	$\rho_{op}(a.u.)$	$E/eV$	$\lambda_{op}/nm$	$\rho_{op}(a.u.)$	$E/eV$	$\lambda_{op}/nm$	$\rho_{op}(a.u.)$
SK-G1	1	3.29	377.4	0.20	3.28	377.7	0.20	3.33	372.2	0.18	3.33	372.6	0.18
	2	3.31	374.9	0.10	3.30	375.2	0.10	3.35	370.0	0.10	3.35	370.4	0.10
	3	3.58	346.1	0.08	3.58	346.6	0.09	3.63	341.3	0.04	3.63	341.7	0.04
	4	3.59	345.4	0.01	3.59	345.7	0.01	3.64	340.8	0.02	3.63	341.2	0.01
	5	3.69	335.9	0.57	3.69	336.4	0.56	3.77	329.0	0.61	3.76	329.4	0.61
	6	3.75	330.3	0.00	3.75	330.5	0.00	3.84	322.1	0.00	3.84	322.7	0.00
NT-G1	1	3.16	392.9	1.32	3.15	393.6	1.32	3.21	386.6	1.31	3.20	387.0	1.31
	2	3.42	362.2	0.62	3.42	362.9	0.62	3.47	357.7	0.60	3.46	358.0	0.59
	3	3.51	353.3	0.18	3.50	354.0	0.18	3.57	347.4	0.24	3.57	347.8	0.24
	4	3.57	347.4	0.21	3.56	348.0	0.21	3.64	340.8	0.18	3.63	341.2	0.18
	5	3.61	343.3	0.11	3.61	343.9	0.11	3.67	337.7	0.09	3.67	338.1	0.09
	6	3.82	324.3	0.05	3.82	324.9	0.05	3.88	319.9	0.09	3.87	320.3	0.09

的最大单光子吸收态激发能都仅差 0.07 eV, NT-G1 分子的最大单光子吸收态激发能分别相差 0.04 和 0.05 eV, 因此选用 6-31G 基组可以给出较合理的计算结果. 当采用 6-31G 基组时, 利用 B3PW91 和 B3P86 杂化泛函的计算结果和用 B3LYP 杂化泛函的计算结果基本相当, 因此, 计算结果对于杂化相关交换能泛函来说也是收敛的.

### 2.3 双光子吸收

利用响应函数方法, 计算了气相下分子最低六个激发态的双光子吸收性质(见表 3). 由表可见, 在低能量范围内, SK-G1 和 NT-G1 分子的最大双光子吸收均发生在第二激发态, 其 TPA 截面分别为 121.73 GM( $1 \text{ GM}=10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ )和 636.10 GM, 对应的双光子吸收波长位于 738.2 和 714.8 nm 处.

表 3 在气相下 SK-G1 和 NT-G1 分子的六个最低激发态的能量  $E$ , 相应双光子吸收波长  $\lambda_{tp}$  和 TPA 截面  $\sigma_{tp}$

Table 3 Two-photon absorption cross section  $\sigma_{tp}$  of the six lowest excited states of compounds SK-G1 and NT-G1 in gas phase with excitation energy  $E$  and the corresponding wavelength  $\lambda_{tp}$

Excited state	SK-G1			NT-G1		
	$E/eV$	$\lambda_{tp}/nm$	$\sigma_{tp}/GM$	$E/eV$	$\lambda_{tp}/nm$	$\sigma_{tp}/GM$
1	3.33	742.7	48.76	3.20	772.9	19.66
2	3.35	738.2	121.73( $10^{17}$ )	3.46	714.8	636.10( $39^{17}$ )
3	3.63	681.3	14.10	3.56	694.7	382.68
4	3.63	681.3	18.54	3.63	681.3	131.34
5	3.76	657.7	76.88	3.66	675.7	103.08
6	3.83	645.7	0.03	3.87	639.1	299.66

$1 \text{ GM}=10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$

除此之外, NT-G1 分子还存在一个较宽的双光子吸收带. 由此可见, 相对于 SK-G1 分子来说, NT-G1 分子具有较强的 TPA 能力. 尽管两个分子的共轭长度相同, 但由于 NT-G1 分子的官能团具有较强的给电子能力以及 NT-G1 分子具有较好的整体平面性, 从而使得 NT-G1 分子展示出较强的 TPA 能力. 这符合于已有的分子结构-性质关系. 在实验工作中, 人们采用波长为 800 nm 的飞秒激光探测分子的双光子吸收性质<sup>[17]</sup>. 在 DMF 溶剂中, 测得的 SK-G1 和 NT-G1 分子的 TPA 截面分别是 10 和 39 GM. 尽管理论计算的结果与实验结果的趋势一致, 但在数值上相差较大. 为了与实验结果进行比较, 对 TPA 截

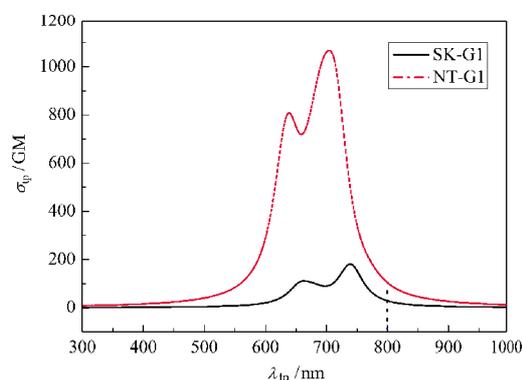


图 3 在低能量范围内 SK-G1 和 NT-G1 分子双光子吸收谱

Fig.3 Two-photon absorption spectra in lower energy region for compounds SK-G1 and NT-G1

The dot line indicates the two-photon absorption cross sections at incident wavelength of 800 nm.

表 4 在基态  $S_0(Q_{A(D)}, Q_{(\pi)}, Q_{A(D)})$  和电荷转移态  $S_5(S_1)(Q'_{A(D)}, Q'_{(\pi)}, Q'_{A(D)})$  中分子的受体(给体)和  $\pi$  中心的电荷量(a.u.)以及两态间电荷转移量(a.u.)

Table 4 The charge (a.u.) of donor, acceptor, and  $\pi$  center in the ground state  $S_0(Q_{A(D)}, Q_{(\pi)}, Q_{A(D)})$  and in the charge-transfer state  $S_5(S_1)(Q'_{A(D)}, Q'_{(\pi)}, Q'_{A(D)})$  and the net charge  $\Delta Q$ (a.u.) between the two states

	$S_0$			$S_5(S_1)$			$\Delta Q$		
	$Q_{A(D)}$	$Q_{(\pi)}$	$Q_{A(D)}$	$Q'_{A(D)}$	$Q'_{(\pi)}$	$Q'_{A(D)}$	$\Delta Q_{A(D)}$	$\Delta Q_{(\pi)}$	$\Delta Q_{A(D)}$
SK-G1	0.0081	-0.0168	0.0087	0.0081	-0.0016	-0.0065	-0.0001	0.0152	-0.0151
NT-G1	0.0186	-0.0378	0.0192	0.1107	-0.2042	0.0935	0.0921	-0.1664	0.0743

面进行了洛仑兹展开,从而得到了展开后的双光子吸收谱(见图3).由图3可见,在800 nm处,SK-G1和NT-G1分子的TPA截面分别是28和102 GM,两者相差3.6倍,与实验结果给出的趋势一致.需要说明的是,理论计算的结果大于实验测量值.出现差别的原因可以归结为这样几个.一是目前的理论计算只考虑了电子贡献,而没有考虑振动贡献.二是目前的理论计算没有考虑溶剂效应.但考虑到溶剂的浓度很低( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和分子结构的特点,可以推定溶剂效应比较弱.因此,在一定的近似下,气相计算结果可以和实验测量结果比较.三是没有考虑激光与分子的相互作用.已有的研究表明,当飞秒激光在介质中传播时,旋波近似失效了<sup>[26]</sup>.而通过实验拟合分子双光子吸收截面时<sup>[17]</sup>,用到的公式是在旋波近似下得到<sup>[9]</sup>.因此,实验拟合得到的TPA截面存在着一定的不准确性.需要说明的是,与已有的对其它分子的理论计算结果相比<sup>[13,27]</sup>,这两个分子的双光子吸收特性并不强.

## 2.4 电荷转移过程

在有机共轭分子的激发态中,电荷转移态对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变化.对于所研究的分子来说,SK-G1分子的最大电荷转移态是第五激发态,而NT-G1分子的最大电荷转移态是第一激发态.为了解电荷转移过程,计算了两分子从基态跃迁到电荷转移态过程中分子官能团和 $\pi$ 中心的电荷转移量(见表4).由表4可以看出,当分子从基态跃迁到电荷转移态时,对于SK-G1分子来说,电荷从 $\pi$ 中心向两端的苯咪唑基转移,电荷转移量为0.0152 a.u.,苯咪唑基官能团得到电子,所以该分子为A- $\pi$ -A型分子.而对于NT-G1分子来说,电荷从两端的三苯胺基向中心转移,转移量为0.1664 a.u.,三苯胺基官能团失去电子,故该分子为D- $\pi$ -D型分子.另外,NT-G1分子的电荷转移量远大于SK-G1分子,从而也说明了NT-G1分子具有较好的光学性质.

## 2.5 溶剂效应

由2.2节可见,数值计算值和实验测量值有一定的差别.该差别的产生,除了与计算方法有关外,还可能与溶剂效应和分子振动有关.考虑到研究振动的难度,我们仅简单地研究了溶剂效应.

在研究溶剂效应时,采用了Onsager模型. Onsager模型把溶剂环境近似为介电常数为 $\epsilon$ 的均匀连续介质,溶质分子则被包围在由这种连续电介质所形成的腔体内,溶质分子和溶剂分子相互极化,最终达到自洽<sup>[19]</sup>. Onsager反应场方法采用球形溶剂腔体,球体的半径由溶质分子的长度加上最外层原子的范德华半径决定.在这个模型中不考虑分子与周围分子的电子云之间的交迭,因而没有考虑短程相互作用和氢键.

在THF溶剂中两个分子的单光子吸收情况由表5给出.由表5可见,THF溶剂对SK-G1分子和NT-G1分子的单光子吸收性质影响很小.从一方面来讲,这两个分子是对称型分子,其固有偶极矩非常小,因此溶剂分子和溶质分子的相互作用很弱.从另一方面来讲,Onsager模型是一个简单模型,不能很好地描述溶剂效应.然而,极化介质连续模型(PCM)是一个较好的计算方法,但由于本文所研究的分子比较大,在目前的条件下没能给出计算结果.因此,为了进一步提高计算精度,需要考虑分子振动贡献

表 5 在溶剂 THF 中分子的六个最低激发态的振子强度  $\rho_{op}$  和相应单光子吸收波长  $\lambda_{op}$

Table 5 Oscillator strength  $\rho_{op}$  and one-photon absorption wavelength  $\lambda_{op}$  of the six lowest excited states of the two molecules in THF

Excited state	SK-G1		NT-G1	
	$\lambda_{op}/\text{nm}$	$\rho_{op}(\text{a.u.})$	$\lambda_{op}/\text{nm}$	$\rho_{op}(\text{a.u.})$
1	372.9	0.18	387.2	1.31
2	370.7	0.10	358.0	0.60
3	342.1	0.04	348.0	0.23
4	341.5	0.02	341.7	0.17
5	329.7	0.61	338.2	0.09
6	323.5	0.00	320.4	0.08

和进一步描述溶剂效应.

### 3 结 论

在密度泛函理论水平上, 数值计算了两类以芴为中心分子(SK-G1 和 NT-G1)双光子吸收特性, 并分析了其电荷转移过程. SK-G1 分子和 NT-G1 分子都具有较大的线性和非线性光吸收强度, 且 NT-G1 分子具有更好的双光子吸收特性. 分子的双光子吸收特性与分子官能团供吸电子的能力以及分子的平面性密切相关. 由于该两类分子在电性上属于对称型结构, 因此溶剂效应不明显.

### References

- 1 Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science*, **1990**, **248**: 73
- 2 Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *J. Appl. Phys.*, **1990**, **68**: 5814
- 3 Wu, E. S.; Strickler, J. H.; Harrell, W. R.; Webb, W. W. *SPIE Proc.*, **1992**, **1674**: 776
- 4 Abbotto, A.; Bozio, R.; Bradamante, S.; Pagani, G. A.; Signorini, R.; Beverina, L. *Synth. Met.*, **2001**, **121**: 1755
- 5 Ehrlich, J. E.; Wu, X. L.; Lee, L. Y. S.; Hu, Z. Y.; Röckel, H.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Opt. Lett.*, **1997**, **22**: 1843
- 6 He, G. S.; Przemyslaw, P. M.; Tzu-Chau, L.; Prasad, P. N. *Nature*, **2002**, **415**: 767
- 7 Fu, J.; Przhonska, O. V.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. *Chem. Phys.*, **2006**, **321**: 257
- 8 Soroushian, B.; Lampre, I.; Bonin, J.; Pernot, P.; Pommeret, S.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 1705
- 9 He, G. S.; Tan, L. S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *Chemical Reviews*, **2008**, **108**: 1245.
- 10 Yan, Y. X.; Sun, Y. H.; Tian, L.; Fan, H. H.; Wang, H. Z.; Wang, C. K.; Tian, Y. P.; Tao, X. T.; Jiang, M. H. *Opt. Mater.*, **2007**, **30**: 423
- 11 Albota, M.; Beijionne, D.; Brédas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Rockel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X.; Xu, C. *Science*, **1998**, **281**: 1653
- 12 Luo, Y.; Macak, P.; Norman, P.; Wang, C. K.; Ågren, H. *Nonlinear Optics*, **2001**, **27**: 33
- 13 Wang, C. K.; Macak, P.; Luo, Y.; Ågren, H. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 9813
- 14 Qiu, Y. Q.; Liu, C. G.; Chen, H.; Su, Z. M.; Yang, G. C.; Wang, R. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 836 [仇永清, 刘春光, 陈 徽, 苏忠民, 杨国春, 王荣顺. 物理化学学报, **2006**, **22**: 836]
- 15 He, Y. H.; Hui, R. J.; Yi, Y. P.; Shuai, Z. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 565 [何远航, 惠仁杰, 易院平, 帅志刚. 物理化学学报, **2008**, **24**: 565]
- 16 Meng, X. M.; Huang, X. M.; Wang, C. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 228 [孟现美, 黄晓明, 王传奎. 物理化学学报, **2007**, **23**: 228]
- 17 Yan, Y. L.; Li, B.; Liu, K. J.; Dong, Z. W. *Chin. Phys. Lett.*, **2008**, **25**: 2456
- 18 Olsen, J.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 3235
- 19 Mikkelsen, K. V.; Ågren, H.; Jensen, H. J. A.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **89**: 3086
- 20 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision D.02. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2003
- 21 Angeli, C.; Bak, K. L.; Bakken, V.; *et al.* Dalton 2.0, 2005
- 22 Masunov, A.; Tretiak, S.; Hong, J. W.; Liu, B.; Bazan, J. C. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 224505
- 23 Li, J.; Sun, Y. P.; Li, Z. L.; Song, X. N.; Wang, C. K. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, **464**: 9
- 24 Choi, C. H.; Kertesz, M.; Karpfen, A. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**: 6712
- 25 Zhao, K.; Ferrighi, L.; Frediani, L.; Wang, C. K.; Luo, Y. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **126**: 204509
- 26 Li, H. Y.; Zhao, K.; Pan, R. Q.; Sun, Y. H.; Wang, C. K. *Acta Phys. Sin.*, **2005**, **54**: 2072 [李洪玉, 赵 珂, 潘瑞芹, 孙元红, 王传奎. 物理学报, **2005**, **54**: 2072]
- 27 Tao, L. M.; Guo, Y. H.; Huang, X. M.; Wang, C. K. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **425**: 10