

文章编号: 0253-2239(2003)06-0646-5

4,4'-二甲氨基二苯乙烯双光子吸收理论研究 ——溶剂效应*

苏 燕 王彦华 王传奎

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

摘要: 对最近实验室合成的分子材料 4,4'-二甲氨基二苯乙烯的双光子吸收特性在从头计算的基础上进行了理论研究。理论模型是建立在密度泛函理论的基础上的。利用含时的密度泛函理论来计算分子的非线性光学性质,而溶剂效应则通过自洽响应场方法的极化连续模型来模拟。计算结果表明,三态模型可以很好地给出该分子在低激发态范围内的双光子吸收截面。随着溶剂极性的增加,单光子波长红移,双光子吸收截面增加。双光子吸收截面的大小和实验给出的结果符合得较好。

关键词: 非线性光学; 双光子吸收截面; 溶剂; 4,4'-二甲氨基二苯乙烯

中图分类号: O437.1 文献标识码: A

1 引 言

双光子吸收是指在强激光激发下,非线性光学材料通过一个虚中间态直接吸收两个光子跃迁至高能态的过程。由于其穿透能力强和有高度空间选择性的特点,在医疗器械、光动力学治癌^[1]、三维信息存储^[2]、生物体三维成像^[3]、获取新型激光光源和三维光刻(即三维微加工)^[4]等方面具有诱人的应用前景,引起人们的极大兴趣。近年来,从理论和实验上寻找、合成具有大的双光子吸收截面的材料已成为材料物理学、材料化学、光子学领域内关注的热点。

为了理解分子材料的非线性光学特性,人们发展了各种方法和模型来研究分子材料的光学特性。如态求和方法^[5]、少态模型^[6]、有限场方法^[7]、多组态自洽场响应理论方法^[8]等。在目前的量化计算中,分子的优化结构和电子结构是建立在哈特里-福克方法(HF)以及进一步修正的水平上。众所周知,电子的相关能和溶剂对分子材料的光学特性的影响是显著的^[9,10]。因此为了解释实验结果和设计非线性光学特性强的分子,人们必须考虑电子相关能和溶剂的影响。

本文对最近合成的分子材料 4,4'-二甲氨基二

苯乙烯的双光子吸收特性进行了理论研究^[11]。该分子为双推基共轭分子,可近似为一维体系,因此,对于电荷转移态来说,可以预知分子的电偶极距的一个分量相当大,对该共轭分子的光学特性起决定作用。根据他人和作者的工作经验^[12,13],对于对称的共轭分子,在实验感兴趣的范围内,三态模型可以很好地描述该类分子的双光子吸收特性。本文的理论工作再一次说明了这一点。在密度泛函理论的水平上,我们研究了 4,4'-二甲氨基二苯乙烯的双光子吸收截面以及溶剂的影响,从而可以较好地理解该类分子的非线性光学特性。

2 理论方法

单光子吸收的跃迁强度由振子强度来描述:

$$\delta_{op} = \frac{2\omega_f}{3} \sum_a |\langle 0 | \mu^a | f \rangle|^2, \quad (1)$$

在(1)式中, ω_f 表示激发态 $|f\rangle$ 的激发能, μ^a 是电偶极矩算符, a 代表分子的 x, y, z 轴。

双光子吸收是一种高阶的非线性光学过程,其跃迁选择定则与单光子的不同。双光子吸收截面与分子的二阶超极化率的虚部有关,而二阶超极化率的虚部与双光子吸收跃迁矩阵元有关^[10]。选 $|i\rangle$ 为初态, $|f\rangle$ 为末态,则两态间的双光子吸收跃迁矩阵元可写为

$$S_{ab} = \sum_s \left(\frac{\langle i | \mu^a | s \rangle \langle s | \mu^b | f \rangle}{\omega_{si} - \omega_1} + \right.$$

* 山东省自然科学基金(Y2000A03)和高等学校骨干教师资助课题。

E-mail: dmtong@sdnu.edu.cn

收稿日期:2002-06-27; 收到修改稿日期:2002-08-30

$$\left. \frac{\langle i | \mu^b | s \rangle \langle s | \mu^a | f \rangle}{\omega_{si} - \omega_2} \right), \quad (2)$$

这里, ω_1 和 ω_2 分别为两光子的能量, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_f$, ω_f 是末态的激发能, a 和 b 分别代表分子的 x, y, z 轴, s 代表所有的态(包括基态), ω_{si} 是 s 态和 i 态的能量差。则双光子吸收截面可表示为

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

其中 S 是双光子吸收跃迁矩阵, e_1 和 e_2 为光的偏振矢量。对取向进行平均, δ_{ip} 可表示为

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

这里,

$$\delta_F = \sum_{ab} S_{aa} S_{bb}^*, \delta_G = \sum_{ab} S_{ab} S_{ab}^*, \delta_H = \sum_{ab} S_{ab} S_{ba}^*,$$

系数 F, G 和 H 与辐射光的偏振方向有关。对于线偏振光, F, G 和 H 分为 2, 2, 和 2, 而对于圆偏振光, F, G 和 H 分别为 -2, 3, 和 3。

选初态为分子的基态, 考虑到实验中采用单色波激发 ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$), 则双光子吸收对应于两简并光子吸收的过程。同实验测量结果直接比较的双光子吸收截面定义为^[10]

$$\sigma_{\text{ip}} = \frac{4\pi^3 a_0^5 \alpha \omega^2 g(\omega)}{15c_0 \Gamma_f} \delta_{\text{ip}}, \quad (5)$$

其中 a_0 为玻尔半径, c_0 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, 与末态的寿命有关, 在本文中采用一个惯常的值^[12], $\Gamma_f = 0.1 \text{ eV}$ 。

从上面公式可见, 双光子吸收截面 σ_{ip} 的大小与双光子吸收跃迁矩阵 S 直接相关。从原理上讲, 在计算 S 时, 应该对所有的态求和。但在处理一些分子体系时, 在计算低激发态的双光子吸收截面时, 人们发现少态模型可以给出很好的结果。Albota 等^[12] 利用三态模型计算了一类对称双光子吸收化合物的双光子吸收截面, 很好地解释了实验结果。Wang 等^[13] 利用响应函数理论证实了在处理对称和反对称有机分子的双光子吸收截面时少态模型的有效性。因此, 可以推论对于对称的一维有机分子, 三态模型可以较准确地给出低的激发态的最大双光子吸收截面。选沿着分子的方向为 z 轴, 利用三态模型, 则有

$$S_{zz} = \frac{2\mu_z^{0f} \Delta\mu_z}{\hbar\omega_f/2} + \frac{2\mu_z^{01} \mu_z^{1f}}{\hbar\omega_1 - \hbar\omega_f/2}, \quad (6)$$

其中, $\Delta\mu_z = \mu_z^{ff} - \mu_z^{00}$ 是末态和基态的电偶极矩差, μ_z^{ij} 是 i 态和 j 态的跃迁偶极矩。由于对称性, (6) 式右边第一项的贡献很小, 因此可忽略此项, 即有

$$S_{zz} = \frac{2\mu_z^{01} \mu_z^{1f}}{\hbar\omega_1 - \hbar\omega_f/2}. \quad (7)$$

3 计算方法

所有的计算工作在 Gaussian-98 程序包上完成。分子的几何结构在杂化的密度泛函理论 (DFT) 相关和交换参量 (B3LYP) 水平上优化, 其中电子的交换能采用 Becke 的三参量交换函数^[14], 而电子的相关能采用 Lee, Yang, 和 Parr 的相关能函数^[15], 选用的基矢是高斯函数的基矢组 (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水平上计算。在研究溶剂效应时, 利用自洽响应场方法^[16], 进行极化连续模型^[17] 响应场计算, 重新优化分子的几何结构, 并计算分子的激发态能量和跃迁偶极矩, 从而研究溶剂对分子的光学性质的影响。分子和溶剂的相互作用是一个自洽过程, 在发展的各种方法中, 自洽场响应方法是一个更加严格的方法, 极化连续模型是把溶剂的形状取为溶质分子形状。

4 结果与讨论

4.1 几何结构

最近实验室合成的分子材料 4,4'-二甲氨基二苯乙烯的分子结构示于图 1。

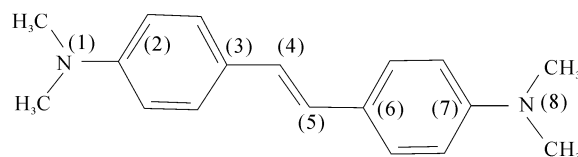


Fig. 1 The geometrical structure of 4,4'-bis(dimethylamino) stilbene

在不同的溶剂中, 我们利用 Gaussian-98 中的极化连续模型方法优化了 $\text{H}_6\text{C}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NC}_2\text{H}_6$ 。优化的分子结构将用于计算分子的光学性质。表 1 给出了不同溶剂中分子键长的变化情况。

优化结构表明, 溶质分子中的两苯环始终处在同一平面上。两苯环间的碳键受溶剂的影响较小, 但 NC 键随着溶剂极性的增加而变短, 在 $\epsilon = 20.7$ 时, 相对于真空情况, 键长的变化为 0.0005 nm , 而相对于其它溶剂来说, 键长的变化更小。总的来说, 这几种溶剂对溶质分子的几何结构影响不大。

Table 1 The bond length (0.1 nm) variation of 4,4'-bis(dimethylamino) stilbene in different solvents (ϵ is the dielectric constant of the solvent).

Solvents Bond	$\epsilon=1$	$\epsilon=2.228$	$\epsilon=2.379$	$\epsilon=20.7$
	Gas	CCl ₄	Toluene	Acetone
N(1)-C(2)	1.3919	1.3890	1.3885	1.3869
C(3)-C(4)	1.4614	1.4603	1.4602	1.4606
C(4)-C(5)	1.3513	1.3512	1.3512	1.3520
C(5)-C(6)	1.4614	1.4603	1.4602	1.4606
C(7)-N(8)	1.3919	1.3890	1.3885	1.3869

4.2 单光子吸收

表 2 给出了在不同的溶剂下溶质分子 5 个激发态的单光子吸收强度(振子强度)和激发能量。从表

Table 2 The oscillator strength δ_{op} for the lowest excited states with excitation energies E (eV), and wavelength λ_{op} (nm) in different solvents

$\epsilon=1$			$\epsilon=2.228$			$\epsilon=2.379$			$\epsilon=20.7$		
E	λ_{op}	δ_{op}	E	λ_{op}	δ_{op}	E	λ_{op}	δ_{op}	E	λ_{op}	δ_{op}
3.46	358.5	1.43	3.44	360.6	1.43	3.44	360.8	1.43	3.41	363.4	1.43
	352.9 [#]	1.17 [#]					364 [#]				
4.14	299.3	0	4.13	300.4	0	4.12	300.6	0	4.10	301.9	0
4.14	299.1	0.13	4.13	300.2	0.13	4.13	300.3	0.13	4.11	301.6	0.13
4.27	290.3	0	4.25	292.3	0	4.24	292.5	0	4.20	295.1	0
5.04	246.2	0	5.02	247.2	0	5.01	247.3	0	4.99	248.7	0

[#] From Ref. [18]

4.3 双光子吸收

利用含时密度泛函理论(DFT)方法计算了态态间的跃迁偶极矩。计算结果表明,当选末态为第 4 激发态时,可得到最大的双光子吸收截面(这与文献[18]的结论一致),此时单光子波长为 581 nm,和实验中选择的 532 nm 的激光接近。利用上节建立

Table 3 The two-photon absorption cross section σ_{tp} (10^{-47} cm⁴s/photon) under one-color linearly and circularly polarized light and state-state dipole transition element μ_{ij} (a. u.) for the fourth excited state with excited energy E (eV) and wavelength λ_{tp} (nm), in different solvents

ϵ	E	λ_{tp}	μ_{01}	μ_{14}	σ_{tp}^{line}	σ_{tp}^{cir}	λ_{tp}^{**}	σ_{tp}^{**}	$\lambda_{tp}^{\#}$	$\sigma_{tp}^{\#}$
1.000	4.272	580.5	4.109	7.274	12.70	8.468			522	3.4×10^{-2}
2.228	4.242	584.6	4.120	7.304	12.79	8.528				
2.379	4.240	584.9	4.121	7.303	12.80	8.534	532	11.92		
20.700	4.202	590.2	4.138	7.350	12.95	8.636	532	4.78		

** From Ref. [11], [#] From Ref. [18].

研究表明,无论辐射光是线偏振光还是圆偏振光,随着溶剂极性的增加,双光子吸收截面最大值对应的入射光子的波长红移,双光子吸收截面最大值增加。该结论和 Luo 等的结果^[10]是一致的。如辐射光是圆偏振光时,当分子处于甲苯溶剂中,其

中可见,随着溶剂极性的增加,分子的激发能量降低,即单光子吸收波长出现红移,并且单光子吸收光谱主要由基态到第一激发态的吸收决定,因此第一激发态也是第一个电荷转移态。在 $\epsilon=2.228$ 时,最低激发态的能量位于 3.439 eV,相应的波长为 360.57 nm,其振子强度是 1.43。对于甲苯溶剂,则最低激发态的能量位于 3.437 eV,相应的波长为 360.78 nm,和实验结果 $\lambda=364$ nm符合得很好,从而说明了本文的计算方法可以给出很好的结果。当 $\epsilon=20.7$ 时,最低激发态的能量移动到 3.412 eV,但其振子强度基本保持不变。利用单光子吸收的结果,结合(7)式,可以推断,在研究低激发态的双光子吸收时,应该选择第一激发态作为三态模型的中间态。

的模型,可以计算出分子的双光子吸收截面。我们也采用了态求和的方法,选择了 10 个激发态,得到了和三态模型基本相同的结果。

表 3 列出了不同的溶剂下 4,4'-二甲氨基二苯乙烯分子的双光子吸收情况。

双光子吸收截面 $\sigma_{TPA}=8.534 \times 10^{-47}$ cm⁴s/photon,而当分子处于丙酮溶剂中,其双光子吸收截面 $\sigma_{TPA}=8.636 \times 10^{-47}$ cm⁴s/photon。从双光子吸收截面的大小来看,理论结果和文献[11]的结果符合得较好。但是,本文的计算结果和文献[11]的结果有

两点不一致。本文的结果表明,尽管溶剂的极性差别较大,但溶质分子的双光子吸收截面差别很小。而文献[11]中的结果显示,不同溶剂中的双光子吸收截面差别较大。理论结果还表明,在丙酮溶剂中的双光子吸收截面比在甲苯溶剂中的双光子吸收截面大一些,而文献[11]中的结果正好相反。从理论的角度看,要想得到更准确的结果,振动对双光子吸收截面的贡献是不可忽视的[19]。从实验的角度看,其双光子吸收截面的值是进行拟合而得到的,可能存在一些不确定度。

结论 在从头计算的基础上,我们研究了最近实验室报道的双光子分子材料 4,4'-二甲氨基二苯乙烯的非线性光学特性。研究结果基于密度泛函理论水平上,而溶剂效应则通过自洽响应场方法的极化连续模型响应场计算来处理。研究结果表明,对于此类分子,三态模型可以很好地给出低激发态的双光子吸收截面。对于目前所用的几种溶剂,溶剂对分子的结构和分子的光学特性影响较小。理论结果证实了该类分子材料的具有良好的双光子吸收截面和波长优势,从而是良好的双光子材料。从理论研究可知, π 共轭分子两端的供体越强,该分子的双光子吸收截面越大,适当增加 π 共轭分子的维度,可以提高双光子吸收截面^[13]。这对实验上合成性能好的双光子吸收分子材料有指导意义。

感谢与瑞典皇家工学院罗毅博士的建设性讨论。

参 考 文 献

- 1 He G S, Bhawalkar J D, Zhao C F *et al.*. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(17):2433~2435
- 2 Liphardt M, Goonesekera A, Ducharme B *et al.*. High-performance photorefractive polymers. *Science*, 1994, **263**(5145):367~369
- 3 Denk W, Strickler J H, Webb W W. 2-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990, **248**(4951):73~76
- 4 Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S *et al.*. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, 1999, **398**(6722):51~54
- 5 Orr B J, Ward J F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Mol. Phys.*, 1971, **20**(3):513~526
- 6 Kawabe Y, Jarka F, Ghambarian N P *et al.*. Roles of band states and two-photon transitions in the electroabsorption of a polydiacetylene. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **44**(12):6530~6533
- 7 Kurz H A, Steward J J P, Dieterck M. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules. *J. Comput. Chem.*, 1990, **11**(9):82~87
- 8 Olsen J, Jørgensen P. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**(7):3235~3264
- 9 Sin F, Chin S, Dupius M *et al.*. Electron correlation effects in hyperpolarizabilities of P-nitroaniline. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(6):1158~1163
- 10 Luo Yi, Norman P, Mack P *et al.*. Solvent-induced two-photon absorption of a push-pull molecule. *J. Phys. Chem. (A)*, 2000, **104**(20):4718~4722
- 11 Wang Qi, Liu Chunling, Wang Jun *et al.*. Experimental studies on the amplitude limiting properties of two-photon absorption at 532 nm for 4,4'-bis(dimethylamino) stilbene. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(2):286~287 (in Chinese)
- 12 Albota M, Beljonne D, Brédas J L *et al.*. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. *Science*, 1998, **281**(5383):1653~1656
- 13 Wang Chuankui, Macak P, Luo Yi *et al.*. Effects of centers and symmetry on two-photon absorption cross section of organic chromophores. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(22):9813~9820
- 14 Becke A D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7):5648~5652
- 15 Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**(2):785~788
- 16 Mikkelsen K V, Cesar A, Agren H *et al.*. Multiconfigurational self-consistent for nonequilibrium solvation reaction field theory. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**(20):9010~9023
- 17 Barone V, Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. (A)*, 1998, **102**(11):1995~2001
- 18 Ren Aimin, Feng Jikang, Zhao Xian *et al.*. Studies on the two photon absorption cross-section of trans-stilbene derivatives. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2001, **22**(7):1197~1200
- 19 Macak P, Luo Yi, Norman P *et al.*. Electronic and vibronic contributions to two-photon absorption cross section of molecules with multi-branched structures. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**(17):7055~7061

The Solvent Effect on Two-Photon Absorption of 4,4'-Bis (Dimethylamino) Stilbene

Su Yan Wang Yanhua Wang Chuankui

(Department of Physics, Shandong Normal University, Ji'nan 250014)

(Received 27 June 2002; revised 30 August 2002)

Abstract: The two-photon absorption properties of 4,4'-bis (dimethylamino) stilbene synthesized recently are calculated at ab initio level. The hybrid density functional theory is embraced to optimize the geometry of the molecule and the time-dependent density functional theory is used to study the nonlinear optical properties of the molecule. Simulation of the solvent effects is carried out by the self-consistent reaction field theory with the polarizable continuum model. The numerical results show that three-state model is good enough to give the two-photon absorption cross section for the lowest excited states, which is consistent with experimental measurement quite well. As the increase of the polarity of solvent, the wavelength of single photon is red-shifted and the two-photon absorption cross section is increased slightly. The TPA cross sections agree well with the experimental data.

Key words: nonlinear optics; two-photon absorption (TPA) cross section; solvent; 4,4'-bis (dimethylamino) stilbene

LASERS-16 Shanghai '2003 第 16 届全国激光学术会议 征 文 通 知

中国光学学会与中国电子学会联合主办的系列会议——第十六届全国激光学术会议,定于 2003 年 10 月在上海举行。本次会议将为我国激光与光电子新老学者提供探讨新思想、交流新技术的讲台,促进学术领域的科技创新和科技成果转化。多名两院院士和著名专家到会作特邀报告,同时各分会将安排高水平的邀请报告。欢迎积极投稿,踊跃参加。

上海是全国著名的经济文化中心,拥有众多激光研究、应用、开发的研究所、高校和企业。近年来涌现许多著名的现代景观,如东方明珠电视塔、金茂大厦、亚太地区经济合作会议(APEC)会址、世界首列运营性磁悬浮列车等。热情欢迎激光领域研究与开发的专家学者光临会议。

会议主办单位:中国电子学会 中国光学学会

会议承办单位:中国科学院上海光学精密机械研究所

会议时间:2003 年 10 月中下旬

会议地点:上海

名誉主席:王大珩

主席:范滇元 周寿桓

副主席:朱健强 梅遂生 姚建铨 许祖彦 王益德

秘书长:田守云

征稿范围:

- 1) 激光物理
- 2) 超短脉冲激光与非线性光学
- 3) 全固态激光器与非线性光学
- 4) 光通信有源及无源器件
- 5) 工业激光及其应用
- 6) 医用激光及激光与生物组织的相互作用
- 7) 光束传输、控制及光束质量
- 8) 激光光学材料、薄膜及元器件
- 9) 其它相关领域

征文要求:

需提交 500 字摘要和 300 字提要各一份,分别用于审稿和出版会议指南。摘要应能准确反映研究成果的创新点,包括目的、方法、结果、结论等内容。请用第三人称叙述,不引用参考文献、数学公式和化学式。不接受已在国内外正式出版刊物上发表过的论文。论文截稿期为 2003 年 6 月 30 日。

来稿需注明论文题目、作者姓名、单位、通讯地址(包括邮编、电话、E-mail 等)、关键词 3~6 个。用宋体小四号字按 word 格式编排,以 E-mail 附件方式发送,发送至 laser2003@siom.ac.cn,务必在左上角标明所属征稿范围的第几类。一般不接受书面邮寄件,如发送 E-mail 确有困难者,可书面邮寄至上海 800-211 信箱《中国激光》编辑部收,邮编 201800,请在信封上标明“会议投稿”及所属征文范围第几类,联系电话:021-69918016。网址:www.siom.ac.cn。经审稿录用的论文,将由《中国激光》正式出版。