

[文章编号]1000-9035(2005)06-0001-14

# 用耦合簇运动方程 计算分子的多光子吸收截面

朱凌云 易院平 帅志刚\*

(中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室 北京 100080)

**[摘要]** 简短评述了多光子吸收过程的原理与应用. 由于该过程的高度非线性, 对于分子的高激发态性质的描述要求很高, 因为从本质上讲, 这涉及到从低激发态到高激发态的跃迁过程. 我们提出了用耦合簇运动方程方法并结合半经验哈密顿参数来计算大分子体系的多光子吸收截面. 以蒽-卟啉-蒽分子为例, 从激发态之间的跃迁密度分析发现, 分子内电荷转移过程可以极大地增强三光子吸收.

**[关键词]** 耦合簇运动方程; 多光子吸收; 电荷转移

**[中图分类号]** O 641 **[学科代码]** 150·25 **[文献标识码]** A

## 0 引言

多光子吸收主要包括双光子吸收(two-photon absorption, 2PA)和三光子吸收(three-photon absorption, 3PA). 双光子吸收<sup>[1]</sup>是同一个原子或分子在同一个过程中瞬时吸收两个相同或不同能量光子的过程. 由于双光子吸收与激光强度成平方关系, 吸收过程能产生空间限定激发, 因而在双光子共聚焦激光扫描显微镜三维成像<sup>[2]</sup>、双光子上转换激射<sup>[3]</sup>、双光子光限幅<sup>[4]</sup>、三维光学数据存储<sup>[5]</sup>、光动力学治疗<sup>[6]</sup>、双光子诱导生物笼筐研究<sup>[7]</sup>等方面具有广阔的应用前景. 高效双光子灵敏材料的发展, 带来很多技术应用, 并且激起了开发三光子激发为基础的应用兴趣. 三光子吸收是指介质同时吸收三个光子向高能级跃迁. 由于三光子吸收可以使用波长更长的激发光源进行激发, 提高了在吸收材料中的穿透力, 实现了材料的更深层观察. 另外, 由于三光子过程与人射光强的三次方成正比, 从而具有更高的空间调制性能, 可以获得更高的图像对比度. 因此, 开拓基于三光子激发的技术应用越来越引起人们的广泛关注.

1964年, 人们第一次观察到了三光子吸收现象<sup>[8]</sup>. 从那时开始, 具有三光子吸收截面的材料不断被发现, 包括液体(含溶剂)、固体(含半导体和陶瓷)以及气体<sup>[9-30]</sup>等, 其三光子吸收截面大约在  $10^{-82} \sim 10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$  范围内. 但由于三光子吸收对应于五阶非线性过程<sup>[31]</sup>, 是一个比较难以观测到的实验现象, 因此关于它的报道一直很少. 直到近十几年, 由于高重复频率的可调固态飞秒(fs)激光器的出现和发展, 为多光子吸收诱导荧光技术提供了稳定的高能量脉冲激发光源, 从而为多光子吸收技术的应用提供了保障.

在过去的十几年中, 人们从理论和实验方面致力于研究双光子吸收结构与性能之间的关系, 旨在探

收稿日期: 2005-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29734130, 10425420, 90301001, 20420150034)

联系人简介: 帅志刚(1962-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事有机光电功能材料与器件的理论物理和理论化学研究.

E-mail: zgshuai@iccas.ac.cn

索具有大的双光子吸收截面的化合物<sup>[32-60]</sup>. 研究表明:影响双光子吸收截面的分子结构因素有:(1)体系的有效共轭长度.分子有效共轭长度越长,双光子吸收截面越大;(2)具有 D-A-D、A-D-A 结构模型的分子有更大的双光子吸收截面.而且,给电子基团(D)和吸电子基团(A)作用力越强,体系双光子吸收截面越大;(3)分子的共平面程度.共平面程度越高,双光子吸收截面越大;(4)溶液的极性对分子的双光子吸收截面也有影响.总之,增大分子双光子吸收截面的关键是增强分子内电子云的离域,即增加电荷的转移程度.例如,可以增加发色团中心  $\pi$  体系桥键的共轭长度(实际上是增大电荷转移的距离),或者改变末端电子给体或电子受体的作用力,并在中心共轭桥键的侧链上引入吸电子基团,形成 D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 结构的分子(实际上是增大电荷转移的程度)等等.另外,人们还从四极矩<sup>[49, 32, 61-63]</sup>、八极矩<sup>[64-68]</sup>、多枝链<sup>[69-73]</sup>、树枝状<sup>[74-76]</sup>等不同分子构型的角度展开了相关的研究,研究表明,增加分子内电荷转移的维数是提高双光子吸收截面的另一种有效方法.

借鉴于以上双光子吸收的设计方案,人们在实验上合成了一些具有新特性的三光子吸收材料<sup>[77-97]</sup>.早在 1995 年,He 等<sup>[77]</sup>就注意到了噻吩类分子中的三光子吸收特性.2003 年,中国科学院化学研究所的王夺元等<sup>[86]</sup>在一组类似于苯乙烯基吡啶盐的分子中观察到了由三光子吸收引起的光限幅效应.但是,这类化合物中存在易受空气中氧气分子攻击的碳碳双键或三键,因而可能导致材料的稳定性下降.2004 年,Drobizhev 等人<sup>[91]</sup>用诱导上转换荧光法测定了以 4,4'-bis(diphenylamino)stibene(BD-PAS)为母体的系列枝状化合物的三光子吸收截面,大约在  $10^{-81} \sim 10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$  范围内.他们认为用 Z-扫描技术测得的化合物的三光子吸收截面值偏大,这种偏差来源于在三光子吸收的同时可能伴随着激发态吸收.最近,他们实验小组又合成了新的 fluorophore 类化合物<sup>[96]</sup>,在近红外光谱范围内三光子吸收截面达到  $1.8 \times 10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ . Hernandez 等人<sup>[87,90]</sup>研究了具有 D- $\pi$ -D、D- $\pi$ -A、A- $\pi$ -A 结构的茈类衍生物在三光子吸收性质,结果表明 A- $\pi$ -A 的三光子吸收截面最大.他们认为 A- $\pi$ -A 比 D- $\pi$ -D 具有更大的从基态到激发态的跃迁偶极矩,因而 A- $\pi$ -A 的三光子吸收截面大于 D- $\pi$ -D 体系.另外,对于 D- $\pi$ -D 和 D- $\pi$ -A, D- $\pi$ -D 体系对称性的电荷转移结构有助于提高其三光子吸收截面. Ma 等人<sup>[97]</sup>在近来的工作中发现对三光子吸收截面贡献比较大的是从基态到电荷转移态的跃迁偶极矩,同时增加共轭链的长度和增加电荷转移量都有利于提高三光子吸收截面.

在理论方面,与双光子吸收相比,人们对三光子吸收的研究依然很少<sup>[98-105]</sup>. Luo<sup>[102]</sup>等人用 Ab initio 方法计算了 DTT 衍生物在三光子吸收系数,比较了不同取代基的影响. Cronstrand 等人<sup>[103]</sup>提出了三光子吸收的少态模型.近来,我们<sup>[105]</sup>运用 CCSD-EOM 方法结合 ZINDO 参数化哈密顿,计算了卟啉-葱大体系的三光子吸收截面.我们发现在 780 nm 处有一个非常大的吸收峰,比卟啉或葱分子的三光子吸收截面大两个数量级.结果分析表明:三光子过程导致在卟啉和葱环之间发生了快速电荷转移.这种直接电荷转移激发态对于线性吸收和双光子过程没有贡献,但是在三光子过程中,它与双光子激发态间存在很大的电偶极跃迁,与此同时,该化合物的双光子吸收峰与直接电荷转移态的三光子吸收峰几乎重合,因此导致两个数量级的增益.

值得注意的是,我们很难直接比较由不同实验小组测的不同化合物的三光子吸收截面的大小,因为不同实验小组所用的测量方法不同.例如,用 ps 脉冲激光光源测得的三光子吸收截面要比 fs 脉冲激光高一个数量级.另外许多化合物的三光子吸收截面只是在单一激光波长下所测得到.因此,从理论方面上,我们可以对不同化合物三光子吸收截面进行一个合理的比较.

## 1. 计算方法

### 1.1 计算分子非线性光学性质的方法

#### 1.1.1 单光子吸收(1PA)

由微扰理论可知,单光子(线性)吸收截面  $\sigma_1(\omega)$  与一阶非线性极化率  $\alpha(-\omega; \omega)$  或  $\chi^{(1)}$  的虚部成正比,可用下式表示

$$\sigma_1(\omega) = \frac{4\pi(\hbar\omega)}{nc\hbar} \sum_m |\langle g | \mu_i | m \rangle|^2 \frac{\Gamma}{(E_{gm} - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (1)$$

其中,  $\mu$  是偶极算符,  $\Gamma$  是洛伦兹展宽因子,  $E_{gm}$  代表从基态  $|g\rangle$  到激发态  $|m\rangle$  的垂直跃迁能,  $\hbar\omega$  代表光子的能量.

### 1.1.2 双光子吸收(2PA)

双光子吸收截面  $\sigma_2(\omega)$  与三阶非线性极化率  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  或  $\chi^{(3)}$  的虚部 ( $\text{Im}\chi^{(3)}$ ) 成正比. 计算双光子吸收截面主要有两种方法: S-tensor 方法<sup>[106]</sup> 和 SOS(sum-of-state) 方法<sup>[107]</sup>.

首先简单介绍一下 S-tensor 方法: 当忽略非共振吸收的影响时,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  与 2PA 跃迁矩阵元  $S_{g \rightarrow f}^{ij}$  有关. 基态  $|g\rangle$  到末态  $|f\rangle$  间的 2PA 跃迁矩阵元可写为

$$S_{g \rightarrow f}^{ij} = P_{ij} \sum_m \frac{\langle g | \mu_i | m \rangle \langle m | \mu_j | f \rangle}{(E_{gm} - \hbar\omega - i\Gamma)} \quad (2)$$

其中,  $n$  是介质的折射率(真空下为 1),  $\epsilon_0$  是介质的介电常数 ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m, 真空下为 1),  $i, j$  代表分子轴的  $x, y, z$  方向,  $P_{ij}$  是置换算符.  $m$  为所有的态(包括基态).  $\sigma_2(\omega)$  可表示为<sup>[108]</sup>

$$\sigma_2(\omega) = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2}{n^2c^2} L^4 \sum_f |S_{g \rightarrow f}^{ij}|^2 \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (3)$$

对取向进行平均后<sup>[109]</sup>, 对于线偏振光, 双光子吸收截面可写为

$$\sigma_2(\omega)^L = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2}{15n^2c^2} L^4 \sum_f \left| \sum_{i,j} S_{ij} S_{ij}^* + 2 \sum_{i,j} S_{ij} S_{ij}^* \right|^2 \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (4)$$

对于圆偏振光, 双光子吸收截面可表示为

$$\sigma_2(\omega)^C = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2 L^4}{15n^2c^2} \sum_f \left| -\sum_{i,j} S_{ij} S_{ij}^* + 3 \sum_{i,j} S_{ij} S_{ij}^* \right|^2 \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (5)$$

下面介绍一下由微扰理论和密度矩阵法导出三阶非线性极化率张量的完全态求和(SOS)公式. 它是运用量子力学基本原理在 Born-Oppenheimer 近似下, 把由外加电场作用而产生的激发态处理为未微扰的粒子-空穴态的无限加和来处理.

$$\begin{aligned} \gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{1}{6\hbar^3} P(i, j, k, l; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3); \\ &\left[ \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \sum_{p \neq g} \frac{\langle g | \mu_i | m \rangle \langle m | \mu_j | n \rangle \langle n | \mu_k | p \rangle \langle p | \mu_l | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma)(\omega_{ng} - \omega_2 - \omega_3)(\omega_{pg} - \omega_3)} \right. \\ &\left. \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \frac{\langle g | \mu_i | m \rangle \langle m | \mu_j | g \rangle \langle g | \mu_k | n \rangle \langle n | \mu_l | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma)(\omega_{ng} - \omega_3)(\omega_{ng} + \omega_2)} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

$P(i, j, k, l; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$  是对  $(\omega_\sigma, i), (\omega_1, j), (\omega_2, k), (\omega_3, l)$  各种可能的交换求和;  $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  是极化响应角频率;  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  是激光场角频率(对双光子吸收,  $\omega_1 = -\omega$  和  $\omega_2 = \omega_3 = \omega$ );  $i, j, k, l$  是分子笛卡尔坐标  $x, y, z$ ;  $m, n, p$  代表激发态;  $g$  代表基态;  $\mu_j$  是偶极矩算符的  $j$  ( $= x, y, z$ ) 分量,  $\langle g | \mu_j | m \rangle$  是  $j$  方向上分子从  $g$  态到  $m$  态的跃迁偶极矩;  $\langle m | \overline{\mu_j} | n \rangle$  表示沿着  $j$  轴方向的偶极差算符, 等于  $\langle m | \mu_j | n \rangle - \langle g | \mu_l | g \rangle \delta_{mn}$ , 其中  $\delta_{mn}$  是 Kronecker  $\delta$  函数.

双光子吸收截面  $\sigma_2(\omega)$  可表示为

$$\sigma_2(\omega) = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2}{n^2c^2} L^4 \text{Im}r(-\omega; \omega, \omega, -\omega). \quad (7)$$

为了将计算所得的  $\sigma_2(\omega)$  与实验值相比较,  $\gamma$  的方向平均值定义为

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{i,j} (\gamma_{ijj} + \gamma_{jij} + \gamma_{jji}), \quad i, j = x, y, z. \quad (8)$$

### 1.1.3 三光子吸收(3PA)

三光子吸收截面  $\sigma_3(\omega)$  与五阶非线性极化率  $\epsilon(-\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega, -\omega)$  或  $\chi^{(5)}$  的虚部成正比, 根据 Kramer-Boyd 公式<sup>[31a]</sup> 和文献<sup>[32b]</sup>,  $\sigma_3(\omega)$  表示为

$$\sigma_3(\omega) = \frac{4\pi^2(\hbar\omega)^3}{\hbar^3c^5n^3} L^6 \sum_f |T_{g \rightarrow f}^{ijk}|^2 \cdot \left\{ \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 3\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \right\}. \quad (9)$$

其中  $c$  是真空下光的速度,  $n$  介质的折射率 (真空下为 1),  $L$  是局域化因子 (在真空下等于 1).  $T_{g \rightarrow f}$  是基态到末态  $|f\rangle$  的跃迁矩阵元<sup>[31,110]</sup>

$$T_{g \rightarrow f}^{ijk} = P_{ijk} \sum_{m,n} \frac{\langle g | \mu_i | m \rangle \langle m | \mu_j | n \rangle \langle n | \mu_k | f \rangle}{(E_{gm} - \hbar\omega - i\Gamma)(E_{gn} - 2\hbar\omega - i\Gamma)}. \quad (10)$$

对取向进行平均后<sup>[111]</sup>, 对于线偏振光, 三光子吸收截面可写为

$$\sigma_3(\omega)^L = \frac{4\pi^3 (\hbar\omega)^3 L^6}{3n^3 c^3 \hbar \cdot 35} \sum_f \left| 2 \sum_{ijk} T_{g \rightarrow f}^{ijk} \cdot T_{g \rightarrow f}^{ijk*} + 3 \sum_{ijk} T_{g \rightarrow f}^{ijk} \cdot T_{g \rightarrow f}^{ijk*} \right| \cdot \left\{ \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 3\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \right\}. \quad (11)$$

对于圆偏振光, 三光子吸收截面可表示为

$$\sigma_3(\omega)^C = \frac{4\pi^3 (\hbar\omega)^3 L^6}{3n^3 c^3 \hbar \cdot 35} \sum_f \left| 5 \sum_{ijk} T_{g \rightarrow f}^{ijk} \cdot T_{g \rightarrow f}^{ijk*} - 3 \sum_{ijk} T_{g \rightarrow f}^{ijk} \cdot T_{g \rightarrow f}^{ijk*} \right| \cdot \left\{ \frac{\Gamma}{(E_{gf} - 3\hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \right\}. \quad (12)$$

## 1.2 CCSD-EOM 方法

在研究分子的非线性光学性质, 尤其是分析分子的高阶非线性极化率时, 能量较高的激发态的贡献非常重要. 在量子化学中, 计算分子激发态最常用的理论方法是组态相互作用(CI). SCI(single configuration interaction)方法只考虑了单电子激发, 它在计算二阶极化率  $\beta$  中得到广泛应用<sup>[112]</sup>. 而在计算三阶极化率  $\gamma$  时, 双电子激发的贡献起到主导作用<sup>[113]</sup>. 原则上, 在 CI 近似下, 考虑增加多电子激发可提高计算准确度, 如 SDCI<sup>[113]</sup> (single and double configuration interaction), MRD-CI<sup>[114]</sup> (multi-reference double configuration interaction)方法, 但往往存在大小不一致的问题. Full CI, 虽然计算准确度很高, 但计算量与体系大小成指数增加关系. Cizek 将耦合簇方法 CCM(coupled-cluster method)<sup>[115]</sup>用到量子化学中, 可以正确地反映大体系的电子相关效应. Bartlett 等人普及了 CCM 方法在量子化学中的应用, 目前已经成为 post-Hartree-Fock 理论用于分子计算的定标方法之一. Nakatsuji<sup>[116]</sup>首次提出了自旋匹配的 CCM 及其组态相互作用方法, 即 SAC-CI, 目前已经在 Gaussian03 中采用. Bartlett<sup>[117]</sup>在 CCM 的基础上建立了的 CC-EOM(coupled-cluster equation of motion approach)方法, Jorgensen<sup>[118]</sup>等人提出了在 CCM 基础上的响应函数理论. 这两种方法与 Nakatsuji 早期提出的方法完全等价, 分别在量子化学程序 ACE II 和 Dalton 中应用. 帅志刚等将 CC-EOM 与半经验哈密顿量结合, 可以处理复杂分子体系, 所发展的非线性响应理论不仅不需求解激发态, 还能得到任意入射光频下的、大小一致的动态响应<sup>[119]</sup>, 同时也能求出近 300 个激发态, 分析态之间的跃迁与跃迁密度的空间分布. 这里简单介绍耦合簇的基态理论以及处理激发态的运动方程方法.

多电子的哈密顿算符以二次量子化的形式可以写成

$$H = \sum_{pq} h_{pq} p + q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle p + q + sr. \quad (13)$$

耦合簇的基态假设为以下的 Ansatz

$$|CC\rangle = \exp(T) |HF\rangle. \quad (14)$$

$|HF\rangle$  就是 Hartree-Fock 基态行列式, 记为  $|0\rangle$ .  $T$  是电子-空穴激发, 这里只考虑单激发与双激发

$$T = T_1 + T_2 = \sum_a t_a^i a + i + \sum_{\substack{a \rightarrow b \\ a < b}} t_{ij}^{ab} a + ib + j. \quad (15)$$

$t$  是待求的激发振幅. 波函数的指数形式保证了大小一致性. 从基态 Ansatz 的薛定谔方程可以得到能量和激发振幅的方程:

$$\begin{aligned} H | \psi \rangle &= E_{CC} | \psi \rangle; \\ H \exp(T) | 0 \rangle &= E_{CC} \exp(T) | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

左乘  $\langle 0 |$  给出能量表达式

$$E_{CC} = \langle 0 | H \exp(T) | 0 \rangle = E_{HF} + \sum_{\substack{a \rightarrow b \\ a < b}} \langle ij || ab \rangle (t_{ij}^{ab} + t_a^i t_j^b - t_j^a). \quad (17)$$

分别以  $\langle 0 | i^+ a$  and  $\langle 0 | j^+ b i^+ a$  左乘(16)得到两组求解  $T$  的非线性迭代方程

$$\langle i^+ a (H - E_{CC}) (1 + T + T^2/2 + T^3/6) \rangle = 0, \quad (18)$$

$$\langle j^+ b i^+ a | (H - E_{CC})(1 + T + T^2/2 + T^3/6 + T^4/24) \rangle = 0. \quad (19)$$

展开(18)和(19),很自然地便可以选择以下的初始解

$$T_i^a = 0, T_{ij}^a = \frac{\langle ij || ab \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (20)$$

这个初解立即给出 MP2 的结果.(18)和(19)联立迭代可以发现基态总能量在逐次降低直到收敛.

在得到的基态上可以建立激发 Hilbert 空间的运动方程. 激发态矢由线性组合给出

$$|ex\rangle = \sum_{\mu} R_{\mu} \exp(T) | \mu \rangle. \quad (21)$$

$|\mu\rangle = \mu | HF \rangle$  代表在 Hartree-Fock 上的激发组态. 则激发态的薛丁格方程成为

$$H | ex \rangle = E | ex \rangle; H \sum_{\nu} R_{\nu} \exp(T) | \nu \rangle = E \sum_{\nu} R_{\nu} \exp(T) | \nu \rangle. \quad (22)$$

其中  $E$  是激发态能量,左乘  $\exp(-T)$  和左矢  $\langle \mu |$ , 得到以下本征方程

$$\sum_{\nu} \bar{H}_{\mu\nu} R_{\nu} = E R_{\mu}. \quad (23)$$

其中 Hausdorff 相似变换后的有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \exp(-T) H \exp(T) \\ &= H + [H, T] + \frac{1}{2} [[H, T]T] + \frac{1}{6} [[[[H, T], T], T], T]. \end{aligned} \quad (24)$$

可以将基态能量扣除

$$E = E_{CC} + \Delta E_{ex}.$$

易得:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \{ \langle \nu | \bar{H} | \mu \rangle R_{\nu} - E_{CC} \langle \nu | \mu \rangle R_{\nu} \} &= R_{\mu} \Delta E; \\ \sum_{\nu} R_{\nu} \langle \nu | [\bar{H}, \mu] | 0 \rangle &= R_{\mu} \Delta E. \end{aligned} \quad (25)$$

这就是有效哈密顿的海森堡运动方程,或耦合簇的运动方程.

外场下分子的响应可以通过分子的电偶极矩来描述

$$\hat{O} = -e \sum_i \vec{r}_i + \sum_A Z_A \vec{r}_A. \quad (26)$$

第一项是电子电荷与坐标,是单粒子的量子力学算符,第二项是核位置,是经典力学量,可以看成常数. 在二次量子化表象中,可以写为

$$\hat{O} = \sum_p O_p p + q. \quad (27)$$

其中  $O_p = \int \psi_p^*(1) O(1) \psi_q(1) d1$  是单电子轨道积分.

在耦合簇运动方程的框架下,偶极算符也要做相似变换:

$$\begin{aligned} \bar{O} &= \exp(-T) \hat{O} \exp(T) \\ &= O + [O, T] + \frac{1}{2} [[O, T], T]. \end{aligned}$$

由于  $O$  是单电子算符,相似变换可以截断在二阶.

## 2 卟啉-蒽化合物三光子吸收性质

Anderson<sup>[120]</sup> 实验小组最近合成了一个卟啉衍生物:在卟啉环的两侧通过三键搭桥连接上两个蒽环,即卟啉-蒽衍生物(简称为 AtPtA),化学结构见图 1. 瞬态非线性吸收研究表明 AtPtA 由于具有很高的双光子吸收截面<sup>[121]</sup>. 我们在研究其双光子吸收性质的同时,发现它也具有很大的三光子吸收截面,因而在多光子吸收应用方面具有广阔的应用前景.

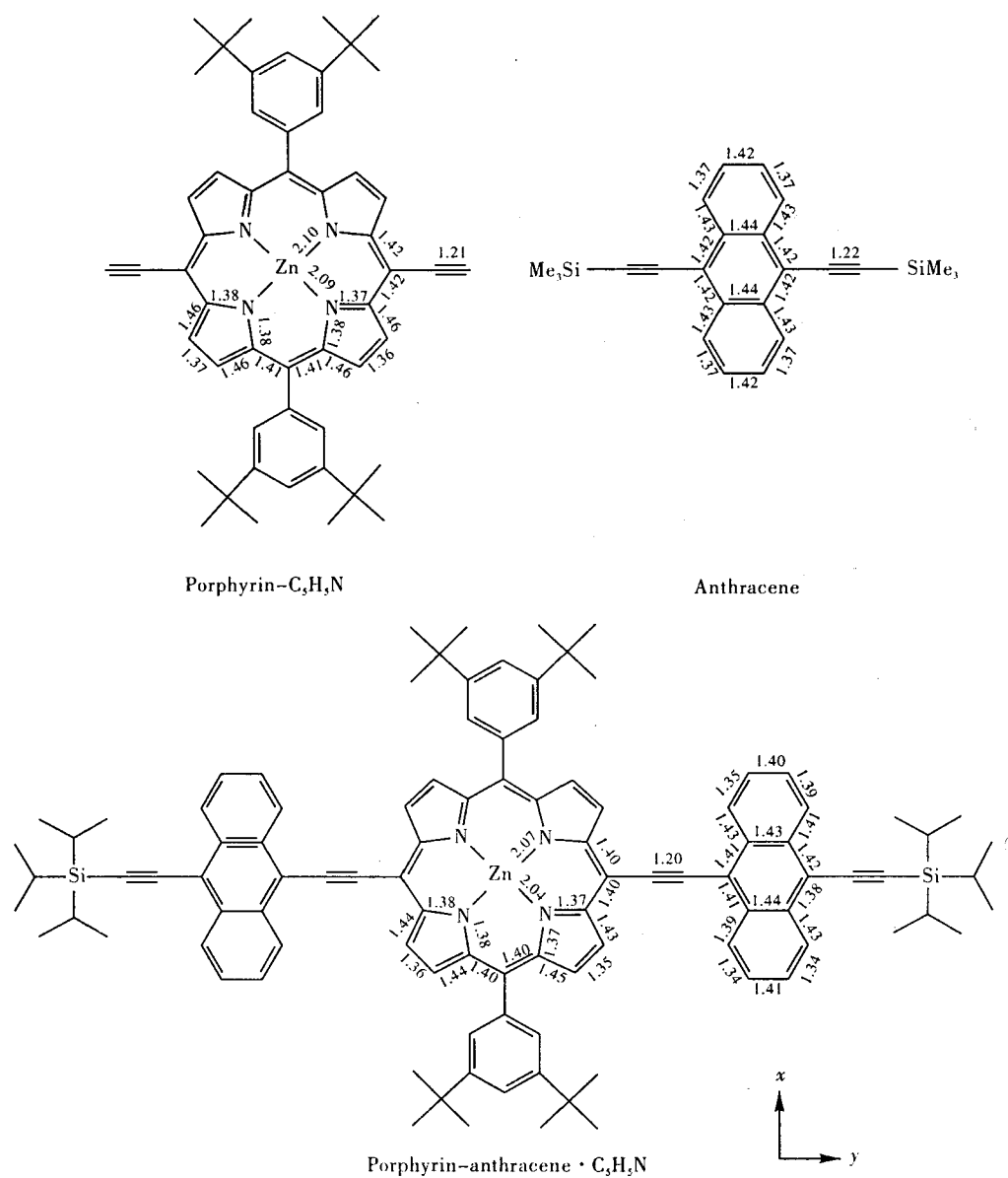


图 1 卟啉-萘衍生物的几何构型

## 2.1 计算方法

在 Gaussian03<sup>[122]</sup> 程序包中,运用 B3LYP/3-21G 方法对分子的基态构型进行优化. 在平衡几何构型的基础上,我们运用自己发展的 CCSD-EOM 方法结合 INDO 参数化哈密顿<sup>[123]</sup>,计算了所研究分子的单光子、双光子和三光子吸收光谱. 该方法很好地考虑了基态和激发态的电子关联效应,具有大小一致性,计算精度高,而且活化空间高达 34 个活化轨道. Ye<sup>[124]</sup> 等人曾运用 CCSD-EOM/INDO 方法成功的计算了聚噻吩、聚 PPV 等化合物的高级激发态的性质. 计算中取 14 个高占据轨道和 14 个低占据轨道作为活化空间. 根据公式(11),我们计算得到了所研究的分子三光子吸收截面.

## 2.2 计算结果及讨论

### 2.2.1 分子的基态几何构型

所研究的目标分子的几何构型见图 1. AtPtA 分子的  $x$  轴方向定为沿着分子的长轴方向,即从萘环到卟啉环(见图 1 中坐标所示). 在 Gaussian03 程序中,运用 B3LYP 方法和 3-21G 基组(C, N, Si 元素)和 LANL2DZ 基组(Zn 元素)对卟啉和萘分子的几何构型进行了优化. AtPtA 是实验所得的晶体构型<sup>[120]</sup>,其中萘环与卟啉所成的二面角为  $40.9^\circ$ . 从图 1 可以看出,卟啉和萘分子优化所得的键长与实验

X 衍射所得的 AtPtA 的键长非常吻合,这就排除了由于构型效应而导致在实验晶体构型上计算所得的三光子吸收截面与在 DFT 方法优化构型基础上所得的三光子吸收截面不同的情况。

2.2.2 卟啉-蒽化合物的吸收光谱及重要激发态的分析

图 2 是卟啉-蒽化合物的  $x, y$  方向线性吸收光谱,右上方为实验线性吸收光谱<sup>[120]</sup>. 其吸收比较弱的 Q 带和吸收较强的  $B_x$  带的对应的能量分别为 2.0 和 3.2 eV.  $y$  方向的两个线性吸收峰分别位于 3.5(对应于卟啉的 B 带)和 5.5 eV (主要来源于蒽分子的  $y$  方向的线性吸收). 与实验光谱图相比较(3 个吸收峰分别位于 1.8, 2.6, 4.7 eV), 虽然理论计算值偏高,但光谱趋势与实验非常吻合.

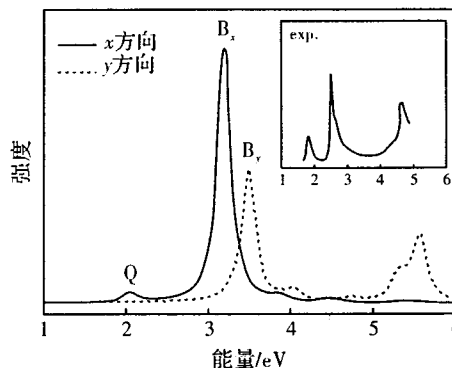


图 2 理论计算的卟啉-蒽化合物的线性吸收光谱

图 3 为 INDO 计算得到的 AtPtA, porphyrin 和 anthracene 的能级示意图. 粗线代表电子主要集中于蒽上,而细线代表电子主要集中于卟啉上. 与卟啉化合物的线性吸收光谱相比较,我们发现其 Q 带和 B 带恰好对应于卟啉化合物的 Q 带和 B 带,所以我们认为卟啉-蒽化合物的线性吸收主要来自于卟啉化合物的线性吸收. 另外,与卟啉化合物的 Q 带的强度相比,卟啉-蒽化合物的 Q 带的强度得到提高. 在 CCSD 计算中, Q 带和 B 带分别对应  $S_2$  和  $S_4$  激发态,对应的跃迁分别从  $HOMO_{-1}$  到  $LUMO$  和  $HOMO$  到  $LUMO_{+1}$ <sup>[125]</sup> (见表 1), 其电子密度主要集中在卟啉环内,极少一部分来源于蒽环的贡献. 这也可从  $S_0 \rightarrow S_2$  和  $S_0 \rightarrow S_4$  跃迁密度图<sup>[126]</sup> (见图 4) 中看出. 为了清晰起见,图中 a 和 b 跃迁密度扩大 10 倍,图 3 跃迁密度扩大 30 倍, d, e 和 f 跃迁密度扩大 40 倍.

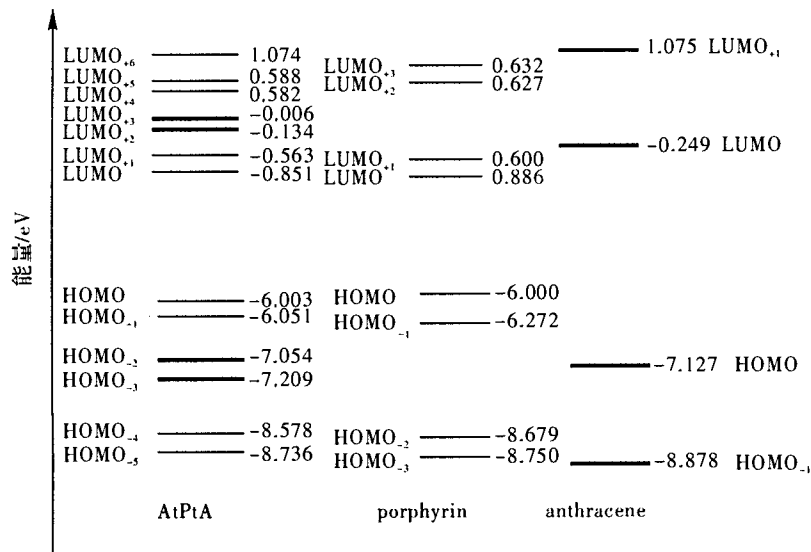


图 3 AtPtA, porphyrin 和 anthracene 的能级示意图

图 5 是在光子能量低于线性吸收范围( $< 2.0$  eV)内所得的卟啉-蒽化合物的双光子吸收光谱. 其吸收峰位于 1.65 eV, 对应  $S_6$  激发态( $\sim 2 \times 1.65 = 3.3$  eV). 对应的电子跃迁是从  $HOMO_{-1}$  到  $LUMO_{+6}$  和从  $HOMO_{-1}$  到  $LUMO_{+2}$  (跃迁几率相对前者小), 见图 3 和表 1. 电子主要布居于中心卟啉环内, 极少一部分位于蒽分子上.

在 1.65 eV 处, 卟啉-蒽化合物在  $xxxx$  方向的双光子吸收截面为  $1.6 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ . 为了验证所简化的计算双光子吸收截面的公式的正确性, 根据 SOS 公式(见式(7)), 我们计算得到在相同的能量处(1.65 eV), 其双光子吸收截面为  $1.7 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ . 两者相差很小, 存在差别的原因是在计算  $\text{Im}\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  的 SOS 表达式中共包括 24 项, 我们的计算包括了对双光子吸收贡献最大的 4 项共振项(见式(3)), 而其余 20 项非共振项的微小贡献是其差值的来源.

表 1 AtPtA 激发态计算结果

激发态	跃迁类型	CI 系数
S <sub>2</sub>	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO	0.69
	HOMO → LUMO <sub>+1</sub>	0.61
S <sub>4</sub>	HOMO → LUMO <sub>+1</sub>	0.56
	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO	-0.52
	HOMO <sub>-2</sub> → LUMO <sub>+2</sub>	-0.38
S <sub>6</sub>	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO <sub>+6</sub>	-0.63
	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO <sub>+2</sub>	0.45
S <sub>31</sub>	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO <sub>+2</sub>	0.44
	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO <sub>+2</sub>	0.34
	(HOMO <sub>-3</sub> , HOMO) → (LUMO <sub>+1</sub> , LUMO <sub>+2</sub> )	0.31
S <sub>41</sub>	HOMO <sub>-3</sub> → LUMO	0.52
	HOMO <sub>-3</sub> → LUMO <sub>+3</sub>	-0.35
	HOMO <sub>-1</sub> → LUMO <sub>+3</sub>	-0.35

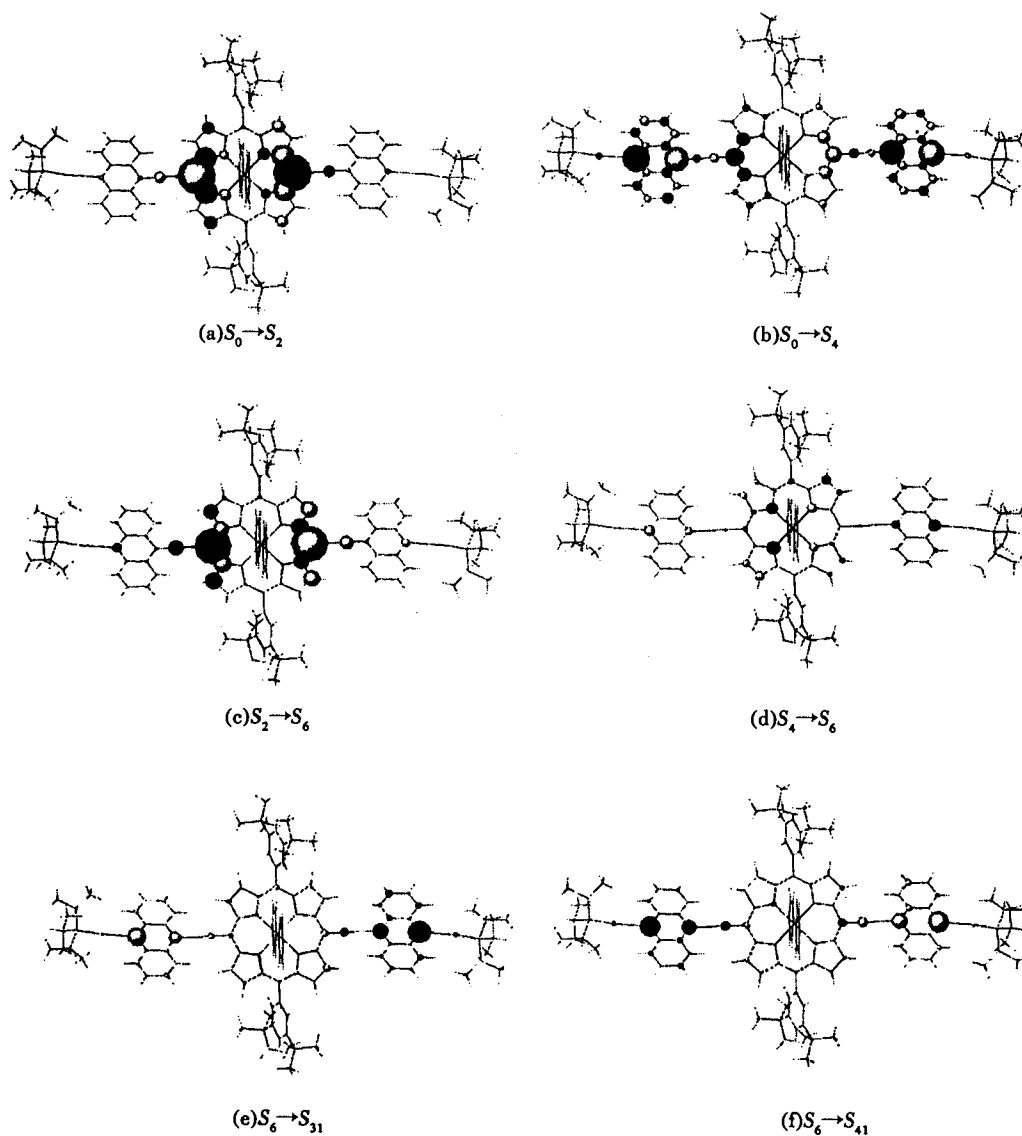


图 4 卟啉-萘化合物的跃迁密度图



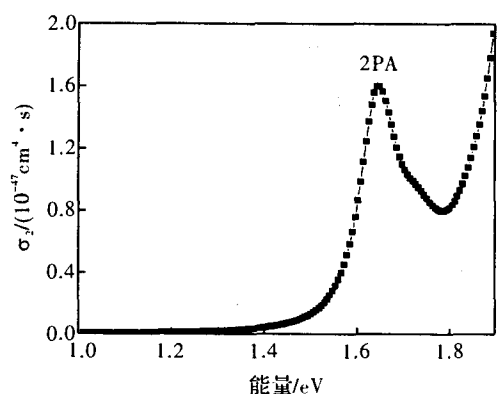


图5 理论计算的卟啉-萘化合物的双光子吸收光谱

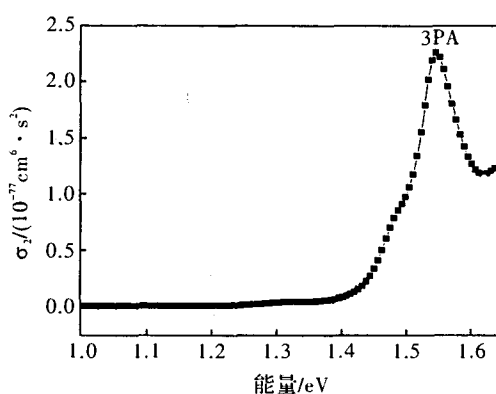


图6 理论计算的卟啉-萘化合物的三光子吸收光谱

图6是理论计算的卟啉-萘化合物的三光子吸收光谱. 我们发现在1.54 eV时存在一个非常大的三光子吸收峰, 根据公式(9)计算的卟啉-萘化合物在xxxxxx方向上的三光子吸收截面值为  $2.3 \times 10^{-77} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ .

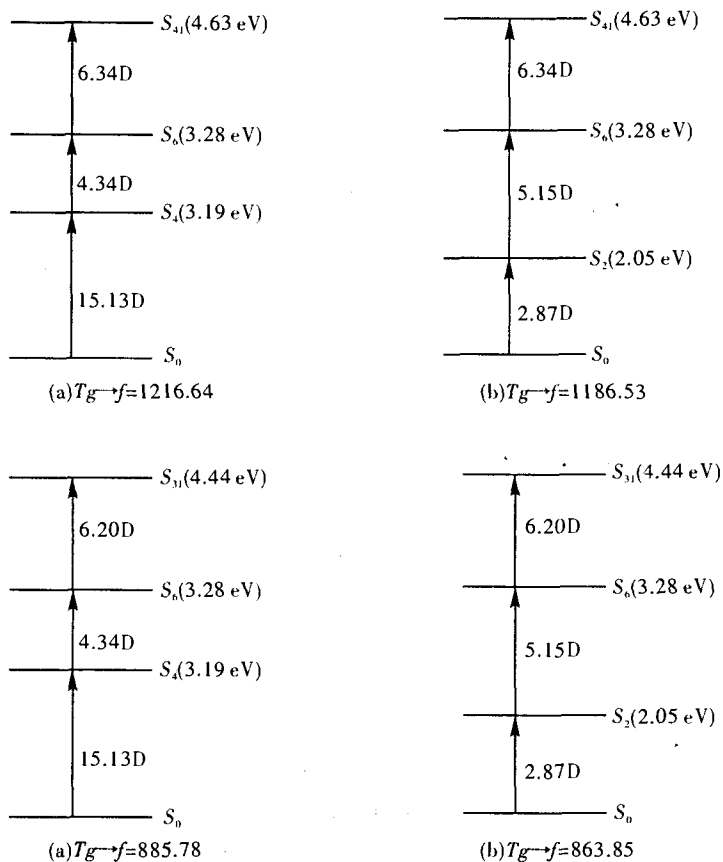


图7 对卟啉-萘化合物的三光子吸收贡献最大的4个通道

最近, Drobizhev 等人<sup>[91]</sup>用诱导上转换荧光法测量了BDPAS化合物的三光子吸收系数, 并得出了三光子吸收光谱图. 他们发现BDPAS在1175 nm处(单光子吸收峰值的3倍)对应的最大三光子吸收截面为  $5 \times 10^{-81} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ . 在理论上, 我们运用(9)式计算了BDPAS分子在xxxxxx(x为电荷转移方向)的  $\sigma_3(\omega)$ , 在1005 nm处(线性吸收峰值的3倍), 最大  $\sigma_3(\omega)$  为  $2.88 \times 10^{-80} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ . 为了使理论计算结果能跟实验值相比较, 我们需要考虑空间平均因子和局域场校正. (1)对整个空间求平均, 则需乘以因子1/7(线偏振光); (2)考虑局域场因子校正  $L = \frac{n^2 + 2}{3}$ , (对实验溶剂氯仿  $n = 1.445$ ), 则

$\frac{L^6}{n^3} = 2.12$ . 则  $\sigma_3(\omega)$  大约为  $8.6 \times 10^{-81} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ . 我们的理论计算结果跟实验值非常接近.

我们同时还计算了卟啉化合物和葱化合物的三光子吸收截面, 结果发现, 卟啉-葱化合物的三光子吸收截面比卟啉或葱分子的三光子吸收截面大两个数量级. 为了了解卟啉-葱化合物具有大的三光子吸收截面的原理, 我们分析了对  $T_{g \rightarrow f}$  贡献最大的 4 个通道 (三光子吸收截面是所有可能通道的加和), 找出了重要的激发态, 见图 7.

从图 7 中可看出, 其跃迁通道为  $|S_0\rangle \rightarrow |S_m\rangle \rightarrow |S_6\rangle \rightarrow |S_f\rangle$ ,  $S_6$  是重要的双光子态.  $S_m$  是  $S_2$  和  $S_4$  单光子态,  $S_f$  是两个能量非常接近的  $S_{31}$  和  $S_{41}$  三光子态.  $S_{31}$  对应电子从  $\text{HOMO}_{-1}$  跃迁到  $\text{LUMO}_{+3}$ ,  $S_{41}$  对应电子从  $\text{HOMO}_3$  跃迁到  $\text{LUMO}$  (见图 3), 它们对应卟啉环和葱环之间的电荷转移 (图 4), 电荷转移量都约为  $0.7|e|$ . 因为  $S_{31}$  和  $S_{41}$  是电荷转移态, 与基态间的振子强度很小, 不存在线性吸收, 因而在线性吸收光谱中没有出现相应的吸收峰. 但它们与  $S_6$  之间的跃迁偶极矩比较大 (见图 4 和图 5). 总之, 卟啉-葱化合物的三光子吸收截面得到提高的原因在于: (1) 卟啉和葱分子之间的强耦合导致  $S_0 \rightarrow S_2$  和  $S_4$  (B 带),  $S_2$  和  $S_4 \rightarrow S_6$ ,  $S_6 \rightarrow S_{31}$  和  $S_{41}$  之间存在较大的跃迁偶极矩; (2) 单光子态、双光子态和三光子态的能量非常接近, 具有比较小的调谐因子. 例如,  $|E_{S_{41}}(E_{S_{31}}) - h\omega| \sim 0.5 \text{ eV}$ ,  $E_{S_2} - h\omega \sim 0.5 \text{ eV}$ ,  $E_{S_6} - 2h\omega \sim 0.2 \text{ eV}$ . 因而导致在公式 (9) 中, 其分母的数值比较小, 相应的三光子吸收截面得到提高.

### 3 展望

本文简短地回顾了近几年多光子吸收的实验和理论进展, 提出了用耦合簇运动方程方法可以准确描述多光子过程, 因为高度的非线性要求高激发态和多分子轨道活化空间. 本方法不仅大小一致, 而且计算量与 SDCI 相当, 因此可以考虑高达 40 个分子轨道和 300~500 个激发态贡献. 本文提出了分子内电荷转移的高激发态能大力提高三光子吸收.

感谢 Egbert Zojer, David Beljonne 和 Jean-Luc Bredas 教授的有益帮助和讨论. 感谢国家自然科学基金委和中国科学院的资助, 感谢中国科学院超级计算中心的支持.

谨以此短综述祝贺徐光宪教授科研执教六十周年.

### [参 考 文 献]

- [1] Göppert-Mayer M. [J]. Ann Phys, 1931(9): 273-294.
- [2] (a) Denk W, Strickler J H, Webb W W. [J]. Science, 1990, 248(1): 73-76; (b) Shen Y Z, Jakubczyk D, Xu F M, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(1): 1-3; (c) Sonnleitner M, Schütz G J, Schmidt T. [J]. Chem Phys Lett, 1999, 300(1-2): 221-226.
- [3] (a) Mukherjee A. [J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(26): 3 423-3 425; (b) He G S, Zhao C F, Bhawalkar J D, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(25): 3 703-3 705; (c) Zhao C F, He G S, Bhawalkar J D, et al. [J]. Chem Mater, 1995(7): 1 979-1 983; (d) Bhawalkar J D, He G S, Park C-K, et al. [J]. Opt Commun, 1996, 124(1): 33-37; (e) Zhao C F, Gvishi R, Narang U, et al. [J]. J Phys Chem, 1996, 100(11): 4 526-4 532.
- [4] (a) He G S, Xu G C, Prasad P N, et al. [J]. Opt Lett, 1995, 20: 435-437. (b) Said A A, Wamsley C, Hagan D J, et al. [J]. Chem Phys Lett, 1994, 228(14): 646-650. (c) He G S, Gvishi R, Prasad P N, et al. [J]. Opt Commun, 1995, 117: 133-136. (d) He G S, Bhawalkar J D, Zhao C F, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67: 2 433-2 435. (e) Fleitz P A, Brant M C, Sutherland R L, et al. [J]. SPIE Proc, 1998, 3 472: 91-97. (f) Perry J W, Mansour K, Lee I-Y S, et al. [J]. Science, 1996, 273: 1 533-1 536. (g) He G S, Yuan L X, Cheng N, et al. [J]. J Opt Soc Am B, 1997, 14: 1 079-1 087. (h) He G S, Lin T-C, Prasad P N, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(26): 4 717-4 719. (i) Ehrlich J E, Wu X L, Lee L-Y S, et al. [J]. Opt Lett, 1997, 22: 1 843-1 845. (j) Lei H, Wang H Z, Wei Z C, et al. [J]. Chem Phys Lett, 2001, 333: 387-390. (k) He G S, Weder C, Smith P, et al. [J]. J Quantum Electron, 1998(34): 2 279-2 285. (l) Tutt L W, Boggess T F. [J]. Prog Quant Electr, 1993(17): 299-338.

- [5] (a) Strickler J H, Webb W W. [J]. *Opt Lett*, 1991(16); 1 780-1 782. (b) Strickler J H, Webb W W. [J]. *SPIE Proceedings*, 1990, 1 398; 107-118. (c) Maruo S, Nakamura O, Awata S. [J]. *Opt Lett*, 1997(22); 132-134. (d) Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. [J]. *Science*, 1989, 245; 843-845. (e) Dvornikov A S, Rentzepis P M W. [J]. *Opt Commun*, 1995, 119; 341-346. (f) Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, et al. [J]. *Nature*, 1999, 398; 51-54. (g) Dvornikov A S, Rentzepis P M. [J]. *Opt Commun*, 1997, 136; 1-6. (g) Pudavar H E, Joshi M P, Prasad P N, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74; 1 338-1 340.
- [6] (a) Stiel H, Teuchner K, Paul A, et al. [J]. *J Photochem Photobiol A; Chem*, 1994(80); 289-298. (b) Bhawalkar J D, Kumar N D, Zhao C F, et al. [J]. *J Clin Med Surg*, 1997, 37; 510.
- [7] Pettit D L, Wang S S-H, Gee K R, et al. [J]. *Neuron*, 1997(19); 465-471.
- [8] Singh S, Bradley L T. [J]. *Phys Rev Lett*, 1964, 12(9); 612-614.
- [9] Selden A C. [J]. *Nature (Phys Sci)*, 1971, 229; 210.
- [10] Agostini P, Bensoussan P, Boulassier J C. [J]. *Opt Commun*, 1972(5); 293.
- [11] Penzkofer A, Falkenstein W. [J]. *Opt Commun*, 1976(16); 247-250.
- [12] Chen K M, Steenhoek L E, Yeung E S. [J]. *Chem Phys Lett*, 1978, 59; 222.
- [13] Catalano I M, Cingolani A J. [J]. *Appl Phys*, 1978, 50; 5 638.
- [14] (a) Kramer M A, Boyd R W. [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23(3); 986-991; (b) Sutherland R L. *Handbook of Nonlinear Optics (Sec ed)* [M]. New York: Marcel Dekker, 1996. 591.
- [15] Catalano I M, Cingolani A. [J]. *Solid State Commun*, 1984, 52; 539.
- [16] Brost G, Braunlich P, Kelly P. [J]. *Phys Rev B*, 1984, 30(8); 4 675-4 683.
- [17] Horn P, Braunlich P, Schmidt A. [J]. *J Opt Soc Am B*, 1985, 2; 1 095.
- [18] Nathan V, Guenther A H, Mitra S S. [J]. *J Opt Soc Am B*, 1985, 2; 294.
- [19] Cable J R, Albercht A C. [J]. *J Chem Phys*, 1986, 85(6); 3 155-3 164.
- [20] Catalano I M, Cingolani A, Lepore M. [J]. *Phys Rev B*, 1988, 38(18); 13 460-13 463.
- [21] Tomie T, Okuda I, Yano M. [J]. *Appl Phys Lett*, 1989, 55(4); 325-327.
- [22] Kelly P J, Jones S C, Shen X A, et al. [J]. *Phys Rev B*, 1990, 42(17); 11 370-11 372.
- [23] Demchuk M I, Konevskii V S, Kuleshov N V, et al. [J]. *Opt Commun*, 1991, 82; 273.
- [24] Popescu I M, Puscas N, Sterian P, et al. [J]. *Sci Bull Polytech Inst Bucharest, Chem Mater Sci*, 1991, 53; 39.
- [25] Lepore M, Tommasi R, Catalano I M. [J]. *Solid State Commun*, 1992, 84; 463.
- [26] Lepore M, Tommasi R, Catalano I M. [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47; 7 581.
- [27] Shahverdiev E M. [J]. *Physica B*, 1993, 192; 274.
- [28] Kang J U, Villeneuve A, Sheik-Bahae M, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65; 1 479.
- [29] Denis P, Ozen G, Wu X, et al. [J]. *J Mater Res*, 1994, 9; 2 138.
- [30] Sathy P, Penzkofer A. [J]. *Appl Phys B*, 1995, 61; 127.
- [31] (a) Akramer M, Boyd R W. [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23; 986; (b) Sutherland R L. *Handbook of Nonlinear Optics (Sec ed)*. New York: Marcel Dekker, 1996. 591. (c) Cronstrand P, Luo Y, Norman P, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 375; 233.
- [32] Albota M, Beljonne D, Bredas J L, et al. [J]. *Science*, 1998, 281; 1 653.
- [33] Reinhardt B A, Brott L L, Clarson S J, et al. [J]. *Chem Mater*, 1998, 10; 1 863.
- [34] Norman P, Luo Y, Agren H. [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 296; 8.
- [35] Kim O K, Lee K S, Woo H Y, et al. [J]. *Chem Mater*, 2000, 12; 284.
- [36] Wang C K, Macak P, Luo Y, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2001, 114(22); 9 813-9 820.
- [37] Morel Y, Irimia A, Najechalski P, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2001, 114(12); 5 391.
- [38] Kannan R, He G S, Yuan L, et al. [J]. *Chem Mater*, 2001, 13; 1 896.
- [39] Wang C K, Macak P, Luo Y, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2001, 114(22); 9 813-9 820.
- [40] Cronstrand P, Luo Y, Agren H. [J]. *J Chem Phys*, 2002, 117(24); 11 102-11 106.
- [41] Gubler U, Bosshard C. *Advances in Polymer Science*. [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 158.
- [42] Fujita H, Nakano M, Takahata M, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 358(5-6); 435-411.
- [43] Drobizhev M, Karotki A, Kruk M, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 355(1-2); 175-182.
- [44] Kuzyk M G. [J]. *J Chem Phys*, 2003, 119(6); 8 327-8 334.
- [45] Masunov A, Tretiak S. [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(3); 899-883.
- [46] Jha P C, Das M, Ramasesha S. [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108(30); 6 279-6 285.
- [47] Kishi K, Nakano M, Yamada S, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 393(4-6); 437-441.

- [48] Sun Y H, Zhao K, Wang C K, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 394(1-3):176-181.
- [49] Zojer E, Wenseleers W, Pacher P, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(2-5): 8 641-8 646.
- [50] Zojer E, Beljonne, D, Pacher P, et al. [J]. *Chem Eur J*, 2004(10) 2 668-26 80.
- [51] Belfield K D, Morales A R, Kang B S, et al. [J]. *Chem Mater*, 2004(16): 4 631.
- [52] Pond S J K, Tsutsumi O, Rumi M, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(30): 9 291-9 306.
- [53] Luo Y, Rubio-Pons O, Guo J D, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2005,122: 096-101.
- [54] Baev A, Prasad P N, Samoc M. [J]. *J Chem Phys*, 2005,122: 224-309.
- [55] Inokuma Y, Ono N, Uno H, et al. [J]. *Chem Commun*, 2005(30):3 782-3 784.
- [56] Day P N, Nguyen K A, Pachter R. [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(5): 1 803-1 814.
- [57] Badaeva E A, Timofeeva T V, Masunov A, et al. [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(15): 7 276-7 284.
- [58] Drobizhev M, Stepanenko Y, Dzenis Y, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(43): 7 223-7 236.
- [59] Lee S, Thomas K R J, Thayumanavan S, et al. [J]. *J Phys Chem A*, 2005,109(43):9 767-9 774.
- [60] Kim D Y, Ahn T K, Kwon J H, et al. [J]. *J Phy Chem A*, 2005, 109(13): 2 996-2 999.
- [61] (a) Lee W H, Cho M, Jeon S J, et al. [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(47); 11 033-11 040; (b) Ventelon L, Moreaux L, Mertz J, et al. [J]. *Synth. Metals*, 2002, 127(1-3): 17-21.
- [62] Rumi M, Ehrlich J E, Heikal A A, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(39): 9 500-9 510.
- [63] Barzoukas M, Blanchard-Desce M. [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113(10): 3 951-3 959.
- [64] Lee W H, Lee H, Kim J A, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(43): 10 658-10 667.
- [65] Beljonne D, Wenseleers W, Zojer E, et al. [J]. *Adv Fun Mater*, 2002, 12: 9.
- [66] (a)Liu X J, Feng J K, Ren A M, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 120(24): 11 493-11 499. (b) Liu X J, Feng J K, Ren A M, et al. [J]. *J Chem Phys*,2004,121(17): 8 253-8 260.
- [67] Katan C, Terenziani F, Mongin O, et al. [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(13): 3 024-3037.
- [68] Ray P C, Leszczynski J. [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(30): 6 689-6 696.
- [69] Chung S J, Kim K S, Lin T C, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(49): 10 741-10 745.
- [70] Abbotto A, Beverina L, Bradamante S, et al. [J]. *Synth. Metals*, 2003,136: 795-797.
- [71] Abbotto A, Beverina L, Bozio R, et al. [J]. *Chem Commun*, 2003,17:2 144-2 145.
- [72] Macak P, Luo Y, Norman P, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 113(17): 7 055-7 061.
- [73] Bartholomew G P, Rumi M, Pond S J K, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(37): 11 529-11 542.
- [74] Drobizhev M, Karotki A, Dzenis Y, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(31): 7 540-7 543.
- [75] Yang W J, Kim C H, Jeong M Y, et al. [J]. *Chem Mater*, 2004,16: 2 783.
- [76] Adronov A, Frechet J M J, He G S, et al. [J]. *Chem Mater*, 2000,12: 2 838.
- [77] He G S, Bhawalkar J D, Prasad P N. [J]. *Opt Lett*, 1995,20: 1 524.
- [78] Bhawalkar J D, He G S, Prasad P N. [J]. *Opt Commun*, 1995,119: 587.
- [79] Davey A P, Bourdin E, Henari F, et al. [J]. *Appl Phy Lett*, 1995, 67(7): 884-885.
- [80] Xu C, Zipfel W, Shear J B, et al. [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States Of America*, 1996,93: 10 763- 10 768.
- [81] He G S, Markowicz P P, Lin T C, et al. [J]. *Nature*, 2002,415: 767.
- [82] Zhan C L, Li D H, Zhang D Q, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 353(1-2): 138-142.
- [83] Zhou G Y, Wang X M, Wang D, et al. [J]. *Appl Opt*, 2002,41: 1 120.
- [84] Zhang J, Cui Y, Xu C, et al. [J]. *J Appl Phys*, 2002,41: L462.
- [85] Yoshino F, Polyakov S, Liu M G, et al. [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(6): 063 902.
- [86] Wang D Y, Zhan C L, Chen Y, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 369(5-6):621-626.
- [87] Hernandez F E, Belfield K D, Cohanoschi I. [J]. *Chem Phys Lett*, 2004,39(1-3):22-26.
- [88] Zheng Q, He G S, Lu C, et al. [J]. *J Mater Chem*, 2005,15: 3 488.
- [89] Cohanoschi I, Hernandez F E. [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(30): 14 506-14 512.
- [90] Cohanoschi I, Belfield K D, Hernandez F E. [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 406(4-6): 462-466.
- [91] Drobizhev M, Karotki A, Kruk A M, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(14): 4 221-4 226.
- [92] Wang Y, Tai O Y-H, Wang C H, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(16): 7 901-7 907.
- [93] Drobizhev M, Rebane A, Suo Z, et al. [J]. *Luminescence*, 2005,111: 291.
- [94] Boni L D, Silva D L, Neves U M, et al. [J] *Chem Phys Lett*, 2005, 402(4-6): 474-478.
- [95] Drobizhev M, Rebane A, Suo Z, et al. [J]. *Lumin*, 2005,111: 291.

- [96] Suo Z Y, Drobizhev M, Spangler C W, et al. [J]. *Organic Lett*, 2005, 7(22): 4 807-4 810.
- [97] Ma W, Wu Y, Han J, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2005(4-6), 403: 405-409.
- [98] Hameka H.F. [J]. *Physica (Utrecht)*, 1966, 32: 779.
- [99] Galasso V. [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92(41): 2 495-2 504.
- [100] Marconi G, Salvi P R. [J]. *Chem Phys Lett*, 1992, 193: 481.
- [101] Kramer M A, Boyd R W. [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23(3): 986-991.
- [102] Cronstrand P, Luo Y, Norman P, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 375(1-2): 233-239
- [103] Cronstrand P, Norman P, Luo Y, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(19): 2 020-2 029.
- [104] Cronstrand P, Jansik B, Jonsson J, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(19): 9 239-9 246.
- [105] Zhu L Y, Yang X, Yi Y P, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(19): 11 060-11 067.
- [106] (a) Peticolas W L. [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 1967(18): 233; (b) Zalesny R, Bartowiak W, Styrz S, et al. [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106(16): 4 032-4 037. (c) Monson P R, McClain W M. [J]. *J Chem Phys*, 1970, 53(1): 29-37.
- [107] Orr B J, Ward J F. [J]. *Mol Phys*, 1971(20): 513.
- [108] Dick B, Hochstrasser R M, Trommsdorff H P. In *Nonlinear Optical Properties of Molecules and Crystals*. [M]. Orlando, FL, Academic Press, 1987, 167-170.
- [109] (a) McClain W M. [J]. *J Chem Phys*, 1971, 55 : 2 789 ; (b) Norman P, Cronstrand P, Ericsson J. [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 285(2-3): 207-220.
- [110] Peticolas W L. [J]. *Ann Rev Phys Chem*, 1967(18): 233.
- [111] (a) McClain W M. [J]. *J Chem Phys*, 1972, 57(6): 2 264-2 272; (b) Cronstrand P, Luo Y, Norman P, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 375(1-2): 233-239.
- [112] Meyers F, Marder S R, Pierce B M, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(23): 10 703-10 714.
- [113] (a) Pierce B M. [J]. *J Chem Phys*, 1989, 91(2): 791-811; (b) Shuai Z, Br das J L. [J]. *Phys Rev B*, 1991, 44(11): 5 962-5 965.
- [114] (a) Buenker R J, Peyerimhoff S D. [J]. *Theor Chim Acta*, 1974(35): 33; (b) Tavan P, Schulten K. [J]. *J Chem Phys*, 1986, 85(11): 6 602-6 609; (c) Shuai Z, Beljonne D, Br das J L. [J]. *J Chem Phys*, 1992, 97(2): 1 132-1 137.
- [115] Cizek J, Paldus J. [J]. *Phys Scr*, 1980(21): 251. (b) Cizek J. [J]. *J Chem Phys*, 1966, 45(11): 4 256-4 266; (c) Cizek J, Paldus J. [J]. *Intern J Quantum Chem*, 1971(5): 359; (d) Bartlett R J. *Recent Advances in Coupled Cluster Methods* [M]. Singapore: World Scientific, 1997.
- [116] (a) Nakatsuji H. [J]. *Chem Phys Lett*, 1978(59): 362; (b) Nakatsuji H. [J]. *Chem Phys Lett*, 1979(67): 329.
- [117] (a) Stanton J F, Bartlett R J. [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(9): 7 029-7 039; (b) Comeau D L, Bartlett R J. [J]. *Chem Phys Lett*, 1993(207): 414; (c) Bartlett R J, Stanton J F. [J]. *Rev Comp Chem*, 1994(5): 65.
- [118] (a) Koch H, Jensen H J, Aa Jorgensen P, et al. [J]. *J Chem Phys*, 1990, 93(5): 3 345-3 350; (b) Christiansen O, Jorgensen P, H ttig C. [J]. *Int J Quan Chem*. 1998, 68: 1.
- [119] (a) Shuai Z, Br das J L. [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(23): 15 452-14 460; (b) Ye A, Shuai Z, Br das J L. [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65: 045208; (c) Shuai Z, Yin S W, Chen L P, et al. [J]. *J Chin Chem Soc*, 2003(50): 691; (d) Shuai Z, Li Q X, Yi Y P. [J]. *J Theo Comput Chem*, 2005(4): 603.
- [120] Taylor P N, Wylie A P, Huuskonen J, et al. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998(37): 986.
- [121] Drobizher M, Karotki A, Kruk M, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 355(1-2): 175-182.
- [122] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. [CP]. *Gaussian 03*, Gaussian Inc, Carnegie PA, 2003.
- [123] Ridley J, Zerner M C. [J]. *Theor Chim Acta*, 1973(32): 111.
- [124] Ye A, Shuai Z, Kwon O, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(12): 5 567-5 578.
- [125] Blake I M, Anderson H L, Beljonne D, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(41): 10 764-10 765.
- [126] (a) Beljonne D, Cornil J, Silbey R, et al. [J]. *J Chem Phys*, 2000, 112(10): 4 749-4 758; (b) Calbert J P. ZOA V2.5, <http://zoa.freeservers.com>.

## Multi-photon absorption cross sections calculated by coupled-cluster equation of motion method

ZHU Ling-yun, YI Yuan-ping, SHUAI Zhi-gang\*

(Key laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** In this work, we briefly introduce the studies on the experimental and theoretical progresses on the multi-photon absorption process in organic systems. Due to highly nonlinear characteristics, the precise descriptions for the higher excited states are highly demanded, because basically the electric dipole transitions from lower excited states to higher excited states are pertinent. We propose the coupled-cluster equation of motion method coupled with semiempirical Hamiltonian to calculate the multi-photon absorption cross-section for complex molecular systems. Taking anthracene-porphyrin-anthracene triads as example, we found that the intra-molecular charge transfer process can largely enhance the three-photon absorption cross-section.

**Keywords:** coupled cluster equation of motion; multiphoton absorption; charge transfer



帅志刚, 1962年8月出生于江西. 1983年中山大学物理系获学士学位, 1989年在复旦大学物理系获理论物理专业博士学位. 1990年赴比利时蒙斯-艾诺大学新材料化学实验室做博士后研究、项目负责人和永久研究员. 2002年1月起, 任中国科学院化学研究所有机固体实验室研究员、博士生导师, 科学院百人计划(2004年结题评估获“优秀”成绩). 科技部973项目“有机/高分子发光材料”第二首席科学家. 国家基金委“杰出青年科学基金”获得者. 主要从事有机光电功能材料与器件的理论物理与理论化学, 包括有机与高分子的发光材料、有机分子器件、有机光子材料、有机磁性材料以及有机纳米聚集体等方面的基础理论与计算, 用物理模型分析结合数值计算, 以自主开发计算程序为主, 商业化软件为辅. 发表论文120多篇, 他引1500多次. 1987年获国家自然科学基金四等奖, 1991年获国家自然科学基金三等奖.