

**CHEMIA KWANTOWA
W MOLEKULARNEJ OPTYCE NIELINIOWEJ**

**QUANTUM CHEMISTRY
IN MOLECULAR NONLINEAR OPTICS**

**Małgorzata Wielgus, Justyna Kozłowska,
Wojciech Bartkowiak**

*Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej,
Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: wojciech.bartkowiak@pwr.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Molekularne hiperpolaryzowalności
2. Model dwustanowy dla pierwszej hiperpolaryzowalności (β)
3. Model trójstanowy dla drugiej hiperpolaryzowalności (γ)
4. Przekrój czynny na absorpcję dwufotonową (δ)

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Małgorzata Wielgus ukończyła studia magisterskie na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej w 2006r. Od 2010 r. jest doktorantką na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej – temat pracy „Eksperymentalne i teoretyczne badania efektów dwufotonowych układów molekularnych w fazach skondensowanych”. Brała udział w kilku konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych. Zainteresowania naukowe: absorpcja dwufotonowa w układach molekularnych, solwatochromizm w optyce nieliniowej, pomiary przekrojów czynnych na absorpcję dwufotonową metodą Z-scan, obliczenia kwantowo-chemiczne.

Mgr inż. Justyna Kozłowska urodziła się w 1986 roku w Sycowie. W 2010 roku ukończyła z wyróżnieniem kierunek Inżynieria Materiałowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie pod opieką naukową dr. hab. Wojciecha Bartkowiaka. Tematem rozprawy doktorskiej są „Rezonansowe i nierezonansowe nieliniowe właściwości optyczne molekuł w ograniczonych przestrzeniach. Studium teoretyczne”. Jej zainteresowania naukowe dotyczą zaawansowanych obliczeń (przy wykorzystaniu komputerów dużej mocy) nieliniowych właściwości optycznych układów molekularnych.

Dr hab. inż. Wojciech Bartkowiak urodził się w 1970 roku w Bogatyni. Studiował chemię na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W 1998 roku uzyskał stopień doktora nauk chemicznych za pracę wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Józefa Lipińskiego. Przewód habilitacyjny zakończył w 2006 roku. Od 2008 roku kieruje Zakładem Chemii Teoretycznej Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej. W 2009 roku został mianowany na stanowisko profesora nadzwyczajnego. Opublikował ponad osiemdziesiąt prac naukowych i był promotorem czterech zakończonych przewodów doktorskich. Jego zainteresowania naukowe dotyczą szeroko rozumianej chemii teoretycznej, molekularnej optyki nieliniowej oraz elektroniki molekularnej.

ABSTRACT

We review quantum-chemical methodologies based on simple two- and three-state models for molecular hyperpolarizabilities and two-photon cross-sections. In this article we show that simplified few-state models, obtained from sum-over-states formalism, are important tools for investigations structure-property relationships for various type of π -conjugated compounds. These relationships are important for rational design of molecules with large nonlinear optical response.

Keywords: (hyper)polarizability, two-photon absorption cross section (TPA), resonant optical processes, nonresonant optical processes, sum-over-states method, two-state model, three-state model, charge-transfer, nonlinear optical response, bond length alternation (BLA)

Słowa kluczowe: (hiper)polaryzowalność, przekrój czynny (na absorpcję dwufotonową), rezonansowe zjawiska optyczne, nierezonansowe zjawiska optyczne, metoda sumowania po stanach, model dwustanowy, model trójstanowy, wewnętrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku, nielinowa odpowiedź optyczna, parametr alternacji wiązania

WPROWADZENIE

Od kilkudziesięciu lat badania nieliniowych zjawisk optycznych wspierane są przez wielowątkowe rozważania teoretyczne. Z historycznego punktu widzenia za przełomowe zdarzenie dla rozwoju optyki nieliniowej należy uznać pierwszą obserwację generacji drugiej harmonicznej (ang. *Second Harmonic Generation, SHG*) w kryształach kwarcu, który poddany został działaniu promieniowania elektromagnetycznego generowanego przez laser rubinowy [1]. Jednakże należy podkreślić, iż pierwsze doniesienia na temat rezonansowych nieliniowych efektów optycznych (absorpcja dwufotonowa) oparte były na rozważaniach teoretycznych [2]. Racjonalna konstrukcja nowych materiałów o pożądanych właściwościach optycznych wymaga precyzyjnego rozumienia podstaw procesów fizycznych związanych z oddziaływaniem silnych pól optycznych z układami molekularnymi (atomy, cząsteczki, kompleksy molekularne). Szczególną rolę w interpretacji tych procesów należy przypisać metodom perturbacyjnym, które umożliwiają, obok oszacowań ilościowych, konstrukcję prostych modeli teoretycznych opisujących źródła nieliniowej aktywności optycznej analizowanych obiektów molekularnych [3–9]. Formalne modele kilkustanowe, opisujące relację pomiędzy strukturą cząsteczek a ich właściwościami elektrycznymi, stanowią niezwykle istotny element w poszukiwaniu i racjonalnym projektowaniu materiałów o zadanych właściwościach elektrooptycznych.

W ramach przeglądu zostaną zarysowane wybrane zagadnienia odnoszące się do metodologii badań teoretycznych, w obszarze molekularnej optyki nieliniowej, bazujące na rachunku zaburzeń. Należy zaznaczyć, iż w przeglądzie pominięto dyskusję wpływu wibracji na nieliniową odpowiedź optyczną cząsteczek, koncentrując uwagę na wkładach elektronowych. To istotne zagadnienie jest obecnie przedmiotem intensywnych badań teoretycznych prowadzonych w kilku grupach badawczych [10–14]. Tym niemniej, warto podkreślić, iż wkłady wibracyjne ujawniają swoje istotne znaczenie w nierezonansowych procesach optycznych, w przypadku procesów indukowanych przez niskoczęstościowe (bądź statyczne) pola elektryczne.

1. MOLEKULARNE HIPERPOLARYZOWALNOŚCI

Definicja molekularnych liniowych i nieliniowych właściwości optycznych (określanych w literaturze także jako właściwości elektryczne bądź elektrooptyczne) związana jest z opisem zachowania się atomów i cząsteczek poddanych działaniu zewnętrznych pól elektromagnetycznych. Zazwyczaj rozpatrywane jest oddziaływanie fal świetlnych, o długości co najmniej kilkuset nanometrów z obiektami molekularnymi o rozmiarach nie przekraczających kilku nanometrów, w związku z czym przyjmuje się, iż molekula poddana jest działaniu jednorodnego zewnętrznego pola (przybliżenie dipolowe) [15].

W obecności pola elektrycznego moment dipolowy cząsteczki możemy rozwinąć w szereg Taylora względem natężenia pola elektrycznego F :

$$\mu_i(F) = \mu_i(0) + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots, \quad (1)$$

gdzie $\mu_i(0)$ oznacza trwały moment dipolowy molekuly pod nieobecność zaburzenia. Analogiczne rozwinięcie możemy zastosować w odniesieniu do energii całkowitej (E) rozpatrywanej cząsteczki:

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots, \quad (2)$$

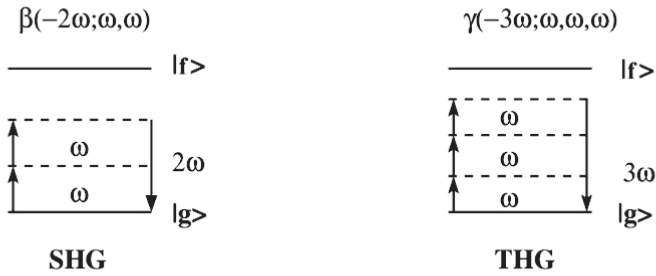
gdzie $E(0)$ oznacza energię izolowanej molekuly.

Powyższe wyrażenia, oparte na konwencji sumacyjnej Einsteina, stanowią podstawę dla opisu procesów badanych przez molekularną optykę nieliniową. Współczynniki α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} występujące w równaniach (1) i (2) oznaczają kolejno składowe polaryzowalności (tensor drugiego rzędu), pierwszej hiperpolaryzowalności (tensor trzeciego rzędu) oraz drugiej hiperpolaryzowalności (tensor czwartego rzędu). Należy zaznaczyć, iż w ogólnym przypadku molekularne (hiper)polaryzowalności są wielkościami zależnymi od czasu (ze względu na oscylujący charakter pól optycznych). Parametry te stanowią ilościową miarę odpowiedzi układu na zaburzenie w postaci zewnętrznego pola elektrycznego. W przypadku pól elektrycznych o niewielkim natężeniu mamy do czynienia z liniowymi efektami optycznymi opisywanymi na poziomie molekularnym przez polaryzowalność liniową (α). W przypadku, gdy rozważane jest oddziaływanie silnego promieniowania elektromagnetycznego, które generowane jest przez źródła laserowe, konieczne staje się uwzględnienie wkładów nieliniowych do wyindukowanego momentu dipolowego zgodnie z równaniem (1). W opisie mikroskopowym drugorzędowe nieliniowe efekty optyczne związane są z pierwszą hiperpolaryzowalnością (β), natomiast efekty trzeciorzędowe opisywane są przez drugą hiperpolaryzowalność (γ). Szczegółowe klasyfikacje nieliniowych procesów optycznych zawarte są w szeregu znakomitych opracowań o charakterze przeglądowym i podręcznikowym [5, 10, 16]. W tym miejscu wydaje się zasadne aby podkreślić, iż w ogólnym przypadku molekularne (hiper)polaryzowalności są wielkościami zespolonymi. Ich część rzeczywista odnosi się do procesów nierezonansowych, natomiast część urojona opisuje procesy rezonansowe. Niezwykle ważnym przykładem zjawiska rezonansowego jest absorpcja dwukwantowa (wykazano również możliwość absorpcji więcej niż dwóch fotonów przez układy molekularne), której prawdopodobieństwo zajścia w sposób ilościowy opisuje urojona część drugiej hiperpolaryzowalności ($\text{Im}\gamma$) dla procesu zdegenerowanego mieszania czterech fal [8]. Rysunek 1 w sposób poglądowy przedstawia zasadnicze cechy rezonansowych i nierezonansowych nieliniowych procesów optycznych. Molekuła oddziałująca z zewnętrznymi polami elektromagnetycznymi (w ogólności mogącymi pochodzić z różnych źródeł) jest tutaj reprezentowana przez kwantowy układ dwupoziomowy.

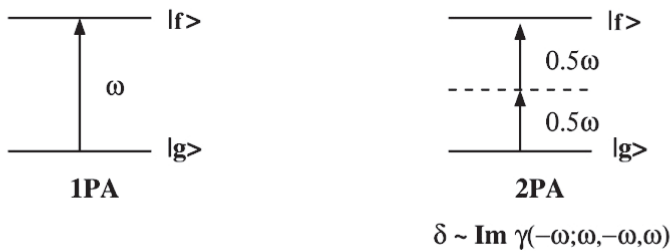
Makroskopowa liniowa i nieliniowa odpowiedź optyczna materiału molekularnego zależy przede wszystkim od indukowanych właściwości poszczególnych molekuł tworzących jego strukturę oraz od natury oddziaływań międzycząsteczko-

wych [6, 8, 10]. Niebagatelną rolę odgrywa również wzajemna orientacja molekuł wewnątrz materiału. Na poziomie makroskopowym ilościową miarą odpowiedzi optycznej są tensory podatności (χ) odpowiednich rzędów. Stosunkowo proste relacje łączące wielkości molekularne z właściwościami makroskopowymi można wprowadzić jedynie dla materiałów molekularnych, w których cząsteczki w znacznym stopniu zachowują swe indywidualne cechy i właściwości [17].

Procesy nierezonansowe



Procesy rezonansowe



Rysunek 1. Schematyczna ilustracja rezonansowych i nierezonansowych procesów optycznych: generacja drugiej harmonicznej (SHG), generacja trzeciej harmonicznej (THG), absorpcja jednofotonowa (1PA), absorpcja dwufotonowa (2PA).

Figure 1. Schematic picture of resonant and nonresonant optical processes: second harmonic generation (SHG), third harmonic generation (THG), one photon absorption (OPA), two photon absorption (TPA).

Istnieje ogromna liczba obserwacji zrelacjonowanych w literaturze przedmiotu, które w jednoznaczny sposób wskazują na istotną rolę oddziaływań międzycząsteczkowych w nieliniowych procesach optycznych. Generalnie można stwierdzić, iż mogą one w znaczący sposób wpłynąć na nieliniową odpowiedź optyczną analizowanych materiałów (molekularne ciała stałe, roztwór, matryca polimerowa, klastery molekularne itp.) [5, 6, 17–20]. Największy postęp osiągnięto w teoretycznym opisie oddziaływań chromoforów z polarnym rozpuszczalnikiem reprezentowanym przez ciągły dielektryk, bądź opisywanym przez modele dyskretne [6, 8, 10, 21, 22]. Czynniki te muszą być brane pod uwagę w różnych możliwych strategiach racjonalnego projektowania materiałów wykazujących znaczącą odpowiedź optyczną. Konstruowanie materiałów na poziomie molekularnym dla potrzeb współczesnej

optyki nieliniowej i fotoniki jest procesem niezwykle złożonym. Należy podkreślić, iż skala nieliniowej odpowiedzi optycznej, definiowana dla poszczególnych molekuł, nie jest jedynym kryterium, które decyduje o potencjalnym zastosowaniu materiału molekularnego w urządzeniach fotonicznych [9, 18, 23]. Charakterystyki materiałów w tym kontekście dokonuje się w oparciu o tzw. parametry dobroci. Równie istotnymi czynnikami, które między innymi muszą być brane pod uwagę, są duża wytrzymałość mechaniczna oraz termiczna stabilność materiału [9]. Ten ważny temat wykracza jednak daleko poza ramy niniejszego przeglądu.

Jak już wspomniano, niezwykle istotną rolę w procesie racjonalnego projektowania materiałów odgrywają badania teoretyczne. Chemia kwantowa wniosła znaczący wkład w rozwój metodologii badań w molekularnej optyce nieliniowej. W szczególności, bazując na metodach chemii kwantowej, stało się możliwe skonstruowanie przejrzystego aparatu pojęciowego do opisu relacji pomiędzy strukturą elektronową molekuly a jej odpowiedzią optyczną [3–8, 10, 23]. Pozwala to nie tylko na pogłębienie rozumienia zjawisk związanych z oddziaływaniem światła z materią molekularną, ale również uporządkowanie bogatego i wciąż powiększającego się materiału doświadczalnego w prezentowanym obszarze badań. W wielu przypadkach przewidywania teoretyczne stanowią punkt wyjścia dla syntezy związków chemicznych o pożądanym właściwościach. Wciąż rosnące zapotrzebowanie na wsparcie badań eksperymentalnych ze strony chemii kwantowej pociąga za sobą konieczność doskonalenia metod i technik obliczeniowych. Poprawne przewidywanie wielkości elektrycznych wyższych rzędów, jakimi są molekularne (hiper)polaryzowalności, w dalszym ciągu stanowi duże wyzwanie dla współczesnych metod chemii kwantowej. Wiąże się to nie tylko z koniecznością wyjścia poza przybliżenie jednoelektrowe, ale również ze stosowaniem szerokich baz funkcyjnych [24–26]. Ze względu na wielkość i złożoność struktur analizowanych cząsteczek, w molekularnej optyce nieliniowej wciąż dużą rolę odgrywają metody półempiryczne [20, 27–30]. Ponadto, gwałtownie rośnie liczba publikacji, które relacjonują rezultaty uzyskane przy wykorzystaniu technik opartych na teorii funkcjonału gęstości. Wyniki referencyjne, uzyskiwane przy użyciu zaawansowanych metod chemii kwantowej (wraz z danymi eksperymentalnymi), pozwalają na ciągłą ocenę jakości przewidywań oraz ewentualną kalibrację wymienionych metod. W tym kontekście wyróżnioną rolę pełni rodzina metod sprzężonych klasterów (ang. *Coupled Cluster*, CC) [24–26].

W niniejszym przeglądzie skoncentrowano uwagę na opisie fundamentalnych relacji pomiędzy hiperpolaryzowalnościami cząsteczki a jej strukturą, które zostały zaproponowane w ramach formalizmu rachunku zaburzeń zależnych od czasu (modele kilkustanowe). Pełne wyrażenia perturbacyjne, wyprowadzone przez Orra i Warda, dla składowych tensorów pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności przyjmują postać [32]:

$$\beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \hbar^{-2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_K \sum_L \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | K \rangle \langle K | \hat{\mu}_j | L \rangle \langle L | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_2)}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \gamma_{ijkl}^{(+)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) + \gamma_{ijkl}^{(-)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\ &= \hbar^{-3} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \times \left\{ \sum_K \sum_L \sum_M \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | K \rangle \langle K | \hat{\mu}_j | L \rangle \langle L | \hat{\mu}_k | M \rangle \langle M | \hat{\mu}_l | 0 \rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_2 - \omega_3)(\omega_M - \omega_3)} \right. \\ &\quad \left. - \sum_K \sum_L \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | K \rangle \langle K | \hat{\mu}_j | 0 \rangle \langle 0 | \hat{\mu}_k | L \rangle \langle L | \hat{\mu}_l | 0 \rangle}{(\omega_K - \omega_\sigma)(\omega_L - \omega_3)(\omega_L - \omega_2)} \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

Wielkości $\langle K | \mu_i | L \rangle$ oznaczają elementy macierzowe operatora dipolowego momentu przejścia, $\langle K | \hat{\mu}_j | L \rangle = \langle K | \mu_j | L \rangle - \langle 0 | \mu_j | 0 \rangle \delta_{KL}$, ω_L jest częstością kołową przejść rezonansowych pomiędzy stanem podstawowym i kolejnymi stanami wzbudzonymi, P jest operatorem permutacji, natomiast $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$ i $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, odpowiednio dla wyrażeń (3) i (4). Techniki obliczeniowe oparte na powyższych równaniach noszą ogólną nazwę metod sumowania po stanach (ang. *Sum Over States*, SOS). W tym ujęciu, procedura wyznaczania składowych tensorów hiperpolaryzowalności molekularnych sprowadza się do obliczenia energii i funkcji falowych wszystkich stanów wzbudzonych oraz elementów macierzowych operatora momentu dipolowego, a następnie wykonania sumowania. Wiele aspektów formalnych związanych z zastosowaniem metody SOS (wraz z ilustracjami numerycznymi) zostało omówionych w szeregu opracowań [5, 8, 17, 20, 27, 28].

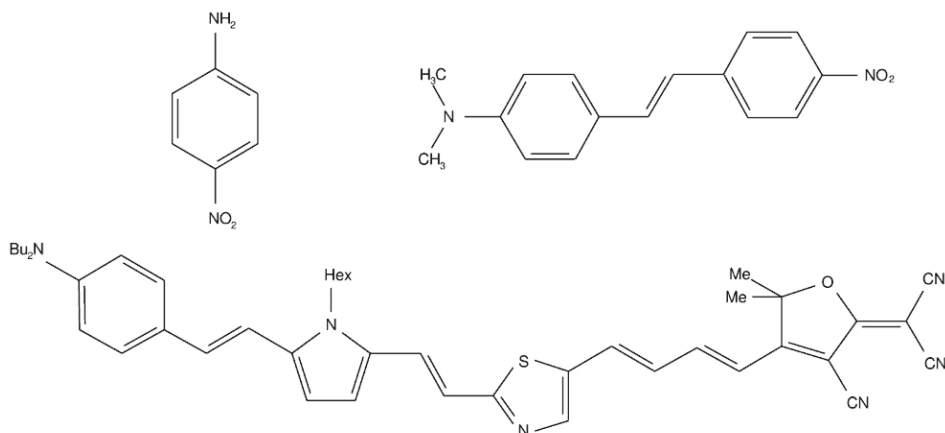
2. MODEL DWUSTANOWY DLA PIERWSZEJ HIPERPOLARYZOWALNOŚCI (β)

Już na początku rozwoju optyki nieliniowej, analizując bogaty materiał doświadczalny wsparty wynikami obliczeń półempirycznych, zwrócono uwagę na związki organiczne, których strukturę geometryczną można przedstawić schematem D – π – A (Rys. 2). Strukturalnym rdzeniem tych cząsteczek jest układ sprzężonych wiązań π -elektronowych, natomiast grupy terminalne mają charakter donora (D) lub akceptora (A) elektronów. Istotną cechą opisywanych cząsteczek jest struktura ich widma elektronowego [5, 6]. Mianowicie, widma te charakteryzują się występowaniem intensywnego pasma absorpcji, któremu odpowiada wzbudzenie elektronowe ($\pi \rightarrow \pi^*$) ze stanu podstawowego $|g\rangle$ do nisko leżącego stanu wzbudzonego z przeniesieniem ładunku $|CT\rangle$ (ang. *Charge-Transfer*, CT). Obecność stanu $|CT\rangle$ jest decydującym czynnikiem wpływającym na zwiększenie nieliniowej odpowiedzi optycznej (efekty drugorzędowe) rozważanych układów donorowo-akceptorowych, w porównaniu do molekuł o podobnych rozmiarach lecz o innej budowie strukturalnej.

ralnej [5]. Obserwacja ta została wielokrotnie potwierdzona w ramach opisu z wykorzystaniem modelu dwustanowego zaproponowanego przez Oudara i in. [3]:

$$\beta_{xxx}(0) = 6 \frac{\langle g | \hat{\mu}_x | CT \rangle^2 \Delta\mu_{gCT,x}}{(\omega_{gCT})^3}, \quad (5)$$

gdzie $\langle g | \hat{\mu}_x | CT \rangle$, $\Delta\mu_{gCT,x}$ oznaczają odpowiednio dipolowy moment przejścia oraz różnicę momentów dipolowych pomiędzy stanem podstawowym $|g\rangle$ a stanem wzbudzonym $|CT\rangle$. Ponadto $\hbar\omega_{gCT}$ wyraża energię przejścia pomiędzy rozważanymi stanami elektronowymi. Ze względu na fakt, iż wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku towarzyszące elektronowemu wzbudzeniu zachodzi wzdłuż osi głównej molekuly donorowo-akceptorowej



Rysunek 2. Przykładowe struktury cząsteczek o architekturze typu D- π -A.
Figure 2. Examples of the D- π -A molecules.

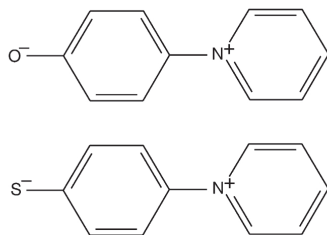
(tutaj arbitralnie przyjęto, że wektor momentu dipolowego jest równoległy do osi x kartezjańskiego układu współrzędnych), tensor pierwszej hiperpolaryzowalności jest zdominowany przez składową β_{xxx} . Alternatywna forma powyższego równania wynika z proporcjonalności pomiędzy siłą oscylatora f a $\langle g | \hat{\mu}_x | CT \rangle^2$ i przyjmuje postać:

$$\beta_{xxx}(0) = 9 \frac{f\Delta\mu_{gCT,x}}{(\omega_{gCT})^3}, \quad (6)$$

Dla zachowania przejrzystości wyrażenia (5) i (6) zostały sformułowane przy użyciu jednostek atomowych oraz dla przypadku oddziaływania cząsteczki donorowo-akceptorowej ze statycznym polem elektrycznym. Należy podkreślić, iż postać równań (5) i (6), będących formalną podstawą modelu dwustanowego, jest bezpośrednią konsekwencją ograniczenia sumowania w wyrażeniu (3) tylko do jednego stanu wzbudzonego o charakterze CT. Już pobieżna analiza struktury równania (3) prowa-

dzi do wniosku, iż dominujący wkład do β wnoszą najniżej leżące (w skali energii) elektronowe stany wzbudzone, charakteryzujące się dużymi wartościami momentów przejść. Uzasadnia to poprawność opisu nieliniowej odpowiedzi optycznej szerokiej i niezwykle ważnej klasy molekuł donorowo-akceptorowych w oparciu o model dwustanowy. Należy zwrócić uwagę, iż wszystkie parametry występujące w relacji (6) mogą być wyznaczone stosunkowo prosto z wykorzystaniem pomiarów liniowych widm absorpcyjnych (*UV/Vis*) molekuł w różnych rozpuszczalnikach (solwatochromia). Z tego względu model dwustanowy stał się jedną z alternatywnych metod służących do szacowania wartości hiperpolaryzowalności molekularnych [5].

Znaczenie modelu dwustanowego dla molekularnej optyki nieliniowej ma jednak znacznie szerszy wymiar. Wynika to z faktu, iż w wielu przypadkach pozwala nie tylko na ilościowe określenie β , ale również wskazuje kierunek poszukiwań nowych związków chemicznych typu $D - \pi - A$ charakteryzujących się dużą nieliniowością optyczną. Wielu zespołom badawczym udało się zoptymalizować (zmaksymalizować) wartość β w oparciu o przewidywania modelu dwustanowego. Przyjęte strategie (prowadzące do zmiany wartości energii przejść elektronowych, różnicy momentów dipolowych i sił oscylatora) obejmują modyfikację rdzenia π -elektronowego, optymalizację grup donorowych (D) i akceptorowych (A) oraz strojenie konformacyjne badanych układów [3, 5, 9, 17, 18, 33]. Poprawność opisu nieliniowej odpowiedzi optycznej, w ramach prezentowanego modelu, wykazano również dla rodziny barwników betainowych, których architekturę można przedstawić ogólnym schematem $D - \sigma - A$ (Rys. 3) [6, 20, 34]. Obok polarnych molekuł typu $D - \pi - A$ oraz $D - \sigma - A$, dużą drugorzędową odpowiedzią optyczną charakteryzują się molekuly oktapolowe (Rys. 4) [35]. Ich specyficzna architektura i struktura elektronowa (brak momentu dipolowego i niezerowy moment oktapolowy) powoduje, iż równanie (6) nie ma tutaj zastosowania. W tym przypadku zaproponowano model trójstanowy o charakterze jakościowym. Model ten uwzględnia degenerację stanów oraz odzwierciedla wielokierunkowy charakter wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku [35]. Bez cienia przesady można stwierdzić, iż w zasadzie nie istnieją istotne publikacje na temat drugorzędowych nieliniowych procesów optycznych, które w jakimś stopniu nie odwoływałyby się do koncepcji zawartej w modelu dwustanowym.



Rysunek 3. Barwniki betainowe jako przykład związków o budowie typu $D - \sigma - A$.
Figure 3. Betaine dyes as an example of $D - \sigma - A$ compounds.

3. MODEL TRÓJSTANOWY DLA DRUGIEJ HIPERPOLARYZOWALNOŚCI (γ)

Biorąc za punkt wyjścia równanie (4) można skonstruować równie prosty koncepcyjnie model dwustanowy dla opisu drugiej hiperpolaryzowalności (γ) molekuł donorowo-akceptorowych [6, 36]:

$$\gamma_{xxxx}(0) = 24 \frac{\langle g|\hat{\mu}_x|CT\rangle^2(\Delta\mu_{gCT,x})^2 - \langle g|\hat{\mu}_x|CT\rangle^4}{(\omega_{gCT})^3}. \quad (7)$$

Znaczenie symboli w powyższej relacji jest analogiczne jak w równaniu (5). Model ten okazał się jednak zbyt restrykcyjny nawet dla opisywanych wcześniej molekuł klasy D – π – A oraz D – σ – A. Słuszność jakościowych przewidywań (w odniesieniu do pełnych obliczeń kwantowo-chemicznych) opartych na relacji (7) pokazano jedynie dla barwników betainowych [6, 20, 34]. Jak wykazano w szeregu prac, poprawny opis drugiej hiperpolaryzowalności może być dokonany z wykorzystaniem modelu trójstanowego [4]. W ramach tego przybliżenia druga hiperpolaryzowalność (w granicy statycznego pola) wyrażona jest jako suma trzech wkładów:

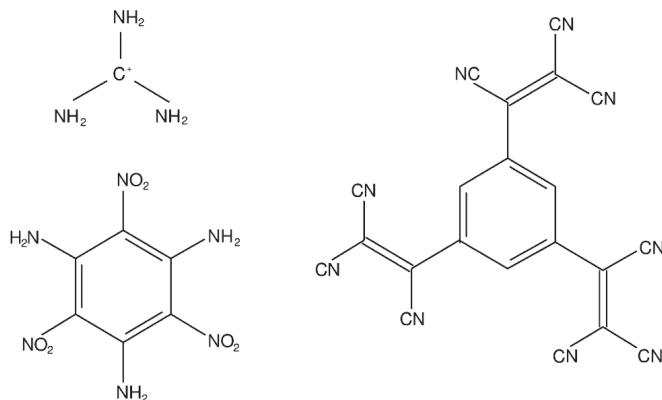
$$\gamma_{xxxx}(0) = -24 \frac{M_{ge}^4}{E_{ge}^3} + 24 \frac{M_{ge}^2 \Delta\mu_{ge}^2}{E_{ge}^3} + 24 \frac{M_{ge}^2 M_{ee}^2}{E_{ge}^2 E_{ge}}, \quad (8)$$

gdzie $M_{ge} = \langle g|\hat{\mu}_x|e\rangle$ jest momentem przejścia pomiędzy stanem podstawowym $|g\rangle$ a pierwszym stanem wzbudzonym $|e\rangle$, $|e'\rangle$ jest drugim stanem wzbudzonym, E_{ge} oznacza energię przejścia pomiędzy stanami, a $\Delta\mu$ różnicę momentów dipolowych. Wyrażenie (8), które pozwala na opis zarówno układów polarnych jak i centrosymetrycznych, ma charakter ogólny. Szczegółowa analiza poszczególnych członów występujących w wyżej wymienionym równaniu może być dość skomplikowana. Tym niemniej nawet jakościowe rozważania stanowią istotny etap w badaniach trzeciorzędowych nieliniowych procesów optycznych. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż drugi człon w równaniu (8), określany w literaturze przedmiotu jako wkład dipolowy (ang. *Dipolar*, D) znika dla układów centrosymetrycznych [4, 9, 23]. W tym przypadku pozostałe dwa człony, odpowiednio ujemny (ang. *Negative*, N) i dwufotonowy (ang. *Two-Photon*, TP), decydują nie tylko o wartości bezwzględnej, ale również o znaku γ . Należy podkreślić, iż ujemny znak γ ($\gamma_N > \gamma_{TP}$) ma istotne konsekwencje, prowadzi bowiem do zjawiska samorozpraszania oddziałującej z układem molekularnym wiązki światła laserowego.

Pożądanymi cechami materiałów do zastosowań w kontekście trzeciorzędowych, nieliniowych procesów optycznych (związanych przede wszystkim z efektywną modulacją współczynnika załamania światła) są: duża dodatnia wartość γ oraz krótki czas odpowiedzi na zaburzenie związane z polem elektrycznym. Kryteria te w dużym stopniu spełniają centrosymetryczne molekuly zawierające w swojej strukturze sprzężone wiązania wielokrotne. W tym przypadku dominującym czyn-

nikiem, w obrazie analizowanego modelu, jest wkład dwufotonowy (TP). Natomiast w układach polarnych typu D – π – A charakteryzujących się dużą wartością β , silna asymetria rozkładu gęstości elektronowej sprawia, iż dla struktur tego typu wartość γ jest determinowana przede wszystkim przez wkład dipolowy (D). Znacznie mniejsze, acz niepomijalne znaczenie mają tutaj wkłady (N) i (TP).

Jak wykazano, równanie (8) stanowi ważne narzędzie w opisie źródeł trzeciorzędowej odpowiedzi optycznej, jak również stanowi punkt wyjścia w badaniach nad racjonalną optymalizacją struktury molekuł dla potencjalnych zastosowań [9, 23].



Rysunek 4. Przykładowe struktury cząsteczek oktopolowych.
Figure 4. Examples of the octupolar molecules.

4. PRZEKRÓJ CZYNNY NA ABSORPCJĘ DWUFOTONOWĄ (δ)

Osobną grupę nieliniowych zjawisk optycznych stanowią zjawiska rezonansowe, w tym szeroko badana, ze względu na potencjalne zastosowania, absorpcja dwufotonowa [37]. Jak już wspomniano, z formalnego punktu widzenia zjawisko to ilościowo opisuje urojona część drugiej hiperpolaryzowalności dla procesu zdegenerowanego mieszania czterech fal (Rys. 1). Podstawową wielkością określającą prawdopodobieństwo jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów ze stanu wyjściowego (najczęściej jest to stan podstawowy, $|g\rangle$) do stanu końcowego ($|f\rangle$) jest przekrój czynny δ_{gf} . Zgodnie z teorią Mansona i McClaina dla ośrodków izotropowych przekrój czynny na absorpcję dwufotonową definiuje równanie [38]:

$$\langle \delta_{gf} \rangle = \langle |S_{ij}(\mu_i, \mu_j)|^2 \rangle = \frac{1}{30} \sum_{ij} [S_{ii}S_{jj}F + S_{ij}S_{ij}G + S_{ij}S_{ji}H], \quad (9)$$

gdzie F , G i H są zmiennymi definiowanymi przez rodzaj polaryzacji fotonu wzbudzającego. Wielkość S_{ij} (j.at.) jest tensorem drugiego rzędu określonym poprzez wyrażenie [2, 7, 37]:

$$S_{ij} = \sum_k \left[\frac{\langle g|\mu_i|k\rangle\langle k|\mu_j|f\rangle}{\omega_k - \omega} + \frac{\langle g|\mu_j|k\rangle\langle k|\mu_i|f\rangle}{\omega_k - \omega} \right], \quad (10)$$

gdzie $i, j \in (x, y, z)$, ω jest częstością kołową promieniowania wzbudającego (przy czym $2\omega = \omega_p$). Obliczony teoretycznie, molekularny przekrój czynny na absorpcję dwufotonową (9) można porównać z danymi eksperymentalnymi, za pomocą następującej relacji [12, 39]:

$$\sigma^{(2)} = \frac{8\pi^3 a_0^5 \alpha}{c_0} \frac{\omega^2 g(\omega)}{\Gamma_f} \delta_{gf}, \quad (11)$$

gdzie $\sigma^{(2)}$ jest przekrojem czynnym wyrażonym w jednostkach GM ($10^{-50} \text{cm}^4 \text{sfoton}^{-1}$), a_0 oznacza promień orbity atomu Bohra, c_0 jest prędkością światła, natomiast α jest stałą struktury subtelnej. Ponadto $\hbar\omega$ określa energię zaabsorbowanego fotonu, $g(\omega)$ jest profilem linii spektralnej (często zakłada się, iż ma on postać delty Diraca), natomiast Γ_f opisuje naturalne poszerzenie pasma absorpcji związanego z pobudzeniem cząsteczki do stanu końcowego. W tym miejscu należy wspomnieć o odmiennych regułach wyboru dla spektroskopii dwufotonowej. Ze względu na „obecność” wirtualnego stanu pośredniego (Rys. 1) dwufotonowe przejście dipolowe jest dozwolone pomiędzy stanami o tej samej parzystości ($g \leftrightarrow g$; $u \leftrightarrow u$). Otwiera to nowe możliwości w badaniach stanów wzbudzonych atomów i molekuł centrosymetrycznych [41].

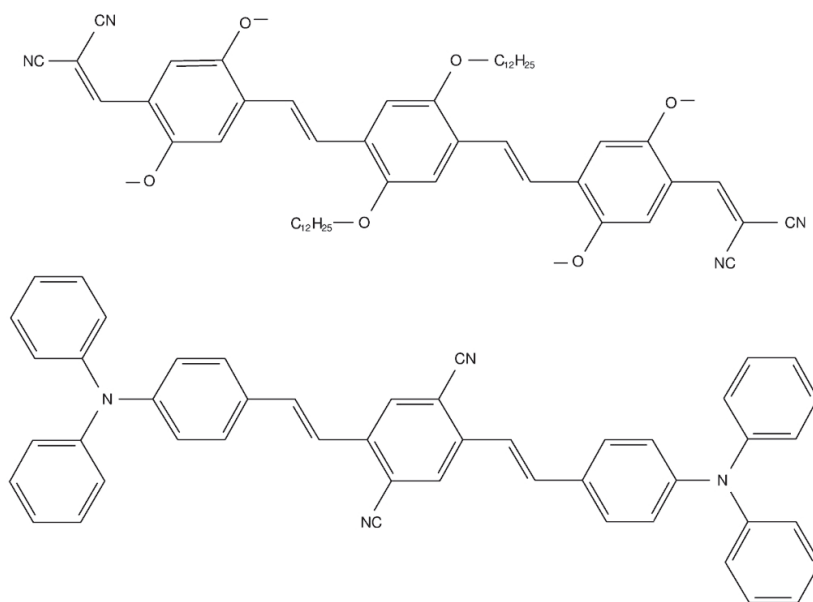
Maksymalizacja wartości δ_{gf} dla układów molekularnych stanowi w chwili obecnej duże wyzwanie koncepcyjne i eksperymentalne. Spektakularne sukcesy jakie odnotowano na tym polu nie byłyby możliwe bez głębokiego zrozumienia mechanizmów molekularnych leżących u podstaw absorpcji dwufotonowej. Również w tym przypadku odwołujemy się do formalnych modeli kilkustanowych. Rozważając jednoczesną absorpcję dwóch fotonów (spolaryzowanych liniowo: $F = G = H = 2$) przez polarną cząsteczkę typu D - π - A oraz uwzględniając w równaniu (10) tylko dwa najniższe stany ($|g\rangle$ oraz $|CT\rangle$) można skonstruować model dwustanowy dla δ_{gf} [7, 8, 34, 37, 40]:

$$\langle \delta_{gCT} \rangle \approx \langle \delta_{gCT}^{xx} \rangle = \frac{16}{5} \frac{\langle g|\hat{\mu}_x|CT\rangle^2 (\Delta\mu_{gCT,x})^2}{(\omega_{gCT})^2}, \quad (12)$$

bądź uwzględniając proporcjonalność siły oscylatora do kwadratu momentu przejścia:

$$\langle \delta_{gf}^{xx} \rangle = \frac{24}{5} \frac{f(\Delta\mu_{gf,x})^2}{(\omega_{gf})^3}. \quad (13)$$

Istotną obserwacją jest fakt, iż powyższe zależności mają zbliżoną postać do równań (5) i (6) dla β . Prowadzi to z kolei do bardzo prostej relacji: $\delta_{gf} \sim \beta_{xxx} \Delta\mu$. Zależność ta w jednoznaczny sposób wskazuje strategię maksymalizacji przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową w funkcji struktury elektronowej cząsteczki oraz jej związek z pierwszą hiperpolaryzowalnością [6]. Należy jednak pamiętać, iż opisywany model jest w sensie jakościowym jak i ilościowym ograniczony tylko do absorpcji ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku. Od ponad dwóch dekad intensywne badania eksperymentalne i teoretyczne bezsprzecznie pokazały, iż najsilniejszych absorberów dwufotonowych należy poszukiwać pośród cząsteczek centrosymetrycznych [8, 37]. W przypadku cząsteczek liniowych największe przekroje czynne na absorpcję dwufotonową wykazują układy o następującej architekturze: D - π - A - π - D oraz A - π - D - π - A (Rys. 5) [8, 37, 42–44].

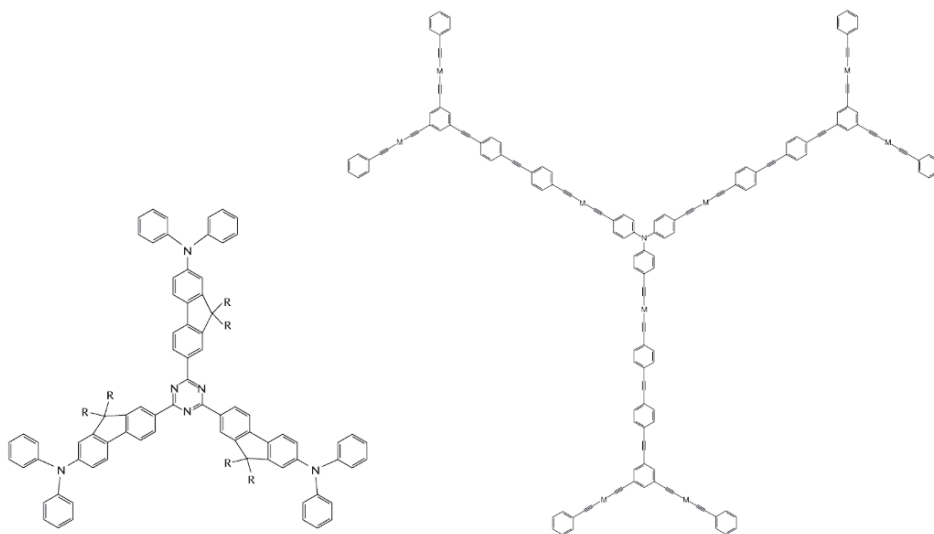


Rysunek 5. Molekuły o budowie liniowej charakteryzujące się stosunkowo dużym przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową; A- π -D- π -A (molekuła górna) oraz D- π -A- π -D (molekuła dolna).

Figure 5. Linear molecules with relatively large two-photon absorption cross-section; A- π -D- π -A (upper molecule) and D- π -A- π -D (lower molecule).

Układy te, w odróżnieniu od polarnych molekuł typu D - π - A, charakteryzują się symetrycznym przeniesieniem ładunku podczas wzbudzenia elektronowego. Powstała ogromna liczba publikacji poświęconych badaniom wpływu różnorodnych parametrów strukturalnych na przekrój czynny na absorpcję dwufotonową tego typu molekuł. Badania te w konsekwencji doprowadziły do zaproponowania złożonych cząsteczek o architekturze oktapolowej i dendrymerycznej, które charakteryzują się rekordowymi wartościami δ_{gf} (Rys. 6). Pionierskie badania nad mole-

kułami oktopolowymi zostały przeprowadzone przez Prasada i współpracowników [45, 46]. Z kolei intensywne badania eksperymentalne nad dendrymerami (organicznymi i organometalicznymi) rozwijane są obecnie przez Humphreya, Samocia i in. [47–49].



Rysunek 6. Przykłady molekuł o architekturze oktopolowej oraz dendrymerycznej.
Figure 6. Examples of octupolar and dendrimeric molecules.

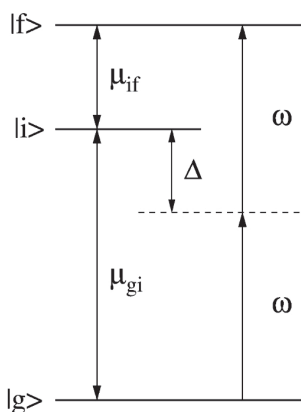
Kwantowo-chemiczna teoria dostarcza stosunkowo prostej interpretacji źródeł dużej nieliniowej odpowiedzi optycznej analizowanych cząsteczek. Dla molekuł centrosymetrycznych, redukując równie (10) do trzech stanów elektronowych, można wyprowadzić następującą proporcjonalność [8, 37]:

$$\delta_{gf} \sim \frac{\langle g|\hat{\mu}|i\rangle^2 \langle i|\hat{\mu}|f\rangle^2}{\Delta^2}, \quad (14)$$

gdzie $\Delta = E_{gi} - \hbar\omega$. Zależność ta opisuje przekrój czynny na absorpcję dwufotonową ze stanu podstawowego $|g\rangle$ do stanu finalnego $|f\rangle$ w obrazie trójpoziomym (Rys. 7). Wielkość Δ nazywana jest czynnikiem odstrajania (ang. *detuning factor*) i jest kluczowym parametrem tłumaczącym duże wartości δ_{gf} molekuł centrosymetrycznych.

Dobierając odpowiednią długość fali światła wzbudzającego możemy poprzez minimalizację czynnika odstrajania Δ , którego kwadrat znajduje się w mianowniku wyrażenia (14), zmaksymalizować wartość δ_{gf} . Należy zaznaczyć, że przejścia jednofotonowe ze stanu podstawowego $|g\rangle$ do stanu $|i\rangle$ oraz ze stanu $|i\rangle$ do stanu $|f\rangle$ muszą być dozwolone przez reguły wyboru. Niezbędnym etapem dla teoretycznej analizy absorpcji dwufotonowej, w oparciu o przedstawiony formalizm, jest precyzyjne poznanie struktury elektronicznej badanych cząsteczek. Schemat procesu

absorpcji dwufotonowej, opisywanej przez układ trójpoziomowy przedstawiono na Rysunku 7.



Rysunek 7. Schemat procesu absorpcji dwufotonowej opisywanej przez model trójpoziomowy.
Figure 7. Scheme of two-photon absorption process described by three-level model.

PODSUMOWANIE

W ramach podsumowania należy podkreślić, iż przedstawione w niniejszym przeglądzie proste modele formalne pozwalają na opis wzajemnych relacji pomiędzy przekrojem czynnym na absorpcję dwufotonową i molekularnymi (hiper)polaryzowalnościami dla omawianych typów molekuł π -elektronowych (w szczególności układów D – π – A) [40, 50–53]. Przeprowadzone badania wykazały, że jednym z możliwych sposobów maksymalizacji przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową, podobnie jak w przypadku molekularnych (hiper)polaryzowalności, jest modyfikacja struktury rdzenia π -elektronowego. Jedną z wielkości, która dobrze odzwierciedla strukturę układu π -elektronowego, jest parametr alternacji wiązania (ang. *Bond Length Alternation*, BLA), zdefiniowany jako różnica średnich długości wiązania pojedynczego i podwójnego pomiędzy atomami węgla w łańcuchu π -elektronowym. W przypadku badanych układów pokazano, że na drodze zmian parametru BLA prawdopodobne jest zwiększenie przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową nawet o rząd wielkości [40, 50]. W ramach formalizmu opartego na modelach kilkustanowych i pełnych obliczeń kwantowo-chemicznych możliwe jest symultaniczne prześledzenie zależności hiperpolaryzowalności molekularnych (β i γ) oraz przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (δ) w funkcji parametru BLA. Analiza tej zależności wyraźnie pokazuje, iż maksima δ oraz γ są ulokowane blisko siebie [40]. Istotnym osiągnięciem ostatnich lat było teoretyczne oszacowanie przez Kuzyka i in. fizycznej granicy nieliniowej odpowiedzi optycznej molekuł [54–58]. Dokonano tego bazując na formalizmie modeli kilkustanowych i przy wykorzystaniu reguł sumacyjnych Thomasa-Kuhna. Otrzymane proste relacje opierające się na fundamentalnych wielkościach fizycznych (liczba elektronów w bada-

nym układzie molekularnym, masa i ładunek elektronu oraz energia pobudzenia) jednoznacznie wskazują, iż potencjalna fizyczna granica rezonansowej i nierezonansowej nieliniowej odpowiedzi optycznej badanych współcześnie molekuł nie została osiągnięta. Ta niezwykle intrygująca obserwacja stanowi inspirację dla dalszych badań teoretycznych i eksperymentalnych w obszarze molekularnej optyki nieliniowej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118.
- [2] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.*, 1931, **401**, 273.
- [3] J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 2664.
- [4] C.W. Dirk, L.-T. Cheng, M.G. Kuzyk, *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, **43**, 27.
- [5] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 195.
- [6] W. Bartkowiak, [w:] *Non-Linear Optical Properties of Matter*, M.G. Papadopoulos et al. (Red.), Springer 2006.
- [7] P. Cronstrand, Y. Luo, H. Ågren, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **352**, 262.
- [8] F. Terenziani, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4641.
- [9] H.S. Nalwa, S. Miyata, [w:] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton 1997.
- [10] D.M. Bishop, P. Norman, [w:] *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H.S. Nalwa (Red.), Academic, New York 2001, vol. 9.
- [11] P. Macak, Y. Luo, H. Ågren, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **330**, 447.
- [12] D.M. Bishop, J.M. Luis, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 9729.
- [13] R. Zaleśny, I. Bulik, W. Bartkowiak, J.M. Luis, A. Avramopoulos, M. Papadopoulos, P. Krawczyk, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 244308.
- [14] A.J. Thorvaldsen, K. Ruud, M. Jaszuński, *J. Chem. Phys.*, 2008, **112**, 11942.
- [15] L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 2003.
- [16] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa 2009.
- [17] J. Zyss, D.S. Chemla (Red.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic, Orlando 1987.
- [18] L.R. Dalton, P.A. Sullivan, D.M. Bale, *Chem Rev.*, 2010, **110**, 25.
- [19] A. Corozzi, B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14774.
- [20] J. Lipiński W. Bartkowiak, *Chem. Phys.*, 1999, **245**, 263.
- [21] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999.
- [22] W. Bartkowiak, J. Lipiński, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 185.
- [23] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 243.
- [24] M. Pecul, F. Pawłowski, P. Jørgensen, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 114101.
- [25] J.R. Hammond, K. Kowalski, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 194108.
- [26] Ż. Czyżnikowska, J. Kurzawa, R. Zaleśny, P. Lipkowski, W. Bartkowiak, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **480**, 37.
- [27] H.A. Kurtz, D.S. Dudis, [w:] *Review In Computational Chemistry*, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Red.), VCH Publishers, New York 1998, vol. 12.
- [28] W. Bartkowiak, R. Zaleśny, [w:] *Non-Linear Optical Properties of Matter*, M.G. Papadopoulos et al. (Red.) Springer 2006.

- [29] C.M. Isborn, A. Leclercq, F.D. Vila, L.R. Dalton, J.L. Brédas, B.E. Eichinger, B.H. Robinson, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1319.
- [30] C. Cardoso, P.E. Abreu, F. Milne, F. Nogueira *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 10676.
- [31] F. Momicchioli, G. Ponterini, D. Vanossi, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11861.
- [32] B.J. Orr, J.F. Ward, *Mol. Phys.*, 1971, **20**, 513.
- [33] H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchicioni, C.L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E.C. Brown, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3267.
- [34] R. Zaleśny, W. Bartkowiak, S. Styrz, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 4032.
- [35] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 77.
- [36] C. Combellas, G. Mathey, A. Thiébault, F. Kajzar, *Nonlinear Opt.*, 1995, **12**, 251.
- [37] M. Pawlicki, H.A. Collins, R.G. Denning, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 3244.
- [38] P.R. Manson, W.M. McClain, *J. Phys. Chem.*, 1970, **53**, 29.
- [39] P. Norman, P. Cronstrand, J. Ericsson, *J. Chem. Phys.*, 2002, **285**, 207.
- [40] W. Bartkowiak, R. Zaleśny, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 2003, **287**, 103.
- [41] W. Demtroeder, *Spektroskopia laserowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [42] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W.W. Webb, X.-L. Wu, C. Xu, *Science*, 1998, **281**, 1653.
- [43] O. Mongin, L. Porrès, M. Charlot, C. Katan, M. Blanchard-Desce, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 1481.
- [44] Y. Tian, C.-Y. Chen, C.-C. Yang, A.C. Young, S.-H. Jang, W.-C. Chen, A.K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1977.
- [45] S.-J. Chung, K.-S. Kim, T.-Ch. Lin, G.S. He, J. Swiatkiewicz, P.N. Prasad, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103**, 10741.
- [46] R. Kannan, G.S. He, T.-Ch. Lin, P.N. Prasad, R.A. Vaia, L.-S. Tan, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 185.
- [47] M. Samoć, A. Samoć, G.T. Dalton, M.P. Cifuentes, M.G. Humphrey and Paul A. Fleitz, [w:] *Multiphoton Processes in Organics and Their Application*, I. Rau oraz F. Kajzar (Red.), Old City Publishing, Philadelphia 2009.
- [48] R.L. Roberts, T. Schwich, T.Ch. Corkery, M.P. Cifuentes, K.A. Green, J.D. Farmer, P.J. Low, T.B. Marder, M. Samoć, M.G. Humphrey, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2318.
- [49] A.M. McDonagh, M.G. Humphrey, M. Samoć, B. Luther-Davies, *Organomet.*, 1999, **18**, 5195.
- [50] T. Kogej, D. Beljonne, F. Meyers, J.W. Perry, S.R. Marder, J.L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 1.
- [51] S.R. Marder, D.N. Bretan, L.-T. Cheng, *Science*, 1991, **258**, 103.
- [52] S.R. Marder, C.B. Gorman, F. Meyers, J.W. Perry, G. Bourhill, J.L. Brédas, B.M. Pierce, *Science*, 1994, **265**, 632.
- [53] F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce, J.L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10703.
- [54] M.G. Kuzyk, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 1218.
- [55] M.G. Kuzyk, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 39902.
- [56] K. Tripathy, J. Pérez-Moreno, M.G. Kuzyk, B.J. Coe, K. Clays, A.M. Kelley, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 7932.
- [57] M.C. Kuzyk, M.G. Kuzyk, *J. Opt. Soc. Am.*, 2008, **B 25**, 103.
- [58] J. Pérez-Moreno, Y. Zhao, K. Clays, M.G. Kuzyk, Y. Shen, L. Qiu, J. Hao, K. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5084.