

不同溶剂中硝基苯胺分子非线性光学性质的研究^{*}

王彦华, 孙元红, 王传奎^{**}

(山东师范大学物理与电子科学学院原子与分子物理研究室, 济南 250014)

摘要: 在含时密度泛函理论水平上研究了溶剂对硝基苯胺分子非线性光学性质的影响. 溶剂效应通过极化连续模型来研究. 首先采用极化连续模型在密度泛函理论水平上优化了硝基苯胺分子在溶剂中的几何结构, 从而研究了溶剂引起硝基苯胺分子几何结构的变化. 然后采用极化连续模型在含时密度泛函理论水平上计算了不同溶剂中硝基苯胺分子的激发态能量和电偶极矩, 并利用两态模型首次给出了不同溶剂中二次谐波振荡过程的一阶非线性超极化率的色散关系. 计算结果表明, 极性溶剂对硝基苯胺分子的非线性光学性质有较大的影响. 在低的辐射场频率下, 理论给出的一阶非线性超极化率的色散关系和实验结果符合得较好. 最后对所得结果从理论上给出了可能的解释并讨论了两态模型的可靠性.

关键词: 溶剂效应; 非线性超极化率; 二次谐波振荡

中图分类号: O641.3, O437 文献标识码: A

Theoretical Study on the Nonlinear Optical Properties of para-Nitroaniline in Different Solvents^{*}

Wang Yanhua, Sun Yuanhong, Wang Chuankui^{**}

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract The solvent effects on the nonlinear optical properties of para-nitroaniline (*p*NA) molecule are studied on the base of time dependent density functional theory. The polarized continuum model is used to simulate the influence of the solvent environment on the solute molecule. In the first place, the geometrical structures of *p*NA molecule in each solvent are optimized by use of density functional theory and the influence of solvent on the geometry of *p*NA molecule is thus illustrated. Then, the energies and dipole moments of the excited states with *p*NA molecule in different solvents are computed on the base of time dependent density functional theory. The dispersion relations of the first-order nonlinear hyperpolarizabilities in second harmonic generation process for *p*NA molecule in different solvents are given by using two-state model for the first time. It is shown that polar solvents have much influence on the nonlinear optical properties. At low frequency radiation field, the theoretical results of the dispersion relation agree well with the experimental results. While at higher frequency radiation field, other methods need to be developed to compute the dispersion relation of the first order nonlinear hyperpolarizability. At last, possible explanations are given for the results and the validity of the two-state model is discussed.

Keywords Solvent effects, Nonlinear hyperpolarizability, Second harmonic generation

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10274044) and the Foundation for Outstanding Teachers of the Education Ministry of China.

^{**} Corresponding author, E-mail: ckwang@sdnu.edu.cn Received 12 August 2003; in final form 16 December 2003.

1 引言

具有响应系数大、响应时间短、光损伤阈值高等优点的有机非线性光学材料是非线性光学领域里重要的研究对象,引起了实验工作者和理论工作者的极大兴趣^[1-10]. 众所周知,具有离域 π 电子的有机分子可显示出良好的非线性光学响应. 当在该类共轭分子的两端加上供电基 (Donor) 和吸电基 (Acceptor) 时,分子的非线性光学响应显著增强. 其原因是分子内供电基与吸电基之间存在着大的电荷转移.

作为简单的一维共轭分子体系,供电基和吸电基分别为 NH_2 和 NO_2 的硝基苯胺 (para-nitroaniline, pNA) 分子是典型的 D- π -A 结构. 由于 pNA 分子具有较强的非线性光学响应而受到了广泛关注^[3-6,10-12]. 最近,已在含时密度泛函理论 (TDDFT) 基础上研究了气相下 pNA 分子的非线性光学性质^[10,12],得到了有意义的结果. 然而,许多实验测量都是在溶剂中进行的,并且现有的实验结果表明,溶剂对 pNA 分子的非线性光学性质有很大的影响^[6,13,14]. 其原因是此类分子具有离域的 π 电子云,易受极性溶剂分子的影响,从而引起了溶质分子非线性光学性质的大改变. 因此,为了解释实验结果,理论工作需要考虑溶剂环境对溶质分子的非线性光学性质的影响. 本工作在 TDDFT 基础上,利用极化连续模型研究了 pNA 分子非线性光学性质的溶剂效应.

2 理论模型

在强激光场的作用下,介质的光学性质表现出非线性特性. 一般情况下,分子的电偶极矩可以按外加电场强度展开为泰勒级数 (通常称为 T 定义),

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

(1) 式采用 Einstein 求和规则. 其中 μ_i^0 、 α_{ij} 、 β_{ijk} 、 γ_{ijkl} 分别为分子的固有电偶极矩、线性极化率、一阶非线性超极化率和二阶非线性超极化率. 在有些文献中,分子的电偶极矩按外加电场强度的另一种方式展开 (通常称为 B 定义)^[15],

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (2)$$

很显然,相应超极化率在两种定义之间存在着常数

关系,如 $\beta^T = 2\beta^B$. 在本工作中采用 T 定义.

2.1 两态模型 (TSM)

利用含时微扰理论计算分子体系的非线性光学性质,可以得到体系的一阶非线性超极化率的态求和表达式^[16],

$$\beta_{ijk}(\omega_0; \omega_1, \omega_2) = P_{0,1,2} \sum_{m,n \neq g} \frac{\mu_{gn}^i \bar{\mu}_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} + \omega_0)(\omega_{ng} - \omega_2)} \quad (3)$$

其中 $\omega_0 = -\omega_1 - \omega_2$, $\bar{\mu}_{nm}^j = \mu_{nm}^j - \delta_{nm} \mu_{gg}^j$; g 为基态; m、n 为所有的激发态,这里采用原子单位,即令 $\hbar = 1$; $P_{0,1,2}$ 为 ω_0 、 ω_1 、 ω_2 之间的内禀全置换算符. 已有的研究表明^[3,4,17],对于具有 D- π -A 结构的一维分子体系 (取分子主轴方向为 z 轴),可以利用两态模型很好地描述分子体系的非线性光学性质. 若在 (3) 式中只取两个态,即只取基态 g 和一个电荷转移 (CT) 态,此处 CT 态为激发态,同时忽略一维分子体系的一阶非线性超极化率 β 的张量特性,即令 $\beta_z = \beta_{zzz}$ ^[3],则可以得到一阶非线性光学超极化率的两态模型表达式,

$$\beta_z(\omega_0; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\omega_{eg}^2} [2\mu_{eg}^2 (\mu_{ee} - \mu_{gg})] \times \frac{3 - \frac{1}{\omega_{eg}^2} (\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_1 \omega_2)}{\left(1 - \frac{\omega_1^2}{\omega_{eg}^2}\right) \left(1 - \frac{\omega_2^2}{\omega_{eg}^2}\right) \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega_{eg}^2}\right)} \quad (4)$$

其中, ω_1 和 ω_2 为外加光电场频率; μ_{gg} 和 μ_{ee} 分别为基态和 CT 态的电偶极矩; μ_{eg} 为基态与 CT 态之间的跃迁偶极矩; ω_{eg} 为 CT 态的激发能. 在二次谐波振荡 (SHG) 过程中分子的一阶非线性超极化率为,

$$\beta_z(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{\beta_0}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{eg}^2}\right) \left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{eg}^2}\right)} \quad (5)$$

其中, $\beta_0 = \frac{1}{\omega_{eg}^2} [6\mu_{eg}^2 (\mu_{ee} - \mu_{gg})]$ 为静态极限下分子体系的一阶非线性超极化率.

2.2 溶剂模型

本工作采用极化连续模型 (PCM)^[18] 来模拟溶剂环境对溶质分子非线性光学性质的影响. 相对于溶质分子而言,溶剂可以被看作是连续电介质,而溶质分子 (极性分子) 则处于由这种连续电介质围成的腔体内. 由于溶质分子的极性将其周围的连续电介质极化,使电介质的电荷分布发生变化,进而产生一种响应场. 而这种响应场反过来作用到溶质分子上,使溶质分子的性质 (结构、电荷分布等) 发生变化,这种变化会进一步影响响应场. 因此,溶质分子和溶剂

分子的作用是一个自洽过程. 通过自洽求解可以得到溶剂对溶质分子的影响. 为简单起见, 人们通常选择腔体为球形^[4,19]或椭球形^[11,20], 从而可以给出响应场和溶剂分子电偶极矩的解析表达式. 这种腔体的选择不能很好地反映出溶质分子形状的变化. 为此, Tomasi 和 Persico 发展了极化连续模型^[18]. 极化连续模型所采用的腔体是由以溶质分子的各个原子或原子团(通常氢原子与和它键联的重原子处于同一个球体内)为中心的多个球体叠加而成. 因此, 它的形状反映了溶质分子的形状.

在上面的讨论过程中, 只考虑了溶剂和溶质分子间的长程相互作用. 对有些溶剂和溶质分子来说, 它们间可形成氢键. 众所周知, 氢键是短程相互作用, 对溶质分子的性质有较大的影响^[21,22]. 因此, 对于这类情况, 为了更好地和实验结果比较, 需要发展方法进一步考虑氢键作用.

3 计算方法

数值计算主要是在 Gaussian-98 程序包^[23]上完成的. 在每种溶剂中采用杂化密度泛函理论/Becke3LYP 优化 *p*NA 分子的几何结构, 其中电子的交换能采用 Becke 的交换能函数^[24], 而电子的相关能采用了 Lee 等人的相关能函数^[25], 溶剂效应通过 PCM 来模拟. 分子体系的激发能 ω_{eg} 以及基态与激发态之间的跃迁偶极矩 μ_{eg} 是在 TDDFT 水平上计算得到. 而对于激发态和基态的电偶极矩之差 ($\mu_{ee} -$

μ_{gg}), 可根据

$$\omega_{eg}(F_z) = \omega_{eg}(0) - (\mu_{ee} - \mu_{gg})F_z - \frac{1}{2}(\alpha_{ee} - \alpha_{gg})F_z^2 - \dots \quad (6)$$

利用有限场(Finite Field)方法得到, 其中, F_z 是沿分子轴方向 z 的外加电场强度. 在所有的计算中, 所选的基矢组是 6-31G*.

4 计算结果

4.1 几何结构

本工作中优化 *p*NA 分子的几何结构见图 1, 表 1 给出了在不同溶剂中 *p*NA 分子的键长. 由表 1 可见, 相对于其它键来说, 溶剂对两个 N—C 键键长的影响比较明显. 在二甲基甲酰胺($\epsilon=36.71$)溶剂中, 两个 N—C 键长 a 和 e 分别比气相情况短 1% 和 1.5%. 然而, 分子键长的变化不是随着溶剂极性的增加而单调改变. 例如, *p*NA 分子在丙酮($\epsilon=20.17$)溶剂中 N—C 键键长的改变情况与在与该溶剂相邻的溶剂中的情况不同. 利用 PCM 计算得到的溶剂引起的分子键长变化明显大于多极椭球腔响应场计算的结果^[11].

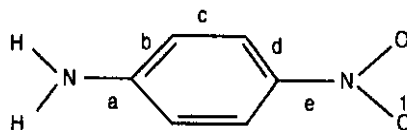


图 1 *p*NA 分子结构图

Fig. 1 Structure of the *p*NA molecule

表 1 不同溶剂中 *p*NA 分子各键长(\AA)

Table 1 The bond lengths of *p*NA in various solvents

Solvent	ϵ	a	b	c	d	e	f
Gas	1.0	1.368	1.413	1.384	1.398	1.454	1.235
1,4-dioxane	2.21	1.361	1.416	1.382	1.399	1.443	1.237
CCl ₄	2.228	1.362	1.415	1.382	1.399	1.446	1.237
Chloro Benzene	5.621	1.359	1.416	1.381	1.400	1.442	1.238
Ethylacetate	6.02	1.355	1.418	1.380	1.402	1.436	1.240
Acetone	20.7	1.357	1.417	1.381	1.401	1.439	1.240
Methanol	32.63	1.353	1.420	1.379	1.404	1.432	1.242
Acetonitrile	36.64	1.357	1.417	1.380	1.401	1.438	1.240
DMF	36.71	1.353	1.419	1.379	1.404	1.432	1.242

ϵ is the dielectric constant, a, b, c, d, e and f being the bond length of the corresponding bonds in Fig. 1.

4.2 电偶极矩及跃迁偶极矩

表 2 给出了采用 PCM 模型进行 TDDFT/B3LYP 计算得到的在不同溶剂中 *p*NA 分子的基态电偶极矩 μ_{gg} 、基态与 CT 态之间的跃迁偶极矩 μ_{eg} 以及 CT 态与基态的电偶极矩的差 $\Delta\mu$ 。由表 2 可知,对于 μ_{gg} 和 μ_{eg} ,溶剂中的结果明显大于气相的结果,但并不是随着溶剂介电常数的增大而单调增大。如, *p*NA 分子在氰化甲烷($\epsilon=36.64$)溶剂中 μ_{eg} 为 5.41 Debye,而在二甲基甲酰胺($\epsilon=36.71$)中为 5.22 Debye。对于 $\Delta\mu$,溶剂中的结果与气相的结果相比变化不大,在某些极性较强的溶剂中的 $\Delta\mu$ 比气相的结果还要小,这与文献[4]中 SCF 和 MCSCF 计算得到的结论也不相同。在 SCF 和 MCSCF 计算中,一方面采用的溶剂模型为球形腔,这种腔体不能

很好地反映出溶质分子形状的变化;另一方面,SCF 计算没有考虑相关能。本工作的研究结果说明了在讨论有机分子在溶剂中的非线性光学性质时,溶剂极性的大小并不是唯一需要考虑的因素。

4.3 CT 态的激发能及其漂移

表 3 给出了 *p*NA 分子在不同溶剂中 CT 态的激发能及其漂移。为了与实验结果和以前计算结果比较,能量的单位选为 cm^{-1} 。在气相时,无规相近似下的自洽场(SCF)和多组态自洽场(MCSCF)以及 TDDFT 给出的 CT 态激发能分别是 5.04、5.18 和 4.06 eV,而实验结果是 4.35 eV^[26]。因此, TDDFT 计算的结果和实验结果符合得更好。由表 3 可见,溶剂引起了激发态能量红移,即众所周知的溶剂效应。文献[13]是利用电场诱导二次谐波技术(EFISH)

表 2 不同溶剂中 *p*NA 分子的 μ_{gg} 、 μ_{eg} 以及 $\Delta\mu$ (单位是 Debye)
Table 2 The μ_{gg} , μ_{eg} , and $\Delta\mu$ of *p*NA in various solvents (in Debye)

Solvent	ϵ	SCF ^[4]			MCSCF ^[4]			TDDFT		
		μ_{gg}	$\Delta\mu$	μ_{eg}	μ_{gg}	$\Delta\mu$	μ_{eg}	μ_{gg}	$\Delta\mu$	μ_{eg}
Gas	1.0	8.02	4.07	4.68	6.63	7.40	4.80	7.61	4.88	4.63
1,4-dioxane	2.21	8.72	8.48	5.29	6.93	8.46	5.24	8.95	4.86	4.88
CCl ₄	2.228							8.59	4.92	4.81
Chloro Benzene	5.621							9.35	4.87	4.94
Ethylacetate	6.02	9.31	5.50	5.74	7.35	9.63	5.64	10.12	4.70	5.09
Acetone	20.7	9.65	5.88	6.00	7.61	10.23	5.85	9.82	4.80	5.03
Methanol	32.63	9.71	5.95	6.05	7.65	10.34	5.90	10.88	4.50	5.22
Acetonitrile	36.64							10.77	4.93	5.41
DMF	36.71	9.72	5.96	6.06	7.66	10.35	5.91	10.90	4.49	5.22

表 3 *p*NA 分子在不同溶剂中时 CT 态的激发能 E 及其漂移 $\Delta E(\text{cm}^{-1})$
Table 3 The excited energy E and its shift $\Delta E(\text{cm}^{-1})$ of CT state of *p*NA in various solvents

Solvent	ϵ ^[15]	SCF ^[4]		MCSCF ^[4]		TDDFT		EXP ^[13]		EXP ^[14]	
		E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
Gas	1.0	40644		41802		32755					
1,4-dioxane	2.21	39470	0	40301	0	31612	0	28249	0	28409	0
CCl ₄	2.228					31877	265				
ChloroBenzene	5.621					31297	-315				
Ethylacetate	6.02	38397	-1073	38398	-1363	30823	-789	27933	-318	28090	-319
Acetone	20.7	37784	-1686	38156	-2145	30967	-645	27174	-1075		
Methanol	32.63	37695	-1775	38022	-2279	30401	-1211	27027	-1222	28090	-319
Acetonitrile	36.64					30925	-687	27322	-927	27473	-936
DMF	36.71	37697	-1791	37996	-2305	30405	-1207	26178	-2071	26247	-2162

测量的结果,而文献[14]是利用 Hyper-Rayleigh 散射技术给出的结果.在计算激发态能量漂移时,选择在二氧杂环乙烷中的激发态能量为零点.由表 3 可见, TDDFT 计算给出的激发态能量漂移不仅从数值上和两个实验结果符合得较好,而且该激发态能量漂移规律与实验结果给出的基本一致,即不是随着溶剂极性的增加而单调地变化.这一结果说明了采用 PCM 模型进行 TDDFT 计算可以较好地描述溶剂效应,即可以较好地描述极性溶剂对推-拉型分子的电荷转移过程的影响.

4.4 一阶非线性超极化率的色散关系

表 4 给出在不同溶剂中,频率在 $0 \sim 1.494$ eV, p NA 分子一阶非线性超极化率 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散关系.为比较起见,我们给出了气相下 $\beta_z(-2\omega;$

$\omega, \omega)$ 的色散关系,同时给出了 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 随频率变化的曲线(见图 2).图 2a 是在二氧杂环乙烷溶剂中 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 色散关系的实验曲线和理论计算结果.由图 2a 可见,在低的辐射场能量下,理论结果和实验结果符合得很好.当辐射场能量较高时,理论结果和实验结果的差异变大.在利用式(3)计算分子的 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 时,要求辐射场的能量值应远离共振值.计算结果表明, p NA 分子在二氧杂环乙烷溶剂中 CT 态的激发能量为 3.92 eV,因此,为了很好地描述一阶非线性超极化率的色散关系,辐射场的能量应远离 1.96 eV,从而说明了在较高的频率时,利用式(3)给出的分子的一阶非线性超极化率色散关系的准确度降低.图 2b 给出了其它溶剂中 p NA 分子 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散关系,在溶剂中

表 4 p NA 分子在不同溶剂中的一阶非线性超极化率 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ (10^{-30} esu), 频率 ω 的单位为 eV

Table 4 The first hyperpolarizability $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ (10^{-30} esu) of p NA, ω is of eV

Solvent	ϵ	$\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$				
		$\omega=0$	$\omega=0.65$	$\omega=1.17$	$\omega=1.364$	$\omega=1.494$
Gas	1.0	14.82	16.95	24.20	30.45	37.38
1,4-dioxane	2.21	17.61	20.35	30.04	38.86	49.19
CCl ₄	2.228	17.01	19.60	28.70	36.87	46.31
ChloroBenzene	5.621	18.48	21.41	31.94	41.68	53.29
Ethylacetate	6.02	19.47	22.67	34.37	45.49	59.13
Acetone	20.7	19.24	22.38	33.75	44.47	57.50
Methanol	32.63	20.18	23.61	36.33	48.76	64.43
Acetonitrile	36.64	19.35	22.51	33.99	44.86	58.09
DMF	36.71	20.17	23.59	36.31	48.72	64.36
Exp ^[6]	2.21		19.2±1	33.8±0.8	50±2	80±6

比气相情况下的相应值要大.可以推断,在低的频率下, $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散关系比较准确,而在高频率下其准确度降低.需要说明的是,对于乙酸乙酯($\epsilon = 6.02$)、丙酮($\epsilon = 20.7$)和氰化甲烷($\epsilon = 36.64$)三种溶剂 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散关系基本一样.这说明了 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散特性与溶剂介电常数的关系不是单调的.

4.5 讨论

本工作利用两态模型在含时密度泛函理论水平上计算了不同溶剂中 p NA 分子的一阶非线性超极化率,从而得到了其他色散关系.对于推-拉型一维分子,以往的工作证明了在哈特里-福克及进一步修正的水平上两态模型的准确性^[3,4,17].在含时密度泛函

理论水平上,我们现在讨论两态模型是否可以给出较准确的结果.最近, Pawel 等发展了密度泛函理论下的响应函数方法,准确地给出了 p NA 分子电子运动对应的一阶非线性超极化率^[12].表 5 列出了两态模型和响应函数方法的结果.由表 5 可见,两态模型可以较准确地描述 p NA 分子一阶非线性超极化率的色散关系.

我们还利用有限场方法计算了气相下 p NA 分子的静态一阶非线性超极化率.分子体系的能量 E 可以按外加电场强度 F 进行 Taylor 级数展开,如果只考虑一个方向的分量,有

$$E(F_i) = E(0) - \mu_i^0 F_i - \frac{1}{2} \alpha_i^0 F_i^2 -$$

$$\frac{1}{3} \beta_{iii} F_i^3 - \frac{1}{4} \gamma_{iiii} F_i^4 - \dots \quad (7)$$

根据(7)式,可以利用有限场方法进行多项式拟合,从而得到体系的静态一阶非线性超极化率 $\beta = 13.6 \times 10^{-30}$ esu. 而两态模型给出的结果为 $\beta = 14.8 \times 10^{-30}$ esu. 两者符合得很好. 因此,对于 *p*NA 分子可以利用两态模型给出可靠的结果. TSM 不仅极大地减少工作量,而且可以推断,对于推-拉型一维分子, TSM 可以给出可靠的结果.

的 $\beta(10^{-30}$ esu) 的比较

Table 5 The comparison of $\beta(10^{-30}$ esu) given by TSM and response theory in gas phase

ω/eV	β^{TSM}	$\beta_{zzz}^{[12]}$	$\bar{\beta}^{[12]}$
0.65	16.95	14.34	13.00
1.170	24.20	20.58	19.00
1.361	30.45	25.72	24.00
1.494	37.38	31.56	29.68

表 5 在气相中两态模型和响应函数方法给出

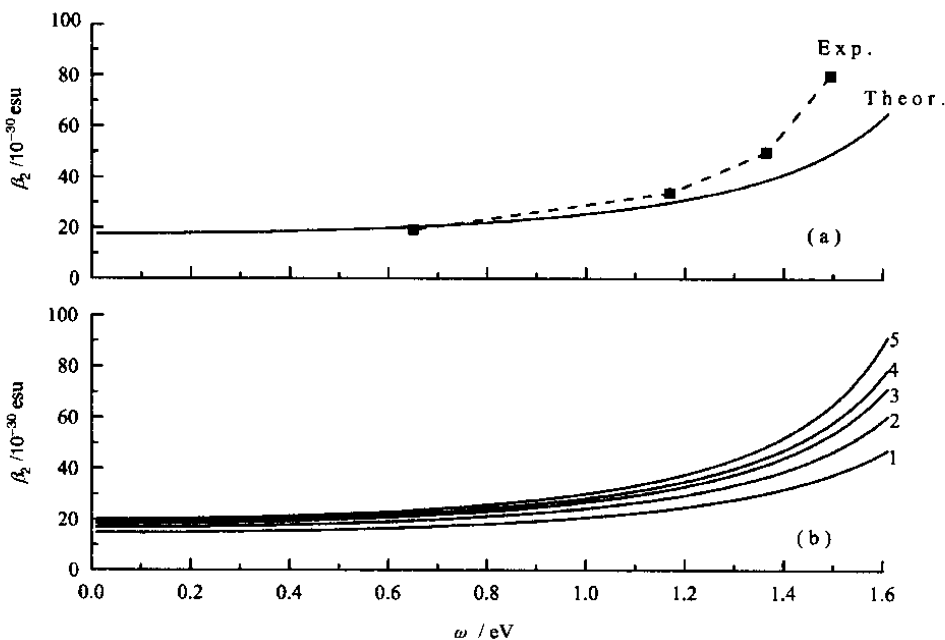


图 2 一阶非线性超极化率 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散关系

a: 对应 $\epsilon = 2.21$ 的溶剂, 其中虚线是实验结果^[6].

b: 1. $\epsilon = 1$; 2. $\epsilon = 2.228$; 3. $\epsilon = 5.621$; 4. $\epsilon = 20.7$; 5. $\epsilon = 32.63$

Fig. 2 The dispersion relation of $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$

a: Theoretical (solid line) and experimental (dashed line) results in 1,4-dioxane solvent^[6].

b: 1. $\epsilon = 1$; 2. $\epsilon = 2.228$; 3. $\epsilon = 5.621$; 4. $\epsilon = 20.7$; 5. $\epsilon = 32.63$

从上面的结果可以发现在不同溶剂中 *p*NA 分子的非线性光学性质与溶剂的介电常数(极性)之间的关系并不完全像以前的理论研究所表明的那样随着溶剂的介电常数的增加而增加. 从而说明了在研究有机分子的非线性光学性质的溶剂效应时,不能只考虑溶剂极性的影响,还需要考虑其它的因素. 考虑到 N 和 O 都是电负性较高的元素,在液相下很容易形成氢键,而氢键相互作用属于短程相互作用,比范德瓦尔斯相互作用要强得多. 在以往的工作中^[4,11,19,20],氢键作用没有被考虑. 而在本工作中,

我们采用 PCM 来模拟溶剂效应,该模型在一定程度上考虑了氢键作用. 由于该短程相互作用,从而导致了 *p*NA 分子体系的非线性光学性质与溶剂极性之间的关系不是单调的.

在本工作中,研究了电子运动对分子非线性光学性质的贡献. 显然,要想提高计算结果的准确度,需要进一步研究分子振动的贡献. 然而,这是一个比较困难的问题. 总之,要想准确地描述 *p*NA 分子的非线性光学性质还有不少的工作需要做.

5 结 论

本工作采用 PCM 模型来模拟溶剂环境对溶质分子的非线性光学性质的影响. 在 DFT/B3LYP 水平上优化了 p NA 分子在不同溶剂中的几何结构, 发现溶剂对两个 N—C 键键长有明显的影响, 但键长的变化与溶剂极性的关系不是单调的. 然后, 在 TDDFT/B3LYP 水平上得到了不同溶剂中 p NA 分子 CT 态的激发能以及基态与 CT 态之间的跃迁偶极矩, 并利用有限场方法得到了 CT 态与基态的电偶极矩差. 发现在溶剂中基态与 CT 态之间的跃迁偶极矩比气相的结果明显增大, 但并不是随着溶剂介电常数的增大而单调增大. 而在溶剂中, CT 态与基态的电偶极矩差与相应的气相结果相比变化不大, 在某些极性较强的溶剂中其结果比气相的结果还要小. 采用 TSM 计算了不同溶剂中 p NA 分子的一阶非线性超极化率 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$, 得到了 $\beta_z(-2\omega; \omega, \omega)$ 的色散关系. 在低的辐射场频率下, 理论结果和实验结果符合得较好.

参 考 文 献

- [1] Clays K, Persoons A, De Maeyer L. *Modern Nonlinear Optics* New York: Wiley, 1994. 455
- [2] Zhao Bo (赵波), Qi Tieliu (祁铁流). *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2001, **50**: 1699
- [3] Luo Y, Ågren H, Vahtras O, Jørgensen P. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**: 190
- [4] Mikkelsen K V, Luo Y, Ågren H, Jørgensen P. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**: 8240
- [5] Kaatz P, Shelton D P. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**: 3918
- [6] Teng C C, Garito A F. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**: 6766
- [7] Cheng Yan (程艳), Bai Yulin (白玉林), Chen Xiangrong (陈向荣), Gou Qingquan (苟清泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 261
- [8] Wang C K, Wang Y H, Su Y, Luo Y. *J. Chem. Phys.*,

2003, **119**: 1

- [9] Kaatz P, Donley E A, Shelton D P. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**: 849
- [10] Wang Yanhua (王彦华), Su Yan (苏燕), Tao Limin (陶丽敏), Wang Chuankui (王传奎). *Chin. J. Atom. Mole. Phys.* (原子与分子物理学报), 2003, **20**: 255
- [11] Dehu C, Meyers F, Hendrickx E, Clays K, Persoons A, Marder S R, Bredas J L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 10127
- [12] Salek P, Vahtras O, Helgaker T, Ågren H. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**: 9630
- [13] Stähelin M, Burland D M, Rice J E. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**: 245
- [14] Takuo Kodaira, Akira Watanabe, *et al.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, **93**: 3039
- [15] Willets A, Rice J E, Burland D M, Shelton D P. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 7590
- [16] Orr B J, Ward J F. *Mol. Phys.*, 1971, **20**: 513
- [17] Wang C K, Macak P, Luo Y, Ågren H. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**: 9813
- [18] Barone V, Cosi M, Tomasi J. *J. Comp. Chem.*, 1998, **19**: 404
- [19] Mikkelsen K V, Ågren H, Jensen H J, Helgaker T. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 3086
- [20] Luo Y, Norman Patrick, Macak Peter, Ågren H. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 9583
- [21] Levine B F, Bethea C G. *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**: 2429
- [22] Mikkelsen K V, Luo Y, Ågren H, Jørgensen P. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 9362
- [23] Gaussian 98, Revision A. 7 Gaussian Inc Pittsburgh PA, <http://www.gaussian.com>
- [24] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [25] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**: 785
- [26] Bertinelli F, Palmieri P, Brillante A, Taliani C. *Chem. Phys.*, 1977, **25**: 333