

4-N-甲基苯乙烯砒啶盐衍生物振动超极化率的理论研究^{*}

逮振平 韩 奎[†] 李海鹏 张文涛 黄志敏 沈晓鹏 张兆慧 白 磊

(中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221008)

(2006 年 4 月 6 日收到 2006 年 11 月 27 日收到修改稿)

在双谐振子近似下, 利用耦合微扰 Hartree-Fock 方法计算了 4-N-甲基苯乙烯砒啶盐衍生物分子的静态振动第一超极化率和红外与拉曼光谱, 给出了对静态振动第一超极化率起主导贡献的两种简正振动模式. 研究发现, 标题分子的静态振动第一超极化率都比较大, 且与静态电子第一超极化率呈较好的线性关系. 首次提出了利用红外与拉曼光谱特征峰标识的振动模来估算振动第一超极化率大小的少模方法. 结果表明, 少模方法用于估算振动第一超极化率的大小是可行的.

关键词: 振动超极化率, 双谐振子近似, 红外光谱, 拉曼光谱

PACC: 4265, 4270

1. 引 言

运用量子化学方法计算分子的非线性光学(NLO)性质特别是第一超极化率 β , 一直是人们设计新型高性能有机非线性光学材料的一个重要途径^[1-8]. 为了获得分子结构与第一超极化率之间的关系, 人们在实验和理论上进行了大量的研究^[9-12].

众所周知, 分子是由电子和原子核组成的多粒子体系, 在处理分子对电场响应问题时, 一般分两步考虑. 首先, 分子体系的电子云发生极化变形, 而核的位置保持不变. 此时, 第一超极化率被认为只源于电子的贡献, 被称为电子第一超极化率 β^{elec} ; 其次, 体系电荷分布发生改变而引起原子核位置发生移动, 核和电子将弛豫到新的平衡位置. 这时, 第一超极化率将受原子核振动的影响, 称为振动第一超极化率 β^{vib} . 原子核的振动对分子非线性光学性质的影响分为两部分, 一部分称为纯振动贡献(PV), 包括对电子基态下的振动激发态求和; 另一部分称为零点振动平均(ZPVA), 即对振动基态下的电子态的性质进行简单平均.

通常受到广泛关注的是电子对第一超极化率的

贡献(β^{elec}), 而振动第一超极化率(β^{vib})没有引起人们的重视^[13]. 越来越多的研究表明, 分子振动对第一超极化率是有重要影响的. Bishop 和 Kirtman^[14, 15] 导出了计算振动第一超极化率的模求和(SOM)公式, 研究了振动超极化率和电子超极化率之间的关系. Zerbi 等人^[16-18] 利用实验理论上研究了共轭分子的第一超极化率, 指出静态近似下(外场圆频率 $\omega = 0$) 振动贡献和电子贡献是可比的. Bosshard 等人^[19] 研究了分子振动对 DAST 分子晶体线性电光效应的影响(约为 25%).

标题分子 4-N-甲基苯乙烯砒啶盐具有 D- π -A 结构, 是典型的一维 NLO 分子生色团. 本文设计 9 种 4-N-甲基苯乙烯砒啶盐衍生物分子, 计算了气相中标题分子衍生物的静态振动第一超极化率和红外与拉曼光谱. 理论上研究了不同取代基结构的分子振动对其非线性光学性质的影响, 重点讨论了取代基给电子能力与静态第一振动超极化率以及电子第一超极化率的关系, 为以后新型高效的 NLO 分子的设计提供了理论依据.

2. 理论与方法

在非线性光学中, 分子在激光场中极化, 可以看

^{*} 教育部留学归国人员实验室建设基金(批准号 2003624)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: han6409@263.net

作分子在外场作用下产生诱导偶极矩. 在外场极化下, 分子偶极矩可写为^[20]

$$\begin{aligned} \mu_{\lambda} &= \langle \psi(\mathbf{E}, t) | \hat{\mu} | \psi(\mathbf{E}, t) \rangle \\ &= \mu_{\lambda}^0 + \alpha_{\lambda\eta} E_{\eta} + \frac{1}{2!} \beta_{\lambda\eta\nu} E_{\eta} E_{\nu} \\ &\quad + \frac{1}{3!} \gamma_{\lambda\eta\nu\rho} E_{\eta} E_{\nu} E_{\rho} + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

这里 η, ν, λ, ρ 分别表示直角坐标分量 x, y 或 z, μ^0 为无外场时偶极矩, α, β, γ 分别称为线性极化率、第一超极化率、第二超极化率, 这里用到了爱因斯坦求和法则.

Bishop 等人^[21, 22]认为, 电子和原子核运动对极化率和超极化率的贡献 P ($P = \alpha, \beta, \gamma, \dots$) 可以看作作为三种贡献的和: 电子贡献 P^e , 零点振动平均 P^{ZPVA} 以及纯振动 P^v , 即

$$P = P^e + P^{ZPVA} + P^v. \quad (2)$$

电子贡献的计算方法主要有多态求和 (SOS)^[23] 和有限场 (FF)^[24] 方法. SOS 方法是基于量子微扰理论, 非线性响应包含了所有激发态的耦合效应, 而有限场方法则是将电子的性质按能量或偶极矩对外电场的导数展开, 其中导数的计算有数值和解析两种方法. 本文采用 FF 解析导数方法计算电子第一超极化率.

根据 Bishop 和 Kirtman 的理论^[14, 45], 在双谐振子 (DHO) 近似下, ZPVA 部分的贡献被认为是零, 则静态振动第一超极化率为

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^{\text{vib}} &= [\mu\alpha]^{(0)} = \sum_a \beta_a = \sum_a \frac{1}{\omega_a^2} \left[\frac{\partial \mu_i(0, 0)}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{jk}(0, 0)}{\partial Q_a} \right. \\ &\quad + \frac{\partial \mu_j(0, 0)}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{ki}(0, 0)}{\partial Q_a} \\ &\quad \left. + \frac{\partial \mu_k(0, 0)}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{ij}(0, 0)}{\partial Q_a} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

这里 Q_a 和 ω_a 分别为简正坐标和对应振动频率, i, j, k 分别对笛卡儿直角坐标 x, y 或 z, β_a 表示振动频率 ω_a 对应的简正振动模对振动第一超极化率的贡献, \sum_a 表示对所有简正振动模式求和.

为了计算振动第一超极化率张量分量, 需要求出偶极矩和极化率对简正坐标的导数. 计算分两步进行, 首先采用量子化学软件 Gaussian98^[25] 对所研究分子进行几何优化和频率计算, 可以得到分子所有的振动频率、红外和拉曼光谱强度以及简正振动模的简正坐标, 其次, 根据以下两式分别计算偶极矩和极化率对简正坐标的导数^[26], 代入 (3) 式得到振

动第一超极化率张量分量:

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_a} = \sum_{m=1}^{3n} \frac{\Delta X_{am}}{\sqrt{\sum_k M_k \Delta X_{ak}^2}} \frac{\partial \mu}{\partial X_m}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q_a} = \sum_{m=1}^{3n} \frac{\Delta X_{am}}{\sqrt{\sum_k M_k \Delta X_{ak}^2}} \frac{\partial \alpha}{\partial X_m}, \quad (5)$$

这里 ΔX_m 是每个简正模在笛卡儿坐标中的位移, 可以从频率计算结果中得到, M_k 是原子质量.

为了便于同实验结果对比, 通常取 β 沿分子偶极矩方向的分量 β_{μ} 来表示电子和振动第一超极化率, 即

$$\beta_{\mu} = \frac{\boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\mu}}{\|\boldsymbol{\mu}\|} = \frac{\sum_i \beta_i \mu_i}{\|\boldsymbol{\mu}\|}, \quad (6)$$

这里 $\beta_i = \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji})$, $i, j \in (x, y, z)$.

本文中标题分子衍生物 (化学结构如图 1 所示) 的量子化学计算是借助 Gaussian98 软件中的 CPHF 方法采用 6-31G(d,p) 基组完成的.

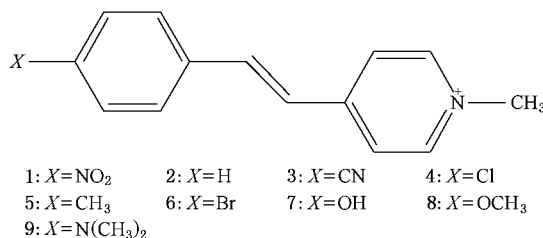


图 1 标题分子衍生物的化学结构

3. 结果与讨论

3.1. 取代基对第一超极化率的影响

表 1 列出了标题分子衍生物的静态电子第一超极化率和静态振动第一超极化率的计算值. 从表 1 中可以看出, 标题分子衍生物的 β_{μ}^{vib} 与 $\beta_{\mu}^{\text{elec}}$ 的比值大小在 0.84—2.38 之间, 这说明振动超极化率和电子超极化率的大小是可以比较的. 静态下, 由于缺少光频率的色散效应, 分子振动将对第一超极化率起主要贡献. Bishop 等人^[13]研究认为分子的静态振动超极化率有时比相应的电子部分大很多, 甚至成为主要的影响, 我们的结果也证实了这一结论. 考虑到溶剂效应, Bartkowiak 等人^[28]的研究结果也与本文基本一致.

表 1 标题分子衍生物静态电子和振动第一超极化率计算值(单位: $10^{-50} \text{C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$)

分子	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X^*	NO_2	H	CN	Cl	CH_3	Br	OH	OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$\beta_{\mu}^{\text{elec}}$	13.39	19.47	18.83	24.42	25.73	26.29	29.14	33.72	59.08
β_{μ}^{vib}	11.25	23.50	25.63	41.34	41.57	43.35	48.73	80.39	116.46
$\beta_{\mu}^{\text{vib}}/\beta_{\mu}^{\text{elec}}$	0.84	1.21	1.36	1.69	1.62	1.65	1.67	2.38	1.97

* 取代基给电子能力^[27]: $\text{NO}_2 < \text{H} < \text{CN} < \text{Cl} \approx \text{CH}_3 \approx \text{Br} < \text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$

从分子 1 至分子 9, 随着取代基的给电子能力依次增大, 分子的电子第一超极化率和振动第一超极化率都相应的增大. 可见分子内电荷转移不仅决定了电子第一超极化率, 而且还影响振动第一超极化率. 这可能是因为: 当外加电场作用于分子时, 取代基给电子能力的增强, 电子云畸变的程度增加, 提供了更多的电荷转移量, 从而产生较大的电子第一超极化率; 另一方面, 取代基给电子能力的增强, 也能够产生较大的诱导偶极矩和极化率变化率, 导致振动第一超极化率增大(见(2))式. 显然, 较大的电子第一超极化率对应较大的振动第一超极化率, 二者之间存在着一定的关系^[27]. 图 2 给出了 β_{μ}^{vib} 与 $\beta_{\mu}^{\text{elec}}$ 的变化关系. 可以看出, β_{μ}^{vib} 与 $\beta_{\mu}^{\text{elec}}$ 之间具有很好的线性相关性(相关系数 = 0.975), 这与 Lee 等人^[29]的结论相同.

3.2. 振动模式分析

分子的静态振动超极化率是由各简正振动模对振动超极化率的贡献求和得到. 表 2 给出了对振动

超极化率贡献较大三种的简正振动模频率和相应的红外和拉曼光谱强度. 在表 2 中, ν_1 为芳环 C—H 面外弯曲振动, ν_2 为芳环面内变形振动, ν_3 为 C—C=C—(共轭桥)面内伸缩振动, ν_4 为甲基 C—H 面外弯曲振动, ν_5 为 C—C=C—(共轭桥)面内弯曲振动.

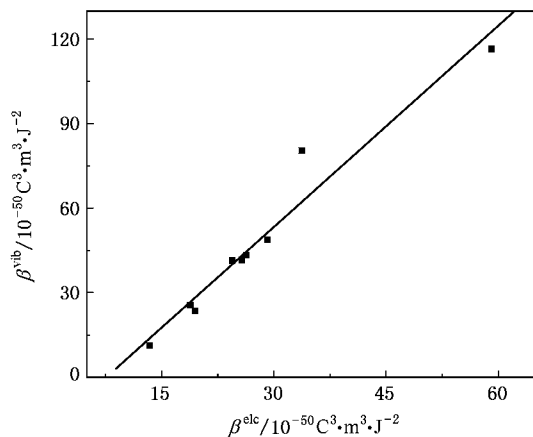
图 2 β_{μ}^{vib} 与 $\beta_{\mu}^{\text{elec}}$ 的线性关系

表 2 主要振动模对的贡献以及对应的振动频率、红外光谱强度和拉曼光谱强度

$\alpha(\nu)^* / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}} / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_{\text{Raman}} / \text{Å}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$	$\beta_{\mu}^{\text{vib}} / \%$	$\alpha(\nu)^* / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}} / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_{\text{Raman}} / \text{Å}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$	$\beta_{\mu}^{\text{vib}} / \%$	$\alpha(\nu)^* / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR}} / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_{\text{Raman}} / \text{Å}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$	$\beta_{\mu}^{\text{vib}} / \%$
1				4				7			
948(ν_1)	22	13	13	20(ν_4)	0.07	0.6	12	958(ν_1)	0.4	61	13
1308(ν_2)	219	269	11	130(ν_2)	654	2714	16	1278(ν_2)	1158	4582	22
1286(ν_2)	225	1237	27	1268(ν_2)	132	973	5	1244(ν_2)	870	1878	13
1806(ν_3)	1204	2686	37	1780(ν_3)	1590	9553	20	1750(ν_3)	1816	8021	20
2				5				8			
954(ν_1)	0.8	15	16	954(ν_1)	0.3	33	10	64(ν_5)	1	0.2	22
1290(ν_2)	823	3207	38	1280(ν_2)	972	4489	25	1265(ν_2)	1086	4001	13
1258(ν_2)	77	156	0.02	1256(ν_2)	171	481	3	1252(ν_2)	1148	3520	12
1766(ν_3)	1045	4351	21	1773(ν_3)	1415	7161	16	1757(ν_3)	767	3344	5
3				6				9			
19(ν_4)	0.05	0.8	19	19(ν_4)	0.1	0.7	13	953(ν_1)	30.4	255.5	6
1296(ν_2)	236	1281	11	1300(ν_2)	725	3261	17	1233(ν_2)	5369	18096	42
1274(ν_2)	139	1082	9	1267(ν_2)	127	1037	5.3	1135(ν_2)	688	1646	6
1799(ν_3)	1651	9068	31	1779(ν_3)	1576	10654	20	1739(ν_3)	1067	7139	7

* ν 为振动频率, ω 经标度因子 0.899^[30]修正后对应的简正振动模.

从表 2 可以看出,每个分子所选取的三种振动模的贡献之和占总的振动超极化率的 50%—90%。其中, ν_2 和 ν_3 对振动超极化率的贡献都比较大(二者贡献之和约为 30%—75%)。分子 3、4、6 中 ν_4 的贡献(12%—19%)和分子 1、2、5、7、9 中 ν_1 的贡献(6%—13%)。在标题分子 1—9 中,芳环和 C—C=C—C 作为电子给体和电子受体之间电荷转移的通道,它们的平面内振动(ν_2 和 ν_3)必然对分子电荷分布与转移产生较大影响,而且这两种简正振动模有利于维持分子的平面构型,减小分子内电荷转移的势垒。因此,芳环和 C—C=C—C 的面内振动模对标题分子衍生物(除 8 外)的电子和振动第一超极化率的影响起主导作用。此外,尽管 1—9 的甲基与芳环上都存在比较强烈的 C—H 弯曲振动(这从下文中的红外与拉曼光谱中看出),但其对总振动超极化率贡献较小($< 5\%$)。值得注意的是,分子 8 中 ν_5

的贡献(22%)与 ν_2 和 ν_3 贡献之和(30%)相当。这是因为对比 ν_2 和 ν_3 , ν_5 对电荷转移共轭桥的影响更加显著,引起偶极矩和极化率的剧烈变化,产生较大的振动第一超极化率。在分子 9 中, ν_1 和 ν_3 的贡献之和(13%)远小于 ν_2 的贡献(48%)。显然,这是因为分子 9 两端的二甲基氨基和甲基的振动自由度大,苯环和吡啶环受到强烈的牵拉作用因而面内变形振动十分剧烈,导致 ν_2 的贡献远大于 ν_1 与 ν_3 的贡献之和。

3.3. 红外与拉曼光谱

图 3 给出了标题分子 1—9 的红外与拉曼光谱图。从图 3 可以看出,分子 1—9 的红外与拉曼光谱中都存在 ν_2 (芳环面内变形振动)和 ν_3 (C—C=C—C 面内伸缩振动)模式下的特征峰。我们发现,每个分子中,同其他振动模相比, ν_2 对应的红外光谱强度

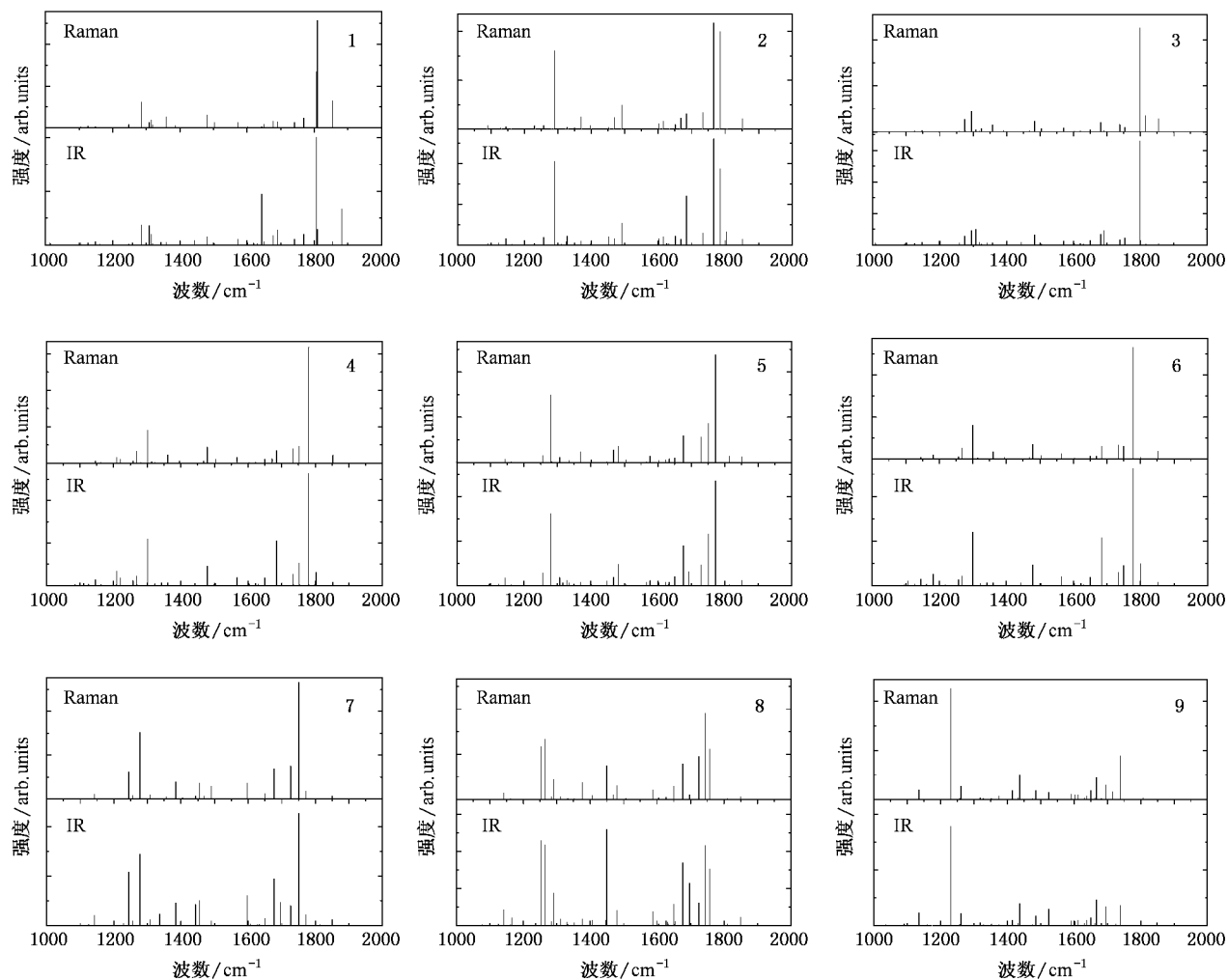


图 3 标题分子衍生物 1—9 的红外与拉曼光谱计算图

与拉曼光谱强度之积和 ν_3 对应的红外光谱强度与拉曼光谱强度之积都比较大. 由表 2 可知, 振动模 ν_2 和 ν_3 对振动第一超极化率起主要贡献(约占 30%—75%). 显然, 红外与拉曼光谱强度与分子振动超极化率之间有某种相关性. 实际上, 同一振动模的拉曼位移和红外光谱的频率是相同的. 分子的红外光谱强度正比于偶极矩对简正坐标导数的平方, 拉曼光谱强度正比于极化率对简正坐标导数的平方^[26]. 因此, 可以利用红外与拉曼光谱特征峰标识的共同振动模 $Q_{a'}$ 来估算振动对超极化率的贡献的相对大小, 即

$$\beta_{ijk}^{\text{vib}} \approx \sum_{a'} \beta_{a'} \quad (7)$$

这里, $\sum_{a'}$ 是对红外与拉曼光谱特征峰标识的同一振动模 $Q_{a'}$ 贡献的求和. (7) 式只对少数振动模贡献求和, 大大降低了计算量. 我们称之为少模方法 (few modes approach).

从 9 个标题分子的红外与拉曼光谱中选取 1000—2000 cm^{-1} 范围内红外与拉曼光谱较强的共振峰, 按照 (7) 式估算了其振动第一超极化率 β^{est} . 图 4 给出了分子 1—9 振动第一超极化率估算值与电子和振动第一超极化率计算值的对比关系. 可以看出, 虽然 β^{est} 低估了振动第一超极化率 β^{vib} , 但 β^{est} 与 β^{vib} 和 β^{elec} 随取代基给电子能力的增强的变化趋势是基本一致的, 并且 β^{est} 与 β^{elec} 大小也是可以比较的. 这表明本文提出的少模方法在估算不同分子的振动第一超极化率相对大小方面是可行的. 这在评估大分子或分子团簇的振动第一超极化率方面具有重要意义.

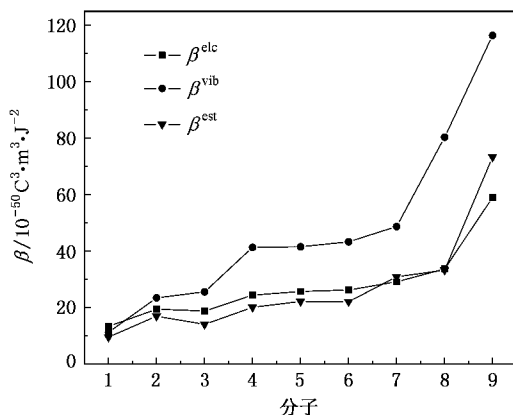


图 4 振动第一超极化率估算值与电子和振动第一超极化率的对比

4. 结 论

4-N-甲基苯乙烯吡啶盐衍生物具有典型的 D- π -A 结构, 具有较大的第一超极化率. 采用双谐振子近似, 我们计算了分子的振动第一超极化率. 研究发现, 振动对分子非线性光学性质影响较大. 标题分子的振动第一超极化率能够与电子部分贡献大小可比, 并且二者具有很好的线性相关性. 取代基的给电子能力的增强有利于增大分子的静态电子和振动第一超极化率. 9 种衍生物的红外和拉曼光谱和振动模式分析都表明 C=C—C 面内伸缩振动和面内芳环变形振动对振动超极化率起主导贡献. 研究发现, 红外与拉曼光谱强度与分子振动超极化率之间有一定的相关性. 首次提出了利用红外与拉曼光谱特征峰标识的振动模来估算振动第一超极化率大小的少模方法. 计算结果表明, 少模方法具有一定的可行性.

[1] Ye C, Zyss J 1996 *Theory and Practice of Nonlinear Optical Molecules* (Beijing: Chemical Industrial Publishing Press) (in Chinese) [叶成, Zyss J 1996 分子非线性光学的理论与实践 (北京: 化学工业出版社)]

[2] Zhang M X, Wu K C, Liu C P, Wei Y Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1762 (in Chinese) [张明昕, 吴克琛, 刘彩萍, 韦永勤 2005 物理学报 **54** 1762]

[3] Liang X R, Zhao B, Zhou Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 724 (in Chinese) [梁小蕊, 赵波, 周志华 2006 物理学报 **55** 724]

[4] Li H P, Han K, Lu Z P, Shen X P, Huang Z M, Zhang W T, Bai L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1827 (in Chinese) [李海鹏, 韩奎, 逮振平, 沈晓鹏, 黄志敏, 张文涛, 白磊 2006 物理学报 **55** 1827]

[5] Sun Y H, Zhao K, Wang C K, Luo Y, Yan Y X, Tao X T, Jiang M H 2005 *Chin. Phys.* **14** 115

[6] Huang S P, Wu D S, Li X D, Lan Y Z, Zhang H, Gong Y J, Li F F, Shen J, Cheng W D 2005 *Chin. Phys.* **14** 1631

[7] Xia C H, Chen Z M, Wu Y Q, Song Y L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5168 (in Chinese) [夏春辉, 陈志敏, 吴谊群, 宋瑛林 2005 物理学报 **54** 5168]

[8] Zhao K, Sun Y H, Wang C K, Luo Y, Zhang Y, Yu X Q, Jiang M H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2662 (in Chinese) [赵珂, 孙元红, 王传奎, 罗毅, 张献, 于晓强, 蒋民华 2005 物理学报 **54** 2662]

[9] Duan X M, Konami H, Okada S, Oikawa H, Matsuda H, Nakanishi H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 17780

- [10] Zhan C L , Wang D Y 2001 *Acta Chim. Sin.* **59** 213(in Chinese)
[詹传郎、王夺元 2001 化学学报 **59** 213]
- [11] Thanthirawatte K S , Nalin K M 2002 *J. Mol. Struct (Theochem)* **617** 169
- [12] Li H P , Han K , Wang Q 2004 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **20** 806(in Chinese) [李海鹏、韩 奎、王 群 2004 物理化学学报 **20** 806]
- [13] Bishop D M , Kirtman B , Kurtz H A , Rice J E 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8024
- [14] Bishop D M , Kirtman B 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 2646
- [15] Bishop D M , Kirtman B 1992 *J. Chem. Phys.* **95** 5255
- [16] Zoppo M D , Castiglioni C , Zerbi G , Rui M , Gussoni M 1992 *Synth. Metals* **51** 135
- [17] Zuliani P , Zoppo M D , Castiglioni C , Zerbi G , Marder S R , Perry J W 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 9935
- [18] Zoppo M D , Castiglioni C , Zerbi G 1995 *Nonlinear Opt.* **9** 73
- [19] Bosshard C , Speriter R , Degiorgi L , Gunter P 2002 *Phys. Rev B* **66** 205107
- [20] Rice J E , Amos R D , Colwell S M 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8828
- [21] Bishop D M 1990 *Rev. Mod. Phys.* **62** 343
- [22] Bishop D M , Kirtman B , Champagne B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 5780
- [23] Orr B J , Ward J F 1971 *Mol. Phys.* **20** 513
- [24] Sekino H , Bartlet R J 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 976
- [25] Gaussian98 References in <http://www.gaussian.com>
- [26] Yu X Y , Huang Q J , Luo Q , Li X Y , Yan Y J 2003 *J. Infrared Millim. Waves.* **22** 51(in Chinese) [余向阳、黄健群、罗 琦、李晓原、严以京 2003 红外与毫米波学报 **22** 51]
- [27] Champagne B , Kirtman B 1999 *Chem. Phys.* **245** 213
- [28] Bartkowiak W , Misiaszek T 2000 *Chem. Physics.* **261** 353
- [29] Lee J Y , Sun S B , Kim K S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 344
- [30] Hess B A , Schaad L J , Carsky P , Zahradnik R 1986 *Chem. Rev.* **86** 709

Theoretical study of molecular vibrational hyperpolarizability of 4-N-methylstilbazonium salt derivatives^{*}

Lu Zhen-Ping Han Kui[†] Li Hai-Peng Zhang Wen-Tao Huang Zhi-Min Shen Xiao-Peng Zhang Zhao-Hui Bai Lei

(Department of Physics , Science of College , China University of Mining & Technology , Xuzhou 221008 , China)

(Received 6 April 2006 ; revised manuscript received 27 November 2006)

Abstract

Based on double harmonic oscillator (DHO) approximation, the static vibrational first hyperpolarizabilities and the IR and Raman spectra of 4-N-methylstilbazonium salt derivatives are calculated using coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF) approach. Two vibrational normal modes which dominate the contribution to the vibrational first hyperpolarizabilities are obtained. It is found that the static vibrational first hyperpolarizabilities of title molecules are large and show a good linear relationship with their electronic counterparts. For the first time we give an approach of estimating the vibrational first hyperpolarizabilities using a few normal modes identified from IR and Raman spectral peaks, which the name as the few mode approach. The results indicate that this approach is practical in the estimation of the vibrational first hyperpolarizability.

Keywords : vibrational hyperpolarizability , double harmonic oscillator approximation , IR spectrum , Raman spectrum

PACC : 4265 , 4270

^{*} Project supported by the Laboratory Set-up Foundation for Returned Oversea Chinese Scholars from the Ministry of Education of China (Grant No. 2003624).

[†] Corresponding author. E-mail : han6409@263.net