

溶剂中一、二维电荷转移分子二阶 非线性光学性质理论研究*

李明雪 韩奎[†] 李海鹏 黄志敏 钟琪 童星 吴琼华

(中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221116)

(2009 年 5 月 31 日收到; 2009 年 6 月 10 日收到修改稿)

以典型的一、二维电荷转移分子, 对硝基苯胺(pNA), 1, 3-二氨基-4, 6-二硝基苯(DADB)分子为例, 运用密度泛函理论(DFT)B3LYP 和含时耦合微扰(TDHF)方法在 6-31+G(d, p) 水平上研究了溶剂和入射光频率对目标分子的非线性光学性质的影响. 研究发现溶剂分子对分子一阶超极化率 β 和紫外吸收光谱的影响很大, 但对一阶超极化率各向异性比 η 和退偏比 D 的影响很小, 这是由于随着溶剂相对介电常数的增加, 一阶超极化率的分量 $|\beta_{xxx}|$ 和 $|\beta_{yyy}|$ 不断增加, 且二者具有很好的线性相关性. 然而, 考虑色散效应后, 不同溶剂中分子的一阶超极化率及其各向异性参数都不相同, 色散效应对分子一阶超极化率及其各向异性性质均有很大影响. 考虑溶剂效应和色散效应后得到的计算结果与实验结果符合得较好.

关键词: 二维电荷转移分子, 一阶超极化率, 溶剂效应, 色散效应

PACC: 4265, 4270J

1. 引 言

自 20 世纪 60 年代激光问世以来, 有机非线性光学(NLO)材料由于具有超快的光学响应、大的非线性光学系数、易于化学加工修饰、高光学损伤阈值等优点, 受到人们的广泛关注^[1-7]. 在光开关、信号处理、光存储等领域具有广阔的应用前景. 一方面, 理论上多采用半经验和量子化学从头算方法计算分子体系在气相中的 NLO 性质^[8]. 然而, 理论结果和实验结果有时符合并不好. 其原因是实验中测定分子的 NLO 性质通常是在溶剂中进行的, 但是具有电荷转移结构的溶质分子具有离域的 π 电子云, 易受极性溶剂分子的影响, 从而引起了溶质分子 NLO 性质的改变. 因此, 在理论计算中必须将溶剂效应考虑进去, 这样才能反映出溶剂中溶质分子的真实性质. 另一方面, 实验中测定分子二阶 NLO 响应都是在一定频率下进行的^[9]. 而理论计算往往又是在静态情况下进行的, 因此为了得到准确的理论值与实验值进行比较, 应该在理论计算中考虑溶剂和频率色散效应. 然而到目前为止这方面的报道

还很少. 本文就以一维、二维电荷转移分子为例来讨论溶剂和频率对分子 NLO 性质的影响. 此方面的研究对有机 NLO 材料的合成和应用具有重要的指导价值.

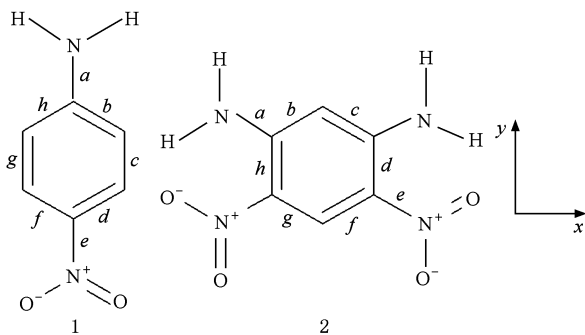


图 1 pNA(1)与 DADB(2)的分子结构及坐标系

具有给体(Donor)-共轭 π 桥-受体(Acceptor)结构的典型的一维电荷转移(1DCT)分子, 对硝基苯胺(pNA)一直受到理论和实验工作者的广泛关注^[10,11]. 二维电荷转移(2DCT)分子与一维电荷转移分子不同, 具有多组给、受体基团, 常见的有“ Λ 形”, “X形”, “Y形”及“H形”. 二维电荷转移分子

* 中国矿业大学科技基金(批准号: OK061064, OK090218)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: han6409@263.net

由于能很好的兼备大的一阶超极化率及良好的透光性,具有十分诱人的应用前景,近年来引起了人们的极大兴趣^[12-15]. 本文以 1DCT 分子对硝基苯胺(pNA)和 2DCT 分子 1,3-二氨基-4,6-二硝基苯(DADB)为研究对象(如图 1 所示),研究了溶剂、色散对一维、二维电荷转移分子的分子构型、一阶超极化率、紫外吸收光谱及一阶超极化率各向异性的影响,并分析了可能的物理原因.

2. 计算方法

已有的研究工作表明,密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法能够很好地描述分子的结构和性质,极化连续介质模型(PCM)则可以很好地描述溶剂和溶质分子的长程相互作用^[11,16]. 本文在 AM1 优化分子构型的基础上,采用密度泛函 B3LYP/PCM 方法在 6-31 + G(d, p) 基组上优化了 pNA, DADB 分子在气相及多种溶剂中的几何构型. 在此优化构型的基础上,用密度泛函 B3LYP/PCM/6-31 + G(d, p) 方法计算了分子在气相及多种溶剂中的一阶超极化率 β 的各张量元 β_{ijk} 和紫外吸收光谱. 最后,又基于 TDHF/PCM/6-31 + G(d, p) 方法计算了分子在气相及多种溶剂中的 β 的色散关系. 本文所有计算都是采用量子化学 Gaussian 03^[17] 软件,在 Pentium IV PC 机上完成.

本文研究的 pNA, DADB 分子在气相及溶剂中的构型均具有 C_{2v} 对称性, y 轴过各平面的 C_2 轴, xy 平面即为分子平面(见图 1 所示),因此一阶超极化率为^[13]

$$\beta \approx \beta_y = \beta_{yyy} + \frac{1}{3}(2\beta_{xyx} + \beta_{xxy}), \quad (1)$$

β 的对角分量和非对角分量分别为

$$\beta_{\text{diagonal}} = \beta_{yyy}, \quad (2)$$

$$\beta_{\text{off-diagonal}} = \frac{1}{3}(2\beta_{xyx} + \beta_{xxy}), \quad (3)$$

β 的非对角分量和 β 的对角分量的比值定义为分子一阶超极化率的各向异性比,如下式所示:

$$\eta = \frac{\frac{1}{3}(2\beta_{xyx} + \beta_{xxy})}{\beta_{yyy}}. \quad (4)$$

在 Kleinman 对称下($\beta_{xyx} = \beta_{yxx} = \beta_{xxy}$), 分子一阶超极化率各向异性比可化为

$$\eta = \frac{\beta_{xxy}}{\beta_{yyy}}. \quad (5)$$

在实验中,我们一般用退偏比 D 来描述分子非线性性质的各向异性, D 和 η 的关系如下^[18]:

$$D(\eta) = \frac{3 - 2\eta + 11\eta^2}{15 + 18\eta + 27\eta^2}. \quad (6)$$

3. 结果及讨论

3.1. 几何结构

在进行各物理量计算之前,首先优化了 pNA, DADB 分子在气相和 16 种溶剂中的几何构型(溶剂列于表 1). 优化后发现, pNA, DADB 分子在气相及溶剂中的几何构型均为平面结构,且 pNA 分子在气相中的几何构型参数与文献[19]中报道的结构参数符合较好. pNA, DADB 分子在不同溶剂中各键键长随溶剂相对介电常数 ϵ 的变化关系如图 2 所示. 由图 2 可见,由气态到溶剂, pNA, DADB 分子各键键长全部发生变化. 对 pNA 分子,随着 ϵ 的不断增大, a, e (见图 1 中标注)键键长先显著减小,后趋于饱和;而 b, d, h, f 键键长则先显著增大,后趋于饱和; c, g 键键长变化较小. 相对于其他键来说,溶剂对两个 C—N 键(a, e 键)键长的影响最为明显. DADB 分子的 a, e 键键长变化与 pNA 分子 a, e 键键长变化相似;而 d, h 键键长先增大,后趋于饱和; b, c, f, g 键键长则无明显的变化. 从整体看,分子键长随溶剂极性的增加而单调改变,且在溶剂相对介电常数 $\epsilon < 20$ 的范围内,溶剂对分子结构影响较大,在 $\epsilon > 20$ 时,分子构型趋于稳定. 且从图 2 中可知,溶剂对 1DCT 分子 pNA 的构型影响较 2DCT 分子 DADB 更为显著. 以 e 键为例,一维 pNA 分子在水溶剂中的 e 键键长比气相中减小了 0.03 Å,而二维 DADB 分子的 e 键键长只减小了近 0.02 Å.

溶剂中分子几何构型的变化可用键长交替(BLA)来描述^[11]. BLA 值定义为共轭体系中碳碳单、双键键长差的平均值. 因此, pNA 分子的键长交替为

$$\text{BLA} = \frac{r(b) - r(c) + r(d) - r(e)}{2}. \quad (7)$$

DADB 分子的键长交替为

$$\text{BLA} = \frac{r(d) - r(c) + r(d) - r(f)}{2}. \quad (8)$$

pNA 和 DADB 分子的 BLA 值与溶剂的相对介电常数的变化关系如图 3 所示. 从图 3 可以明显地看

出, pNA 分子在溶剂中的 BLA 值变化大于 DADB 分子的相应值, 且随着溶剂相对介电常数 ε 的增加 (由气相到水溶剂), pNA 分子的 BLA 值由 0.019 Å

增加为 0.036 Å, DADB 分子的 BLA 值由 0.044 Å 增加为 0.053 Å. 且当 $\varepsilon < 20$ 时, BLA 值增加显著, 当 $\varepsilon > 20$ 时, BLA 值的增加速度降低, 趋于饱和.

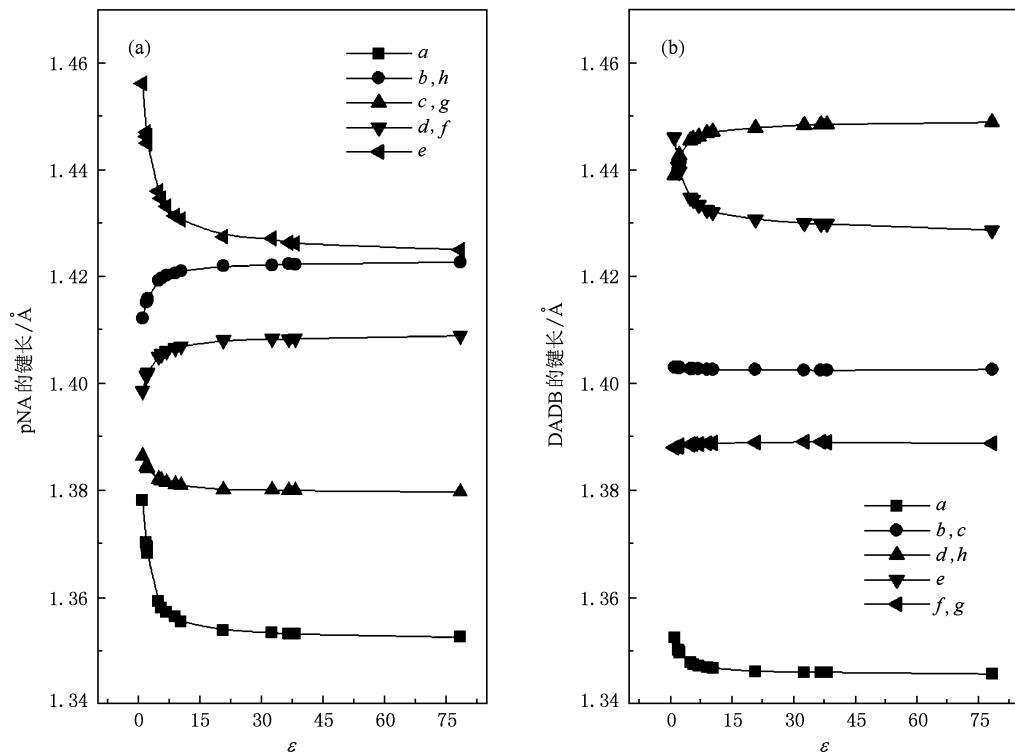


图2 pNA(a)和DADB(b)分子各键键长与溶剂相对介电常数 ε 的关系

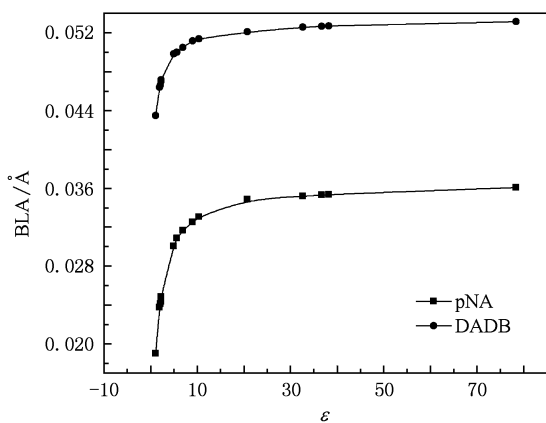


图3 pNA和DADB分子键长交替(BLA)与溶剂相对介电常数 ε 的关系

3.2. 溶剂对分子一阶超极化率和紫外吸收光谱的影响

表1列出了 pNA 和 DADB 分子在气相及 16 种溶剂中的一阶超极化率 β 以及紫外吸收光谱最大吸

收波长 λ_{\max} . 从表1可以看出, 溶剂对分子的 β 具有显著的影响. 与气相中的 β 值相比, pNA 分子在溶剂中的 β 值增加了 80.0%—377.6%, 而 DADB 分子的 β 值增加了 67.7%—318.5%. 可见, 溶剂对 pNA 分子的一阶超极化率的影响大于对 DADB 分子的影响. 并且随着溶剂相对介电常数 ε 的增加, pNA 和 DADB 分子的 β 值基本为单调增加, 且在溶剂相对介电常数 $\varepsilon < 20$ 的范围内, 增速较快, $\varepsilon > 20$ 时, 增加缓慢, 文献[20]中也曾报道过类似结果, 这与前面对于分子构型变化的分子键长交替的分析结果一致. 可见, 增大溶剂的极性有利于增强分子共轭体系的电子离域性, 导致分子内部电荷易于发生转移(ICT), 进而增大分子 NLO 响应. BLA 值的大小体现了分子中 π 电子共轭程度, 可以影响分子 β 值的大小. Marder 等人^[21]研究了 BLA 值和 β 值之间的关系, 指出当 BLA 值在 0 到 0.05 Å 的范围内时, β 随着 BLA 值的增大而单调增加, 与本文的研究结果一致, 当溶剂的 ε 增大时, pNA 和 DADB 分子的 β 值均随 BLA 值的增大而增大. 另

外,表 1 中的计算值与实验值基本符合,但稍有差距,差异可能是由于计算时没有考虑频率色散效应、振动效应和基组效应等.

由表 1 中的计算结果可知,pNA,DADB 分子在气相及溶剂中的紫外吸收光谱最大吸收波长 λ_{\max} 均在 300—400 nm 的范围内,透光性较好,且 pNA 分子的 λ_{\max} 的计算值与实验值基本相符^[22, 23]. 由于溶剂的影响,随着 ε 的增加, λ_{\max} 红移,与气相中的 λ_{\max} 相比,溶剂中 pNA 分子的 λ_{\max} 红移了 7.5%—

15.3%,而 DADB 分子的 λ_{\max} 红移了 6.0%—13.3%,pNA 分子的红移量大于 DADB 分子. 红移现象主要是分子共轭体系中电子离域发生变化的结果,电子离域性增加,分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能量差减小,紫外吸收光谱红移. 从以上计算结果可以看出,pNA,DADB 分子在气相及溶剂中的分子构型、一阶超极化率和紫外吸收光谱随溶剂相对介电常数变化的变化规律基本一致.

表 1 不同溶剂中 pNA 和 DADB 分子的一阶超极化率 β 、紫外吸收光谱最大吸收峰 λ_{\max} 、一阶超极化率各向异性比 η 和退偏比 D . β 的单位为 10^{-30} esu, λ_{\max} 的单位为 nm

solvent	ε	PNA						DADB				
		β	$\beta(\text{exp})$	λ_{\max}	$\lambda_{\max}(\text{exp})$	η	D	$D(\text{exp})$	β	λ_{\max}	η	D
gas	1	7.86		320		-0.08	0.233		4.86	300	-11.48	0.438
heptane	1.92	14.15		344		-0.07	0.229		8.15	318	-13.74	0.433
cyclohexane	2.023	14.73		346		-0.07	0.229		8.46	319	-13.84	0.433
1,4-dioxane	2.21	15.77	24.3 ^[22]	346	354 ^[22]	-0.07	0.229	0.225 ± 0.011 ^[25]	9.02	319	-13.81	0.433
carbontetrachloride	2.228	15.80		349		-0.07	0.229		9.01	321	-14.00	0.433
benzene	2.247	15.90		350		-0.07	0.229		9.06	322	-14.00	0.433
toluene	2.379	16.52		351		-0.07	0.229		9.38	322	-14.24	0.432
chloroform	4.9	24.36	25.8 ^[22]	361		-0.07	0.229	0.230 ± 0.013 ^[25]	13.33	330	-14.42	0.432
chlorobenzene	5.621	25.64		364		-0.07	0.229		13.98	333	-14.64	0.432
tetrahydrofuran	7.58	28.23	30.6 ^[22]	364	362 ^[22]	-0.07	0.229		15.29	333	-14.39	0.432
dichloromethane	8.93	29.51	25.5 ^[22]	365	350 ^[22]	-0.07	0.229		15.99	335	-14.46	0.432
dichloroethane	10.36	30.47		367		-0.07	0.229		16.49	336	-14.62	0.432
acetone	20.7	34.00	35.7 ^[22]	367	368 ^[22]	-0.07	0.230		18.37	338	-14.57	0.432
methanol	32.63	35.66	43.5 ^[22]	367	370 ^[22]	-0.07	0.230	0.225 ± 0.011 ^[25]	19.26	338	-14.46	0.432
acetonitrile	36.64	35.85	40.8 ^[22]	368	366 ^[22]	-0.07	0.230		19.34	339	-14.63	0.432
nitromethane	38.2	35.85		369		-0.07	0.230		19.39	340	-14.53	0.432
water	78.39	37.54		369	373 ^[23]	-0.07	0.230		20.34	340	-14.14	0.432

3.3. 分子一阶超极化率各向异性比及其溶剂效应

Zyss 等^[24]指出,1DCT 分子的一阶超极化率 β 主要来自于对角分量 β_{diagonal} 的贡献,而 2DCT 分子不同,其一阶超极化率非对角分量 $\beta_{\text{off-diagonal}}$ 远大于对角分量 β_{diagonal} . 为了定性地分析溶剂极性对分子一阶超极化率对角和非对角分量的影响,用方程(5),(6)计算了 pNA 和 DADB 分子的一阶超极化率各向异性比 η 和退偏比 D ,其结果仍列于表 1 中. 由表 1 中的计算结果我们可以看出,对于 η ,溶剂中的结果与气相中的结果相比变化不大,且与

具体溶剂无关. 在溶剂中 pNA 的 η 值为 -0.07,具有典型的 1DCT 分子的特点,DADB 的 η 值为 -14.64—-13.74,具有典型的 2DCT 分子的特点. 为了分析 pNA 和 DADB 分子的 η 值在各溶剂中基本保持不变的原因. 图 4 画出了不同溶剂中 pNA 和 DADB 分子的一阶超极化率分量 $|\beta_{\text{xx}}|$ 和 $|\beta_{\text{yy}}|$ 随溶剂相对介电常数的变化关系及 $|\beta_{\text{xx}}|$ 随 $|\beta_{\text{yy}}|$ 的变化关系. 图 4(a)的结果清楚地显示,随着溶剂的 ε 的增大,pNA,DADB 分子一阶超极化率张量元 $|\beta_{\text{xx}}|$ 和 $|\beta_{\text{yy}}|$ 均增加;从图 4(b)看出 pNA,DADB 分子一阶超极化率分量 $|\beta_{\text{xx}}|$ 和

$|\beta_{yyy}|$ 二者呈很好的线性关系. 可见, 溶剂效应对 β 的对角分量 β_{diagonal} 和非对角分量 $\beta_{\text{off-diagonal}}$ 的影响相似, 两者均随溶剂 ϵ 的增大而增大, 且增长率基

本一致. 这很好的解释了分子在各溶剂中的 η 值基本不变的原因.

pNA, DADB 分子在气相和溶剂中的 D 值在表 1

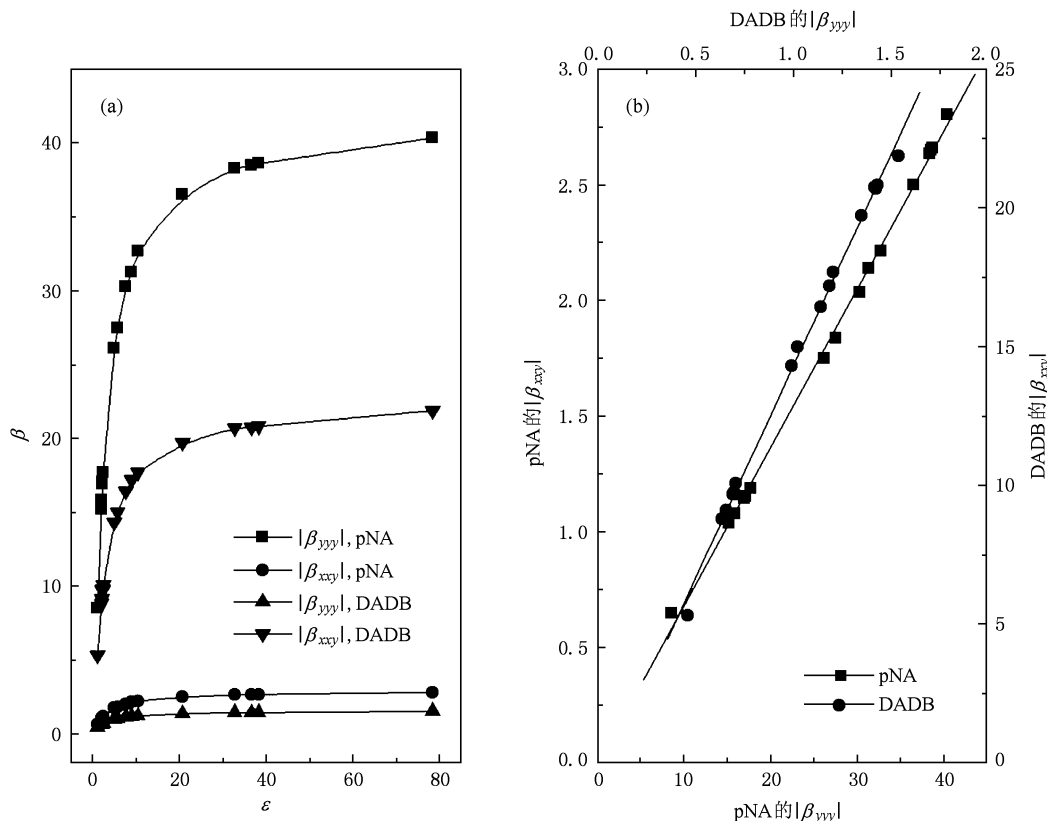


图4 (a) pNA 和 DADB 分子一阶超极化率分量 $|\beta_{xxy}|$ 和 $|\beta_{yyy}|$ 与溶剂相对介电常数 ϵ 的关系; (b) 气相及溶剂中 pNA 和 DADB 分子一阶超极化率分量 $|\beta_{xxy}|$ 和 $|\beta_{yyy}|$ 之间的关系. 极化率单位为: $\times 10^{-30}$ esu

中列出, 由于电荷转移维度的不同, DADB 的 D 值明显大于 pNA 的 D 值, 表明 1DCT 分子的 β_{diagonal} 对 β 的贡献大, 而 2DCT 分子的 $\beta_{\text{off-diagonal}}$ 对 β 的贡献较大. 文献 [25] 中曾测量了 pNA 分子在几种溶剂中的 D 值, 发现溶剂效应对 D 影响很小, 可以忽略, 本文的计算结果也证实了这一结论. 此外, pNA 和 DADB 分子在各溶剂中的 D 值基本保持不变. 这是因为 D 是 η 的函数, 而 η 为一阶超极化率的非对角分量 (β_{xxy}) 和对角分量 (β_{yyy}) 的比值, 且随着 ϵ 增大, $|\beta_{xxy}|$ 与 $|\beta_{yyy}|$ 单调增加, 呈线性关系, η 不随溶剂变化, 导致 D 不随溶剂变化.

3.4. 一阶超极化率的色散效应

我们用 TDHF 方法计算了气相及 7 种溶剂中, 在波长 λ 为 1064 nm (i. e., $E = 1.165$ eV) 的情况下, pNA 和 DADB 分子的一阶超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 、各向异性比 η 和退偏比 D , 结果列于表 2. 由表

2 可知, 在波长 λ 为 1064 nm 时, 随着 ϵ 增大, $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 单调增加. pNA 分子在溶剂中的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 值为气相中的 2.05—3.71 倍, 而 DADB 分子在溶剂中的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 值为气相中的 1.72—2.23 倍. 考虑了溶剂效应和色散效应后, 我们得到的理论计算值和实验值符合较好. 如采用电场诱导二次谐波产生 (EFISH) 测得的波长 λ 为 1064 nm 时的 pNA 分子一阶超极化率: 甲醇溶剂中测得的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega) = 22 \times 10^{-30}$ esu^[26], 二氧杂环乙烷溶剂中测得的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega) = 16.9 \pm 0.4 \times 10^{-30}$ esu^[9].

在只考虑溶剂效应时, 在不同溶剂中 pNA, DADB 分子的 η 和 D 基本保持不变. 然而, 考虑色散效应后, 不同溶剂中的 η 和 D 变化较大. 从表 2 中看出, 对 DADB 分子, 随着 ϵ 的增大, $|\eta|$ 值单调增加, 溶剂中的 η 值为气相中 η 值的 1.19—1.55 倍. 而 pNA 分子的情况恰恰相反, $|\eta|$ 随 ϵ

的增大而不断减小. 这可能是由于 1DCT 和 2DCT 分子不同的电荷转移特点引起的; 从表 2 中还可看出, pNA, DADB 分子的 D 均随溶剂 ε 的增大而单

调减小, 且考虑色散效应后分子的 D 值大于只考虑溶剂效应时的计算结果. 本文计算的结果与实验值基本一致^[25].

表 2 波长为 1064 nm 时, 不同溶剂中 pNA 和 DADB 分子的一阶超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 、各向异性比 η 和退偏比 D . β 的单位为 10^{-30} esu

Solvents	ε	PNA			DADB		
		β	η	D	β	η	D
gas	1	5.95	-0.1468	0.2729	4.34	-4.6990	0.4848
1,4-dioxane	2.21	12.22	-0.1275	0.2612	7.48	-5.6058	0.4719
chloroform	4.9	18.16	-0.1112	0.2519	9.19	-6.3613	0.4641
tetrahydrofuran	7.58	19.38	-0.1069	0.2495	9.08	-6.8974	0.4595
acetone	20.7	21.14	-0.1021	0.2469	9.53	-7.1055	0.4580
methanol	32.63	21.07	-0.1012	0.2464	9.43	-7.1955	0.4573
acetonitrile	36.64	21.60	-0.1009	0.2462	9.58	-7.2272	0.4571
water	78.39	22.06	-0.1000	0.2457	9.68	-7.2810	0.4567

4. 结 论

本文计算了溶剂、频率色散对一、二维电荷转移分子 pNA 和 DADB 的非线性光学性质的影响, 得到结论如下: 溶剂对分子的一阶超极化率 β 和紫外吸收光谱有较大影响, 但对一阶超极化率各向异性比 η 和退偏比 D 影响很小; 只考虑溶剂效应时, 由于随着溶剂的 ε 增大, 分子一阶超极化率对角和非对角分量 $|\beta_{yyy}|$, $|\beta_{xxy}|$ 不断增加, 且二者具

有很好的线性相关性, 导致不同溶剂中的 η 和 D 值基本相同; 考虑色散后, 不同溶剂中的 β, η 和 D 值均不同, 1DCT 分子 pNA 与 2DCT 分子 DADB 的 η 值随 ε 的变化规律相反, β 值和 D 值的变化规律相似. 对于 1DCT 分子, $|\eta|$ 值随 ε 的增大而减小, 2DCT 分子的 $|\eta|$ 值随 ε 的增大而增大, 但 1DCT 和 2DCT 分子的 β 值均随 ε 的增大而增大, D 值均随 ε 的增大而减小. 因此在精确的计算中必须考虑溶剂和色散效应.

[1] Liang X R, Zhao B, Zhou Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 723 (in Chinese) [梁小蕊、赵波、周志华 2006 物理学报 **55** 723]

[2] Huang X M, Tao L M, Guo Y H, Gao Y, Wang C K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2570 (in Chinese) [黄晓明、陶丽敏、郭雅慧、高云、王传奎 2007 物理学报 **56** 2570]

[3] 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、逯振平、沈晓鹏、黄志敏、张文涛、白磊 2006 物理学报 **55** 1827]

[4] Wang L, Hu H F, Wei J W, Ceng H, Yu Y S, Wang Z Y, Zhang L J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2987 (in Chinese) [王磊、胡惠芳、韦建卫、曾晖、于澄漆、王志勇、张丽娟 2008 物理学报 **57** 2987]

[5] Lu Z P, Han K, Li H P, Zhang W T, Huang Z M, Shen X P, Zhang Z H, Bai L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5843 (in Chinese) [逯振平、韩奎、李海鹏、张文涛、黄志敏、沈晓鹏、张兆慧、白磊 2007 物理学报 **56** 5843]

[6] Gao C, Xiao Q, Qiu S J, Hou C Q, Xu P P, Liu J Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3578 (in Chinese) [高潮、肖奇、邱少君、侯超奇、许培培、刘建群 2009 物理学报 **58** 3578]

[7] Su Y, Wang C K, Wang Y H, Tao L M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 (in Chinese) [苏燕、王传奎、王彦华、陶丽敏 2004 物理学报 **53** 2112]

[8] Shelton D P, Rice J E 1994 *Chem. Rev.* **94** 3

[9] Teng C C, Garito A F 1983 *Phys. Rev. B* **28** 6766

[10] Woodford J N, Pauley M A, Wang C H 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 1989

[11] Wang C K, Wang Y H, Su Y, Lou Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4409

[12] Wang P, Zhu P W, Wu W, Kang H, Ye C 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 3519

[13] Bella S D, Fraga I 2001 *Chem. Eur. J.* **7** 3738

[14] Luo Y, Lindgren M, Ågren H 1998 *Opt. Mater.* **9** 216

[15] Zhang C Z, Lu C, Zhu J, Wang C Y, Lu G Y, Wang C S, Wu D L, Liu F, Cui Y P 2008 *Chem. Mater.* **20** 4628

- [16] Lee C, Yang W, Parr R G 1998 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A 2003 Gaussian 03, Revision B. 03. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA
- [18] Brasselet S, Zyss J 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 257
- [19] Daniel C, Dupuis M 1990 *Chem. Phys. Lett.* **171** 209
- [20] Zhu W H, Wu G S 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 1
- [21] Marder S R, Cheng L T, Tiemann B G, Friedli A C, Desce M B, Perry J W, Skindhøj J 1994 *Science* **263** 511
- [22] St? helin M, Burland D M, Rice J E 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 245
- [23] Forbes W F 1957 *Can. J. Chem.* **36** 1350
- [24] Zyss J, Oudar J L 1982 *Phys. Rev. A* **26** 2028
- [25] Heesink G J T, Ruiters A G T, van Hulst N F, Bölger B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 999
- [26] Levine B F, Bethea C G 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 2429

Theoretical study of the second-order nonlinear optical properties of one- and two-dimensional charge transfer molecules in solvents*

Li Ming-Xue Han Kui[†] Li Hai-Peng Huang Zhi-Min Zhong Qi Tong Xing Wu Qiong-Hua

(College of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 31 May 2009; revised manuscript received 10 June 2009)

Abstract

The solvent-dependent and frequency-dependent nonlinear optical (NLO) properties of one-dimensional charge transfer (1DCT) molecule, p-nitroaniline (pNA) and two-dimensional charge transfer (2DCT) molecule, 1,3-diamino-4,6-dinitrobenzen (DADB) have been studied by using the density functional theory (DFT) and time-dependent coupled perturbed Hartree-Fock (TDHF) method, respectively. The reasons of the influence of the solvent polarity and incident light frequency on the NLO properties for 1DCT and 2DCT molecules were also discussed. Theoretical results demonstrate that the first hyperpolarizability β and ultraviolet spectra strongly depend on the dielectric constant ϵ of solvent, but solvent polarity has little effect on the anisotropy ratio η and depolarization ratio D due to the linear relationship between $|\beta_{xy}|$ and $|\beta_{yyy}|$ with the increase of the solvent dielectric constant ϵ . In addition, the incident frequency has a great influence on β, η and D . It is found that the solvent effect and the frequency dispersion effect should be considered in calculations for obtaining accurate results.

Keywords: two-dimensional charge transfer molecule, the first hyperpolarizability, solvent effect, frequency dispersion

PACC: 4265, 4270J

* Project supported by the Scientific Research Foundation of China University of Mining and Technology (Grant Nos. OK061064, OK090218).

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