

# 分子动力学模拟方法在非线性光学中的应用\*

赵珂<sup>†</sup> 刘朋伟 韩广超

(山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2011年1月18日收到; 2011年7月1日收到修改稿)

有机分子非线性光学材料在频率转换、电光调制和双光子吸收等方面具有重要的应用. 介绍了近年来分子动力学模拟方法在有机分子非线性光学性质理论研究中的主要应用, 包括电场极化效应、局域场因子、非线性极化率和双光子吸收等. 此外, 结合最新的科研工作, 介绍了分子动力学模拟方法在溶剂效应和聚集效应研究中发挥的重要作用.

**关键词:** 分子动力学模拟, 溶剂效应, 聚集效应, 双光子吸收

**PACS:** 42.65.-k, 71.15.Pd, 33.80.Wz

## 1. 引言

有机非线性光学材料在很多领域都具有重要的应用, 例如可以应用在光学开关、光信息处理、光学微加工、光限幅、光动力学治疗和发展新颖激光等诸多方面<sup>[1-7]</sup>. 20世纪90年代以来, 人们发现了很多有机分子表现出优良的非线性光学响应. 与传统的无机材料相比, 有机分子材料具有许多显著的优点, 比如非线性光学系数大、响应速度快、介电常数低、光学损伤阈值高等. 因此, 有机非线性光学材料及其应用已成为材料科学中一个重要的研究领域.

为了寻求具有强的非线性光学响应的分子材料, 近年来人们合成了很多新颖的分子体系并测量了它们的光学性质<sup>[8-17]</sup>. 同时, 通过量子化学计算方法, 分子结构与性质之间的关系得到了充分的研究, 为非线性光学分子材料的设计与合成建立了有效的理论基础<sup>[18-22]</sup>. 1998年, Albota等<sup>[18]</sup>通过实验测量和理论计算, 对分子结构与双光子吸收特性之间的关系做了开创性的研究, 大大推动了双光子吸收材料的分子设计工作. 目前的理论研究主要采用量子化学计算方法, 例如量子化学中的密度泛函理论被人们普遍用来研究分子的非线性光学性质. 对于相当多的研究体系, 这种方法可以较好地给出分

子光学性质的相对趋势<sup>[23-26]</sup>. 然而, 理论计算设计出的分子体系在实际应用时却经常无法获得预期的效果. 这是因为有机分子的非线性光学性质通常在溶剂环境下测量, 溶质分子特别是极性分子与溶剂之间可能存在较强的相互作用(如氢键), 从而改变了材料分子的结构和光学性质<sup>[23, 25, 27]</sup>. 因此, 理论研究需要考虑溶剂对分子光学性质的影响. 而目前普遍使用的极化连续模型(polarizable continuum model, 简记为PCM)<sup>[28, 29]</sup>无法描述类似氢键的分子间短程相互作用. 此外, 在实际应用中分子具有较高的浓度, 材料分子之间的相互作用也会对光学性质产生重要影响. 例如, 分子之间可能存在偶极-偶极相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 重叠和氢键相互作用, 这些分子间的相互作用可能导致体系产生聚集现象. 1997年, Dalton等<sup>[30]</sup>实验研究发现分子材料的电光系数在浓度较小时随分子浓度的增加而增大, 在一定浓度下达到最大值, 然后随浓度的增加会逐渐减小. 分子间相互作用引起的分子聚集可以解释这一实验现象. 由于分子聚集, 极性分子电光材料会趋于对称结构而失去二阶非线性光学响应. 近年来, 聚集效应不仅在有机光电分子材料方面已成为一个研究热点, 也不断出现在有机分子双光子吸收特性的研究中. 实验和理论都已经发现分子聚集可以提高双光子吸收截面<sup>[31-35]</sup>. 最近, Kim等<sup>[31]</sup>观测到了由于分子聚集引起的双光子吸收增强现象. 通过量

\* 国家自然科学基金(批准号: 10904085, 10974121)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2010AZ002)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhaoke@sdu.edu.cn

子化学计算, Ray 等<sup>[35]</sup>研究发现, 不对称的含锌卟啉分子 J 型聚集的二聚体在红外区相对于单体分子具有增强的双光子吸收截面. 对于分子聚集效应, 以往的理论研究主要采用人为确定的二聚体结构, 应用量子化学方法计算体系的光学性质<sup>[36–39]</sup>, 或者采用简单的 Frenkel 激子模型来拟合实验结果<sup>[40–42]</sup>. 分子体系的结构对确定分子光学性质至关重要, 人为确定的结构并不准确也不全面, 甚至有可能是错误的, 因此理论研究需要寻求更符合实际的方法.

近年来发展的分子动力学(MD)模拟方法<sup>[43]</sup>可以根据牛顿运动定律给出分子构型随时间演化的分布情况, 从中得到系统的含时行为和统计性质. MD 模拟方法能够具体地研究溶液中各种分子间相互作用, 包括溶剂与溶质分子之间和溶质与溶质分子之间的相互作用. 该方法可以更加精确地描述分子溶液的结构, 研究相互作用体系中分子结构的变化. 如果与单个分子的量子化学计算相结合, 将有助于探寻体系宏观性质的微观机制. 目前, MD 模拟方法已经应用于有机分子材料的非线性光学性质的研究中, 包括电场极化效应<sup>[44–50]</sup>、局域场因子<sup>[46, 51–53]</sup>、线性和非线性极化率<sup>[49, 54–57]</sup>以及双光子吸收<sup>[58–60]</sup>等.

## 2. 电场极化效应

有机非线性光学材料的宏观二阶非线性光学响应依赖于微观超极化率 $\beta$ 、分子数密度和体系的非中心对称性. 为了获得非中心对称的宏观结构, 通常的做法是把含有大 $\beta$ 值的有机发色团引入聚合物中, 加热到分子玻璃化转变温度 $T_g$ 以上. 然后外加电场对材料进行极化作用, 使分子按电场方向取向. 经过一段时间的极化, 获得稳定取向后, 冷却样品到室温附近时除去电场, 从而把取向冻结下来. 因此, 聚合物中分子的取向和重新取向过程的研究对于发展非线性光学材料非常重要.

然而, 直到 20 世纪 90 年代末, 研究者才实现了非线性光学聚合物体系电场极化过程的 MD 模拟研究, 主要原因是在实验条件下模拟需要比纳秒量级更长的时间. 为了解决该问题, 人们通常采用比实验值更强的电场强度 $E$ 进行 MD 模拟. 1999 年, Kim 和 Hayden<sup>[44]</sup>第一次对电场极化下的主客型非线性光学聚合物进行了 MD 模拟研究, 研究了掺杂在主体

聚合物甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的氮, 氮-二甲基硝基苯胺(DPNA)分子的取向过程. 电场的极化效应通过分子取向有序参数的系综平均值 $\langle \cos\theta \rangle$ 和 $\langle \cos^3\theta \rangle$ 来描述, 其中 $\theta$ 是分子偶极矩与电场之间的夹角. 应用 MD 模拟所得到的演化结构, 计算了 $\langle \cos\theta \rangle$ 和 $\langle \cos^3\theta \rangle$ 并与理论上的朗之万函数进行了比较, 两者的结果基本一致. 两种不同密度的模拟系统分别模拟了高于和低于玻璃化转变温度 $T_g$ 的情况. 在上述研究中, 模拟采用的电场强度 $E$ 比实验值高得多: 低密度系统中,  $E = 0.5\text{--}5 \text{ kV}/\mu\text{m}$ , 高密度系统中,  $E = 5\text{--}50 \text{ kV}/\mu\text{m}$ . 因此, 计算结果难以与实验得到的一些性质进行比较. 2004 年, Makowska-Janusik 等<sup>[50]</sup>应用模拟退火方法模拟了系统的冷却过程. 仍以 PMMA 作为主体聚合物, 采用 DPNA、4-二甲氨基-4'-硝基苯乙烯和氮, 氮-二丙基-2,4-二硝基-1,5-苯二胺三种不同的掺杂分子来研究尺寸和形状效应. 通过模拟过程中密度-温度变化关系可以确定玻璃化转变温度 $T_g$ . 为了在模拟时间范围内得到稳定的分子取向, 采用的极化电场强度也相当高,  $E = 5\text{--}15 \text{ kV}/\mu\text{m}$ . 2007 年, 瑞典的 Tu 等<sup>[47]</sup>研究了电场极化的掺杂分散红(DR)分子的 PMMA 聚合物, 模拟采用的电场强度 $E = 0.5 \text{ kV}/\mu\text{m}$ , 与实验条件较为接近. 该模拟包括了高于 $T_g$ 的电场极化过程、冷却过程以及除去电场以后系统的弛豫过程. 整个模拟过程分子取向有序参数 $\langle \cos\theta \rangle$ 随模拟时间 $t$ 的演化情况如图 1 所示. 在模拟时间 $t = 3\text{--}19 \text{ ns}$ 内, 模拟温度为 $T = 500 \text{ K}$ , 此时体系处于液态. 在电场的极化作用下, 取向有序参数 $\langle \cos\theta \rangle$ 由小逐渐增大, 说明分子受极化作用逐渐趋于电场方向.  $t = 19\text{--}21 \text{ ns}$ 的模拟对应了体系在电场作用下从 $T = 500 \text{ K}$ 到 $T = 300 \text{ K}$ 的冷却过程, 即模拟退火过程. 在此过程初期, 由于体系尚处于液态, 因此 $\langle \cos\theta \rangle$ 出现微小的振荡, 但到达玻璃态后 $\langle \cos\theta \rangle$ 基本保持了稳定. 在 $t = 21\text{--}27 \text{ ns}$ 模拟过程中除去了电场, 采用 NPT 系综, 在压强 $P = 10^5 \text{ Pa}$ 和温度 $T = 300 \text{ K}$ 的条件下模拟了弛豫过程. 图 1 显示, 在弛豫过程中分子取向基本稳定, 获得了较理想的电场极化效应. 而 Makowska-Janusik 等<sup>[50]</sup>对类似分子体系的模拟结果却发现弛豫过程会引起分子取向较强的波动, 原因是模拟中采用的电场强度远大于实验值, 因此模拟结果不能准确地描述电场极化过程. 基于上述模拟结果, Tu 等<sup>[47]</sup>还计算了宏观的电光系数并分析了其微观机制, 有助于优

化主客型分子聚合物的非线性光学性质. 同样的模拟和计算方法也被用于研究掺杂反-2-(3-(4-(二乙基胺)苯乙烯基)-5,5-二甲基亚环己-2-烯基)丙二腈分子的聚碳酸酯中<sup>[48]</sup>.

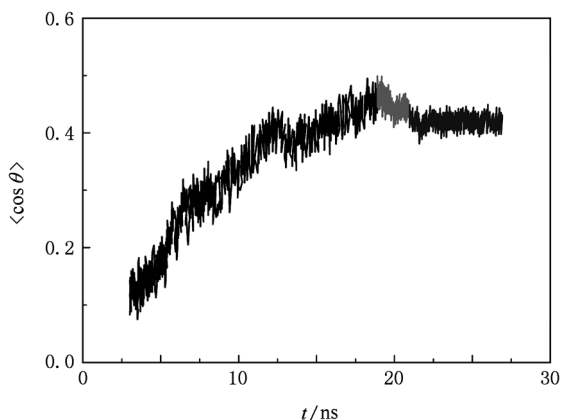


图1 有序参数  $\langle \cos \theta \rangle$  随模拟时间  $t$  的演化<sup>[47]</sup>

### 3. 局域场因子

MD 模拟已经用于探究实验中测量得到的宏观非线性光学性质与量子化学计算得到的微观分子性质之间的定量关系, 比如超极化率. 分子的一阶超极化率  $\beta$  可以通过电场诱导二次谐波 (EFISH) 或超瑞利散射技术进行测定. 由于偶极分子具有较强的偶极矩从而很难在气相下蒸发, 所以难以测得它们在气相下的非线性光学性质. 为了考虑测量中的溶剂效应, 普遍采用局域场因子方法将测量值与单个分子的超极化率联系起来. 精确的局域场因子不仅对于发展计算分子  $\beta$  值的理论方法非常重要, 而且有利于提供相互作用系统中分子行为的信息. 通过 MD 模拟方法获得的局域场因子, 由于较少的简化, 因而结果会比经典的洛伦兹和昂萨格方法更准确.

1999 年, Janssen 等<sup>[51]</sup> 采用 MD 模拟方法计算了液态苯的局域场和宏观线性和非线性光学性质, 模拟得到的线性极化率和折射率与用洛伦兹方法估算的结果基本一致, 而二阶非线性极化率与洛伦兹局域场近似得到的结果相比提高了 8%, 与实验结果符合更好. Reis 等<sup>[52]</sup> 分别采用洛伦兹模型、推广的昂萨格反应场模型和基于 MD 模拟的离散局域场模型计算了液态苯和水的折射率及三次谐波 (THG) 过程的极化率, 三种模型都能够准

确地模拟苯和水的线性响应, 但 THG 极化率计算结果却与实验值符合得不好, MD 模拟得到的 THG 极化率远远大于用昂萨格反应场方法得到的数值. Tu 等<sup>[46]</sup> 通过 MD 模拟研究了氯仿溶剂中 DR 分子体系的 EFISH 性质并与实验结果进行了比较, 在 MD 模拟的基础上结合量子化学计算, 给出了如何预测分子宏观 EFISH 性质的方法, 精确计算了局域场因子. 文献[46]的计算过程如下: 先求一段模拟时间内的取向有序参数  $\langle \cos \theta \rangle$ , 然后与理论上按照玻尔兹曼分布的系综平均值相拟合, 可以得到静电场局域场因子  $f_0$ ; 根据推广的昂萨格局域场公式 (考虑了分子形状)<sup>[46]</sup>, 与频率有关的局域场因子  $f_\omega$  和  $f_{2\omega}$  可以由介质的折射率  $n$  和退极化因子  $L_a$  来确定, 而退极化因子  $L_a$  则与拟合得到的  $f_0$  相联系. 表 1<sup>[46]</sup> 列出了在不同电场  $E$  下根据 MD 模拟计算得到的局域场因子  $f_0$ ,  $f_\omega$ ,  $f_{2\omega}$  和退极化因子  $L_a$ , 并与昂萨格局域场因子  $f_0 = 1.680$ 、洛伦兹局域场因子  $f_\omega = 1.364$  和相应的退极化因子  $L_a = 0.333$  做了比较. 由此可知, 通过 MD 模拟得到的局域场因子  $f_0$  和  $f_\omega$  比昂萨格和洛伦兹局域场因子都小得多. 上述研究结果预示, 在很多实验中, 采用昂萨格和洛伦兹局域场因子估算的极化率可能会比实际值小一些.

表 1 局域场因子  $f_0$ ,  $f_\omega$ ,  $f_{2\omega}$  和退极化因子  $L_a$ <sup>[46]</sup>

$E / \text{kV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	$f_0$	$f_\omega \approx f_{2\omega}$	$L_a$
0.20	1.296	1.177	0.162
0.25	1.329	1.195	0.179
0.30	1.347	1.204	0.187
0.35	1.359	1.211	0.193
0.40	1.367	1.215	0.197
~ 0.00	1.236	1.144	0.132
昂萨格/洛伦兹	1.680	1.364	0.333

### 4. 超极化率和双光子吸收截面

已有的研究表明, 量子化学方法可以成功地预测非线性光学分子的结构与性质的关系, 从而能够为分子的设计与合成提供有效的信息. 但是, 采用量子化学方法优化得到的分子几何结构对应的只是绝对零度下气相的分子结构, 即使应用连续溶剂模型 (如 PCM 模型) 来考虑溶剂环境, 优化出的单个分子结构还是不能反映出真实系统中分子

的结构分布. MD 模拟方法可以明确地把原子间的相互作用考虑进去,并且可以用来研究温度、压强和外电场等因素对体系宏观性质的影响,因此 MD 模拟能够提供特定实验条件下系统准确的结构演化情况.在此基础上,如果与精确的量子化学计算相结合,可以较为准确地预测体系的宏观性质并探究其背后的微观机制.

为了探寻偶氮苯树状大分子的强一阶超极化率的原因,2001年,Yamaguchi等<sup>[55]</sup>根据氯仿溶液中和单层 Langmuir-Blodgett(LB)薄膜中 MD 模拟获得的结构,采用半经验分子轨道理论计算了四级树状分子的一阶超极化率  $\beta$  和紫外—可见光吸收谱.研究发现,溶液中杆形分子的  $\beta$  值随着级数的增加而增大,而 LB 薄膜中分子的  $\beta$  值比溶液中的  $\beta$  值小得多,其原因是薄膜中分子采取了交错式构型.偶极分子材料由于偶极间的相互作用容易形成反平行取向的聚集体. Tu 等<sup>[45]</sup>最近的 MD 模拟研究表明,1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)八极分子在溶液中也产生聚集现象(图2).溶液中的 TATB 分子在热运动和分子间氢键的作用下具有相当大的偶极矩,因此外加电场可以对分子进行取向.对模拟最终构型中每个分子进行量子化学计算,可以得到  $\beta$  的平均值.计算表明,分子体系的非线性光学性质在电场作用下会有所增强.根据该模拟中获得的分子结构,Liu 等<sup>[58]</sup>研究了溶剂效应和聚集效应对 TATB 分子双光子吸收性质的影响.图3所示是文献[58]用来进行双光子吸收截面计算的部分二聚体分子结构,这些二聚体结构直接取自 MD 模拟最终得到的分子构型.2006年,Paterson 等<sup>[59]</sup>曾采用 MD 模拟结合量子化学计算的方法对甲醛和水的双光子吸收性质的溶剂效应做过尝试性研究.先从 MD 模拟结果中取出 1500 个水分子和 1200 个甲醛分子在水溶液中的构型,然后应用杂化耦合簇/分子力学响应理论方法计算了激发能和双光子吸收截面的统计平均值.水分子的计算结果与实验光谱符合较好.

2010年,瑞典皇家工学院理论化学系的 Muragan 等<sup>[56]</sup>应用 Car-Parrinello MD 方法<sup>[61]</sup>研究了有机吡啶盐部花青(stilbazolium merocyanine, 简记为 SM)分子在氯仿和水溶液中一阶超极化率  $\beta$  与单双键键长差(bond length alternation, 简记为 BLA)之间的关系.研究中原子间的相互作用采用了量子力学和分子力学相结合的方法描述. BLA

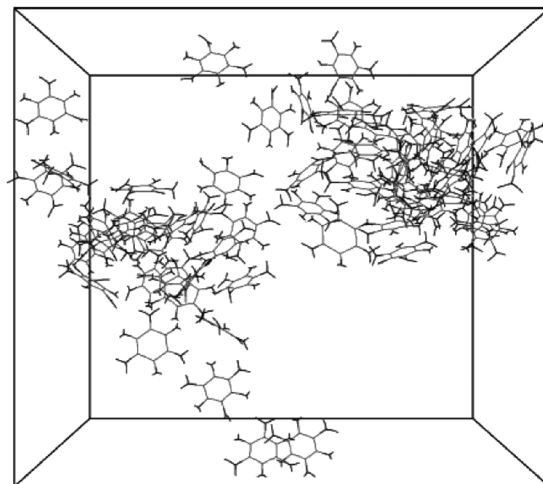


图2 TATB 分子在溶液中产生的聚集现象<sup>[45]</sup>

是反映共轭分子非线性光学性质的重要结构参数,定义为分子共轭通道上单键与双键键长之差的平均值.分子内电子给体或受体的强度、分子的共轭长度、外加电场或不同极性的溶剂环境等均可能对 BLA 参数产生调制作用,从而影响分子的非线性光学性质,因此很多理论和实验工作探讨了  $\beta$  与 BLA 参数之间的关系.但是,目前非线性光学分子在溶剂环境中的有关模拟研究还不多见.这是因为精确的模拟需要考虑有限温度效应、具体的溶质-溶剂相互作用(包括溶质-溶剂间的极化作用)和分子振动对极化率的贡献,对计算能力和计算方法都有很高的要求.在文献[56]的研究中,从水和氯仿溶液的模拟过程中分别取出 56 个和 90 个 SM 分子构型,然后应用含时密度泛函理论,结合 PCM 模型和量子化学/分子力学模型计算了这些分子构型的一阶超极化率  $\beta$ , 研究了相应的 BLA 参数的演化情况.考虑一阶超极化率在偶极矩  $\mu$  方向上的分量  $\beta_\mu$ , 图4给出了采用结合 PCM 的含时密度泛函理论方法计算得到的 SM 分子在水和氯仿溶液中  $\beta_\mu$  与 BLA 之间的关系.此处, BLA 参数定义为 SM 分子中两个单键的平均键长与连接两单键的双键键长之间的差值<sup>[56]</sup>. BLA 为负值说明分子处于电荷分离的共振结构形式.图4表明溶剂的极性对分子的 BLA 参数及其与一阶超极化率的关系有显著影响.此外,Marugan 等<sup>[62-64]</sup>还对多种分子体系在溶液中的几何结构、电子结构和溶剂化频移做了系统的 MD 模拟研究.

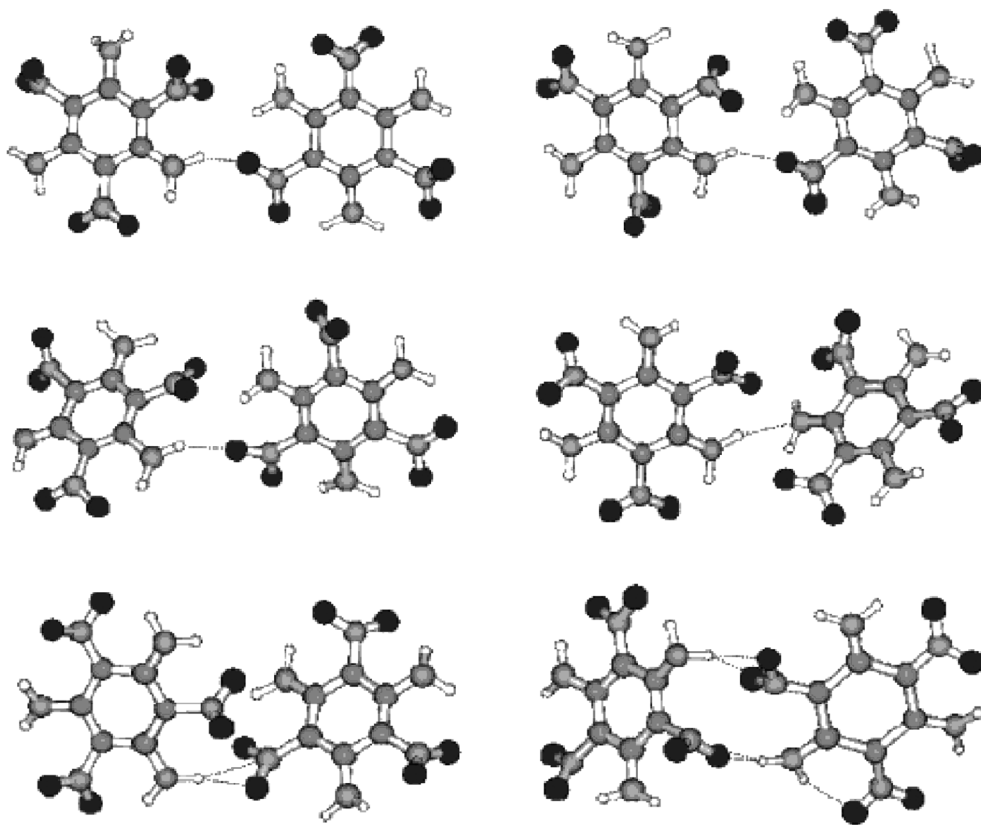


图3 MD模拟得到的TATB分子二聚体结构<sup>[58]</sup>

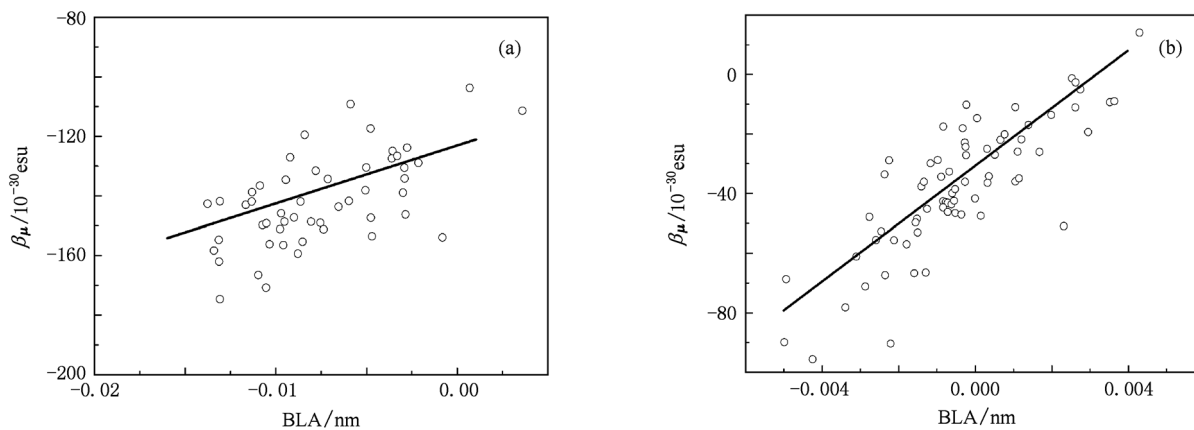


图4  $\beta_\mu$  与 BLA 之间的关系<sup>[56]</sup> (a) 在水溶液中, (b) 在氯仿溶液中

以上均是通过 MD 模拟获取研究体系的结构信息,在此基础上进行精确的量子化学计算,用以研究分子间相互作用,可以有效地预测体系宏观非线性光学性质.然而,当前应用 MD 模拟与量子化学计算相结合的方法,研究有机分子各阶极化率和双光子吸收截面的工作还非常有限,需要进一步对各类分子体系进行系统的研究.

目前国内有很多课题组从事分子非线性光学

性质的测量和理论研究工作,但相关的理论工作主要建立在量子化学计算方法的基础上.值得关注的是,MD 模拟与量子化学计算相结合的研究方法已经见于一些单分子吸收光谱的理论计算中.文献[65,66]利用多种量子化学计算方法结合 MD 模拟,分别采用 PCM 模型、超分子模型和离散/连续溶剂模型研究了偶极分子在各种溶剂下激发能的溶剂化频移,发现采用离散/连续溶剂

模型计算的溶剂化频移与实验符合得很好. 离散/连续溶剂模型如图 5 所示. 图 5(a) 是通过 MD 模拟获得的甲醇水溶液的结构, 从该结构中取出甲醇分子及其附近的一部分水分子进行优

化, 得到甲醇和水的超分子结构(图 5(b)). 然后在超分子结构的基础上再应用 PCM 模型进行量子化学计算, 从而更准确地研究溶剂效应对光学性质的影响.

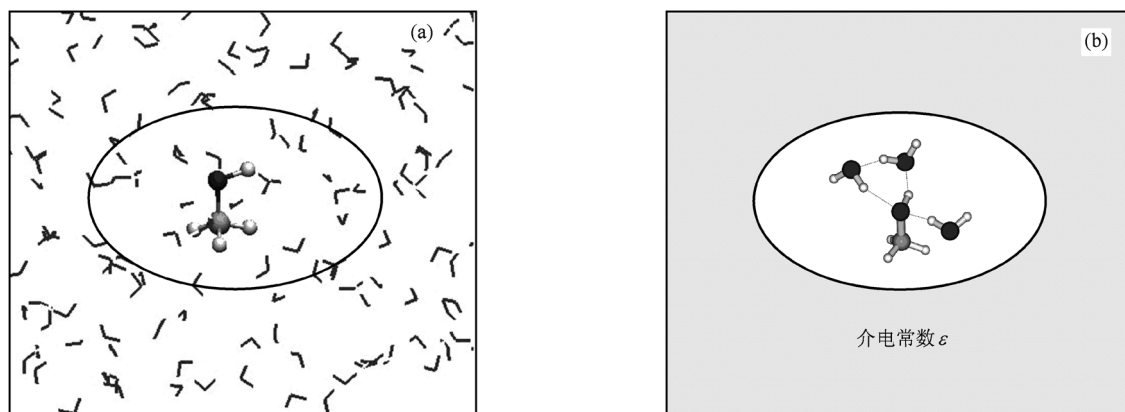


图 5 离散/连续溶剂模型 (a) MD 模拟得到的甲醇水溶液结构, (b) 超分子结构基础上的 PCM 模型

## 5. 我们的研究成果

本研究组近年来应用 MD 模拟结合量子化学计算方法研究了有机分子非线性光学性质, 取得了一些有意义的结果<sup>[57,60]</sup>.

2006 年, Würthner 等<sup>[67]</sup> 提出了一种理想的“头接尾”分子取向机制. 两种偶极部花青分子(图 6) 可以由氢键头尾相连, 形成一种相互平行的取向结构, 从而避免由于偶极相互作用可能导致的反平行取向聚集, 获得有利于增强二阶非线性光学响应的非中心对称结构. 为了证实这种取向机制, 研究分子间相互作用对二阶非线性光学性质的影响, 我们模拟研究了两个分子在氯仿溶液中的结构取向, 考察了不同电场的极化效应和温度效应<sup>[57]</sup>. 通过 MD 模拟, 发现理想的“头接尾”平行结构在溶液中存在的概率并不大. 两个分子可

以通过不同数目的氢键相结合, 在大多数情况下彼此相交成一定角度, 而非理想的平行结构(图 7). 虽然没有出现大概率的“头接尾”结构, 但这种氢键机制有效地抑制了反平行取向. 改变极化电场强度和模拟温度, 发现在较强的电场和较低的温度条件下“头接尾”平行结构出现的概率会有所增大. 通过详细的分析得知两个分子的结构取向是分子的热运动、分子间相互作用和电场极化相互制约共同作用的结果. 模拟中还发现, 两个分子一旦由氢键结合在一起, 复合分子会一直很稳定地存在而不再分开. 根据模拟获得的结构信息, 我们采用量子化学方法对分子结构进行了优化, 得到了三种复合分子的稳定结构, 并计算了这三种结构的线性吸收谱. 结果显示, MD 模拟中概率最大的结构的谱线与实验测量结果最为接近, 说明 MD 模拟可以较准确地反映出测量体系的结构分布. 此外, 我们还计算了各结构分子基态和激发态

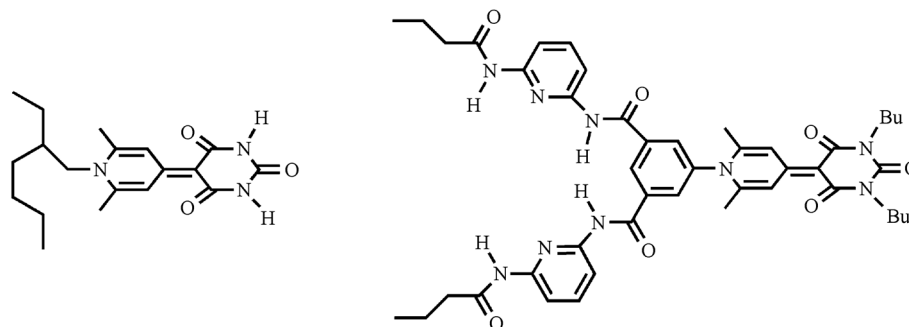


图 6 两种部花青分子的结构式

的电偶极矩以及分子的静态一阶超极化率  $\beta_0$ , 并与实验结果进行了比较. 此项研究为“头接尾”取

向机制提供了理论基础和实验指导, 充分体现了 MD 模拟在非线性光学性质研究中的巨大优势.

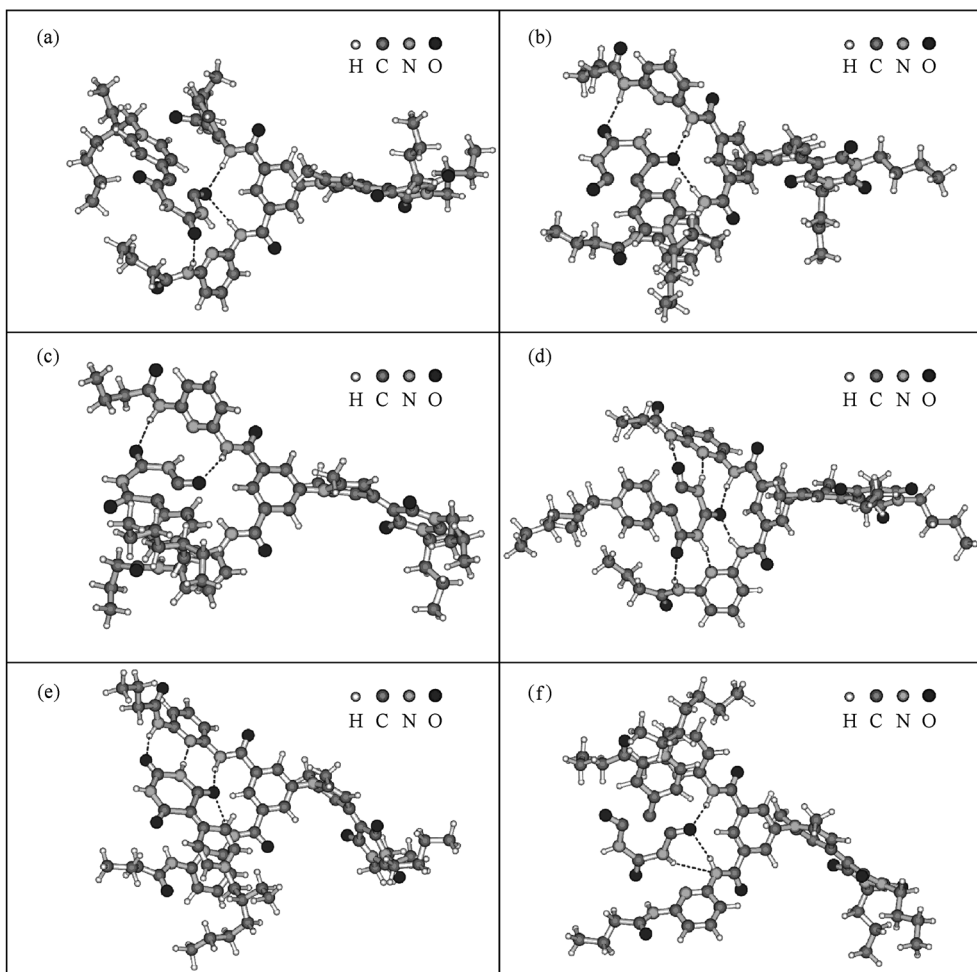


图7 在不同电场强度的极化作用下, MD 模拟得到的复合分子结构<sup>[57]</sup> (a)  $E = 0$  V/nm, (b)  $E = 0.01$  V/nm, (c)  $E = 0.03$  V/nm, (d)  $E = 0.05$  V/nm, (e)  $E = 0.07$  V/nm, (f)  $E = 0.1$  V/nm

2006 年, Terenziani 等<sup>[42]</sup> 实验测量了一组乙酸分子在各种溶液中的线性和非线性光学吸收谱, 同时采用 Davydov-Frenkel 激子模型在 Heitler-London 近似和非 Heitler-London 近似基础上解释了实验结果. 研究的分子体系包括顺-2-(5-(4-(二已基氨基)苯亚甲基)-4-氧代-2-硫酮噻唑烷-3-基)乙酸乙酯分子单体 (1r)、环状二聚体 (2c) 和串行二聚体 (2s) (图 8). 为了研究聚集效应对光学性质的影响, 我们对上述分子进行了详细的理论研究<sup>[60]</sup>. 研究表明, 应用量子化学方法计算的单光子和双光子吸收光谱与实验测量结果存在较大的差异. 借助 MD 模拟方法获知溶液中体系的结构分布信息, 才最终找到了差异存在的原因, 合理地解释了实验结果.

首先采用 PCM 模型处理溶剂效应, 用量子化学

方法优化分子的结构, 计算了几种溶液中分子的单光子吸收光谱. 结果表明, 在氯仿溶液中, 串行二聚体 2s 光谱的峰位相对单体 1r 有较小的红移 (图 9 (a)). 然而实验光谱显示, 2s 谱线峰位相对 1r 是蓝移的, 而且谱线有一定的展宽, 如图 9(b) 所示. 应用响应理论方法, 我们进一步计算了三个分子的双光子吸收截面, 模拟了双光子吸收谱. 结果显示, 2s 的单体平均吸收截面相对 1r 大约有 17% 的减小. 但是, 实验测量的 2s 单体双光子吸收截面却比 1r 小得多, 大约减小了 40%. 此时单纯的量子化学理论计算遇到了困难, 无法解释实验测量得到的 2s 分子线性和非线性吸收光谱的主要特征.

通过仔细分析分子结构发现, 与 1r 和 2a 不同, 2s 分子在溶液中分子间相互作用的影响下, 其结构

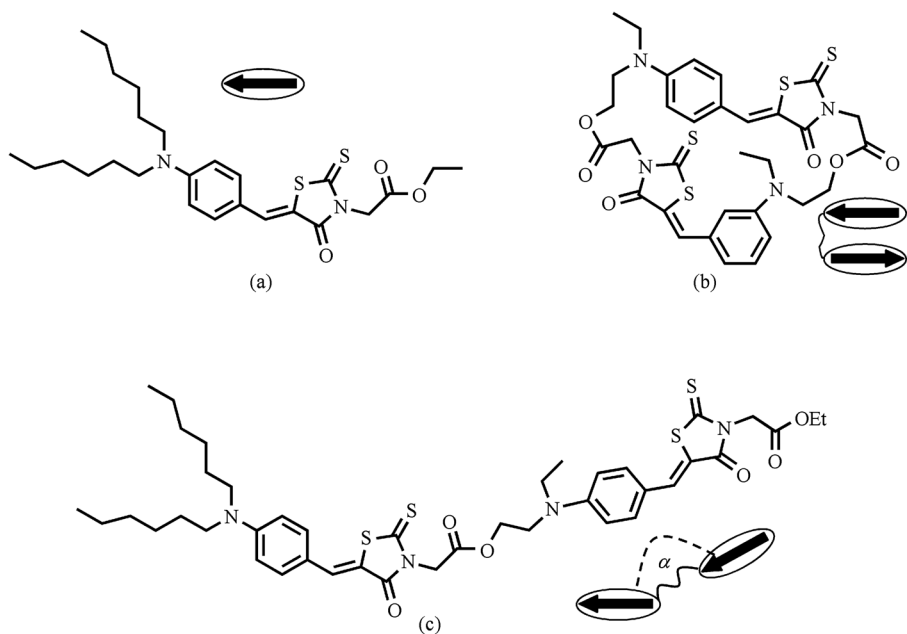


图8 乙酸分子结构式 (a) 单体 1r, (b) 环状二聚体 2c, (c) 串行二聚体 2s

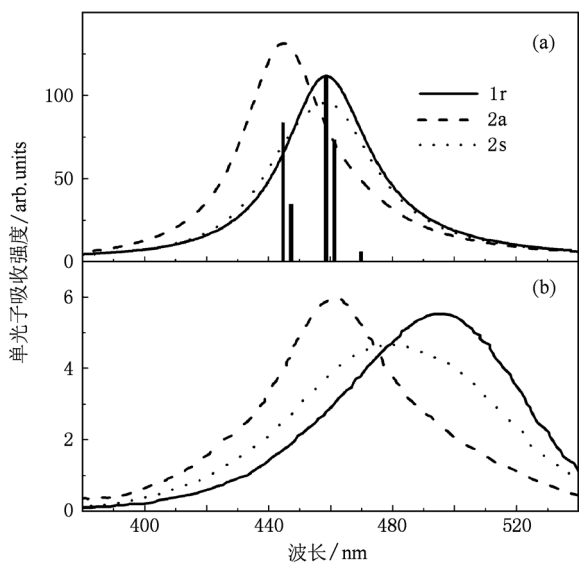


图9 氯仿溶液中的单光子吸收谱<sup>[60]</sup> (a) 理论计算结果, (b) 实验结果

很可能发生较大的变化. 因此,有必要应用 MD 模拟方法研究 2s 分子在溶液中的结构分布. 图 10 给出了氯仿溶液中 2s 分子两端氮原子之间的距离  $d$  随模拟时间  $t$  的变化情况,图中水平虚线位置表示采用量子化学方法优化得到的分子结构中两个氮原子的间距. 由此可以判断,溶液中 2s 分子内两分枝夹角  $\alpha$  (图 8(c)) 的变化范围较大,分子经常采取小角度的构型. 固定一系列分枝夹角  $\alpha$  优化 2s 的结

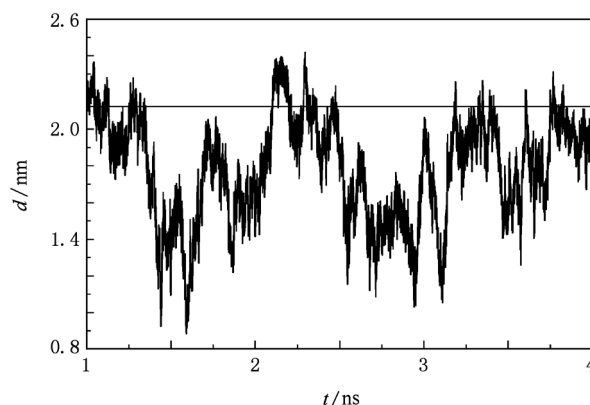


图 10 氯仿溶液中 2s 分子两端氮原子之间的距离  $d$  随模拟时间  $t$  的演化<sup>[60]</sup>

构,发现不同夹角结构的能量相对于放开优化结构的能量差别并不大. 因此在溶液中,在热运动和分子间相互作用下分枝夹角的变化在理论上是极其可能的. 为了探寻结构变化对吸收光谱的影响,我们还计算了小角度和大角度结构的单光子吸收光谱,并与放开优化结构的光谱做了比较. 结果显示,随着夹角的减小光谱逐渐蓝移并展宽,可以很好地解释实验结果. 同时,角度的减小说明两分枝代表的偶极子采取接近反平行的取向,削弱了分子内电荷转移能力,其单枝双光子吸收截面必然会大幅度地减小,从而与实验中双光子吸收性质的观测结果取得了一致.



## 6. 总结与展望

已有的研究表明, MD 模拟在非线性光学过程和性质研究中表现出极大的优越性. 它不仅可以明确地考虑原子间的相互作用, 而且可以研究温度、压强和其他相关因素(如电场)对体系宏观性质

的影响. 它有助于探求体系宏观性质的微观机制, 更有效地模拟实验过程, 为分子设计提供有益的建议. 目前, 应用 MD 模拟结合量子化学的方法对有关溶剂效应和聚集效应的研究仍处于起步阶段, 今后还需要做更系统的深入研究. 相信 MD 模拟方法在非线性光学领域中将会发挥重要作用, 成为与实验互补的非常有力的研究工具.

- [1] Denk W, Strickler J H, Webb W W 1990 *Science* **248** 73
- [2] Köhler R H, Cao J, Zipfel W R, Webb W W, Hansen M R 1997 *Science* **276** 2039
- [3] Ehrlich J E, Wu X L, Lee I Y, Hu Z Y, Roeckel H, Marder S R, Perry J 1997 *Opt. Lett.* **22** 1843
- [4] He G S, Zhao C F, Bhawalkar J D, Prasad P N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3703
- [5] Bhawalkar J D, He G S, Prasad P N 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1041
- [6] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M 1989 *Science* **245** 843
- [7] Dvornikov A S, Rentzepis P M 1995 *Opt. Commun.* **119** 341
- [8] Chung S J, Kim K S, Lin T C, He G S, Swiatkiewicz J, Prasad P N 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 10741
- [9] Chung S J, Lin T C, Kim K S, He G S, Swiatkiewicz J, Prasad P N, Baker G A, Bright F V 2001 *Chem. Mater.* **13** 4071
- [10] Adronov A, Fréchet J M J, He G S, Kim K S, Chung S J, Swiatkiewicz J, Prasad P N 2000 *Chem. Mater.* **12** 2838
- [11] Drobizhev M, Karotki A, Rebane A, Spangler C W 2001 *Opt. Lett.* **26** 1081
- [12] Yang W J, Kim D Y, Kim C H, Jeong M Y, Lee S K, Jeon S J, Cho B R 2004 *Org. Lett.* **6** 1389
- [13] Meng F, Li B, Qian S, Chen K, Tian H 2004 *Chem. Lett.* **33** 470
- [14] Drobizhev M, Karotki A, Dzenis Y, Rebane A, Suo Z, Spangler C W 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7540
- [15] Porres L, Mongin O, Katan C, Charlot M, Pons T, Mertz J, Blanchard-Dense M 2004 *Org. Lett.* **6** 47
- [16] Humphrey J L, Kuciauskas D 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3902
- [17] Chen W, Li Z R, Wu D, Li Y, Sun C C, Gu F L 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 10977
- [18] Albota M, Beljonne D, Bredas J L, Ehrlich J E, Fu J, Heikal A A, Hess S E, Kogej T, Levin M D, Marder S R, Maughon D M, Perry J W, Röckel H, Rumi M, Subramaniam G, Webb W W, Wu X, Xu C 1998 *Science* **281** 1653
- [19] Wang C K, Macak P, Luo Y, Ågren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [20] Macak P, Luo Y, Norman P, Ågren H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7055
- [21] Nguyen K A, Rogers J E, Slagle J E, Day P N, Kannan R, Tan L S, Fleitz P A, Pachter R 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 13172
- [22] Nguyen K A, Day P N, Pachter R 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 13943
- [23] Wang C K, Zhao K, Su Y, Ren Y, Zhao X, Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1208
- [24] Sun Y H, Zhao K, Wang C K, Luo Y, Yan Y X, Tao X T, Jiang M H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **394** 176
- [25] Zhao K, Ferrighi L, Frediani L, Wang C W, Luo Y 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 204509
- [26] Zhao K, Sun Y H, Wang C K, Luo Y, Zhang X, 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]
- [27] Luo Y, Norman P, Macak P, Ågren H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 4718
- [28] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R 2005 *Chem. Rev.* **105** 2999
- [29] Tomasi J, Persico M 1994 *Chem. Rev.* **94** 2027
- [30] Dalton L R, Harper W, Robinson B H 1997 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** 4842
- [31] Kim S, Ohulchanskyy T Y, Pudavar H E, Pandey R K, Prasad P N 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2669
- [32] D'Avino G, Terenziani F, Painelli A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 25590
- [33] Collini E, Ferrante C, Bozio R 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2
- [34] Collini E, Ferrante C, Bozio R, Lodib A, Ponterini G 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 1573
- [35] Ray P C, Sainudeen Z 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 12342
- [36] Sainudeen Z, Ray P C 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 9095
- [37] Guillaume M, Botek E, Champagne B, Castet F, Ducasse L 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7390
- [38] Ray P C, Leszczynski J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **419** 578
- [39] Datta A, Pati S K 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8420
- [40] Beljonne D, Wenseleers W, Zojer E, Vogel H, Pond S J K, Perry J W, Marder S R, Bredas J L 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 631
- [41] Katan C, Terenziani F, Mongin O, Werts M H V, Porres L, Pons T, Mertz J, Tretiak S, Blanchard-Desce M 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 3024

- [42] Terenziani F, Morone M, Gmouh S, Blanchard-Desce M 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 685
- [43] Leach A R 2001 *Molecular Modeling Principles and Applications* (2nd ed) (Harlow: Pearson Education Limited) pp353—393
- [44] Kim W K, Hayden L M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5212
- [45] Tu Y, Luo Y, Ågren H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16730
- [46] Tu Y, Luo Y, Ågren H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8971
- [47] Tu Y, Zhang Q, Ågren H 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3591
- [48] Zhang Q, Tu Y, Tian H, Ågren H 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 10645
- [49] Reis H, Makowska-Janusika M, Papadopoulos M G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8931
- [50] Makowska-Janusik M, Reis H, Papadopoulos M G, Economou I G, Zacharopoulos N 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 588
- [51] Janssen R H C, Bomont J M, Theodorou D N, Raptis S, Papadopoulos M G 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6463
- [52] Reis H, Papadopoulos M G, Theodorou D N 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 876
- [53] Zhang Q, Tu Y, Tian H, Ågren H 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 014501
- [54] Nielsen C B, Christiansen O, Mikkelsen K V, Kongsted J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 154112
- [55] Yamaguchi Y, Yokomichi Y, Yokoyama S, Mashiko S 2001 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **545** 187
- [56] Murugan N A, Kongsted J, Rinkevicius Z, Ågren H 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 16453
- [57] Zhao K, Tu Y, Luo Y 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 10271
- [58] Liu K, Wang Y H, Tu Y, Ågren H, Luo Y 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 4387
- [59] Paterson M J, Kongsted J, Christiansen O, Mikkelsen K V, Nielsen C B 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 184501
- [60] Zhao K, Liu P W, Wang C K, Luo Y 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 10814
- [61] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [62] Murugan N A, Kongsted J, Rinkevicius Z, Aidas K, Ågren H 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 13349
- [63] Murugan N A, Kongsted J, Rinkevicius Z, Ågren H 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1290
- [64] Murugan N A, Jha P C, Rinkevicius Z, Ruud K, Ågren H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 234508
- [65] Meng S, Ma J 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 4313
- [66] Meng S, Ma J, Jiang Y S 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 4128
- [67] Würthner F, Schmidt J, Stolte M, Wortmann R 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 3842

## Applications of molecular dynamics simulation in nonlinear optics\*

Zhao Ke<sup>†</sup> Liu Peng-Wei Han Guang-Chao

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

(Received 18 January 2011; revised manuscript received 1 July 2011)

### Abstract

Organic nonlinear optical molecular materials have a number of important applications in frequency transformation, electrooptic modulation, two-photon absorption and so on. In this paper, we introduce the main applications of molecular dynamics simulation in theoretical study on nonlinear optical properties of organic molecules, including the electric field poling effects, the local field factors, the nonlinear susceptibilities, and the two-photon absorption. In addition, the important roles played by molecular dynamics simulation in the study of solvent and aggregation effects are also illustrated in combination with the recent research.

**Keywords:** molecular dynamics simulation, solvent effect, aggregation effect, two-photon absorption

**PACS:** 42.65.-k, 71.15.Pd, 33.80.Wz

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904085, 10974121) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2010AZ002).

<sup>†</sup> E-mail: zhaoke@sdnu.edu.cn