

轮烯衍生物电子结构及三阶非线性光学性质的理论研究

陈盈盈 韩奎 李海鹏 李明雪 唐刚 沈晓鹏

Electronic structures and third-order nonlinear optical properties of annulenes derivatives

Chen Ying-Ying Han Kui Li Hai-Peng Li Ming-Xue Tang Gang Shen Xiao-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 127801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.127801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强磁场对金属离子掺杂 CaTiO_3 结构和光学性能的影响

[Effects of high magnetic field on structure and optical properties of metal ions doped modified \$\text{CaTiO}_3\$](#)

物理学报.2014, 63(22): 227803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227803>

SN^- 分子离子的势能函数和光谱常数研究

[Potential energy function and spectroscopic parameters of \$\text{SN}^-\$ molecular ion](#)

物理学报.2013, 62(11): 113102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113102>

外场作用下蒽分子的激发特性研究

[Effects of external electric field on the excitation properties of anthracene molecule](#)

物理学报.2013, 62(7): 073104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073104>

轮烯衍生物电子结构及三阶非线性光学性质的理论研究*

陈盈盈 韩奎[†] 李海鹏 李明雪 唐刚 沈晓鹏

(中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221116)

(2014年12月3日收到; 2015年1月28日收到修改稿)

苯轮烯衍生物具有良好的非线性光学性质. 运用密度泛函理论在不同理论水平和不同基组下计算了轮烯衍生物的静态极化率 α 和静态第二超极化率 γ . 采用含时密度泛函 TD-B3LYP 方法计算了轮烯分子的紫外吸收光谱. 结果发现: 弥散函数对静态线性极化率 α 和第二超极化率 γ 的计算结果都有显著的影响; 共轭体系的大小和引入的推拉电子基团可以调节轮烯衍生物的第二超极化率. 添加推拉电子基团后不仅能得到更高的非线性光学系数, 也能保证有较好的透光性能, 表明轮烯分子兼具有较高的三阶非线性光学响应和在可见光波段具有良好的透光性的特性. 此外, 采用 CAM-B3LYP 方法计算了分子 1-1 和分子 2-2 的动态(超)极化率. 计算结果表明: 在近红外区, 随着入射光频率的增大, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ 和 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 都随之增大, 出现近共振增强效应; 在远离共振条件下, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ 和 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 变化平缓.

关键词: 轮烯衍生物, 第二超极化率, 紫外吸收光谱, 量子化学计算

PACS: 78.30.Jw, 42.65.An, 78.40.-q, 31.15.-p

DOI: 10.7498/aps.64.127801

1 引言

有机分子材料由于具有较大的非线性极化率、较低的介电常数、超快的响应速度以及易于“裁剪”等优点, 使其在光学器件、数据处理和光信息处理等光电子学和光子学领域有着潜在的应用价值, 成为当前物理、化学、材料等许多学科的研究热点之一^[1-4]. 在非线性光学领域中, 目前的研究热点主要集中在如何获得新型的高非线性有机材料上. 通过实验方法在大量的候选材料中选出的具有非线性光学活性的物质, 然后经过繁琐的合成常常得到一些非线性光学性质并不理想的材料. 为了得到更好的非线性光学材料, 人们反过来对这些有机材料的结构以及性质从理论上进行更加深入的研究, 为进一步设计合成非线性光学分子材料提供理论指导^[5-7].

宏观无序性材料、无分子内电荷转移的分子或中心对称结构的分子并不具有二阶非线性光学性质, 但是可能具有三阶非线性光学性质. 实验结果表明^[8,9], 分子的结构类型与材料的三阶非线性光学性质有着紧密的联系, 例如, D- π -A (电子给体-共轭桥-电子受体) 型结构和 D- π -D- π -A 型分子作为当前研究非线性光学材料的两种典型结构^[10,11], 具有这两种结构的分子均具有良好的非线性光学效应. 研究者们通过研究这两种典型结构, 希望能找到提高分子的非线性光学系数的方法, 从而获得性能优良的非线性材料^[12].

非线性光学响应源于电子云分布在外场下的极化. 传统的 D- π -A 型分子 (如对硝基苯胺、偶氮苯等) 具有一维电荷转移特性, 增加 π 共轭桥的长度可以大幅度提高第一超极化率, 但是随之而来的是 π 成键分子轨道和 π^* 反键分子轨道的能级相互靠近, 因而发生吸收光谱最大吸收峰红移, 降低了

* 国家自然科学基金 (批准号: 61372048, 11347123) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2013XK04) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: han6409@263.net

材料的透明性^[13]. 如何得到一种既具有高的非线性光学响应又具有好的光透明性的非线性光学分子是当今有机材料非线性光学领域的重要课题之一. 有机分子的非线性光学特征主要取决于分子的结构, 因此, 深入系统地研究分子的不同结构对其非线性光学效应的影响, 建立分子结构-性质的关系至关重要.

近年来, 二维电荷转移分子如轮烯衍生物由于能很好地兼备大的二阶非线性光学系数及良好的透光性, 具有十分诱人的应用前景, 近年来引起了人们的极大兴趣^[14]. 环轮烯类化合物在高性能复合材料、感光材料、电化学材料等领域有着优越的性能^[15,16]. 该类化合物具有种类多、结构易拓展、易形成可控共轭体、可掺杂降低对称性提高非线性性能、能产生刚性分子结构等特性, 近年已引起研究人员的重视, 成为研究的热点材料^[17]. 文献^[18, 19]对轮烯衍生物的几何构型、取代基种类和位置对二阶非线性光学性质的影响以及分子前沿轨道和电子光谱性质进行了讨论研究. 然而关于轮烯衍生物的三阶非线性光学性质以及第二超极化率的频率色散效应的文献报道并不多.

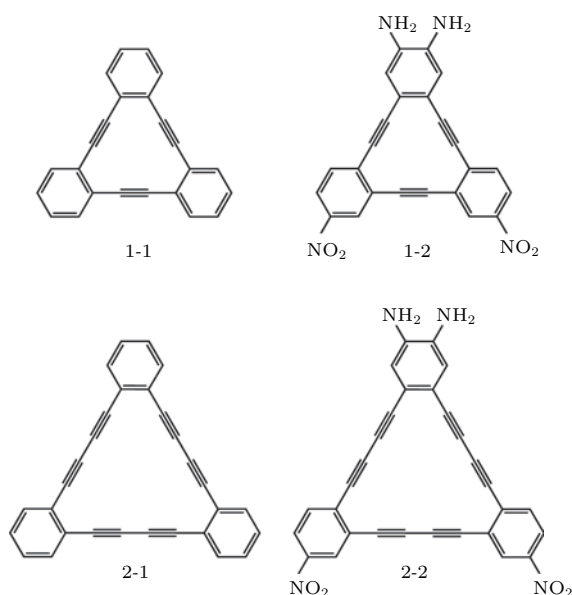


图1 模型分子结构

Fig. 1. Chemical structures of the model molecules.

本文设计了两种 π 共轭桥结构的轮烯结构分子, 分子构型如图1所示. 基于密度泛函理论, 计算了轮烯衍生物的紫外吸收光谱、静态第二超极化率和含频第二超极化率. 研究了选择不同理论水平

(HF, B3LYP, CAM-B3LYP 和 BHandHLYP) 和不同基组对极化率计算结果的影响.

2 计算方法

分子非线性光学性质起源于分子在外电场作用下电荷转移, 使偶极矩发生变化. 分子体系的能量可按 Taylor 级数展开为

$$U(\mathbf{E}) = U(0) - \sum_i \mu_i E_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l - \dots,$$

其中, 下标 i, j, k, l 均表示 Cartesian 坐标系的主轴方向 x, y, z ; $U(\mathbf{E})$ 代表在外场 \mathbf{E} 中的分子体系能量; $U(0)$ 表示在无外场 \mathbf{E} 下的分子体系能量; μ_i 表示偶极矩在 i 方向的分量; E_i 表示外电场在 i 方向的分量; $\alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijkl}$ 分别代表线性极化率、第一超极化率、第二超极化率张量元. 在动态电场中, $\alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijkl}$ 与其频率相关并且会产生不同的光学现象^[20]. 其中属于三阶非线性现象的有: 克尔效应、自聚焦现象、三次谐波产生、四波混频和双光子吸收等. 本文中运用的线性极化率和第二超极化率的平均值表达式为^[21]

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

$$\gamma = \frac{1}{5}[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{xxzz})].$$

密度泛函理论、含时密度泛函理论和长程校正泛函被广泛地用于有机分子非线性光学性质计算研究^[22-26]. 本文在 AM1 优化分子结构的基础上, 采用密度泛函 B3LYP 方法在 6-31+G(d) 基组对 4 个模型分子进行结构优化得到最稳定结构. 在稳定结构的基础上, 利用不同理论水平和不同基组计算了不同分子的静态线性极化率和第二超极化率, 在 TD-B3LYP/6-31+G(d) 水平上分别计算分子的电子吸收光谱, 利用长程校正泛函 CAM-B3LYP 方法在 6-31+G(d) 基组计算了分子 1-1 和分子 2-2 的动态(超)极化率, 本文计算均使用 Gaussian09 程序完成.

3 结果与讨论

3.1 不同理论水平和基组对(超)极化率的影响

已有研究^[27]表明,选择不同的哈密顿算符和不同的基组对极化率的计算有着明显的影响.为了研究不同理论水平上基组与极化率计算之间的关系,本文选取了六种常用的基组:6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), 分别在HF, B3LYP, CAM-B3LYP和BHandHLYP理论方法下计算分子1-1的静态线性极化率 α 和静态第二超极化率 γ ,计算结果如图2和图3所示.

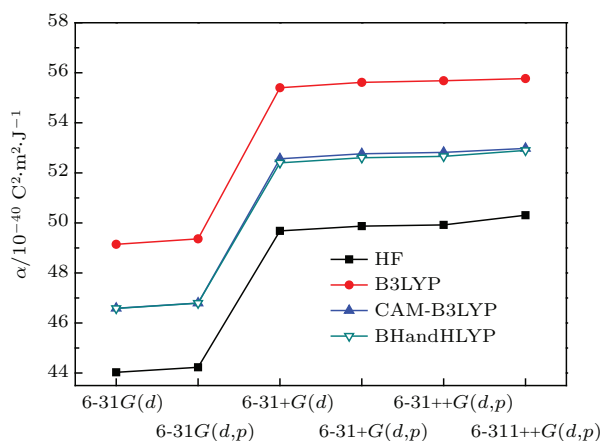


图2 (网刊彩色) 不同理论方法下分子1-1的静态线性极化率 α 的基组效应

Fig. 2. (color online) The basis set effect of static linear polarizabilities α of molecule 1-1 calculated at various levels of theory.

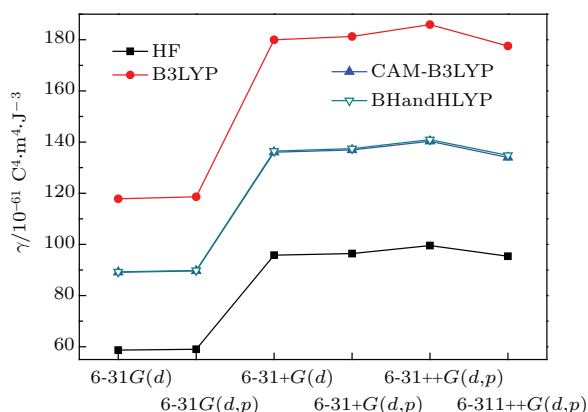


图3 (网刊彩色) 不同理论方法下分子1-1的静态第二超极化率 γ 的基组效应

Fig. 3. (color online) The basis set effect of static second hyperpolarizabilities γ of molecule 1-1 calculated at various levels of theory.

由图2和图3可以看出,基组和哈密顿算符显然对极化率的计算结果有显著的影响.基组6-31G(d,p) \equiv [1s1sp1sp1d/2s1p]对比6-31G(d)多添加了一个极化函数,然而对计算结果并没有太大变化,可见添加极化函数对于计算极化率并没有显著的影响,极化函数不是主要影响极化率的主要因素.比较基组6-31+G(d)与6-31+G(d,p)也进一步证实了以上结论.比较基组6-31G(d)与6-31+G(d),后者增加了一个弥散函数,计算结果显示,无论是静态线性极化率 α 还是静态第二超极化率 γ 都有显著的影响,显然增加弥散函数的基组能得到更为精确的计算结果^[28,29].但是,基组从6-31+G(d,p)到6-31++G(d,p),6-311++G(d,p)变化时静态线性极化率 α 和静态第二超极化率 γ 只有较小的波动,基本保持不变的状态,可见继续增大基组,极化率结果变化不大.因此,为了节约计算资源在计算分子动态极化率时选取6-31+G(d)基组.从图3还可以看出,在不同理论水平下,选择同样的基组,第二超极化率的结果有: $\gamma_{\text{B3LYP}} > \gamma_{\text{CAM-B3LYP}} \approx \gamma_{\text{BHandHLYP}} > \gamma_{\text{HF}}$.我们采用CAM-B3LYP方法计算分子动态(超)极化率.

表1 偶极矩、静态线性极化率和第二超极化率的计算值
Table 1. The calculated values of dipole moment μ , static linear polarizabilities α , and the second hyperpolarizabilities γ .

分子	μ/Cm	$\alpha/10^{-40} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$	$\gamma/10^{-61} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^{-3}$
1-1	0	52.56	136.04
1-2	43.92	68.01	433.26
2-1	0.05	75.69	275.13
2-2	54.63	94.87	1032.70

偶极矩、静态线性极化率 α 和静态第二超极化率 λ 的计算结果列于表1.分子1-1和2-1分别是分子1-2和2-2的母体,添加了给体和受体的分子1-2,2-2的第二超极化率是没有取代基分子1-1,2-1的3到4倍,可见D- π -A构型的分子有良好的非线性光学特性,添加给体、受体能够增强推拉电子的能力从而获得较好的非线性光学系数.比较不同共轭体系构型分子1-1,2-1,1-2和2-2,分子2-1和2-2的第二超极化率远大于分子1-1和1-2,是其两倍多.可见,在一定的范围内,增大共轭体系可以提高第二

超极化率. 然而, 线性极化率则没有因为是否存在取代基或者拥有较大的共轭体系而有明显变化, 这说明分子构型变化对线性极化率没有显著影响. 相比较而言, 第二超极化率对分子构型有着强烈的依赖性, 主要体现在两个方面: 第一是否存在给体、受体基团对电子的推拉作用; 第二共轭体系大小是否得当. 通过对分子体系的第二超极化率的比较, 我们可以看出, 恰当的给体和受体较之共轭体系对非线性光学系数的影响更显著.

3.2 分子吸收光谱和前线分子轨道分析

在优化的几何构型基础上, 用TD-B3LYP/6-31+G(d,p)方法计算了所给4个分子的紫外吸收光谱, 表2列出了分子体系振子强度较大的2个主要吸收峰, 并对其电子跃迁进行了指认. 计算结果表明, 各分子的最大吸收波长范围在近紫外波段(200—400 nm), 对于可见光波段(400—800 nm)有良好的穿透性, 即其透明性很好. 从表2可以看出, 分子1-1和1-2的主要吸收峰位于300 nm附近, 分子2-1和2-2的吸收峰位于370 nm附近. 分子1-1同分子2-1的差别在于其共轭桥结构, 可见, 共轭桥

构型的变化对分子紫外吸收光谱主峰(即peak 1)有较为明显的影响, 共轭体系的增大使得吸收光谱发生红移, 类似的结论也可以从分子1-2同分子2-2的比较中得出. 同时, 与分子1-1(分子2-1)相比, 添加推、拉电子基团的分子1-2(分子2-2)的紫外吸收光谱主峰存在蓝移现象. 这不同于其他的分子紫外吸收光谱的取代基效应. 例如, 在4-二苯丁二炔衍生物中, 增加给体、受体取代基后, 由于取代基引起分子电荷转移加强, 致使紫外吸收光谱的吸收峰红移, 随之材料透光性降低, 形成“非线性-透光性的矛盾”. 我们的计算表明, 轮烯衍生物可以解决这一矛盾, 即在添加了推拉电子基团后能得到更高的非线性光学系数的同时, 也能保证有较好的透光性能, 这对于设计合成具有大非线性系数和良好透光性的非线性光学材料具有很好的指导意义. 从表1和表2还可以看出, 对于相同的推拉电子基团, 增大共轭长度, 轮烯衍生物分子的最高分子占据轨道与最低分子占据轨道能级差 ΔE_{HL} 降低, 跃迁能减小, 这有利于提高分子的非线性光学系数. 类似的现象在半花菁衍生物体系中也有发现^[30].

表2 各分子体系的前线轨道能级差 ΔE_{HL} 及主要吸收光谱
Table 2. The calculated ΔE_{HL} of molecular frontier orbits and the absorption spectra.

分子	$\Delta E_{HL}/\text{eV}$	peak 1			peak 2		
		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	f	Assignment	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	f	Assignment
1-1	4.07	305.4	0.969	$H-0 \rightarrow L+1$ (+58%)	261.8	0.175	$H-2 \rightarrow L+2$ (+26%)
				$H-1 \rightarrow L+0$ (34%)			$H-1 \rightarrow L+1$ (26%)
				$H-0 \rightarrow L+2$ (+58%)			$H-0 \rightarrow L+4$ (26%)
				$H-2 \rightarrow L+0$ (34%)			$H-0 \rightarrow L+5$ (+26%)
							$H-2 \rightarrow L+1$ (+26%)
1-2	4.15	299.5	0.775	$H-2 \rightarrow L+2$ (+76%)	390.3	0.623	$H-1 \rightarrow L+0$ (+88%)
				$H-0 \rightarrow L+1$ (+48%)			
2-1	3.30	376.7	0.715	$H-1 \rightarrow L+0$ (48%)	314.8	0.294	$H-0 \rightarrow L+2$ (+74%)
				$H-1 \rightarrow L+1$ (+48%)			$H-1 \rightarrow L+2$ (+75%)
				$H-0 \rightarrow L+0$ (+48%)			
2-2	3.42	363.3	0.814	$H-0 \rightarrow L+3$ (+31%)	459.9	0.595	$H-1 \rightarrow L+0$ (+78%)
				$H-1 \rightarrow L+2$ (+38%)			
				$H-3 \rightarrow L+0$ (+24%)			

注: Assignment 表示各前线轨道跃迁成分的指认.

3.3 (超)极化率的频率色散关系

在优化构型的基础上, 用CAM-B3LYP方法在6-31+G(d)基组下计算了分子1-1和分子2-2的动态(超)极化率, 结果如图4所示. 从图4可以

发现: 基频光对动态线性极化率和第二超极化率影响较为明显, 尤其在近红外区, 随着入射光频率的增大, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ 和 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 都随之变化; 在远共振条件下, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 变化

平缓, 但在到了近红外区 (<1000 nm) 时, 三者变化剧烈. 分子 1-1 的 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 出现近共振增强效应, 然而, 分子 2-2 的 $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$,

$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 均出现近共振增强效应. 分子 1-1 与分子 2-2 的共振区域均在 400 nm 到 800 nm 间, 并且 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 对光频依赖性更强.

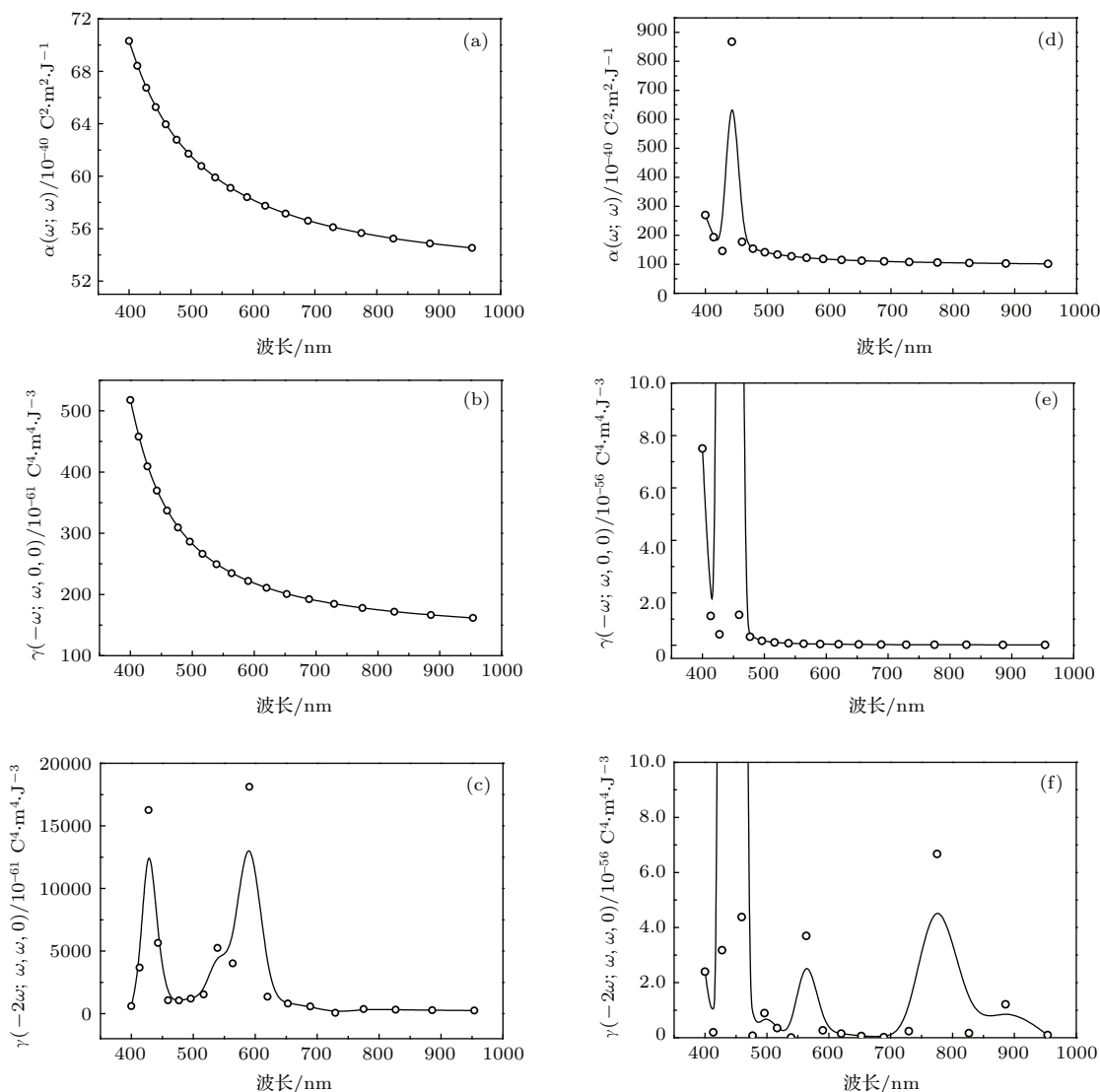


图4 分子 1-1 的 (a) $\alpha(\omega; \omega)$, (b) $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, (c) $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 的色散关系; 分子 2-2 的 (d) $\alpha(\omega; \omega)$, (e) $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, (f) $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 的色散关系 (图中的曲线是用 B 样条插值函数拟合得到)

Fig. 4. The frequency dispersion relationships of (a) $\alpha(\omega; \omega)$, (b) $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, (c) $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ of molecule 1-1; the frequency dispersion relationships of (d) $\alpha(\omega; \omega)$, (e) $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$, (f) $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ of molecule 2-2 (the curves in the figures are fitted by using B-sample function).

4 结 论

本文研究了轮烯衍生物分子在不同理论水平和不同基组下的静态线性极化率和静态第二超极化率, 并利用 CAM-B3LYP 方法在 6-31+G(d) 基组计算了分子 1-1 和分子 2-2 的动态极化率. 计算结果表明, 添加极化函数对于计算静态极化率并没有

显著的影响, 极化函数不是影响极化率的主要因素. 但是, 增加弥散函数, 无论是静态线性极化率 α 还是第二超极化率 γ 都有显著的影响. 第二超极化率对分子构型有着强烈的依赖性, 共轭长度的增大和推拉电子基团的引入这两个方面都能够显著地增强轮烯衍生物的第二超极化率. 但是推拉基团的引入比共轭体系的增加更为显著, 可能的原因是给受体基团的引入提供了大量可极化的电子,

而共轭长度的增加仅仅是增加了电子的离域程度. 同时推拉电子基团的添加不仅能得到更高的非线性光学系数, 而且也能保证有较好的透光性能, 这对于设计合成具有大非线性系数和良好透光性的非线性光学材料具有很好的指导意义. 最后, 我们研究了第二超极化率的色散效应, 发现在近红外区, 随着入射光频率的增大, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ 和 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 都随之变化, 在远离共振条件下, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ 和 $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ 变化平缓. 本文的研究有利于深入了解轮稀分子结构和非线性光学性能的关系, 为高性能非线性光学分子设计和合成提供理论参考.

参考文献

- [1] Ye C, Zyss J 1996 *Theory and Practice of Nonlinear Optical Molecules* (Beijing: Chemical Industry Press) pp1-3 (in Chinese) [叶成, 习斯 J 1996 分子非线性光学的理论与实践 (北京: 化学工业出版社) 第 1—3 页]
- [2] Zhu J, Lü C G, Hong X S, Cui Y P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2850 (in Chinese) [朱菁, 吕昌贵, 洪旭升, 崔一平 2010 物理学报 **59** 2850]
- [3] Wang Y D, Meng Y, Wang S L, An Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127105
- [4] Manjunatha K B, Dileep R, Umesh G, Satyanarayan M N, Ramachandra B B 2014 *Opt. Mater.* **36** 1054
- [5] Woodford J N, Wang C H, Asato A E, Liu R S 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4621
- [6] Takimoto Y, Otani M, Sugino O 2010 *Phys. Rev. B* **81** 153405
- [7] 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]
- [8] Hales J M, Matichak J, Barlow S, Ohira S, Yesudas K, Brédas J, Perry J W, Marder S R 2010 *Science* **327** 1485
- [9] Scarpaci A, Nantalaksakul A, Hales J M, Matichak J D, Barlow S, Rumi M, Perry J W, Marder S R 2012 *Chem. Mater.* **24** 1606
- [10] Li H P, Shen X P, Han K, Tang G, Zhang Z H 2013 *Comput. Theor. Chem.* **1023** 95
- [11] Xiang H, Tian Z Y, Wang S F, Wang Z W, Li Z, Yang H, Yao J N, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2535
- [12] Wu W, Li C, Yu G, Liu Y, Ye C, Qin J, Li Z 2012 *Chem. Eur. J.* **18** 11019
- [13] Liu Z Y 2007 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [刘泽玉 2007 博士学位论文 (南京: 南京大学)]
- [14] Li M X, Han K, Li H P, Huang Z M, Zhong Q, Tong X, Wu Q H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1809 (in Chinese) [李明雪, 韩奎, 李海鹏, 黄志敏, 钟琪, 童星, 吴琼华 2010 物理学报 **59** 1809]
- [15] Wang J Y, Zhou J, Chen D L, Jian P M, Zhang G L 2000 *Chem. J. Chin. Univ.* **21** 3703 (in Chinese) [王进义, 周晶, 程东亮, 菅盘铭, 张国林 2000 高等学校化学学报 **21** 3703]
- [16] Lu J, Yang B Q, Bai Y J 2002 *Synthetic Commun.* **32** 3703
- [17] Islam M M, Bhuiyan M D H, Bredow T, Try A C 2011 *Comput. Theor. Chem.* **967** 165
- [18] Pang H W 2014 *Gong Dong Chem. Ind.* **41** 13 (in Chinese) [庞宏伟 2014 广东化工 **41** 13]
- [19] Ge Y, Han K, Zhou F, Ju F L 2012 *J. At. Mol. Phys.* **291** 1 (in Chinese) [葛阳, 韩奎, 周菲, 居发亮 2012 原子与分子物理学报 **291** 1]
- [20] Medved M, Champagne B, Noga I, Perpece E A 2004 *J. Comput. Meth. Sci. Eng.* **4** 251
- [21] Panja N, Ghanty T K, Nandle P K 2010 *Theor. Chem. Acc* **126** 323
- [22] Yanai T, Tew P D, Handy N C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 51
- [23] Sun T, Wang Y B 2011 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **27** 2553 (in Chinese) [孙涛, 王一波 2011 物理化学学报 **27** 2553]
- [24] Li Y D, Li Z L, Leng J C, Li W, Wang C K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 073101 (in Chinese) [李英德, 李宗良, 冷建材, 李伟, 王传奎 2011 物理学报 **60** 073101]
- [25] Wang C K, Wang Y H, Su Y, Lou Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4409
- [26] 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
- [27] Han K, Li H P, Wu Y X, Tang G, Li M X, Zhong Q, Huang Z M 2009 *J. Mol. Struct.: Theochem* **908** 69
- [28] Maroulis G 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 044314
- [29] Marciano E, Squitieri E, Murgich J, Soscún H 2012 *Comput. Theor. Chem.* **985** 72
- [30] Li H P, Han K, Shen X P, Lu Z P, Huang Z M, Wang H T, Zhang Z H, Bai L 2006 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **767** 113

Electronic structures and third-order nonlinear optical properties of annulenes derivatives*

Chen Ying-Ying Han Kui[†] Li Hai-Peng Li Ming-Xue Tang Gang Shen Xiao-Peng

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

(Received 3 December 2014; revised manuscript received 28 January 2015)

Abstract

Organic nonlinear optical materials have attracted considerable attention in recent years because of their potential applications in photonic devices and optical information processing. Recent studies have shown that annulene derivatives exhibit good second-order nonlinear optical properties, but their third-order nonlinear optical properties are studied little. In this paper, the values of molecular static linear polarizability α and second hyperpolarizability γ of substituted annulenes have been investigated with different levels of HF, B3LYP, BHandHLYP and CAM-B3LYP at different basis sets, respectively. Their ultraviolet spectra have also been calculated by using the TD-B3LYP method. It is found that the quality of the basis set is important for the hyperpolarizability calculations, and diffuse functions are important to obtain accurate results for the second hyperpolarizability. We also study the structure-optical property relationship for annulene. It is found that annulene molecular structure has a significant influence on third-order nonlinear optical response. Increasing the conjugation length and introducing push-pull electronic groups can enhance the second hyperpolarizability. But the introduction of push-pull electronic groups can enhance the hyperpolarizability more remarkably than increasing the conjugation length dose, which may be due to the fact that the introduction of push-pull electronic groups can provide a large number of polarizable electrons whereas increasing the conjugation length can only enhance the electron delocalization. Meanwhile the push-pull electronic group substituted annulenes can also exhibit high transparency in visible region. Thus, this work has a good reference for designing nonlinear optical material with high, nonlinear optical coefficient and good transparency. In addition, for the same push-pull electronic groups, the higher conjugation degree and the longer π -conjugated bridge result in the decrease of HOMO-LUMO energy gap and transition energy which benefits the enhancement of nonlinear optical response. Our results demonstrate that annulene derivative shows both high transparency and large second hyperpolarizability, and thus becomes a promising candidate for third-order nonlinear optical material. In addition, the dynamic (hyper) polarizabilities of considered annulene molecules are calculated by using CAM-B3LYP method. It is found that in near-infrared region, with the increase of frequency of incident light, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ and $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ are all increased, and the near-resonance enhancement effect occurs. Under the condition of far resonance, $\alpha(\omega; \omega)$, $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ and $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ change little. This dispersion effect may be helpful for the experimental study and applications as well.

Keywords: annulene derivatives, the second hyperpolarizability, ultraviolet spectra, quantum chemistry calculations

PACS: 78.30.Jw, 42.65.An, 78.40.-q, 31.15.-p

DOI: 10.7498/aps.64.127801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61372048, 11347123) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2013XK04).

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