

文章编号: 0253-2239(2005)05-655-6

半花菁衍生物分子第一超极化率频率色散效应的理论研究*

李海鹏¹ 韩奎^{1*} 沈晓鹏¹ 黄志敏¹ 王群^{1,2}

(¹ 中国矿业大学物理系, 徐州 221008)
(² 徐州师范大学物理系, 徐州 221116)

摘要: 采用含时耦合微扰(TDHF)和多态求和(SOS)方法计算了半花菁衍生物分子生色团4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium(DAS)的第一超极化率频率色散效应。采用组态相关(INDO/CI)方法计算了分子的前线轨道性质。计算结果表明半花菁衍生物分子最大吸收波长约为480 nm,与实验结果十分吻合;第一激发态对体系非线性光学性质起决定作用。在红外波段(800~2500 nm),随着基频光频率的增大,二次谐波 $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ 和电光效应 $\beta(-\omega;\omega,0)$ 都随之增大,但是 $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ 增加的幅度要大于 $\beta(-\omega;\omega,0)$ 。在远红外区 $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ 的色散曲线变化比较平缓,到了近红外区($\lambda < 1300$ nm)共振增强效应逐渐明显。基频光波长为1064 nm时, $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ 的含时耦合微扰计算值约为 $(380 \pm 5) \times 10^{-30}$ esu。在较高频率时,采用多态求和方法计算应考虑其他态的贡献。此外,还讨论了基组效应对含时耦合微扰计算的影响。

关键词: 非线性光学; 第一超极化率; 含时耦合微扰; 频率色散效应; 半花菁
中图分类号: O437 文献标识码: A

Theoretical Studies on Frequency-Dispersion Effect of First Hyperpolarizabilities of Hemicyanine Derivatives

Li Haipeng¹ Han Kui¹ Shen Xiaopeng¹ Huang Zhimin¹ Wang Qun^{1,2}

(¹ Department of Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008)
(² Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116)

Abstract: The first hyperpolarizabilities $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ and $\beta(-\omega;\omega,0)$ of hemicyanine derivatives chromophore, 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium (DAS), are calculated by using time-dependent Hartree-Fock (TDHF) and sum over states (SOS) method at infrared wavelength, respectively. Frontier molecular orbitals are also computed by INDO/CI method. The numerical results indicate that maximum absorption wavelength is about 480 nm which agrees well with the experimental data, and nonlinear optical properties are determined by the first excited state. In infrared region (800~2500 nm), with the increase of fundamental frequency, secondary harmonic generation (SHG) $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ and electrooptic effect (EOE) $\beta(-\omega;\omega,0)$ also become larger, but $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ increased greater than $\beta(-\omega;\omega,0)$. In off-infrared region, $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ dispersion curve is flat while sharp caused by resonance enhancement in near-infrared region (< 1300 nm). $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ equals to $(380 \pm 5) \times 10^{-30}$ esu at 1064 nm calculated by TDHF. However, for the higher frequency, other excited states should be considered in SOS calculation. Moreover, influence of basis set effect upon TDHF calculation is also discussed.

Key words: nonlinear optics; first hyperpolarizability; TDHF; frequency-dispersion effect; hemicyanine

* 教育部留学归国人员实验室建设基金(2003624)资助课题。

作者简介: 李海鹏(1980~),男,山东济宁人,硕士研究生,主要从事有机材料的非线性光学性质的研究。

E-mail: lihaipeng@cumt.edu.cn

** 通信联系人。E-mail: han6409@263.net

收稿日期: 2004-07-19; 收到修改稿日期: 2004-11-05

1 引 言

非线性光学研究的早期工作都集中在无机材料的研究上。随着非线性光学的飞速发展,它提供了研制光子器件的科学基础和主要技术。在从实验室走向实际应用中,现有的无机材料的制约因素越来越明显^[1]。而有机分子材料由于具有较大的非线性极化率、超快的响应速度、较低的介电常数和易于“裁剪”等优点,在数据存储、全光学器件和光信息处理等光电子学和光子学领域有潜在的应用价值,受到了广泛的重视^[2~4]。大量的理论和实验结果已经证明,有机分子的离域 π 电子以及分子内电子给体(D)和电子受体(A)间的电荷转移(CT)对分子非线性极化率起了决定性作用。因此,具有 D- π -A 结构的有机分子成为当前物理、化学、材料等很多学科研究的热点。

半花菁衍生物分子盐具有极大的粉末倍频信号(比尿素高 1000 倍以上),同其他中性分子相比,具有高的熔点和硬度,由其制成的有机晶体、极化聚合物和半导体膜等聚集在光波导、电光器件、光信息处理与存储等领域具有实际的应用价值^[5~7],成为当前理论和实验关注最多的一种 D- π -A 结构分子。为了得到半花菁衍生物分子结构和性能关系,从分子水平上进行结构设计,以期获得最佳的光学非线性响应和其他的电光特性,多数理论和实验工作都集中在静态超极化率和远共振含频超极化率的研究^[8~11],对超极化率的含频色散效应以及近共振增强效应的理论研究相对较少。

不同频率的光场对非线性光学过程有不同的极化效应,实际的非线性光学(NLO)过程都是依赖入射光频率。因此,实验测量[如电场诱导二次谐波(EFISHG)、超瑞利散射(HRS)]得到的超极化率都是含频的,需要通过一定的模型(如二能级模型)近似得到静态的超极化率;另一方面,共振增强可以得到极大的超极化率,但不利的是,这时分子的吸收也很大,造成材料的损耗也很大^[12]。所以,理论上研究超极化率色散效应,同时与实验结果直接比较和修正静态超极化率以及讨论“透明性”问题,对于有机分子非线性光学材料实验研究和实际应用显得尤为重要。为了更好的研究分子的非线性光学性质,理论上计算其分子非线性极化率,这就需要有一种广泛而可靠的方法。大量文献已经证明量子化学分子轨道理论(MO)在处理 π 共轭分子体系是比较有效的方法^[13]。本文基于分子轨道理论,计算了气相

中半花菁衍生物分子含频率第一超极化率 β 和吸收光谱。

2 理论方法

分子在激光场中极化,可以看作分子在外场作用下产生诱导偶极子。在强极化条件下,分子偶极矩 μ 可以唯象地展开成外电场 E 的泰勒级数^[14]:

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

式中 μ, ν, λ, ρ 表示直角坐标分量 x, y, 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规则。

对于含频光场,可以用含时振荡电场来近似

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{\omega} \cos(\omega t), \quad (2)$$

式中 ω 为外场圆频率,诱导偶极矩显然是 ω 的函数。

(2) 式代入(1)式,得

$$\begin{aligned} \mu_{\lambda}(\omega) = & \mu_{\lambda}^0 + \alpha_{\lambda\mu}(0, 0) E_{0\mu} + \\ & \alpha_{\lambda\mu}(-\omega; \omega) E_{\omega\mu} \cos(\omega t) + \\ & \frac{1}{2} \beta_{\lambda\mu\nu}(0; 0, 0) E_{0\mu} E_{0\nu} + \\ & \frac{1}{4} \beta_{\lambda\mu\nu}(0; \omega, -\omega) E_{\omega\mu} E_{\omega\nu} + \\ & \beta_{\lambda\mu\nu}(\omega; 0, -\omega) E_{0\mu} E_{0\nu} \cos(\omega t) + \\ & \frac{1}{4} \beta_{\lambda\mu\nu}(-2\omega; \omega, \omega) E_{\omega\mu} E_{\omega\nu} \cos(2\omega t) + \\ & \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 $\alpha(0; 0)$ 称为静态线性极化率, $\alpha(-\omega; \omega)$ 为含频线性极化率; $\beta(0; 0)$ 称为静态第一超极化率, $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 对应于电光泡克尔斯效应(EOPE), $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 对应于二次谐波产生(SHG), $\beta(0; \omega, -\omega)$ 对应于光整流效应(OR)。注意到第一超极化率 β 是含频张量,计算求出各阶极化率张量元后,通常采用下列形式来表达:

$$\beta_{\text{total}} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}, \quad (4)$$

$$\beta_{\nu} = \frac{1}{3} \sum_{\lambda} (\beta_{\lambda\lambda\lambda} + \beta_{\lambda\lambda\lambda} + \beta_{\lambda\lambda\lambda}), \quad (5)$$

以上各式中, $\mu, \nu, \lambda \in (x, y, z)$, 第一超极化率 β 均是(3)式中的含频形式。

量子化学求解各阶含频(超)极化率张量元的方法目前主要有:含时耦合微扰(TDHF)^[15]、含时密度泛函(TDDFT)^[16]、多态求和(SOS)^[17]。基于 Gaussian03W^[18] 软件平台,本文采用从头计算(ab initio)含时耦合微扰和半经验间略微分重叠

(INDO)多态求和方法分别计算了半花菁分子第一超极化率 β 的动态频率特性。

3 结果与讨论

半花菁衍生物分子盐的典型结构[如图 1(a)所示]由二甲基氨基(D)、苯乙烯基(π)、吡啶阳离子(A)和对阴离子组成。已有文献研究表明,半花菁衍生物分子二阶非线性光学效应主要由 D- π -A 结构决定,连接在吡啶环 N⁺上的烷基链 C_nH_{2n+1} 长度对生色团分子非线性系数的影响很小^[10,11]。采用甲基(-CH₃)代替长烷基链,选取 DAST(4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium tosylate)作为模型分子。对于 DAST 衍生物分子来说,在聚集体和有机晶体中,对阴离子的存在增加了体系的非中心对称程度,能够增强二阶非线性光学响应。但在单分子计算中,分子设计主要针对 D- π -A 生色团阳离子,通过计算结构性质关系选择出具有较大静态第一超极化率 β_0 的阳离子生色团,然后与不同的对阴离子组合进行实验合成^[8]。本文也是在忽略对阴离子影响(一级近似)下,计算气相中 DAST 阳离子生色团[以下简称 DAS,结构见图 1(b)]第一超极化率动态频率特性。

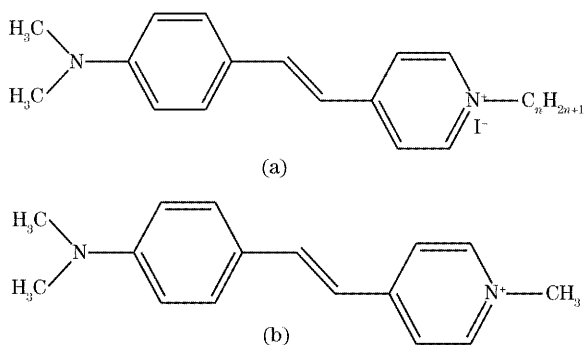


图 1 典型的半花菁衍射分子结构。(a)带有长烷基链, (b)DAST 阳离子,简称 DAS

Fig. 1 Type molecular structure of hemicyanine derivatives. (a) With long alkyl chain, (b) DAST cation, abbreviated to DAS

3.1 构型优化

采用 6-311 + G(d, p) 基组在二级 Moller-Plesset 微扰(MP2)水平上全优化得到基态的几何构型。优化后发现:DAS 具有很好的平面结构(这有利于分子内电荷转移),该分子具有极大的二阶光学非线性响应。在此优化构型基础上采用忽略微分重叠/组态相关(INDO/CI)方法^[17]对分子前线轨道进行分析并计算出紫外-可见光谱,计算结果(见表

1)同实验吸收峰吻合较好。

表 1 DAS 分子前线轨道 INDO/CI 计算($N_{\text{state}}=10$)

Table 1 DAS molecular frontier orbitals calculation using INDO/CI ($N_{\text{state}}=10$)

| State | $G \rightarrow E^*$ | λ / nm | f | CI coef. |
|-------|---------------------|-----------------------|-------|------------|
| 1 | 46 \rightarrow 47 | 480.03 | 1.428 | 0.946(90%) |
| 2 | 46 \rightarrow 48 | 315.05 | 0.005 | 0.893(80%) |
| 3 | 46 \rightarrow 50 | 310.59 | 0.001 | 0.657(43%) |
| 4 | 46 \rightarrow 49 | 283.22 | 0.058 | 0.900(81%) |
| 5 | 44 \rightarrow 47 | 274.59 | 0.106 | 0.893(80%) |
| 6 | 45 \rightarrow 47 | 269.16 | 0.124 | 0.721(52%) |
| 7 | 43 \rightarrow 47 | 254.24 | 0.138 | 0.878(77%) |
| 8 | 46 \rightarrow 51 | 231.05 | 0.028 | 0.859(74%) |
| 9 | 46 \rightarrow 52 | 224.82 | 0 | 0.672(45%) |
| 10 | 46 \rightarrow 56 | 210.65 | 0 | 0.734(54%) |

* No. 46 and No. 47 represent HOMO and LUMO, respectively

3.2 分子前线轨道与光谱分析

处于激光场中的 D- π -A 有机分子,给体和受体之间发生电荷转移,也即基态和激发态之间相互作用,产生大的非线性响应。这种态-态之间的跃迁可以由前线轨道之间的跃迁精确地描述^[1]。采用半经验 INDO/CI 方法计算了 DAS 分子前线轨道和组态相互作用,从表 1 可以看出:半花菁衍生物分子激发主要发生在最高占据轨道(HOMO) \rightarrow 最低空余轨道(LUMO)之间,第一激发态对分子体系非线性光学性质起决定作用,对应的跃迁振子强度 f 最大,这与分子前线轨道图形分析的结果是一致的^[10]。因此,半花菁衍生物分子的非线性响应完全可以采用二能级模型来描述。此外,由表 2 可以看出,尽管没有考虑对阴离子和溶剂的影响,计算得到气相中 DAS 的最大吸收波长为 480 nm,这与许多实验结果比较吻合。

表 2 DAS 的紫外可见光谱

Table 2 UV-visible spectra of DAS

| Cation | Counter anion | $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | |
|--------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| | | Calc. (in gas) | Exp. * (in solvent) |
| DAS | | 480.03 | |
| DAS | tosylate | | 480 ^[19] |
| DAS | I ⁻ | | 458~482 ^[20] |
| | | | 476 ^[8] |
| DASPC ₆ | Br ⁻ | | 400 in water ^[9] |
| | | | 477 in DMSO ^[9] |

* Ref. [19] in methanol, Ref. [18] in DMF, Ref. [8] in methanol

3.3 色散效应

为了获得蓝光波段的激光输出,非线性光学二

次谐波研究中基频光大多集中在近红外波段。考察 DAS 第一超极化率在这一波段内的频率特性。采用 ab initio/含时耦合微扰方法分别在 3-21G、6-31G、6-31G(*d, p*) 基组下计算 DAS 基团在红外波长 (约 2500~800 nm) 范围内的二次谐波效应 $\beta(-2\omega;$

$\omega, \omega)$ 和电光效应 $\beta(-\omega; \omega, 0)$, 同时与半经验 INDO/SOS 方法计算结果进行比较, 结果整理表 3 和表 4, 同时绘在图 2(a) 和图 2(b) 中 [图 2(a) 中小图为 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 在 $150 \times 10^{-30} \sim 450 \times 10^{-30}$ esu 之间的放大图]。

表 3 DAS 二次谐波 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 的频率色散效应 (10^{-30} esu)
Table 3 Frequency dispersion effect of SHG $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ of DAS (10^{-30} esu)

| Energy (wavelength) /(eV /nm) | TDHF | | | SOS INDO | Other calculations | Exp. |
|----------------------------------|--------|---------|----------------------|----------|---|--|
| | 3-21G | 6-31G | 6-31G(<i>d, p</i>) | | | |
| 0.0 | 167.06 | 172.54 | 165.68 | 121.63 | 241 ^[8] 240.4 ^[10] | ^a 100±10 ^[9] ^b 370 ^[21] |
| 0.50(2480) | 187.87 | 194.64 | 187.39 | 153.26 | | |
| 0.55(2254) | 192.66 | 199.75 | 192.42 | 161.54 | | |
| 0.60(2066) | 198.14 | 205.59 | 198.17 | 171.45 | | |
| 0.65(1907) | 204.74 | 212.64 | 205.14 | 183.35 | 119.9 ^[11] | |
| 0.70(1771) | 211.87 | 220.29 | 212.69 | 197.76 | | |
| 0.75(1653) | 220.49 | 229.52 | 221.83 | 215.35 | | |
| 0.85(1459) | 240.44 | 251.02 | 243.17 | 264.49 | | |
| 0.90(1378) | 253.37 | 265.00 | 257.10 | 299.64 | | |
| 0.94(1319) | 264.20 | 276.75 | 268.25 | 335.63 | 267.8 ^[11] | |
| 0.95(1305) | 267.52 | 280.37 | 272.43 | 346.04 | | |
| 0.954(1300) | 270.89 | 282.22 | 274.29 | 357.65 | | ^a 140±10 ^[22] |
| 1.00(1240) | 283.91 | 298.23 | 290.33 | 409.54 | | |
| 1.05(1181) | 304.18 | 320.43 | 312.64 | 500.88 | | |
| 1.10(1127) | 326.88 | 345.42 | 337.88 | 642.04 | | |
| 1.15(1078) | 355.52 | 377.18 | 370.09 | 866.16 | | |
| 1.165(1064) | 364.02 | 386.65 | 381.36 | 992.77 | | ^c 500~1500 ^[11] |
| 1.20(1033) | 388.38 | 413.90 | 407.60 | 1402.68 | | |
| 1.25(992) | 428.58 | 459.28 | 454.29 | 3179.35 | | |
| 1.30(954) | 481.89 | 520.20 | 517.58 | — | | |
| 1.311(946) | 494.93 | 535.24 | 533.31 | — | | |
| 1.40(886) | 632.83 | 697.45 | 705.83 | — | | |
| 1.50(827) | 935.37 | 1075.50 | 1129.00 | — | | |
| 1.55(800) | 1237.8 | 1487.1 | 1626.62 | — | | |

^a HRS exp. applying two-level model, ^b SHG exp., ^c the vaules of χ in pm/V

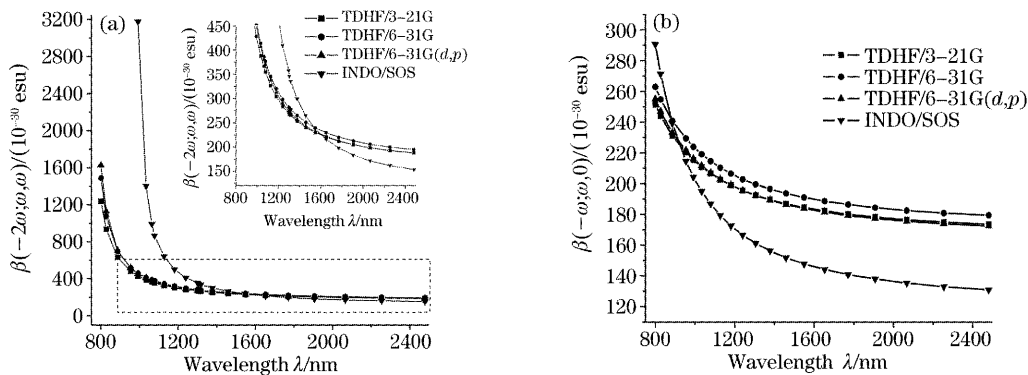


图 2 (a) $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, (b) $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 与波长 λ 的关系

Fig. 2 The relationship of (a) $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$, (b) $\beta(-\omega; \omega, 0)$ and wavelength λ

表 4 DAS 电光效应 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ 的频率色散效应 (10^{-30} esu)Table 4 Frequency dispersion effect of $\beta(-\omega; \omega, 0)$ of DAS electrooptical effect (in 10^{-30} esu)

| Energy (wave length) / (eV/nm) | TDHF | | | INDO/SOS |
|--------------------------------|--------|--------|----------------------|----------|
| | 3-21G | 6-31G | 6-31G(<i>d, p</i>) | |
| 0.50(2480) | 173.57 | 179.44 | 172.44 | 130.94 |
| 0.55(2254) | 174.95 | 180.91 | 173.88 | 133.03 |
| 0.60(2066) | 176.49 | 182.53 | 175.49 | 135.39 |
| 0.65(1907) | 178.28 | 184.43 | 177.35 | 138.02 |
| 0.70(1771) | 180.14 | 186.41 | 179.30 | 140.96 |
| 0.75(1653) | 182.29 | 188.70 | 181.54 | 144.22 |
| 0.80(1550) | 184.51 | 191.06 | 183.87 | 147.84 |
| 0.85(1459) | 186.92 | 193.62 | 186.39 | 151.84 |
| 0.90(1378) | 189.66 | 196.56 | 189.30 | 156.28 |
| 0.94(1319) | 191.86 | 198.89 | 191.57 | 160.21 |
| 0.95(1305) | 192.51 | 199.58 | 192.25 | 161.18 |
| 1.00(1240) | 195.56 | 202.84 | 195.46 | 166.62 |
| 1.05(1181) | 199.04 | 206.55 | 199.12 | 172.64 |
| 1.10(1127) | 202.60 | 210.36 | 202.88 | 179.32 |
| 1.15(1078) | 206.66 | 214.69 | 207.15 | 186.76 |
| 1.165(1064) | 207.78 | 215.89 | 208.34 | 189.16 |
| 1.20(1033) | 210.80 | 219.13 | 211.54 | 195.03 |
| 1.25(992) | 215.26 | 223.91 | 216.27 | 204.28 |
| 1.30(954) | 220.33 | 229.35 | 221.66 | 214.63 |
| 1.311(946) | 221.45 | 230.55 | 222.84 | 217.37 |
| 1.40(886) | 231.11 | 240.94 | 233.14 | 239.37 |
| 1.50(827) | 244.02 | 254.85 | 246.96 | 271.18 |
| 1.55(800) | 251.48 | 262.91 | 254.99 | 290.56 |

由表 2 可以看出, 同超瑞利散射 (HRS) 实验结果相比, 零频时含时耦合微扰方法计算的第一超极化率 β_0 约为实验值的 1.5 倍, 1300 nm 时约为实验值的 2 倍。造成实验值与理论值偏差的原因主要有: 电子相关效应、溶剂效应、分子振动和对阴离子的影响等。计算结果和实验值数量级是一致的, 可以接受。此外, 同文献[11]的计算结果相比, 含时耦合微扰计算值在 $\lambda=1907$ nm 时相差近一倍, 而在 1319 nm 时相差小于等于 4%, 十分吻合。

从图 2 可以看出, 基频光波长对第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 影响比较明显, 尤其是在近红外区。随着入射光频率的增大, 含时耦合微扰和 INDO/SOS 方法计算的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 都随之变大。在远离共振条件下, $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 变化比较平缓, 但是到了近红外区 ($\lambda < 1300$ nm) 时, 二者变化比较剧烈, 并且 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 出现近共振增强效应。INDO/SOS 计算的共振峰约为 960 nm, 而含时耦合微扰方法计算的共振峰则

在可见光区。

超瑞利散射和电场诱导二次谐波实验测量二次谐波 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 多采用近红外 Nd:YIG 激光器。由于 Nd:YIG 激光器可以输出波长 946 nm、1064 nm、1319 nm 和 1907 nm (1907 nm 则由 1064 nm 的激光经过拉曼频移产生) 的红外光, 计算了半花菁阳离子 DAS 在这些重要波长下的 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$, 结果如表 3 和表 4 中所示。由表 2 可知, 由于半花菁分子最大吸收波长约为 470 ± 10 nm, 所以半花菁分子超瑞利散射实验和电场诱导二次谐波实验最好采用 1064 nm 波长。这样既可以获得绿光波段 532 nm 的倍频光, 同时又避免共振增强效应对介质造成大的损耗。

3.4 基组效应

由于分子的非线性光学效应源于分子在强光场作用下产生诱导偶极矩, 也即电子云畸变。因此, 不同大小的基组对含时耦合微扰计算结果和运行时间是有影响的。选择基组 3-21G、6-31G、6-31G(*d, p*) 进行含时耦合微扰计算。由图 2 可知, 在 3-21G 和 6-31G(*d, p*) 基组水平上, 第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$, 在远红外区内结果比较接近, 并且明显小于 6-31G 计算的结果, 但是总的来说含时耦合微扰在这三种基组下计算得到的第一超极化率色散关系曲线变化趋势是相同的, 并且在近共振区增强行为也一致。

同含时耦合微扰计算结果相比, INDO/SOS 方法计算得到的第一超极化率, 不仅在数值上差别较大, 而且变化趋势也比较剧烈。在远红外区, INDO/SOS 得到的第一超极化率要小于含时耦合微扰方法的结果, 但是到了近红外区, 前者变化剧烈, 数值也比含时耦合微扰的结果偏大。这是因为 INDO/SOS 方法实际计算时只是对有限态求和, 人为的截断强化了少数态的作用, 因而变化比较剧烈。在较高频率范围内, 采用多态求和方法计算时其它态的贡献不可忽略。

4 结 论

半花菁衍生物分子具有极大的第一超极化率, 主要与其 D- π -A 生色团阳离子 DAS(4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium) 有关。DAS 衍生物分子激发主要发生在 HOMO \rightarrow LUMO 之间, 第一激发态对分子体系非线性光学性质起决定作用, 可以采用二能级模型来描述体系的二阶非

线性光学性质。采用从头计算含时耦合微扰方法在不同基组下计算 DAS 第一超极化率在红外区(800~2500 nm)的色散效应,计算结果与实验值和其他文献报道的结果基本吻合。由于实验测量的是聚集体(晶体、膜)的非线性光学性质,对阴离子、溶剂效应、分子振动以及电子相关效应等成为实验值与理论值偏差的主要原因。随着入射光频率的增大,第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 随之增强, $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 增加的幅度要大于 $\beta(-\omega; \omega, 0)$ 。在远红外区 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 色散关系变化比较平缓,到了近红外区共振增强效应逐渐明显。此外,多态求和计算表明,在较高频率范围内,其它态的贡献不可忽略。有关共振条件下第一超极化率的动态频率特性的理论研究将另文讨论。

参 考 文 献

- 1 Qian Shixiong, Wang Gongming. *Theory and Advance of Nonlinear Optics* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001. 362~385 (in Chinese)
钱世雄,王恭明. 非线性光学原理与进展[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001. 362~363
- 2 Tao Quming, Hou Zhanjia, Liu Liying *et al.*. Optical nonlinearity study of cyano-group modified phenylhydrazone doped films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(5): 672~676 (in Chinese)
陶曲明,侯占佳,刘丽英等. 氰基团修饰的苯腙类有机分子掺杂极化膜光学非线性研究[J]. 光学学报, 1999, **19**(5): 672~676
- 3 Luo Duanbin, She Weilong, Wu Shuizhu *et al.*. All-optical switching effect based on azodye-doped polymer thin films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(4): 243~245
- 4 Geng Yongyou, Gu Donghong, Gan Fuxi *et al.*. Novel Phthalocyanine thin film for compact disc recordable[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(2): 102~104
- 5 Yu Jing, Liu Liying, Xu Lei *et al.*. Time evolution of structural changes and second order nonlinearity of hemicyanine doped silica film[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(10): 1294~1299 (in Chinese)
余静,刘丽英,徐雷等. 掺半花菁二氧化硅薄膜二阶光学非线性与薄膜结构的动态变化关系[J]. 光学学报, 1997, **17**(10): 1294~1299
- 6 Han Kui, Lu Xingze, Zhou Guangpeng *et al.*. Azimuthal anisotropy and second harmonic generation superquadratic enhancement in optical nonlinear LB films [J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(5): 533~538 (in Chinese)
韩奎,陆兴泽,周广明等. LB膜的各向异性与二次谐波超平方增长[J]. 光学学报, 1997, **17**(5): 533~538
- 7 Wang Wenjun, Li Shuhong, Wang Gongming *et al.*. Langmuir-Blodgett film and second-order nonlinear optical properties of a novel material[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(3): 289~292 (in Chinese)
王文军,李淑红,王恭明等. 一种新型材料的LB膜及非线性光学特性研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(3): 289~292
- 8 Hirohito Umezawa, Kyoko Tsuji, Shuji Okada *et al.*. Molecular design on substituted DAST derivatives for second-order nonlinear optics[J]. *Opt. Mater.*, 2002, **21**: 75~78
- 9 Koen Clays, Geert Olbrechts, Tom Munters *et al.*. Enhancement of the molecular hyperpolarizability by a supramolecular amylose-dye inclusion complex, studied by hyper-Rayleigh scattering with fluorescence suppression[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **293**: 337~342
- 10 Li Haipeng, Han Kui, Wang Qun. Theoretical study on molecular nonlinear optical properties of hemi-cyanine derivatives [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2004, **20**(8): 806~810 (in Chinese)
李海鹏,韩奎,王群. 半花菁衍生物分子非线性光学性质的理论研究[J]. 物理化学学报, 2004, **20**(8): 806~810
- 11 M. M. Mestechkin. Theoretical estimation of nonlinear optical properties of Langmuir-Blodgett films[J]. *Opt. Commun.*, 2001, **198**(1~3): 199~206
- 12 Kazuo Kasatani. Large electronic third-order optical nonlinearities of cyanine dyes measured by resonant femtosecond degenerate four wave mixing[J]. *Opt. Mater.*, 2002, **21**(1~3): 93~97
- 13 You Xiaozeng. *Molecular-Based Materials—Opto-Electronic Functional Compounds* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2001. 164~176 (in Chinese)
游效曾. 分子材料——光电功能化合物[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2001. 164~176
- 14 Julia E. Rice, Roger D. Amos, Susan M. Colwell *et al.*. Frequency dependent hyperpolarizabilities with application to formaldehyde and methyl fluoride[J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(12): 8828~8839
- 15 Hideo Sekino, Rodney J. Bartlett. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules[J]. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(2): 976~989
- 16 Pawel Satek, Olcw Vahtras, Trygve Helgaker *et al.*. Density-functional theory of linear and nonlinear time-dependent molecular properties[J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(21): 9630~9645
- 17 Zhao Liang, Su Zhongmin, Kan Yuhe *et al.*. Theoretical studies on electronic spectra and second-order nonlinear optical properties of aniline substituted barbituric acid derivatives[J]. *Acta Chim. Sinica*, 2003, **61**(8): 1197~1201 (in Chinese)
赵亮,苏忠民,阚玉和等. 已比妥酚苯胺取代衍生物二阶非线性光学性质和电子光谱的INDO/CI研究[J]. 化学学报, 2003, **61**(8): 1197~1201
- 18 James O. Jensen. Vibrational frequencies and structural determination of thiocyanogen[J]. *J. Mole. Stru. Theochem.*, 2004, **714**(2~3): 137~141
- 19 A. K. Dharmadhikari, Roy Basudev, Roy Sukhdev *et al.*. Higher-order optical nonlinearities in 4'-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate[J]. *Opt. Commun.*, 2004, **235**(1~3): 195~200
- 20 Xiaomei Wang, Chun Wang, Wentao Yu *et al.*. Two-photo absorption of styryl-quinolinium, -pyridinium, and -barbituric acid derivatives, and intramolecular charge transfer[J]. *Can. J. Chem.*, 2001, **79**(2): 174~182
- 21 Xiaoming Duan, Hideo Konami, Shuji Okada *et al.*. Second-order hyperpolarizabilities of stilbazolium cations studied by semiempirical calculation[J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(45): 17780~17785
- 22 Geert Olbrechts, Koen Clays, Kurt Wostyn *et al.*. Fluorescence-free hyperpolarizability values by near-infrared, femtosecond hyper-Rayleigh scattering[J]. *Synthetic Metals*, 2000, **115**(1~3): 207~211