

基于共掺杂调控 C_{32} 多极矩的二阶非线性光学响应

田瑞瑞 杨培玉 胡博晋 李一阳 徐灿

Second-order nonlinear optical response based on codoped C_{32} multipole moments modulation

TIAN Ruirui, YANG Peiyu, HU Bojin, LI Yiyang, XU Can

引用本文:

田瑞瑞, 杨培玉, 胡博晋, 等. 基于共掺杂调控 C_{32} 多极矩的二阶非线性光学响应[J]. 应用光学, 2023, 44(4): 726–735. DOI: 10.5768/JAO202344.0401004

TIAN Ruirui, YANG Peiyu, HU Bojin, et al. Second-order nonlinear optical response based on codoped C_{32} multipole moments modulation[J]. Journal of Applied Optics, 2023, 44(4): 726–735. DOI: 10.5768/JAO202344.0401004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0401004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非线性光波导中基波和二次谐波的模场分布研究

Analysis of mode field distribution for fundamental and second harmonic light waves in nonlinear optical waveguide

应用光学. 2017, 38(2): 231–236 <https://doi.org/10.5768/JAO201738.0202005>

基于双鸟群优化的高光谱图像非线性解混

Nonlinear unmixing of hyperspectral images based on double-bird flock optimization

应用光学. 2019, 40(6): 1059–1066 <https://doi.org/10.5768/JAO201940.0602003>

离轴非球面零位补偿检验的非线性畸变校正

Nonlinear distortion correction in off-axis aspheric null compensation tests

应用光学. 2019, 40(4): 638–643 <https://doi.org/10.5768/JAO201940.0403002>

气体浓度激光光谱检测温度影响修正研究

Study on temperature influence correction of gas concentration laser spectrum detection

应用光学. 2020, 41(2): 348–353 <https://doi.org/10.5768/JAO202041.0203002>

一种光电载荷非线性隔振装置的研究

Research on nonlinear vibration isolation device for electro-optic payload

应用光学. 2021, 42(1): 16–22 <https://doi.org/10.5768/JAO202142.0101003>

基于湍流模型的自适应光学系统响应矩阵测量方法

Measurement method of response matrix for adaptive optics systems based on turbulence model

应用光学. 2017, 38(6): 963–967 <https://doi.org/10.5768/JAO201738.0603004>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2023) 04-0726-10

基于共掺杂调控 C_{32} 多极矩的二阶非线性光学响应

田瑞瑞^{1,2}, 杨培玉¹, 胡博晋¹, 李一阳¹, 徐 灿^{1,2}

(1. 兰州大学 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学 甘肃省理论物理重点实验室
兰州理论物理中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 基于密度泛函 (DFT) 理论, 采用 CAM-B3LYP 方法, 以 C_{32} 分子为多极矩构建骨架, 设计了两类替位式共掺杂的富勒烯衍生物 $C_{28}B_2N_2$ 和 $C_{28}B_2P_2$, 共 16 种同分异构体, 并对它们的电子性质、线性极化率 α 和一阶超极化率 β 进行研究。结果表明, 掺杂后分子的 HOMO-LUMO 能隙变小, $C_{28}B_2P_2$ 的 α 和 β 值均大于 $C_{28}B_2N_2$ 系列。其中偶极分子具有大的 β 值, 八极分子则有较小的 β 值, 筛选出具有优异的二阶非线性光学 (NLO) 响应特性的结构。含时密度泛函理论 (TD-DFT) 的结果表明, 与 C_{32} 相比, 掺杂后所有结构的吸收光谱的响应范围变宽, 最大吸收强度减弱, 且最大吸收波长的位置发生红移或蓝移。基于完全态求和 (SOS) 方法, 分别用二能级或三能级公式解释了两类共掺杂结构中 β 值最大的来源, 并且证明了与之有关的电子激发类型为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发。

关键词: 富勒烯; 替位式共掺杂; 非线性光学性质; 吸收光谱; 电子激发; 密度泛函理论

中图分类号: O437

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202344.0401004

Second-order nonlinear optical response based on codoped C_{32} multipole moments modulation

TIAN Ruirui^{1,2}, YANG Peiyu¹, HU Bojin¹, LI Yiyang¹, XU Can^{1,2}

(1. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Lanzhou Center for Theoretical Physics, Key Laboratory of Theoretical Physics of Gansu Province, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Using C_{32} molecule as the skeleton of multipole moments, two types of substitutional co-doped fullerene derivatives $C_{28}B_2N_2$ and $C_{28}B_2P_2$ were designed with 16 isomers. The electronic properties, linear polarizability α and first hyperpolarizability β were studied by CAM-B3LYP method of density functional theory (DFT). The results show that the HOMO-LUMO gap of the doped molecules becomes smaller, and the values of α and β of $C_{28}B_2P_2$ are larger than those of $C_{28}B_2N_2$. Additionally, dipole molecules in these molecules have large β , while the octapolar molecules have smaller β . The structure with excellent second-order nonlinear optical (NLO) response characteristics is selected. The calculation results of time-dependent density functional theory (TD-DFT) method show that, compared with C_{32} , the response range of absorption spectra of all doped structures becomes wider, the maximum intensity becomes weaker, and the position of the maximum absorption wavelength may be red-shifted or blue-shifted. Based on the sum-over-states (SOS) method, the two-level or three-level formulas are used to explain the origin of large β in two co-doped structures, and verify the related electronic excitation type is $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation.

Key words: fullerene; substitutional co-doped; nonlinear optical property; absorption spectra; electronic

收稿日期: 2022-09-23; 修回日期: 2022-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (12247101)

作者简介: 田瑞瑞 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事团簇的理论模拟和光学性质研究。E-mail: tianrr20@lzu.edu.cn

通信作者: 徐灿 (1970—), 男, 博士, 副教授, 主要从事团簇和纳米结构研究。E-mail: cxu@lzu.edu.cn

excitation; density functional theory

引言

非线性光学(NLO)材料具有饱和吸收以及非线性折射等独特性质,已广泛应用于光学通信、光信号处理、光电设备、数据存储、电光调制、激光技术等领域^[1-5]。因此设计和开发具有良好NLO响应特性的分子已成为目前的研究热点,引起了人们的广泛关注^[6-8],并衍生出一系列设计高性能NLO材料的方法,如掺杂过渡金属原子^[8]、扩展 π -共轭配体长度^[9]、构造八极矩分子^[10-12]等。

富勒烯分子是一种由12个五元环和任意数量的六元环组成的封闭笼状碳分子结构,最早由KROTOHW教授^[13]及其合作者于1985年发现并制备。由于独特的结构和性质,富勒烯分子及其衍生物迅速成为NLO材料研究领域的热点之一^[14-15]。稳定的笼状结构、丰富的电子结构和振动模式、 π 共轭特性以及可裁剪性为人们设计具有优良NLO特性的分子提供了多种可能性。在富勒烯分子中掺杂原子会改变分子的结构,从而改变其物理和化学性质。因此,提高富勒烯分子的NLO响应特性的常见手段是掺杂,包括笼内内嵌式掺杂、笼上替位式掺杂等。1999年,朱建奇^[16]等人采用替位式掺杂设计的富勒烯分子C₇₇X(X=B, N原子)的静态三阶非线性极化率显著提高,掺杂原子的种类以及掺杂的位置对改善分子的NLO响应特性产生了一定的影响,此研究结果打开了人们优化富勒烯分子NLO响应特性的大门。2013年,ZHOU X^[17]等人讨论了B、N原子掺杂C₉₆富勒烯分子C₇₂B₁₂N₁₂的二阶NLO性质,发现B、N原子的掺杂极化了C₉₆的电子结构,使低外场下的掺杂富勒烯分子在紫外-可见光以及红外区域具有很强的二阶NLO响应信号。2020年,PAUL D^[18]等人指出B、Al、N、P以及As原子掺杂之后的C₃₀富勒烯衍生物的极化率和一阶超极化率显著提高,具有良好的NLO响应特性。同年,THAKUR S^[19]等人指出N掺杂C₆₀富勒烯分子后形成的C₅₉N分子是很有前景的非线性光学材料。TAHIR H^[20]等人研究了Be、Mg、Ca原子掺杂的C₂₀富勒烯分子的非线性光学性质,结果显示随着掺杂原子数量的增加,分子的非线性光学性能增强。2021年,KOSAR N^[21]等人指出在C₂₄富勒烯分子中掺杂碱金属原子Be、Mg和Ca,极大地提高了分子的第一超极化率,且Mg₄@C₂₄的第一超极化率最大,随后他们又

将多个Na和K原子掺杂到C₂₀富勒烯分子中,设计形成的K_n@C₂₀和Na_n@C₂₀络合物具有很大的一阶超极化率,其中K₅@C₂₀的一阶超极化率最高^[22]。可见,富勒烯分子是很有潜力的NLO材料。

C₃₂富勒烯分子是 $n < 60$ 的C_n富勒烯分子中稳定性比较好的^[23],也是较好研究NLO性质的对象。目前关于C₃₂富勒烯分子NLO响应特性的研究还比较少,因此,本文基于BOZEC H等人^[10]提出通过构建八极矩分子来设计具有高NLO响应分子的理论,选择对称性为D_{3h}的C₃₂分子为骨架,用B、N原子和B、P原子分别按拓扑四面体替位式共掺杂设计了C₂₈B₂N₂系列和C₂₈B₂P₂系列的多极矩分子结构,然后采用密度泛函理论(DFT)^[24],计算并讨论了16种同分异构体的几何结构、电子性质、二阶NLO性质及紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱,分析了分子的高NLO响应的主要来源,为筛选具有优良NLO性质的材料提供了新的思路,为实验工作者提供了可靠的理论依据。

1 计算方法

为了计算富勒烯的大共轭 π 体系,采用长程校正杂化交换相关的泛函CAM-B3LYP^[25](长程Hartree-Fock成份占比65%)结合6-311+G(d)^[26]基组优化了C₃₂和掺杂后的C₂₈B₂N₂和C₂₈B₂P₂同分异构体的几何结构,并计算了它们的振动频率,结果显示没有虚频。在确定分子的稳定构型之后,计算了分子在均匀外电场下的能量。按照Taylor级数展开可表示为^[27]

$$E = E^{(0)} - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (1)$$

式中: $E^{(0)}$ 为外电场为0时分子的能量; F_i 为外电场沿着*i*方向的分量; μ_i 为分子的永久偶极矩矢量的分量; α_{ij} 、 β_{ijk} 、 γ_{ijkl} 分别为线性极化率张量、一阶超极化率张量和第二超极化率张量,其中*i*、*j*、*k*分别表示沿*x*、*y*、*z*方向的分量。静态各向同性平均极化率 α_{iso} 、各向异性极化率 α_{aniso} 、一阶超极化率的计算公式如下:

$$\alpha_{\text{iso}} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3 \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{aniso}} = \sqrt{[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] / 2} \quad (3)$$

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (4)$$

式中:

$$\beta_i = (1/3) \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jij}) \quad (5)$$

超瑞利散射(HRS)是一种实验上考察分子二阶非线性光学(NLO)响应的有效手段^[28-32]。因此,本文还计算了分子的静态一阶超极化率 $\beta_{\text{HRS}}(-2\omega; \omega, \omega)$, 即:

$$\beta_{\text{HRS}}(-2\omega; \omega, \omega) = \sqrt{\langle \beta_{xxx}^2 \rangle + \langle \beta_{yyy}^2 \rangle + \langle \beta_{zzz}^2 \rangle} \quad (6)$$

此外, NLO 材料的形状特点及几何信息由退偏比 $DR^{[29,33-34]}$ 体现出来, 定义为

$$DR = \langle \beta_{xxx}^2 \rangle / \langle \beta_{zzz}^2 \rangle \quad (7)$$

式中, $\langle \beta_{xxx}^2 \rangle$ 和 $\langle \beta_{zzz}^2 \rangle$ 是在不假设克莱曼对称条件情况下所计算的一阶超极化率张量的取向平均值, 可以分解为偶极($J=1$)和八极($J=3$)成分的加和, 如下式所示:

$$\langle \beta_{xxx}^2 \rangle = \frac{1}{45} |\beta_{J=1}|^2 + \frac{4}{105} |\beta_{J=3}|^2 \quad (8)$$

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{9}{45} |\beta_{J=1}|^2 + \frac{6}{105} |\beta_{J=3}|^2 \quad (9)$$

同时计算了非线性各向异性参数 ρ , 以及偶极和八极对超极化率张量 β 的相对贡献 $\Phi(\beta_{J=1})$ 和 $\Phi(\beta_{J=3})$, 定义为

$$\rho = |\beta_{J=3}| / |\beta_{J=1}| \quad (10)$$

$$\Phi(\beta_{J=1}) = 1 / (1 + \rho) \quad (11)$$

$$\Phi(\beta_{J=3}) = \rho / (1 + \rho) \quad (12)$$

双能级模型^[35-37]是目前用来定性解释分子超极化率内在本质的有效手段, 其基本原理是, 以限制求和的方法确定对分子超极化率的贡献远大于其他态的关键态, 然后通过基态和这个关键态就可以讨论 β 。 β 值定义为

$$\beta^{\text{SOS}} \propto \Delta\mu_i f_i / \Delta E_i^3 \quad (13)$$

有些情况下会出现 2 个激发态对分子超极化率的贡献远大于其他激发态, 此时需要同时考虑 2 个激发态, 因此就出现了三能级模型^[38]。其 β 值定义为

$$\beta^{\text{SOS}} \propto \frac{\Delta\mu_i f_i}{\Delta E_i^3} + \frac{\sqrt{f_i f_j} \mu_{ij}}{\sqrt{\Delta E_i^3 \Delta E_j^3}} + \frac{\Delta\mu_j f_j}{\Delta E_j^3} \quad (14)$$

式中: ΔE_i 和 ΔE_j 分别为 i 和 j 激发态的激发能; $\Delta\mu_i$ 和 $\Delta\mu_j$ 分别为 i 和 j 激发态的跃迁偶极矩; μ_{ij} 为 i 和 j 激发态之间的跃迁偶极矩; f_i 和 f_j 分别为 i 和 j 激发态的振子强度。

上述物理量均是在 CAM-B3LYP/6-311+G(d) 级别计算的。CAM-B3LYP 方法已经被广泛应用于计算分子的一阶、二阶超极化率^[8,34], 并展现出了优异的性能, 弥补了 B3LYP 方法过高估计 β 的不足。因此, 本文使用该方法来研究分子的 NLO 响应特性。

为了进一步探究影响分子 NLO 特性的因素, 本文选择了 C_{32} 和 2 个具有高 β 值的分子, 然后基于含时密度泛函理论(TD-DFT)^[39], 采用 CAM-B3LYP/6-311+G(d) 方法计算了它们的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱, 还从双能级和三能级公式的角度计算了分子的 β^{SOS} 值, 期望对高 β 值产生的因素进一步讨论。最后分析了关键态的轨道跃迁贡献及跃迁轨道的类型, 确定了影响分子 β 值的电子激发本质。以上计算中除 Gaussian 09^[40]软件包外, 波函数分析均基于 Multiwfn 3.8(dev)^[41]代码进行, 使用 VMD^[42]软件绘制分子的几何结构和等值面图。

2 结果与讨论

2.1 几何结构和分析

所有研究体系的优化结构如图 1 所示。 C_{32} 是一种椭球笼状富勒烯结构, 它由 12 个五元环和 6 个六元环组成, 具有 D_{3h} 对称性。相较于 C_{32} , 掺杂后的 16 种同分异构体结构仍保持着基本的笼状结构, 掺杂原子的位置附近有相对更大的结构变形, 尤其是 B、P 掺杂结构。除了 BP-1 和 BP-3 外, 其他结构的 P 原子偏离笼的程度更大。

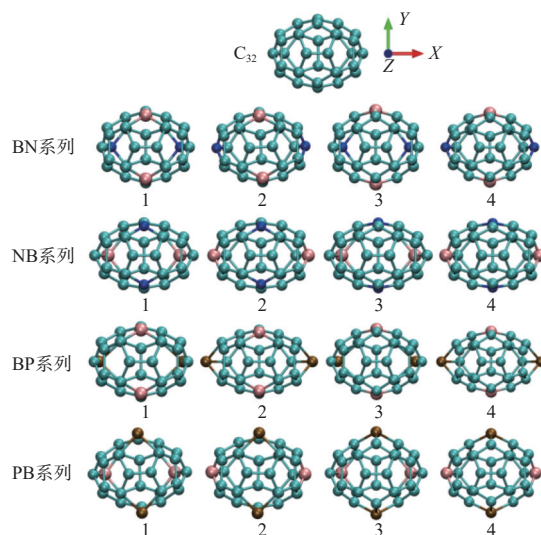


图 1 C_{32} 、 $C_{28}B_2N_2$ 和 $C_{28}B_2P_2$ 系列的优化几何结构
Fig. 1 Optimized geometric structures of C_{32} , $C_{28}B_2N_2$ and $C_{28}B_2P_2$ series

前线分子轨道包括最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO), 它们之间的能量差($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$)称为分子的能隙, 是描述分子化学反应活性和稳定性的重要指标^[43-44]。一般来说, 分子的能隙越小, 代表电子越容易发生跃迁, 相应的化学反应活性也会越高, 而稳定性则越低, 反之亦然^[43]。除此之外, 能隙小的分子一般具有优良的二阶 NLO 响应特性^[34]。我们绘制了 C₃₂ 和同分异构体的前线分子轨道能量分布图, 如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 与 C₃₂ 相比, 所有同分异构体的 HOMO 能量均升高, LUMO 能量均降低, 能隙则相应变小, 使得电子易于跃迁, 从而使分子易于发生电子激发。

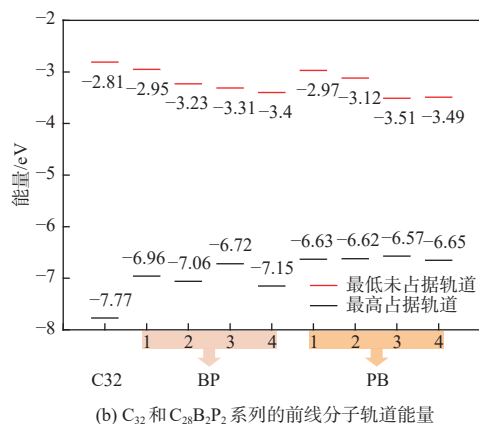
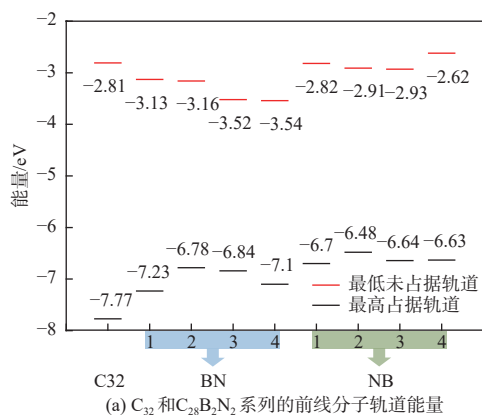


图 2 C₃₂ 和不同同分异构体的前线分子轨道能量分布图
Fig. 2 Frontier molecular orbital energy distribution of C₃₂ and different isomers

2.2 静态线性极化率分析

根据公式(2)和公式(3)可计算得到 α_{iso} 和 α_{aniso} 的值, 图 3 给出了不同同分异构体的静态极化率的分量 α_{xx} 、 α_{yy} 、 α_{zz} 以及平均值 α_{iso} 和各向异性值 α_{aniso} 的折线图。从图 3 可以看出, 在 C₂₈B₂N₂ 系列同分异构体中, 极化率分量的分布是比较有

规律的, 在 Y 轴方向分布较少, 在 X 轴和 Z 轴方向分布基本一致; 在 C₂₈B₂P₂ 系列同分异构体中, 极化率分量的分布不太规律, PB-1 中 $\alpha_{zz} > \alpha_{xx} > \alpha_{yy}$, PB-2 中 $\alpha_{yy} > \alpha_{zz} > \alpha_{xx}$, 这与同分异构体的几何结构的变形程度有一定的关系。总体来说, 所有同分异构体的极化率在 X、Y 和 Z 轴的分量大小差距并不大, 这也解释了它们极化率的各向异性值 α_{aniso} 都很小的原因。除此之外, 从图 3 中还可以看出, 所有同分异构体都具有较大的极化率 (α_{iso}), 可见掺杂会使分子的 α_{iso} 值变大, 并且 C₂₈B₂P₂ 系列的 α_{iso} 值大于 C₂₈B₂N₂ 系列。

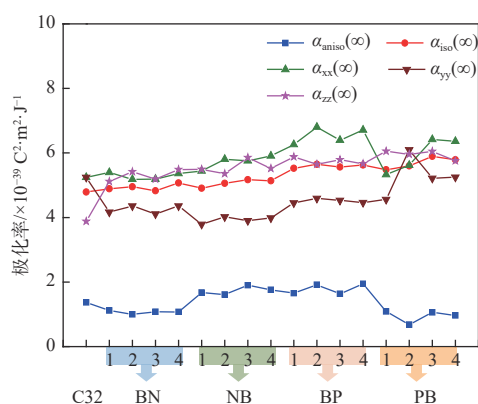
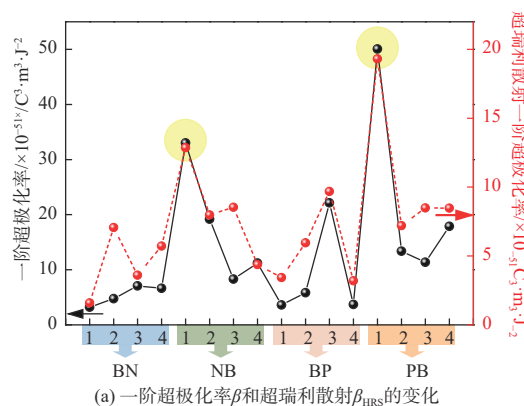


图 3 C₃₂ 和不同同分异构体的静态极化率

Fig. 3 Static polarizability of C₃₂ and different isomers

2.3 静态一阶超极化率分析

根据公式(4)可计算得到分子的静态一阶超极化率 β , 结果如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看出, 相比于 C₂₈B₂N₂ 系列的同分异构体, C₂₈B₂P₂ 系列的 β 值均有所增加, 这与 B、P 原子的引入使得分子的几何构型的变形程度更大有一定的关系, 与线性极化率的分析结果一致。更有趣的是, 在 C₂₈B₂P₂ 系列中, PB 系列的同分异构体的 β 值大于 BP 系列; 在 C₂₈B₂N₂ 系列中, NB 系列的同分异构体的 β 值大于 BN 系列, 这说明在同种系列的同分



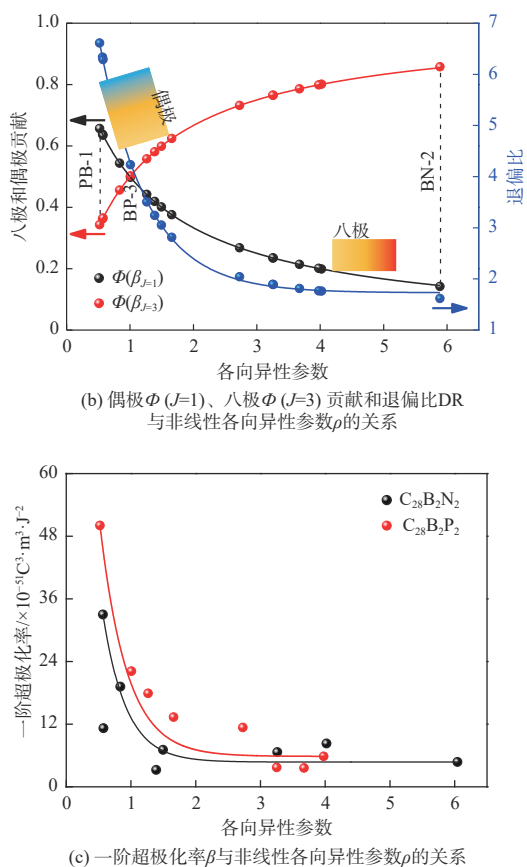


图4 不同同分异构体的二阶 NLO 性质的研究结果

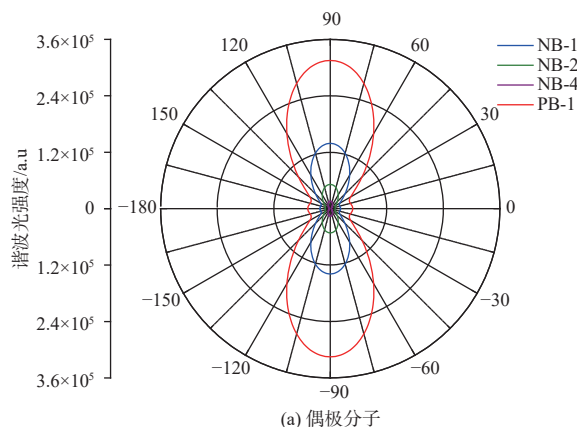
Fig. 4 Research results of second-order NLO properties of different isomers

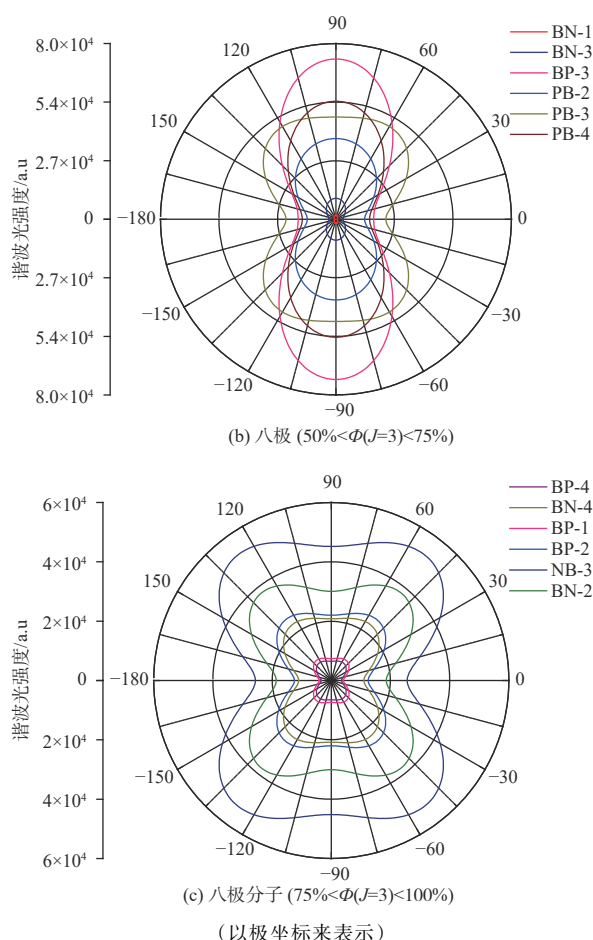
异构体中, 掺杂原子位置的交换会影响分子的 β 值大小。此外, 还有一点需要注意的是, NB-1 和 PB-1 是各自系列结构中 β 值最大的结构, 分别是 $33.00 \times 10^{-51} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$ 和 $50.05 \times 10^{-51} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$ 。总之, 掺杂后的同分异构体均具有比较优良的二阶 NLO 性质, 其中 NB-1 和 PB-1 的二阶 NLO 性质最优。

HRS 是目前比较主流研究 NLO 材料的实验方法之一^[34]。因此, 为了给实验中研究分子的 NLO 响应特性提供可靠的指导, 本文计算了所有同分异构体在波长 0 nm (静态极限) 下的超瑞利散射 β_{HRS} 、退偏比 DR 、偶极 $\beta_{J=1}$ 和八极 $\beta_{J=3}$ 张量的成分, 偶极 $\Phi(J=1)$ 和八极 $\Phi(J=3)$ 张量的贡献值以及非线性各向异性参数 ρ , 并在图 4(a) 中绘制了不同同分异构体的 β_{HRS} 值的折线图。从图 4(a) 可以看出, 整体上 $\text{C}_{28}\text{B}_2\text{P}_2$ 系列的同分异构体的 β_{HRS} 值比 $\text{C}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$ 系列的 β_{HRS} 值大, 并且 NB-1 和 PB-1 是各自系列中 β_{HRS} 值最大的同分异构体。与上述 β 值相比, 虽然所有同分异构体的 β_{HRS} 值相对来说低一些, 但是基本规律基本一致。

此外, 还分别绘制了退偏比 DR 以及偶极 $\Phi(J=1)$ 和八极 $\Phi(J=3)$ 贡献与线性各向异性参数 ρ 的关系图, 如图 4(b) 所示, 目的是根据偶极和八极贡献的大小来判断分子是偶极分子还是八极分子。根据图 4(b) 的结果可以将所有的分子分为两类: 一类是偶极贡献 $\Phi(J=1)$ 大于 50% 的分子, 也就是偶极分子, 包括 NB-1、NB-2、NB-4、PB-1, 它们的 ρ 值均小于 1; 另一类是八极贡献 $\Phi(J=3)$ 大于 50% 的分子, 也就是八极分子, 包括 BN-1、BN-2、BN-3、BN-4、NB-3、BP-1、BP-2、BP-3、BP-4、PB-2、PB-3 和 PB-4, 它们的 ρ 值均大于 1。这些八极分子可以进一步分成两类, 分别是: 1) BN-1、BN-3、BP-3、PB-2、PB-3、PB-4, $50\% < \Phi(J=3) < 75\%$; 2) BN-2、BN-4、NB-3、BP-1、BP-2、BP-4, $75\% < \Phi(J=3) < 100\%$ 。从图 4(b) 可以看出, 分子退偏比 DR 的值处于典型的八极分子 ($DR=1.5$) 和偶极分子 ($DR=9$) 之间^[29], 并且偶极分子具有较大的 DR/ρ 值, 比如 PB-1, 八极分子则反之, 比如 BN-2。为了进一步探究偶极 $\Phi(J=1)$ 和八极 $\Phi(J=3)$ 贡献对分子一阶超极化率的影响, 我们还绘制了一阶超极化率 β 与非线性各向异性参数 ρ 的关系图, 如图 4(c) 所示。从图 4(c) 中可以看出, 2 个系列的同分异构体的 β 值与 ρ 呈指数型衰减关系, 这说明偶极贡献大的分子具有大的一阶超极化率; 相反, 八极贡献大的分子则具有较小的一阶超极化率。

为了更深入地探究偶极和八极对这些同分异构体的 NLO 响应的贡献, 进行了 HRS 强度的偏振扫描^[29, 33-34, 45-46], 给出了它们的归一化 HRS 强度 (I_{HRS}^{ω}) 与偏振角 ψ 之间的函数关系, 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 偶极分子具有显著的偶极特征, 其中 PB-1 分子就是典型的偶极分子, 偶极贡献 $\Phi(J=1)$ 的值最大; 八极贡献大的分子同样具有显著的八极特征, 比如 BN-2、NB-3、BP-2、BP-1、BN-

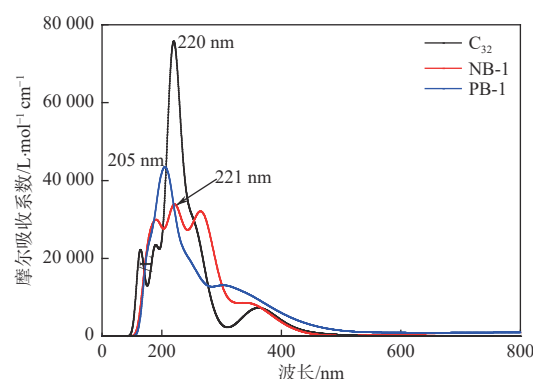


图5 谐波光强度与偏振角 ψ 的函数关系Fig.5 Functional relationship between harmonic light intensity and polarization angle Ψ

4、BP-4、PB-3; 其他的分子包括 BN-1、BN-3、BP-3、PB-2、PB-4, 它们的八极贡献比偶极贡献稍微多一些, 所以它们的分子特征介于八极和偶极之间, 也划分在八极分子里面。该结果与上述有关八极和偶极贡献的分析结果一致。

2.4 TD-DFT 计算分析

为了进一步阐明大的一阶超极化率 β 值的来源, 我们采用 TD-DFT 方法模拟了 PB-1 和 NB-1 的 UV-Vis 吸收光谱, 并与 C₃₂ 的 UV-Vis 吸收光谱进行了比较, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, C₃₂ 的主吸收峰有 4 个, 波长范围为 164 nm~362 nm, 最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 为 220 nm; NB-1 的主吸收峰有 5 个, 波长范围为 191 nm~787 nm, $\lambda_{\max}$ 为 221 nm; PB-1 的主吸收峰只有 3 个, 波长范围为 205 nm~792 nm, $\lambda_{\max}$ 为 205 nm。相较于 C₃₂, PB-1 和 NB-1 的响应范围变大, 但响应强度却变弱, 此外, 它们的最大吸收峰位置分别发生了轻微的蓝移或红移。

图6 C₃₂、NB-1 和 PB-1 的 UV-Vis 吸收光谱对比Fig.6 Comparison of UV-Vis absorption spectra of C₃₂, NB-1 and PB-1

另外, 为了定性解释 PB-1 和 NB-1 拥有大 β 值的物理机理, 我们发现二能级或三能级公式分别能够对分子的一阶超极化率给出合理的解释。从上述公式可以看出, 分子的一阶超极化率与振子强度 f 和跃迁偶极矩 $\Delta\mu$ 成正比, 与激发能 ΔE 的三次方成反比, 因此具有低激发能和高振子强度激发态的分子一般具有较大 β 值^[47-49]。通过 TD-DFT 计算出 NB-1 分子的关键态是 S₂, 二能级公式计算出的一阶超极化率 β^{SOS} 以及与二能级公式相关的参数列于表 1。

表 1 PB-1 和 NB-1 的关键态、激发能 ΔE 、跃迁偶极矩 $\Delta\mu$ 、2 个激发态之间的跃迁偶极矩 $\Delta\mu_{ij}$ 、振子强度 f 以及二能级/三能级模型下的一阶超极化率 β^{SOS}

Table 1 Crucial excited states, excitation energies ΔE , transition dipole moment $\Delta\mu$, transition dipole moment between two excited states $\Delta\mu_{ij}$, oscillator strength f and the first hyperpolarizability β^{SOS} under two-level/three-level model of PB-1 and NB-1

	关键态	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta\mu/\times 10^{-30}$ C·m	f	$\Delta\mu_{ij}/\times 10^{-30}$ C·m	$\beta^{\text{SOS}}/\times 10^{-51}$ C ³ ·m ³ ·J ⁻²
PB-1	3	1.53	4.83	0.016	0.47	30.813
	30	4.13	8.19	0.177		
NB-1	2	1.45	9.40	0.016	-	23.660

从表 1 中可以看出, S₂ 的激发能是 1.45 eV, 跃迁偶极矩是 9.40×10^{-30} C·m, 振子强度为 0.016, 虽然振子强度比较小, 激发能的值小, 但是跃迁偶极矩的值大, 从而使分子的 β^{SOS} 值也比较大, 为 23.660×10^{-51} C³·m³·J⁻², 对 β 的贡献 (β^{SOS}/β) 约为 72%, 证明了二能级公式的可靠性。同样地, 我们通过 TD-DFT 计算, 发现 PB-1 分子的关键态是 S₃ 和 S₃₀, 三能级公式计算出的一阶超极化率 β^{SOS} 以及与三

能级公式相关的参数如表 1 所示。从表 1 可知, S_3 具有低的激发能、较高的跃迁偶极矩和低的振子强度, 与 NB-1 的 S_2 关键态的情况类似; S_{30} 具有高的激发能, 但是跃迁偶极矩和振子强度都很高, 最终计算出的 β^{SOS} 值为 $21.208 \times 10^{-51} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$, 对 β 的贡献 (β^{SOS}/β) 大约为 62%, 也证明了三能级公式的可靠性。总的来说, NB-1 分子的 β 值大, 归因于低激发能和大的跃迁偶极矩; PB-1 分子的 β 值大, 来源于高的振子强度和大的跃迁偶极矩。

最后, 为了进一步探究影响 NB-1 和 PB-1 的 β 值的电子激发本质, 我们考察了分子关键激发态的主要跃迁形式, 如图 7 所示。从图 7 可以看出, 影响 NB-1 的 β 值的主要跃迁形式是 HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%), 电子激发的类型是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发; 影响 PB-1 的 β 值的主要跃迁形式是 HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (91.9%) 以及 HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+3 (47.5%)、HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+2 (13.2%)、HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+5 (5.1%), 电子激发的类型也是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发。因此, NB-1 和 PB-1 优异的二阶 NLO 性质与分子的离域性 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发有关。

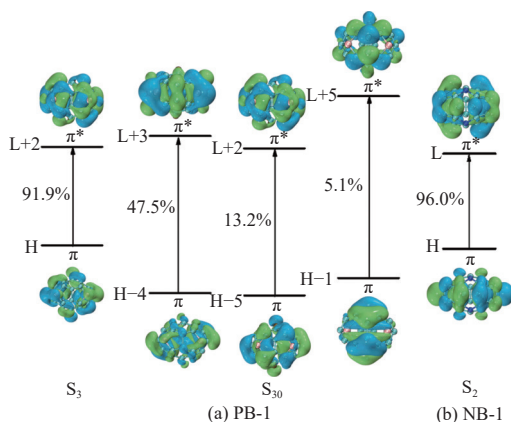


图 7 PB-1 和 NB-1 的分子轨道及主要跃迁形式

Fig. 7 Molecular orbitals and main transition forms of PB-1 and NB-1

3 结论

本文设计了 B、N 和 B、P 两组原子对 D_{3h} 的 C_{32} 笼状富勒烯结构进行拓扑四面体替位式共掺杂, 设计出了 16 种具有高二阶 NLO 响应的同分异构体, 然后采用 DFT 方法对这些分子的几何结构、电子性质、NLO 性质以及 UV-Vis 光谱进行了计算分析。静态一阶超极化率的分析结果显示, $C_{28}B_2P_2$ 系列的同分异构体的一阶超极化率 β 值较 $C_{28}B_2N_2$

系列有所增加, 并且在 $C_{28}B_2P_2$ 系列中, PB 系列的 β 值 $>$ BP 系列的 β 值; 在 $C_{28}B_2N_2$ 系列中, NB 系列的 β 值 $>$ BN 系列的 β 值, 而 NB-1 和 PB-1 是各自系列中 β 值最大的分子结构, 具有优异的二阶 NLO 性质, 可作为 NLO 材料的备选体系。此外, 根据分子偶极 $\Phi(J=1)$ 和八极 $\Phi(J=3)$ 的贡献大小, 我们确定 NB-1、NB-2、NB-4、PB-1 是偶极分子, 其余分子为八极分子。 β 与非线性各向异性参数 ρ 的关系分析也进一步说明偶极分子具有大的 β 值, 八极分子具有较小的 β 值。TD-DFT 计算结果表明, 具有大的 β 值的 NB-1 和 PB-1 的 UV-Vis 吸收光谱相较于 C_{32} 来说, 响应范围变大, 但响应强度却变弱, NB-1 和 PB-1 的最大吸收峰位置分别发生了轻微的红移或蓝移。低的激发能 ΔE 、高的跃迁偶极矩 $\Delta\mu$ 和振子强度 f 都是使分子具有大 β 值的重要条件, NB-1 大的 β 值主要由低 ΔE 和高 $\Delta\mu$ 决定; PB-1 大的 β 值主要由高 $\Delta\mu$ 和 f 决定, 且影响 NB-1 和 PB-1 分子的 β 值的电子激发类型是离域性 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发。然而, 本文的研究也有不足之处, 如由于计算条件限制, 未能采用更高的计算技术优化计算掺杂之后的分子, 而且掺杂原子的种类太少, 掺杂位置的选择多样性匮乏。基于这些不足, 我们会继续优化分子结构, 选用其他掺杂原子, 深入探究富勒烯分子的 NLO 性质, 以期寻找到新的 NLO 材料。总之, B、N 和 B、P 原子的引入可以作为调节 C_{32} 笼状富勒烯结构的二阶 NLO 响应的手段, 为筛选具有优良 NLO 响应的材料提供理论依据, 同时也说明替位式共掺杂方法是改善富勒烯分子 NLO 性质的理想途径之一。

参考文献:

- [1] EATON D F. Nonlinear optical materials[J]. *Science*, 1991, 253(5017): 281-287.
- [2] BURLAND D M, MILLER R D, WALSH C A. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems[J]. *Chemical Reviews*, 1994, 94(1): 31-75.
- [3] MARDER S R. Organic nonlinear optical materials: where we have been and where we are going[J]. *Chemical Communications*, 2006, 37(2): 131-134.
- [4] GREEN K A, CIFUENTES M P, CORKERY T C, et al. Switching the cubic nonlinear optical properties of an electro-, halo-, and photochromic ruthenium alkynyl complex across six states[J]. *Angewandte Chemie*, 2009,

- 121(42): 8007-8010.
- [5] WU C L, LIN Y H, SU S P, et al. Enhancing optical nonlinearity in a nonstoichiometric SiN waveguide for cross-wavelength all-optical data processing[J]. *ACS Photonics*, 2015, 8(2): 1141-1154.
- [6] 孙秀欣, 刘艳, 赵海波, 等. 含噻吩环的吡啶Ru(II)配合物的电子结构和非线性光学性质[J]. *物理化学学报*, 27(2): 315-321.
- SUN Xiuxin, LIU Yan, ZHAO Haibo, et al. Electronic structures and nonlinear optical properties of pyridine-based Ru(II) complexes containing thiophene rings[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(2): 315-321.
- [7] SUN S L, HU Y Y, XU H L, et al. Probing the linear and nonlinear optical properties of nitrogen-substituted carbon nanotube[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(7): 3219-3225.
- [8] 蔺彬彬, 闫慧君. Ni(salen)与Pt(salen)系列化合物非线性光学性质的理论研究[J]. *分子科学学报*, 2018, 34(6): 508-516.
- LIN Binbin, YAN Huijun. The theoretical investigation of nonlinear optical properties of Ni(salen) and Pt(salen) series compounds[J]. *Journal of Molecular Science*, 2018, 34(6): 508-516.
- [9] 刘春光. 含有Pt-Pt键金属配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(7): 1661-1665.
- LIU Chunguang. Electronic structures and second-order nonlinear optical properties of a series of Pt-Pt bond-containing metal complexes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(7): 1661-1665.
- [10] BOZEC H L, BOUDER T L, MAURY O, et al. Coordination chemistry for nonlinear optics: a powerful tool for the design of octupolar molecules and supramolecules[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2002, 4(6): S189-S196.
- [11] JA LEE M, PIAO M, JEONG M Y, et al. Novel azo octupoles with large first hyperpolarizabilities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(5): 1030-1037.
- [12] LEE S H, PARK J R, JEONG M Y, et al. First hyperpolarizabilities of 1, 3, 5-tricyanobenzene derivatives: origin of larger β values for the octupoles than for the dipoles[J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7(1): 206-212.
- [13] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C. C₆₀: Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(14): 162-163.
- [14] LOBODA O, ZALEŠNY R, AVRAMOPOULOS A, et al. Linear and nonlinear optical properties of [60]fullerene derivatives[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(6): 1159-1170.
- [15] YU B L, XIA H P, ZHU C S, et al. Enhanced third-order nonlinear optical properties of C₆₀-silane compounds[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(15): 2701-2703.
- [16] 朱建奇, 董锦明, 万贤刚. 替位式掺杂的富勒烯分子 C₇₇X(X=B, N原子)的非线性光学性质[J]. *物理学报*, 1999, 48(11): 2042-2050.
- ZHU Jianqi, DONG Jinming, WAN Xiangang. Nonlinear optical properties of the substituted fullerene C₇₇X(X=B, N atoms)[J]. *Acta Physica Sinica*, 1999, 48(11): 2042-2050.
- [17] ZHOU X, LI W Q, SHAO B, et al. Nonlinear optical properties of fullerene C₉₆(D_{3d}) and related heterofullerenes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(44): 23172-23177.
- [18] PAUL D, DEB J, SARKAR D U. A detailed DFT study on electronic structures and nonlinear optical properties of doped C₃₀[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(23): 6987-6999.
- [19] THAKUR S, BORAH S, SINGH A, et al. Investigating the electronic and nonlinear optical properties of fullerene by substituting N, P, As, and Sb in the lattice structure: a DFT study[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(2): 130-140.
- [20] TAHIR H, KOSAR N, AYUB K, et al. Outstanding NLO response of thermodynamically stable single and multiple alkaline earth metals doped C₂₀ fullerene[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 305: 112875-112884.
- [21] KOSAR N, TAHIR H, AYUB K, et al. Theoretical modification of C₂₄ fullerene with single and multiple alkaline earth metal atoms for their potential use as NLO materials[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 152: 109972-109981.
- [22] KOSAR N, TAHIR H, AYUB K, et al. Remarkable nonlinear optical response of Mn@C₂₀ (M = Na & K and n=1-6): a DFT outcome[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 138: 106269-106280.
- [23] LIN J, HU J, ZHANG J R. Electronic structures and spectral characteristics of the six C₃₂ fullerene isomers[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 212: 180-187.
- [24] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. the

- role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [25] YANAI T, DAVID P T, HANDY N C. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 393(1/2/3): 51-57.
- [26] KRISHNAN R, BINKLEY J S, SEEGER R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(1): 650-654.
- [27] SIM F, CHIN S, DUPUIS M, et al. Electron correlation effects in hyperpolarizabilities of p-nitroaniline[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(6): 1168-1163.
- [28] HENDRICKX E, CLAYS K, PERSOONS A. Hyper-rayleigh scattering in isotropic solution[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1998, 31(10): 675-683.
- [29] CASTET F, BOGDAN E, PLAQUET A, et al. Reference molecules for nonlinear optics: a joint experimental and theoretical investigation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(2): 024506.
- [30] PIELAK K, BONDU F, SANGUINET L, et al. Second-order nonlinear optical properties of multiaddressable indolinooxazolidine derivatives: joint computational and hyper-rayleigh scattering investigations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(3): 1851-1860.
- [31] VERREAULT D, MORENO K, MERLET E, et al. Hyper-rayleigh scattering as a new chiroptical method: uncovering the nonlinear optical activity of aromatic oligoamide foldamers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 257-263.
- [32] RUSSIER-ANTOINE I, FAKHOURY H, BASU S, et al. Second harmonic scattering from mass characterized 2D graphene oxide sheets[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(27): 3859-3862.
- [33] ZHANG L J, QI D D, ZHAO L Y, et al. Density functional theory study on subtriaporphyrin derivatives: dipolar/octupolar contribution to the second-order nonlinear optical activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(41): 10249-10256.
- [34] HOU N, FENG R, FANG X H, et al. Tuning the electronic and nonlinear optical properties of black phosphorus quantum dots by introducing electron-donating/withdrawing molecules (TTF/TCNQ)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(28): 12399-12407.
- [35] OUDAR J L, CHEMLA D S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(6): 2664-2668.
- [36] KANIS D R, RATNER M A, MARKS T J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects[J]. *Chemical Reviews*, 1994, 94(1): 195-242.
- [37] LIN Z F, LU T, DING X L. A theoretical investigation on doping superalkali for triggering considerable nonlinear optical properties of Si₁₂C₁₂ nanostructure[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2017, 38(18): 1574-1582.
- [38] LU T. Multiwfn manual, version 3.8(dev), Section 3.200. 8.2[M/OL]. <http://sobereva.com/multiwfn/>. 2021-12-20.
- [39] BAUERNSCHMITT R, AHLRICHS R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 256(4-5): 454-464.
- [40] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, versions D. 01 [M]. Wallingford: Gaussian, Inc. 2013.
- [41] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [42] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [43] XAVIER J C, ALMEIDA-NETO F, SILVA P, et al. Structural characterization, electronic properties, and anxiolytic-like effect in adult zebrafish (*Danio rerio*) of cinnamaldehyde chalcone[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1222: 128954-128964.
- [44] ALLAL H, BELHOCINE Y, RAHALI S, et al. Structural, electronic, and energetic investigations of acrolein adsorption on B₃₆ borophene nanosheet: a dispersion-corrected DFT insight[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(6): 128-139.
- [45] LIU Z Y, TIAN Z Q, LU T, et al. Theoretical framework of 1, 3-thiazolium-5-thiolates mesoionic compounds: exploring the nature of photophysical property and molecular nonlinearity[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(27): 5563-5569.
- [46] PLAQUET A, GUILLAUME M, CHAMPAGNE B, et al. In silico optimization of merocyanine-spiropyran compounds as second-order nonlinear optical molecular switches[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*,

- 2008, 10(41): 6223-6232.
- [47] KARTON A, IRON M A, BOOM M, et al. NLO properties of metallabenzene-based chromophores: a time-dependent density functional study[J]. [The Journal of Physical Chemistry A](#), 2005, 109(24): 5454-5462.
- [48] JANJUA M R, GUAN W, YAN L, et al. Quantum chemical design for enhanced second-order NLO response of terpyridine-substituted hexamolybdates[J]. [European Journal of Inorganic Chemistry](#), 2010, 2010(22): 3466-3472.
- [49] 李晓倩, 麻娜娜, 李雪, 等. 12顶点碳硼烷 Ni(II)配合物二阶非线性光学性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(1): 135-141.
- LI Xiaoqian, MA Nana, LI Xue, et al. Theoretical study on second-order nonlinear optical properties of 12-vertex carborane Ni(II) complexes[J]. [Chemical Journal of Chinese Universities](#), 2013, 34(1): 135-141.