

# Theoretical Studies of First Hyperpolarizabilities of Octopolar Molecules without Dipole Moments

Wei Zeng

College of Medical Technology, Chengdu University of TCM, Chengdu

Email: zw3797287@126.com

Received: Apr. 18th, 2011; revised: May 28th, 2011; accepted: May 30th, 2011.

**Abstract:** A theoretical study of static first hyperpolarizabilities  $\beta_0$  of four octopolar molecules without dipole moments, 1,3,5-triazine and 1,3,5-tricyano-benzene derivatives with the donor groups 4-N, N-diethylamino-phenyl and 4-N, N-diethylaminophenylethynyl, are reported. The series of molecules have been calculated at level HF/D95V. The trend of the calculated values is the same as those obtained by experiment. The electric correlation and solvent effects are estimated from smaller model molecules calculation based on assuming that these effects are same for the model and real molecules.

**Keywords:** Octopolar Molecule; First Hyperpolarizability; Solvent Effect; Ab Initio

## 无偶极矩八极分子一阶超极化率的理论计算

曾 薇

成都中医药大学医学技术学院, 成都

Email: zw3797287@126.com

收稿日期: 2011年4月18日; 修回日期: 2011年5月28日; 录用日期: 2011年5月30日

**摘要:** 对4个无偶极矩的八极分子(1,3,5-triazine and 1,3,5-tricyano-benzene derivatives with the donor groups 4-N, N-diethylaminophenyl and 4-N, N-diethylaminophenylethynyl)的静态一阶超极化率 $\beta_0$ 进行了理论计算。先在HF/D95V水平计算了一阶超极化率, 较好地重现了实验值的变化趋势。然后根据模型分子的计算, 考察了电子相关效应和溶剂效应对分子非线性光学性质的影响。在假设电子相关效应和溶剂效应对相似体系的超极化率的影响幅度有相似性的基础上, 粗略估计了这四个大的八极分子的一阶超极化率, 得到与实验值趋势一致的结果。

**关键词:** 八极分子; 一阶超极化率; 溶剂效应; 从头算

### 1. 引言

本文研究4个具有 $D_3$ 对称性的化合物(I, II, III, IV), 见图1。为行文方便, 在图中标明了坐标轴。

这类化合物属于三阶多极群(multipolar group of order 3)<sup>[1]</sup>, 它的基可以用复球谐函数 $Y^m_L(\theta, \phi)$  ( $L \leq 3$ )表示。 $L=3$ 对应于八极矩, 所以这些分子也称为八极分子(octopolar molecule)。由于对称性的原因, 它们的偶极矩为零, 正因为这样的结构特点, 使得这一类无偶极矩的八极分子出现宏观二阶非线性效应的几率增大。这类无偶极矩化合物的非线性光学性质的研究最近很受重视<sup>[1-3]</sup>, 并有专门的综述文章<sup>[4]</sup>。

按传统的观点, 有效的非线性光学材料被设计成一个较大的极性 $\pi$ 共轭体系, 一端被吸电子基团取代,

另一端被供电子基团取代, 即A- $\pi$ -D的结构, 形成较大的偶极矩, 因而具有较大的非线性光学性质<sup>[5-10]</sup>。但本文研究的分子是 triple 吸供电子基团取代的大 $\pi$ 体系, 虽然没有偶极矩, 一阶超极化率张量收缩的矢量值也是零, 但一阶超极化率张量的某些分量却可以

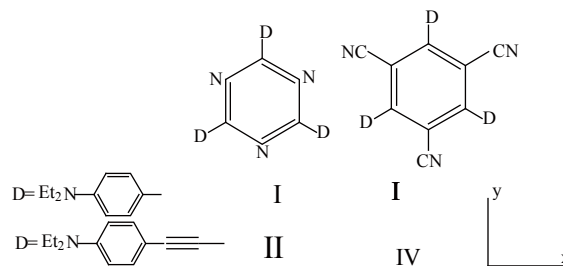


Figure 1. Structure of four molecules with  $D_3$  symmetry  
图 1. 4个具有 $D_3$ 对称性的化合物的示意图

有较大的数值。在本文所研究的分子中, 有非零分量  $\beta_{yyy} = -\beta_{xxy}$ , 而其它分量为零。

这类化合物已被 Wolff 等<sup>[1]</sup>合成, 并用 Hyper Rayleigh Scattering(HRS)方法<sup>[11]</sup>测定了它们的 $\beta$ 分量值 $\beta_{xxy}$ 。与传统的 Electric Field Induced Second Harmonic Generation(EFISH)<sup>[12]</sup>方法不同, HRS 方法在测量时不必有外加电场, 于是使测量非偶极分子的超极化率成为可能。Wolff 等<sup>[1]</sup>还讨论了这些化合物 $\beta$ 分量值大小的原因。

对本文研究的如此大的体系, 理论计算非线性光学性质有许多困难。除了自洽场计算的收敛困难外, 最大的困难是考虑相关能的影响。用一般的微机, 不可能对如此大的体系作严格从头算意义上的相关效应的计算, 即使是 MP2 这样的最简单的计算。另外, 由于我们所要计算的 $\beta$ 分量需要满足某些对称性的要求, 所以计算精度必须较高(见后文), 于是对计算方法和细节提出了一些特殊的要求。我们想通过对它们的研究, 探索一些对八极分子非线性光学性质计算的有关问题。

## 2. 计算方法

本文中所有物理量均用原子单位 a.u., 选择的 4 个分子见图 1。为计算需要, 我们同时设计了 4 个模型分子, 区别只是将真实分子的 NEt<sub>2</sub> 简化成 NH<sub>2</sub>, 记为 M1, M2, M3, M4。分别对应真实分子(I), (II), (III), (IV)。

在均匀静电场中, 分子体系的能量可按 Taylor 级数展开

$$E = E^{(0)} - \mu_i F_i - 1/2\alpha_{ij} F_i F_j - 1/6\beta_{ijk} F_i F_j F_k - 1/24\gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l \quad (1)$$

其中, 各下标遍取笛卡尔坐标,  $E^{(0)}$ 为无外场时分子的能量,  $F_i$ 为外电场在  $i$  方向的分量,  $\mu_i$ 为分子偶极矩向量的分量,  $\alpha_{ij}$ 为线性极化率张量的分量,  $\beta_{ijk}$ 和  $\gamma_{ijkl}$ 分别为一阶超极化率和二阶超极化率张量的分量。

一阶超极化率 $\beta$ 是 3 阶张量, 它收缩后的矢量  $\beta$  可表示为:

$$\beta = \beta_x \mathbf{i} + \beta_y \mathbf{j} + \beta_z \mathbf{k} \quad (2)$$

其中  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  为  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向的单位矢量, 而  $\beta_x$ ,  $\beta_y$ ,  $\beta_z$  称为  $\beta$  的矢量分量:

$$\beta_i = \beta_{ixx} + \beta_{iyy} + \beta_{izz} \quad i=x,y,z \quad (3)$$

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4)$$

从图 1 的分子取向可知, 在  $y$  轴方向, 分子并没有反射对称性,  $\mu_y$  等于零是由于 D<sub>3</sub> 对称性引起的。指向上方的取代基引起的偶极矩是在  $y$  方向, 而指向左下方和右下方的两个取代基引起的偶极矩都不是在  $y$  方向, 但它们在  $y$  方向有分量, 这两个分量相加后正好与向上的偶极矩抵消。要做到这一点, 对能量计算需要较高的精确度。对 $\beta$ 分量的计算需要更高的精确度。在有限场计算中,  $\beta$ 分量的计算公式为:

$$\beta_{yyy} F_y^3 = [E(E_y) - E(-F_y)] - [E(2F_y) - E(-2F_y)]/2 \quad (5)$$

$$\beta_{xxy} F_x^2 F_y = [E(F_y) - E(-F_y)] + [E(-F_x, -F_y) - E(F_x, F_y) + E(F_x, -F_y) - E(-F_x, F_y)]/2 \quad (6)$$

式中  $E(F_y)$ 表示外加电场为  $F_y$  时分子的能量,  $E(F_x, F_y)$ 表示外加电场为  $F_x$ ,  $F_y$  时分子的能量。从上式看出,  $\beta$ 分量值决定于电场方向相反时的能量差。分子的能量是一个较大的量, 而能量差是两个较大的量的差, 所以对能量的计算就需要较高的精度。我们在计算中采用了 SCF = Tight 关键词。

本文主要用数值求导的有限场 FF(Finite-field)<sup>[13]</sup>方法求一阶超极化率分量 $\beta_{xxy}$ ,  $\beta_{yyy}$ 和 $\beta_{zzy}$ , 也同时得到了偶极矩分量 $\mu_y$ 和极化率分量 $\alpha_{yy}$ 。在必要时, 我们也用共轭微扰 CPHF(Coupled-Perturbation Hartree-Fock)<sup>[14]</sup>计算以验证有限场计算的精度。如果计算足够精确, 应得到 $\mu_y = 0$ ,  $\beta_{xxy} = -\beta_{yyy}$ 和 $\beta_{zzy} = 0$ 。

在计算非线性光学性质时我们采用 D95V 基组。由于我们计算的体系只有第一, 二周期的原子, 所以 D95V 等同于 Lanl2DZ, 它在计算一阶超极化率时已被比较广泛采用<sup>[15,16]</sup>。在计算分子(I)和 M1 时, 我们还用 D95V+和 D95V+(d)基组做了对比计算, 说明该基组是合适的。

### 2.1. 构型优化

分子构型优化采用 B3LYP/D95V 水平。对所有分子进行仔细优化, 并作频率分析以确定其为稳定构型。在 D<sub>3h</sub> 构型限制下优化的构型有虚频, 所以不是能量极小点。经过反复试验, 在 D<sub>3</sub> 构型是能量极小点。以配合物(I)优化的构型为例, 优化构型见图 2, 为简洁图中没有显示 H 原子。左图为分子全图, 右图为纵视图, 以显示分子的主要结构。对分子(I), (II), (IV), 大 $\pi$ 键键联的原子还是在同一平面上, 只是胺基中的乙基链偏离了分子平面(如图 2)。对分子(III), 大 $\pi$ 键

键联的原子也不在同一平面上，中心苯环与外围的苯环成 54.8 度，见图 3。这是由于外围的苯环与氨基之间的空间阻碍所致，但仍是  $D_3$  构型，这点同晶体结构分析的结果一致<sup>[1]</sup>。根据我们的计算， $D_3$  构型分子与  $D_{3h}$  构型分子的  $\beta$  分量的分布是相同的，有非零分量  $\beta_{yyy} = -\beta_{xxy}$ ，而其它分量为零。我们用优化到的  $D_3$  稳定构型做下面的计算。

## 2.2. 电场的选择

用有限场方法计算超极化率时电场强度的选择是很重要的。将分子(I)作为计算目标，选择  $F = 0.001, 0.002, 0.004, 0.006$  时在 HF/D95V 水平用有限场(FF)方法计算了它们的偶极矩，极化率和一阶超极化率，结果见表 1。为比较和对照，在 HF/D95V 和 HF/D95V+ 水平用解析求导的共轭微扰(CPHF)方法进行计算，结果也列于表 1。

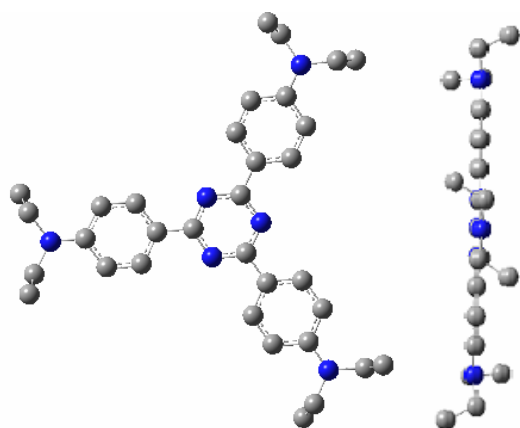


Figure 2. Optimized structure of molecule(I)  
图 2. 分子(I)的优化构型

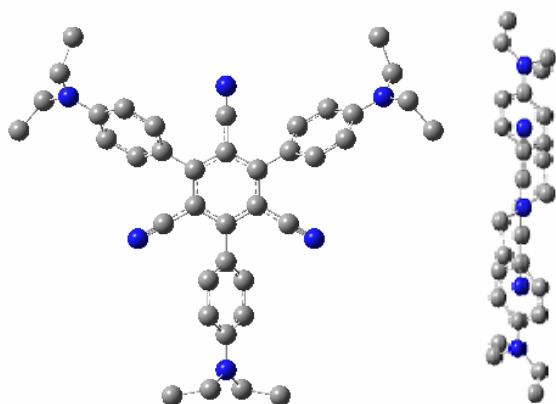


Figure 3. Optimized structure of molecule(III)  
图 3. 分子(III)的优化构型

Table 1. Results of molecule (I) with different electric field at HF/D95V level by FF method and at HF/D95V, HF/D95V+ levels by CPHF method  
表 1. 分子(I)在 HF/D95V 水平不同电场强度下 FF 计算和 HF/D95V 和 HF/D95V+水平 CPHF 计算的结果

$F$	0.001	0.002	0.004	0.006	CPHF/D95 V	CPHF/D95 V+
$\mu_y$	0.0000	0.0000	0.0005	0.0024	0.0	0.0
$\alpha_{xx}$	541.1	541.1	541.1	541.0	541.1	566.6
$\alpha_{yy}$	541.1	541.1	541.1	541.0	541.1	566.6
$\alpha_{zz}$	213.2	213.2	213.2	213.2	213.2	248.4
$\alpha$	431.8	431.8	431.8	431.7	431.8	521.2
$\beta_{xxy}$	4202	4224	4273	4362	4204	4274
$\beta_{yyy}$	-4224	-4252	-4416	-4704	-4204	-4274
$\beta_{zy}$	0.79	4.18	-0.14	-0.28	0.0	0.0
$\beta_y$	-21.21	-23.82	-143.14	-342.28	0.0	0.0

根据对称性的要求，正确的计算应有以下结果： $\mu_y = 0, \alpha_{xx} = \alpha_{yy}, \beta_{xxy} = -\beta_{yyy}, \beta_{zy} = 0, \beta_y = 0$ 。解析求导的 CPHF 方法在计算时考虑了对称性，所以满足这些要求。在 D95V 基组基础上增加弥散函数成为 D95V+，比较 CPHF/D95V 方法的结果，我们所关心的  $\beta_{yyy}$  只增加了 1.7%。于是可以认为 D95V 基组已经满足了我们计算的要求。

我们研究的分子在  $y$  和  $-y$  方向没有反射对称性(见图 1)，所以在用有限场方法计算  $\mu_y, \beta_{xxy}, \beta_{yyy}, \beta_{zy}$  和  $\beta_y$  时不会自动满足上述对称性的要求。从表 1 可以看出，随着电场的增大，有限场计算的  $\mu_y$  的值逐渐变大。我们要计算的最重要的  $\beta$  非零分量  $\beta_{yyy}, \beta_{xxy}$  和应该为零的分量  $\beta_{zy}$ ，也是在  $F = 0.001$  处，有限场的结果最好。我们取这个电场强度进行下面的计算。在本文的所有计算，我们都取电场强度为  $F = 0.001$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 真空条件下的计算结果

用上述优化构型，用 D95V 基组，在 RHF 水平上对四个化合物计算结果如表 2。实测值(原文献已换算成静态值  $\beta_0^{[1]}$ )也列在表 2 最后一行，以资比较。

从表 2 看出，HF 计算的  $\beta_{xxy}$  值与实测值相比，虽然偏低，但较好地重现了实测值的趋势，即(IV) > (II) > (I) > (III)。

对如此大的分子进行 MP2 的计算超出了我们计算机资源的能力。于是我们将真实分子中的乙基 Et 简化成氢 H，由此得到相应的四个模型化合物 M1, M2, M3, M4，对这些模型化合物进行相关效应的计算。

**Table 2. Linear and non-linear optical properties for four octopolar molecules at HF/D95V level**  
**表 2. 用 HF/D95V 水平计算的四种八极分子的线性和非线性光学性质**

<i>F</i>	molecule (I)	molecule(II)	molecule(III)	molecule (IV)
$\mu_y$	0.0000	0.0001	0.0000	0.0003
$\alpha_{xx}$	541.1	721.3	566.6	856.1
$\alpha_{yy}$	541.1	721.2	566.6	856.1
$\alpha_{zz}$	213.2	235.5	299.0	256.4
$\alpha$	431.8	559.3	477.4	656.2
$\beta_{xy}$	4202	7991	3008	11550
$\beta_{yy}$	-4224	-8139	-3052	-11850
$\beta_{zy}$	0.79	0.04	-3.62	10.42
$\beta_y$	-21.21	-148.0	-47.62	-289.6
$\beta_{xy}$ (expt)	19643	43028	13407	133450

同真实分子一样，模型分子构型优化也采用 B3LYP/D95V 水平。对所有模型分子进行仔细优化，并作频率分析以确定其为稳定构型。由于乙基被氢离子取代，模型分子 M1, M2, M4 的  $D_{3h}$  构型是能量极小点。而模型分子 M3，也是由于外围的苯环与氰基之间的空间阻碍，大 $\pi$ 键键联的原子不在同一平面上，同真实分子相同，仍是  $D_3$  构型，中心苯环与外围苯环成 55.4 度。我们用优化到的稳定构型做下面的计算，用 D95V 基组，HF、MP2 方法计算相关效应，结果见表 3。

从表 3 可以看到模型分子在 HF, MP2 水平计算得到的 $\beta$ 值与实测值相比，也能重现实测值的趋势，因此可以认为将乙基简化为氢原子对计算趋势没有改变，做这样的简化是可行的。

### 3.2. 溶剂效应

本文所研究的分子的非线性光学性质是在二氧己环( $C_4O_2H_8$ , dioxane)溶液中测定的<sup>[1]</sup>。我们用 PCM (polarizable continuum model)模型<sup>[17]</sup>考虑溶剂效应。但真实分子太大，直接用这些分子计算溶剂效应有困难。

**Table 3. Linear and non-linear optical properties of model molecules by HF, MP2 methods**  
**表 3. HF, MP2 方法计算模型化合物的线性和非线性光学性质**

		$\mu_y$	$\alpha_{yy}$	$\beta_{xy}$	$\beta_{yy}$	$\beta_{zy}$	$\beta_y$
M1	CPHF	0.	372.7	2769	-2769	0.0	0.0
	HF	0.0000	372.6	2771	-2774	-0.2	-3.2
	MP2	0.0000	396.8	4340	-4349	-0.4	-9.4
M2	CPHF	0.0000	541.1	5657	-5657	0.0	0.0
	HF	0.0000	541.4	5667	-5669	0.1	-1.9
	MP2	0.0000	578.3	9071	-9164	-27.5	-120.5
M3	CPHF	0.0000	396.9	1855	-1855	0.0	0.0
	HF	0.0001	397.0	2096	-1788	187.0	495.0
	MP2	0.0001	421.0	2821	-2460	457.0	818.0
M4	CPHF	0.0000	663.1	7957	-7957	0.0	0.0
	HF	0.0000	663.2	7967	-8156	37.8	-151.2
	MP2	0.0000	702.3	12490	-12680	112.3	-77.7

由于上面对模型分子的计算与实验值趋势相符，我们将用模型分子来计算溶剂效应的影响，然后再定性地讨论一下真实分子在溶剂中的非线性光学性质。

二氧己环与环己烷结构相似，都没有偶极矩，分子体积也差不多。对溶剂效应最重要的参数介电常数也基本相同(二氧己环为 2.209，环己烷为 2.023)。我们用环己烷来研究溶剂效应。计算中溶剂的参数均使用 Gaussian98 的内定参数。一些化合物的非线性光学性质的溶剂效应已有研究<sup>[18]</sup>。为了方便将溶剂影响与在气相的结果想比较，我们没有在溶剂条件下重新优化分子构型，而是直接使用了在气相优化的构型。以前的研究已指出溶剂对构型的影响是小的，而且构型的小改变对非线性光学性质影响也很小<sup>[19]</sup>。计算结果见表 4。

溶剂效应存在时，简化后的模型分子 M4 在计算中仍然较大，对于 MP2 的计算就更为困难，在 MP2 水平计算 M4 时结果很难收敛，所以在表中并未列出 M4 在 MP2 水平上相应的计算结果。

对模型化合物，我们将表 4 的在溶液中的 $\beta$ 数值和表 3 的在真空中的 $\beta$ 数值进行比较。精确的计算应该只有 $\beta_{yy} = -\beta_{xy}$ 是非零的，但在实际计算中不可能完全精确，所以取二者绝对值的平均值作为 $\beta_{yy}$ 和 $\beta_{xy}$ 的绝对值，表示为 $\beta = (|\beta_{xy}| + |\beta_{yy}|) / 2$ ，列于表 5 中。表中 HF 表示真空中 HF 计算结果，而 HF(S)表示溶液中结果，HF(S)/HF 表示两者的比值其余类推。

**Table 4. Linear and non-linear optical properties of model molecules by HF, MP2 methods in solution**  
**表 4. HF, MP2 计算模型化合物在溶剂中的线性和非线性光学性质**

		$\mu_y$	$\alpha_{yy}$	$\beta_{xy}$	$\beta_{yy}$	$\beta_{zy}$	$\beta_y$
M1	HF	0.0000	422.0	4000	-4038	-19.8	-57.8
	MP2	0.0000	481.4	6498	-6280	-14.4	203.6
M2	HF	0.0002	607.3	8469	-8510	3.6	-37.4
	MP2	0.0001	661.5	14160	-14280	54.7	-65.3
M3	HF	0.0007	446.8	2843	-2741	12.8	114.8
	MP2	0.0009	478.1	4047	-3881	31.3	197.3
M4	HF	0.0001	752.7	12130	-12290	-120.0	-280.0

**Table 5. The comparison of  $\beta$  values of model molecules in vacuum and in solution**  
**表 5. 模型化合物在真空中的 $\beta$ 值和溶液中 $\beta$ 值的比较**

Molecule	M1	M2	M3	M4	Average
HF(S)	4019.0	8489.5	2792	12210	
HF	2772.5	5668.0	1942	8061.5	
HF(S)/HF	1.45	1.50	1.44	1.51	1.48
MP2(S)	6389.0	14220	3964.0		
MP2	4344.5	9117.5	2645.5	12585	
MP2(S)/MP2	1.47	1.56	1.50		1.51
MP2(S)/HF	2.13	2.34	2.16		2.21

对 $\beta$ 值,如果以 HF(真空)为 1,则 HF(溶液)为 1.48。如果以 MP2(真空)为 1,则 MP2(溶液)为 1.51。从另一个角度,对 $\beta$ 值,如果以 HF(真空)为 1,则 MP2(溶液)为 2.21。也就是相关效应和溶剂效应共将 HF(真空)值增加 1.21 倍。

### 3.3. 最后结果与讨论

我们按照上面得到的比例对四个真实配合物在溶液中的 $\beta$ 值进行了估算。我们取  $MP2(S)/HF = 2.2$ , 将表 2 计算的真实化合物真空中的 HF 结果换算成溶液中 MP2 的结果,见表 6。

从表 6 的含溶剂效应的 MP2/D95V 估算结果可以看出,通过我们的理论计算及按一定比例的转换估算,溶剂效应存在下的 $\beta$ 值虽然比实测值小,但是大小变化趋势均为(IV) > (II) > (I) > (III),与实验值一致,在理论上进一步验证了实验结果的正确性,也说明我们所做的估算具有一定的可行性,类似的按比例估算的方法也曾有人使用过<sup>[20]</sup>。

从表 6 还看出,不管是实测值还是计算值,分子(III)的一阶超极化率反常的低。分子(III)比分子(I)多了三个 CN 三键,但超极化率却反而低于分子(I)。从图 3 的分子图可以看到,优化后分子(III)的四个苯环不共面,于是不能有大 $\pi$ 键的有效共轭,因此使得其一阶超极化率减小。其他三个分子的 $\beta$ 值都与 $\beta$ 值变化的一般规律相符,即共轭体系的增大可以使分子的 $\beta$ 值增加<sup>[21]</sup>。

研究无偶极分子的一阶超极化率时一个比较困难的问题是 MP2 的计算。MP2 计算是基于 SCF 波函数,波函数的微小差别可能会引起 MP2 能量值的较大误差。分子越大,这个困难就越严重,尤其在计算溶剂效应时。模型分子 M4 有溶剂存在时电子相关效应的计算很困难,原因可能就在于此。我们通过简化后的模型分子计算 HF、MP2 水平下的 $\beta$ 值,得到一个相对稳定的比值,再将这一比值估算了 MP2 水平下含有溶剂效应的实际分子的 $\beta$ 值,得到了与实验值一致的变化

**Table 6. the comparison of MP2/D95V level calculated and experimental  $\beta$  values of real molecules (I), (II), (III) and (IV)**  
**表 6. 化合物(I), (II), (III)和(IV)MP2/D95V 水平下含溶剂效应的计算值和 $\beta$ 实测值比较**

Molecule	(I)	(II)	(III)	(IV)
Cald	9269	17,743	6666	25,740
Expe	19,643	43,028	13,407	133,450

趋势,说明这种方法在解决计算困难时有一定的适用性。

## 4. 结论

1) 对于 4 个很大的八极分子,在 HF/D95V 水平计算了一阶超极化率,比较好地重现了实验值的趋势。

2) 将真实分子的支链烷基简化后,形成 4 个模型分子,做了较详细的相关效应和溶剂效应研究,说明电子相关效应和溶剂效应对相似体系的超极化率的影响幅度有相似性。据此,对真实分子在溶液中考虑了相关效应后的超极化率进行了推测,对实际的四个分子,计算比实测值偏小,但一阶超极化率的变化趋势与实验值一致。

3) 对于大的化合物的非线性光学性质的计算,如果要与实验数据作定量的比较,应该将电子的相关效应和实验测定时使用的溶剂的溶剂效应考虑在内。

4) 一阶超极化率 $\beta$ 反映的是分子结构的不对称性,依赖于电场方向反转时能量的差,所以对能量计算的精度要求较高,尤其在相关效应和溶剂效应计算时应该十分小心。

非偶极矩的八极分子因其良好的非线性光学性质在有机双光子吸收材料中有重要的作用,人们已广泛的对其进行合成和开发,我们通过理论研究对不同分子的二阶非线性光学性质做了一定的研究,得到了与实验结果一致的变化趋势,从理论上分析和论证了非偶极矩的分子也同样可以具有一阶超极化率,同时也可作为实验工作者合成其他的非偶极矩八极分子提供适当的参考。

## 参考文献 (References)

- [1] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, et al. Optimized two-dimensional NLO chromophores with a threefold symmetry axis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(8): 1436-1439.
- [2] G. Hennrich, A. Omenat, I. Asselberghs, et al. Liquid crystals from C-3-symmetric mesogens for second-order nonlinear optics. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(25): 4203-4206.
- [3] C. Feuvrie, O. Maury, H. Le Bozec, et al. Nonlinear optical and two-photon absorption properties of octupolar tris (bipyridyl) metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(37): 8980-8985.
- [4] J. Zyss, I. Ledoux. Nonlinear optics in multipolar media: Theory and experiments. *Chemical Reviews*, 1994, 94(1): 77-105.
- [5] 王磊, 胡惠芳, 韦建卫等. 有机分子二苯乙烯系列衍生物第一超极化率的理论研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(5): 2987-2993.
- [6] 梁小蕊, 赵波, 周志华. 几种香豆素衍生物分子的二阶非线性光学性质的从头算研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(2): 723-728.

- [7] 赵波, 祁铁流. 4-羟基-3-甲氧基肉桂酸的二阶非线性光学性质研究[J]. 物理学报, 2001, 50(9): 1699-1702.
- [8] 黄晓明, 陶丽敏, 郭雅慧等. 一种新型双共轭链分子非线性光学性质的理论研究[J]. 物理学报, 2007, 56(5): 2570-2576.
- [9] 高潮, 肖奇, 邱少君等. 一种侧链共轭聚噻吩衍生物薄膜的三阶非线性光学响应[J]. 物理学报, 2009, 58(5): 3578-3583.
- [10] 蔡静, 曾薇, 李权等. 取代基对8-羟基喹啉金属配合物电子光谱和二阶非线性光学性质的影响[J]. 物理学报, 2009, 58(8): 5259-5265.
- [11] K. Clays, A. Persoons. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Review of Scientific Instruments*, 1992, 63(6): 3285-3289.
- [12] D. S. Chemla, J. L. Oudar, and J. Jerphagon. Origin of the second-order optical susceptibilities of crystalline substituted benzene. *Physical Review B*, 1975, 12(10): 4534-4546.
- [13] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, and K. M. Dicter. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 1990, 11(1): 82-87.
- [14] C. E. Dykstra, P. G. Tasien. Derivative Hartree—Fock theory to all orders. *Chemical Physics Letters*, 1984, 109(4): 388-393.
- [15] B. J. Coe, L. Jones, J. A. Harris, et al. Syntheses and spectroscopic and quadratic nonlinear optical properties of extended dipolar complexes with ruthenium(II) ammine electron donor and *N*-methylpyridinium acceptor groups. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(12): 3880-3891.
- [16] P. S. Liyanage, R. M. De Silva and K. M. N. De Silva. Nonlinear optical (NLO) properties of novel organometallic complexes: High accuracy density functional theory (DFT) calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003, 639(1-3): 195-201.
- [17] B. Mennucci, J. Tomasi. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(12): 5151-5158.
- [18] B. Campagne, B. Mennucci, M. Cossi, et al. An ab initio time-dependent Hartree—Fock study of solvent effects on the polarizability and second hyperpolarizability of polyacetylene chains within the polarizable continuum model. *Chemical Physics*, 1998, 238(2): 153-163.
- [19] T. R. Cundari, H. A. Kurtz and T. Zhou. Computational study of polarizabilities and second hyperpolarizabilities of inorganic transition metal thiometalates and metalates in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(20): 4711-4717.
- [20] T. Pluta, A. J. Sadlej. Electric properties of urea and thiourea. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(1): 136-146.
- [21] 封继康. 非线性光学材料的分子设计研究[J]. 化学学报, 2005, 63(14): 1245-1256.