

新设计的碳纳米锥 – 碱金属配合物的 第一超极化率的理论研究

顾景阳 江丽芝 王 寅 朱小蕾

(南京工业大学化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室 江苏 南京 210009)

[摘要] 利用 B3LYP/6-31G(d) 方法优化了设计的 18 个碳纳米锥碱金属配合物,通过频率分析证实了它们的稳定性.利用 BHandHLYP/6-31G(d) 方法计算了分子第一超极化率.研究结果表明,系列 C 和系列 D 体系较小的跃迁能和较大的振子强度是它们具有较大第一超极化率的主要原因.系列 A, B, C 和 D 体系的分子第一超极化率与双能级模型吻合较好.

[关键词] 碳纳米锥 非线性光学 第一超极化率 碱金属配合物

[中图分类号] O614.1 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)04-0072-05

Theoretical Study on the First Hyperpolarizability of New Carbon Nanocone-Alkali Metal Complexes

Gu Jingyang Jiang Lizhi Wang Yin Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The eighteen carbon nanocone-alkali metal complexes designed are optimized at the B3LYP/6-31G(d) level. Vibrational frequency analysis is performed on the optimized structures to confirm that they are stable at the same level. The first hyperpolarizabilities, and other physical properties of the designed molecules are computed at the BHandHLYP/6-31G(d) level. Results demonstrate that the larger first hyperpolarizabilities of series C and D are ascribed to smaller transition energies and larger oscillator strengths. The first hyperpolarizabilities of series A-D satisfy the two-energy model.

Key words: carbon nanocone, non-linear optics, first hyperpolarizability, alkali complexes

在过去的几十年里,研究者们为设计高效非线性光学材料进行了大量的工作^[1].自 1991 年碳纳米管(CNT)被日本饭岛教授等人发现后^[2],科学家们便对其做了很多研究.由于 CNT 特殊的原子结构和优越的机械性能,它们具有独特的力学、电磁学、场发射和电化学性质等,同时也预示了 CNT 具有广阔的应用前景.1993 年 Ajayan 和 Iijima^[3]通过电弧法把金属铅(Pb)填充到纳米碳管内,提高了其电性能等. Solange 等^[4]用从头算法模拟了将 Ag 和 CrO₃ 填充到 SWNT 内后的电子性质,其传导性能和电性能都有所提高.

在 2000 年, Papadopoulos 等^[5]证明了锂化对增大分子的第二超极化率有着明显作用.实验研究表明,锂化也会使分子的第一超极化率有着显著的提高.此外,掺杂是一种提高材料非线性光学响应的重要途径.例如 Champagne^[6]等曾用锂原子直接掺杂链状的聚乙炔,使其第一超极化率有了较大的提高.近来,实验研究发现电子化物和碱金属化物有着较大的第一超极化率,其中这两类化合物所含有的过剩电子起到了至关重要的作用.目前,人们利用锂原子掺杂碳纳米管结构设计了一系列具有较大第一超极化率的碱金属配合物.如: Li₅-[5]cyclacene、Li-Li₅-[5]cyclacene、Li-NT(n)-(NH₂)₂(n=5~7)等等^[7].由此可见,碳纳米管可以作为碱金属掺杂的较好配体之一.

收稿日期: 2011-05-17.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金(BK2008372)、国家自然科学基金(20706029, 20876073).

通讯联系人: 朱小蕾 教授, 博士, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

1994年,人们制备得到了碳纳米锥(CNC)^[8].如图1所示,同半球形端部的CNT相比,CNC的尖部曲率半径很小,这独特的锥状结构,使之比CNT具有较高的径向机械强度和稳定性,在光学电子器件和生物化学等领域也有着广泛的应用前景.

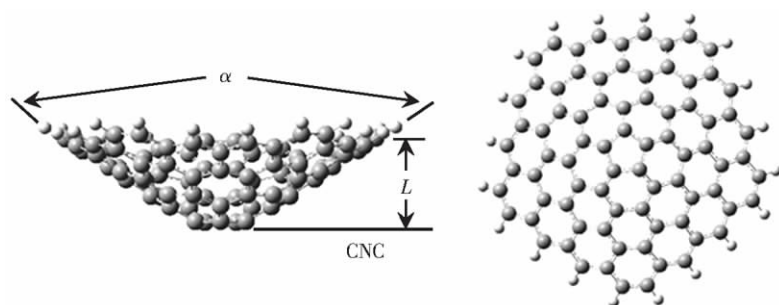


图1 CNC的几何结构

Fig.1 The structures of carbon nanocones

在本文中,我们设计了一些结构新颖的碳纳米锥碱金属配合物,利用B3LYP/6-31G(d)//BHandHLYP/6-31G(d)方法研究了体系的结构、第一超极化率以及其他物理性质,并探讨了它们非线性光学响应产生的机理.本文的研究结果对于设计和合成新型的非线性光学(NLO)材料有一定的指导意义.

1 计算细节

如图1所示,在本文中,碳纳米锥(CNC)^[9]的最上层为5个碳原子构成的正5边形,我们取锥度 α 为 120° ,锥的高度 L 为6Å.如图2所示,将碱金属原子掺杂在锥体的外部和内部,分别得到A系列($M-CNC$, $M=Li, Na, K$)和B系列($M-CNC-1$, $M=Li, Na, K$).然后,删除CNC顶部的5个碳原子,将5个氧原子(或5个氮原子)取代锥体顶部的5个碳原子,并用碱金属原子掺杂在锥体外部,这样设计得到了系列C($M-5OCNC$, $M=Li, Na, K$)和系列D($M-5NCNC$, $M=Li, Na, K$).另外,我们也将2个碱金属原子掺杂到锥体的外部,得到了系列E($MM-5OCNC$, $M=Li, Na, K$).

在外电场的作用下,分子体系的能量是电场强度的函数,超极化率被定义为能量在外电场中的泰勒级数展开.当外电场为均匀弱电场的时候,能量函数表达式为^[10]:

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

其中 μ_i , α_{ij} , β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 分别为偶极矩、极化率、第一超极化率和第二超极化率.体系的静态第一超极化率计算公式如下:

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

$$\text{其中 } \beta_i = \left(\frac{3}{5} \right) \sum_{j=x,y,z} \beta_{ijj}.$$

我们利用B3LYP/6-31G(d)//BHandHLYP/6-31G(d)方法研究了设计体系的结构、第一超极化率以及其他物理性质.本文用B3LYP/6-31G(d)方法分别对18种碱金属配合物进行了结构优化,通过频率分析考察了体系的稳定性,并用BHandHLYP/6-31G(d)方法计算了优化结构的第一超极化率.

此外,我们还分析了2种频率依赖的第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$,它们分别为二阶谐振产生(SHG)及电光孤立效应(EOPF).其计算公式如下^[11]

$$\beta_{rec}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{5} \sum_{\alpha=x,y,z} (\beta_{\xi\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\xi\alpha}), \quad (3)$$

$$\beta_{rec}(-\omega; \omega, 0) = \frac{1}{5} \sum_{\alpha=x,y,z} (\beta_{\xi\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\xi\alpha}), \quad (4)$$

其中 ξ 为分子固有偶极距轴.频率依赖的第一超极化率($\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$)也是用BHandHLYP/6-31G(d)方法计算得到的.本文所有计算都是利用Gaussian 09软件包^[12]完成的.

2 结果与讨论

2.1 几何结构

本文所得到的优化结构都具有 C_{5v} 对称. 在设计的 18 个分子中, 掺杂的碱金属位置处于分子的 C_5 轴上 5 个氧原子和氮原子处于同一平面. 分析结果发现, 掺杂前后 CNC 的锥度和高度几乎不变. 显然, 碳纳米锥有着较高的稳定性和机械强度.

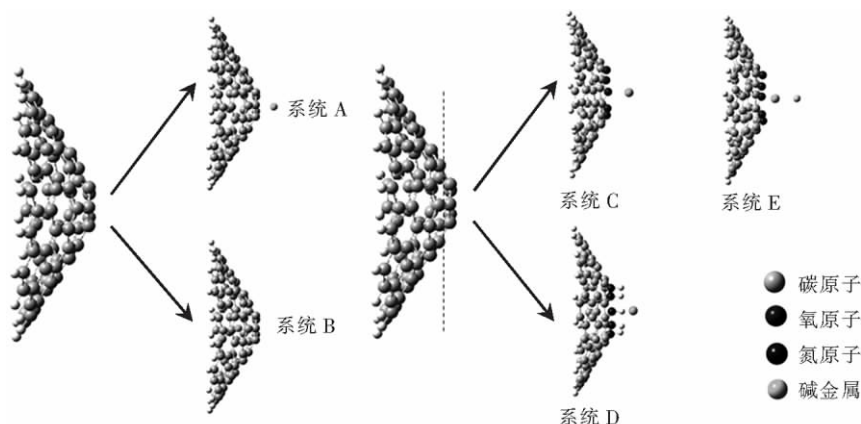


图2 碱金属掺杂碳纳米锥及其衍生物的几何结构

Fig2 The geometries of alkali metal-doped CNC and their derivatives

2.2 静态第一超极化率

前人的研究表明, 利用碱金属取代或者掺杂是提高体系的第一超极化率的有效方法之一. 在本文中, 我们先以碱金属掺杂所选取的研究对象即锥度为 120° 的碳纳米锥, 发现体系的第一超极化率有了明显的提高. 在碱金属掺杂冠醚化合物的研究中发现, O 原子对于提高体系的 β 值是有利的. 因而, 我们删除锥体顶端的五角形的碳环, 接着又以氧原子或氮原子分别取代了剪切后的顶端碳原子, 再用碱金属原子对其掺杂. 如表1所示, 这6个体系(系列C和系列D)的第一超极化率为 $1.232\,036 \sim 2.725\,070$ au, 是系列A和系列B的分子第一超极化率的 100 倍左右. 用氧原子取代的体系的 β 值明显比氮原子取代体系大一些. 这可能与锥体顶端的氧环及碱金属的性质有关.

为了探索系列C和系列D的第一超极化率特别大的原因, 我们基于双能级模型分析了它们的第一超极化率(β_0), 其表达式如下:

$$\beta_0 = (3/2) \Delta\mu f_0 / \Delta E^3, \quad (5)$$

其中 $\Delta\mu$ 是基态与第一激发态的偶极矩之差, f_0 为振子强度, ΔE 为跃迁能(基态和第一激发态的能量差). 表1列出了所设计的碱金属配合物的部分物理性质. 如图3所示, 系列A、B、C和D体系分子第一超极化率分别与双能级模型吻合较好.

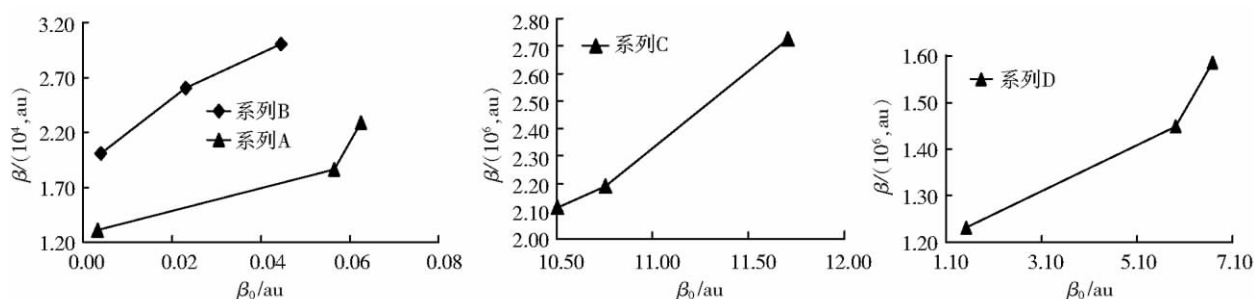


图3 两种第一超极化率的关系

Fig3 The relationship between β and β_0

表1 设计分子的物理性质

Table 1 The physical properties of the designed molecules

序号	体系	β/au	α/au	$\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$	$\Delta\mu$	R^2/au	f_0	$\Delta E/\text{eV}$	β_0/au
1	Li - CNC	13 109	1 219. 6	2. 158	1. 709 3	56 262	0. 000 2	0. 542	0. 003 2
2	Na - CNC	18 587	1 230. 5	2. 191	1. 680 4	56 942	0. 001 6	0. 415	0. 056 5
3	K - CNC	22 875	1 235. 9	2. 209	1. 430 2	57 850	0. 000 5	0. 258	0. 062 5
4	Li - CNC - 1	20 068	1 211. 5	2. 206	1. 354 6	56 122	0. 000 1	0. 375	0. 003 9
5	Na - CNC - 1	26 038	1 217. 6	2. 230	1. 883 6	56 133	0. 000 4	0. 366	0. 023 1
6	K - CNC - 1	29 957	1 221. 7	2. 241	2. 749 8	56 160	0. 000 5	0. 359	0. 044 5
7	Li - 5OCNC	2 725 070	1 404. 4	2. 477	1. 009 1	55 219	0. 163 7	0. 277	11. 708 9
8	Na - 5OCNC	2 189 762	1 400. 6	2. 487	1. 014 2	55 400	0. 170 4	0. 289	10. 750 8
9	K - 5OCNC	2 113 519	1 403. 1	2. 481	1. 017 3	55 829	0. 172 4	0. 293	10. 501 6
10	Li - 5NCNC	1 232 036	1 389. 3	2. 532	0. 146 9	55 371	0. 172 2	0. 292	1. 517 8
11	Na - 5NCNC	1 448 005	1 386. 5	2. 503	0. 577 7	55 473	0. 171 1	0. 293	5. 906 5
12	K - 5NCNC	1 585 952	1 412. 6	2. 594	3. 480 5	56 044	0. 022 4	0. 603	6. 682 1
13	LiLi - 5OCNC	23 363	1 549. 3	0. 391	3. 514 1	55 499	0. 000 3	0. 291	0. 064 3
14	LiNa - 5OCNC	36 245	1 560. 9	0. 376	4. 218 4	55 751	0. 000 1	0. 908	0. 000 8
15	LiK - 5OCNC	35 213	1 678. 5	0. 338	2. 418 9	56 349	0. 000 2	1. 107	0. 000 5
16	NaNa - 5OCNC	15 530	1 616. 6	0. 369	4. 531 1	56 827	0. 000 1	0. 762	0. 001 5
17	NaK - 5OCNC	15 054	1 730. 8	0. 332	2. 522 2	57 761	0. 000 2	0. 986	0. 000 8
18	KK - 5OCNC	75 255	1 968. 6	0. 324	3. 286 1	59 634	0. 000 1	0. 640	0. 001 9

由表1可以看出,类似体系的 $\Delta\mu$ 和 f_0 是变化较小的,而 ΔE 微小的变化便可使 β 值发生变化较大,这就表明了体系的 β 值在很大程度上依赖于激发态的跃迁能 ΔE 。显然,系列C和系列D分子的跃迁能 ΔE 明显小于其他体系,而它们的振子强度 f_0 远远大于其他系列的分子,这可能是系列C和系列D具有很大的第一超极化率的主要原因。这与前人的研究工作一致^[13]。由表1和图4可以看出,随着碱金属原子序数的增加,系列A、B和D的体系的 β 值是不断增加的,然而,系列C体系的 β 值却是不断减小的,这可能与五元氧环和碱金属的性质相关。

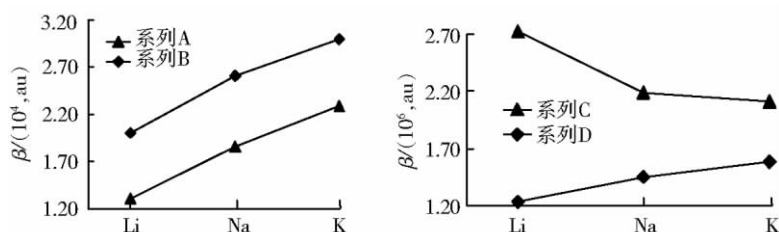
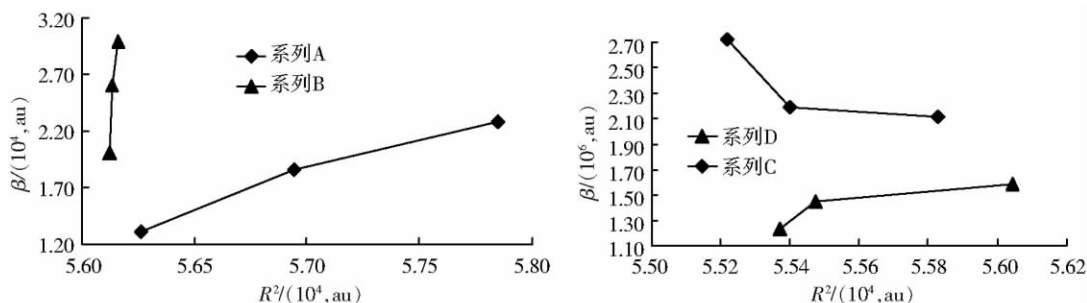


图4 第一超极化率与碱金属序数的关系

Fig4 The relationship between β and the atomic number of alkali metal

R^2 是表达电子空间范围程度的物理量。图5所示,随着 R^2 的不断增大,系列A、B和D的体系的 β 值是不断增加的,但是系列C体系的 β 值却是不断减小的。

图5 第一超极化率与 R^2 的关系Fig5 The relationship of β with electronic spatial extent R^2

另外,研究结果表明,如果C系列中的一个碱金属原子替换成2个碱金属原子(即系列E)时,体系的 β 值明显变小,其原因有待于进一步研究。

2.3 频率依赖的第一超极化率

文中公式(3)和公式(4)是用来计算在应用电场频率下的二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (SHG)和电光孤立效应 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ (EOPE). 体系 Li-5OCNC 有着相对较大的第一超极化率, 因此我们考察了它的频率依赖第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (SHG)和 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ (EOPE). $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (SHG)和 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ (EOPE) 随着场外频率 ω 的变化而变化, 在大约 $\omega = 0.068$ au 时的 β_0 值远远大于所对应的静态的 β_0 值. 显然, 共振响应和频率的大小是不相关的, 这与前人的研究结果是一致的^[14].

3 结论

本文利用 B3LYP/6-31G(d) // BHandHLYP/6-31G(d) 方法研究了碳纳米锥碱金属配合物的结构和分子第一超极化率. 由本文的研究获得了下列结果: (1) 碳纳米锥在掺杂前后锥体锥度和高度几乎不变, 这与碳纳米锥较高的稳定性有关; (2) 随着碱金属原子序数的增加, 系列 A、系列 B 和系列 D 体系的第一超极化率逐渐增加. 然而, 系列 C 体系的第一超极化率逐渐减小, 这可能与五元氧环和碱金属的性质有关; (3) 系列 A ~ 系列 D 分子第一超极化率与双能级模型吻合较好; (4) 系列 C 和系列 D 体系较小的跃迁能 ΔE 和较大的振子强度 f_0 是它们具有较大第一超极化率的主要原因.

[参考文献]

- [1] Moreno J P, Zhao Y X, Clays K, et al. Modulated conjugation as a means of improving the intrinsic hyperpolarizability [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(14): 5084-5093.
- [2] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [3] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity induced filling of carbon nanotubes [J]. Nature, 1993, 361: 333-334.
- [4] Fagana S B, Souza Filho A G, Mendes Filho J, et al. Electronic properties of Ag and CrO₃ filled single-wall carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 406: 54-59.
- [5] Raptis S G, Papadopoulos M G, Sadlej A J. Hexalithiobenzene: a molecule with exceptionally high second hyperpolarizability [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2: 3393-3399.
- [6] Champagne B, Spassova M, Jadin J B, et al. Ab initio investigation of doping-enhanced electronic and vibrational second hyperpolarizability of polyacetylene chains [J]. J Chem Phys, 2002, 116(9): 3935-3946.
- [7] Ma F, Zhou Z J, Li Z R, et al. Lithium salt of end-substituted nanotube: structure and large nonlinear optical property [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 488: 182-186.
- [8] Ge M, Sattler K. Observation of fullerene cones [J]. Chem Phys Lett, 1994, 220: 192.
- [9] Shenderova O A, Lawson B L, Areshkin D, et al. Predicted structure and electronic properties of individual carbon nanocones and nanostructures assembled from nanocones [J]. Nanotechnology, 2001, 12: 191-197.
- [10] Kurtz H A, Stewart J J P, Dieter K M. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules [J]. Journal of Computational Chemistry, 1990, 11(1): 82-87.
- [11] Normana P, Bishop D M, Jensen H J A, et al. Nonlinear response theory with relaxation: the first-order hyperpolarizability [J]. Chemical Physics, 2005, 123: 194-203.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02 [M]. USA: Gaussian Inc Wallingford CT, 2009.
- [13] Jing Y Q, Li Z R, Wu D, et al. Effect of the complexant shape on the large first hyperpolarizability of alkalides Li⁺(NH₃)₄M⁻. [J]. Chem Phys Chem, 2006, 7: 1759-1763.
- [14] Bera T K, Jang J I, Ketterson J B, et al. Strong second harmonic generation from the tantalum thioarsenates A₃Ta₂AsS₁₁ (A = K and Rb) [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 75-77.

[责任编辑: 顾晓天]