

新设计的碳纳米管锂盐的第一超极化率的理论研究

顾景阳¹ 茅若晨² 江丽芝¹ 朱小蕾¹

(1. 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)

(2. 南京理工大学材料科学与工程系 江苏 南京 210094)

[摘要] 利用 B3LYP/6-31G(d) 方法对设计的 30 个碳纳米管锂盐(Li-CNT)进行了结构优化和频率分析,并采用 BHandHLYP/6-31G(d) 方法计算了体系的第一超极化率. 结果表明,锂原子掺杂的碳管具有较大的第一超极化率. 当碳管径适当时,体系的第一超极化率随着管径的增加而增加. 碳管的长度、极化率、电子延展广度 R^2 和跃迁能 ΔE 对体系的第一超极化率 β 有一定的影响. 另一方面,一些体系的分子第一超极化率与双能级模型吻合较好.

[关键词] 锂盐,非线性光学,第一超极化率,密度泛函理论

[中图分类号] O641.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)01-0066-05

Theoretical Study on the First Hyperpolarizability of New Lithium Salt (Li-CNTs)

Gu Jingyang¹, Mao Ruochen², Jiang Lizhi¹, Zhu Xiaolei¹

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

(2. Department of Material Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The geometries of 30 lithium salts (Li-CNTs) are optimized at the B3LYP/6-31G(d) level and frequency analysis confirms that the optimized structures are stable. Then, the first hyperpolarizabilities of these structures are calculated at the BHandHLYP/6-31G(d) level of theory. The results demonstrate that lithium-doped carbon tubes have large first hyperpolarizability. For suitable tube diameter, the first hyperpolarizabilities increase with the increasing of tube diameter. Also, the length of CNTs, the polarizabilities α , electronic spatial extent R^2 , and transition energy have some influence on the first hyperpolarizability. On the other hand, the first hyperpolarizabilities of some systems satisfy two-level model very well.

Key words: lithium salt, non-linear optics, first hyperpolarizability, DFT

纳米材料被誉为 21 世纪的重要材料,纳米技术对促进未来社会的高科技发展起到了决定性的作用. 1991 年,日本的饭岛教授^[1]通过高分辨透射电子显微镜发现了一种新型的纳米材料——碳纳米管(CNT). CNT 具有典型的管状中空结构特征,管身由六边形碳环结构单元组成,端帽部分是由含五边形的碳环组成的多边形结构. CNT 结构的特殊性决定了其具有良好的力学、电磁学、场发射、电化学性质等, CNT 在科技发展中有广阔的应用前景,因此它被科学家们认为是未来最具理论和应用研究价值的材料^[2,3].

在最近几十年里,研究者们为设计合成出高效新型的非线性光学材料做了大量的研究工作^[4,5]. 由于 CNT 具有诸多性质,从而人们相继对碳纳米管也进行了一系列非线性光学性质的研究报道^[6-8]. 研究结果表明,在碳纳米管的非线性光学响应中,其极化率 α 和第二超极化率 γ 取决于碳纳米管的长度和直径.

锂原子最外层有个弥散的 2s 电子,也称里德堡型原子. 在前人研究第二超极化率的锂盐效应^[9]的研

收稿日期: 2011-09-02.

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,博士,教授,研究方向:分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

究工作中,苯分子的6个氢原子分别被6个锂原子取代,从而形成6个碳锂键.经计算得到的锂盐化合物的第二超极化率远远大于苯的第二超极化率,这就表明锂盐效应对于苯的第二超极化率的提高有着决定性作用.关于第一超极化率的锂盐效应的研究,Champagne^[10]等用锂原子直接掺杂链状的聚乙炔,使得体系第一超极化率有了较大的提高,说明锂化效应对于体系第一阶超极化率的增大也有着较大的影响.

碳纳米管有单壁碳管(SWCNT)和多壁碳管(MWCNT)之分.与多壁碳管(MWCNT)相比,单壁碳管(SWCNT)是由单层圆柱型石墨层构成,其直径大小的分布范围较小,缺陷很少,同时具有更高的均匀性.因此,本文的研究对象选取了一系列短的单壁碳管,其中包括锯齿型碳管CNT(n, ρ)($n=3\sim 7$)和扶手椅型碳管CNT(n, n)($n=3\sim 7$).这两种碳管都具有良好的金属性.我们将1个锂原子分别取代上述CNT的端位的1个氢原子,最终得到30个碳管的锂盐(Li-CNT)体系,并预计锂盐效应对CNT的第一超极化率的增大有着较大的影响.

1 计算方法

在有限场方法中,分子的能量在静电场中可以表示为:

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

其中, E_0 为1个分子在没有电场时体系的能量; F_i 等为应用电场的组成部分; μ_i 为偶极距的分量; α_{ij} 为线性极化率的分量; β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 分别为第一和第二超极化率张量的分量.偶极距(μ_0)和极化率(α_0)被定义如下:

$$\mu_0 = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}). \quad (3)$$

第一超极化率(β_0)被定义为:

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}, \quad (4)$$

其中 $\beta_{i=x,y,z} = (3/5) \sum_{j=x,y,z} \beta_{ij}$.

本文利用B3LYP/6-31G(d)方法对所有设计的碳纳米管锂盐体系进行了结构优化,并进行了频率分析.前人研究工作表明,BHandHLYP方法是计算体系第一超极化率比较可靠的方法之一^[11],适合于中等大小体系,且6-31G(d)也是计算体系非线性光学系数的常用基组.因此,本文中利用BHandHLYP/6-31G(d)方法计算了体系的静态第一超极化率及其他物理性质.本文所有的计算都是在Gaussian 09软件包中进行^[12].全章的数据均使用原子单位.

2 结果与讨论

2.1 Li-CNT 锂盐的几何结构

本文设计和优化得到的体系显示在图1和图2中.我们将短碳纳米管的两端用氢原子饱和,并将1个锂原子分别取代了锯齿型和扶手椅型的超短碳纳米管上的1个氢原子,因而得到了碳管长度和直径不同的6个系列的体系,即:系列A-1: Li-(n, ρ)($n=3\sim 7$);系列A-2: Li-2(n, ρ)($n=3\sim 7$);系列A-3: Li-3(n, ρ)($n=3\sim 7$);系列B-1: Li-(n, n)($n=3\sim 7$);系列B-2: Li-2(n, n)($n=3\sim 7$);系列B-3: Li-3(n, n)($n=3\sim 7$),共计30个锂盐.

对于优化的几何结构,我们考察了所有锂盐中的C-Li键长(1.9566Å~1.9971Å)和Li原子的顶端几个C原子形成的环的直径 D (2.3690Å~10.0424Å),从中我们发现了一些有趣的现象.在系列A-1~A-3和系列B-1~B-3中,随着碳纳米管直径($n=3\sim 7$)的增大,C-Li键长基本上逐渐增大,同时碳环直径 D 逐渐增大;随着碳纳米管长度的增加,C-Li键长基本上逐渐增大,然而碳环直径 D 却略有减小.另外,在相同碳管管长的条件下,系列A-1~A-3中体系的C-Li键长略大于系列B-1~B-3中的体系,这可能是由于扶手椅型CNT中的张力比锯齿型的CNT要小一些.

2.2 体系的第一超极化率

表1中列出了系列A-1~A-3和B-1~B-3体系CNT锂盐结构的部分物理性质.金属Li掺杂对称性较高的碳纳米管后使得体系对称性明显降低,体系的偶极矩发生了变化,从而使得体系的第一超极化

率有了较大的提高,最高达到 30 479 au. 这表明锂盐效应对体系第一超极化率的提高有着显著的作用.

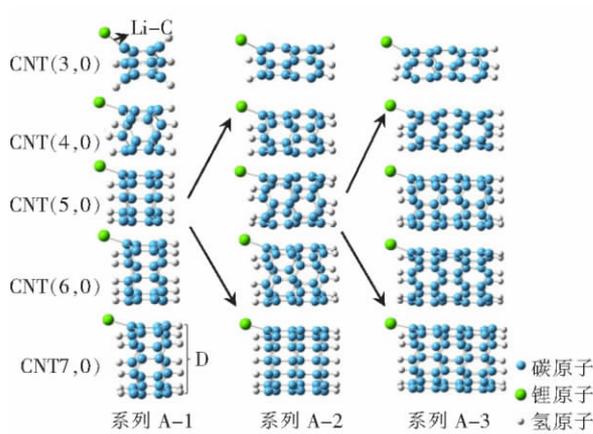


图 1 锯齿型 CNT 锂盐的几何结构

Fig.1 The structures of lithium salts (Li-(n,0)-CNT)

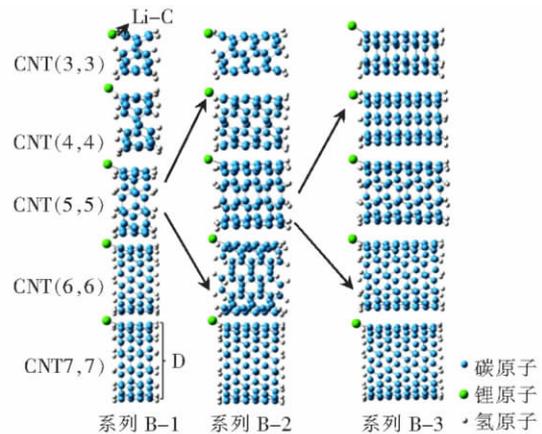


图 2 扶手椅型 CNT 锂盐的几何结构

Fig.2 The structures of lithium salts (Li-(n,n)-CNT)

表 1 锯齿型和扶手椅型 CNT 锂盐的物理性质

Table 1 The physical properties of lithium salts (Li-(n,0)-CNT and Li-(n,n)-CNT)

序号	体系	β/au	α/au	$\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$	$\Delta\mu$	R^2	f_0	$\Delta E/\text{eV}$	β_0/au
系列 A-1	Li-(3,0)	1 452	129.8	1.754	0.623 2	1 184	0.001 7	2.029	0.000 2
	Li-(4,0)	3 688	174.8	2.355	4.642 3	1 944	0.014 4	1.768	0.018 2
	Li-(5,0)	3 868	213.8	1.631	2.467 8	3 055	0.019 0	1.521	0.020 0
	Li-(6,0)	8 522	305.4	1.232	0.366 0	4 598	0.044 0	0.855	0.038 7
	Li-(7,0)	3 591	324.5	1.497	3.031 4	6 628	0.000 5	1.310	0.001 0
系列 A-2	Li-2(3,0)	2 862	198.5	1.997	1.072 9	2 512	0.001 3	1.946	0.000 3
	Li-2(4,0)	3 142	252.2	2.769	5.444 3	3 919	0.023 9	2.374	0.014 6
	Li-2(5,0)	16 191	351.1	1.015	1.076 2	5 846	0.000 5	0.347	0.019 4
	Li-2(6,0)	19 098	457.9	0.521	3.807 2	8 363	0.001 7	0.778	0.020 6
	Li-2(7,0)	14 805	549.5	0.742	1.519 5	11 631	0.006 4	1.378	0.005 6
系列 A-3	Li-3(3,0)	2 671	274.3	2.029	0.208 1	4 729	0.227 9	2.129	0.007 4
	Li-3(4,0)	3 759	352.5	2.080	4.519 7	7 127	0.023 9	2.374	0.012 1
	Li-3(5,0)	15 452	493.2	0.917	1.991 0	10 176	0.002 6	0.721	0.020 7
	Li-3(6,0)	30 479	624.3	0.828	1.230 5	13 162	0.008 5	0.834	0.027 1
	Li-3(7,0)	11 546	698.4	0.525	1.671 4	18 793	0.016 4	1.548	0.011 1
系列 B-1	Li-(3,3)	319	181.4	2.863	0.303 2	2 880	0.000 5	3.413	0.000 006
	Li-(4,4)	562	250.8	2.358	0.364 7	5 640	0.000 3	2.428	0.000 011
	Li-(5,5)	849	331.7	2.623	1.273 0	10 134	0.000 4	2.990	0.000 029
	Li-(6,6)	1 728	547.5	3.100	0.109 8	22 889	0.003 1	3.465	0.000 012
	Li-(7,7)	1 770	671.8	3.205	0.156 4	34 732	0.003 6	3.692	0.000 017
系列 B-2	Li-2(3,3)	3 556	357.4	2.383	0.105 1	8 526	0.002 3	2.937	0.000 014
	Li-2(4,4)	4 647	510.6	1.538	0.519 6	14 879	0.000 3	1.800	0.000 040
	Li-2(5,5)	1 941	654.3	1.512	0.336 5	24 395	0.000 3	1.698	0.000 031
	Li-2(6,6)	2 207	837.1	1.624	0.242 3	37 693	0.000 7	2.004	0.000 032
	Li-2(7,7)	2 369	1 037.9	1.695	0.228 8	55 684	0.000 9	2.212	0.000 029
系列 B-3	Li-3(3,3)	3 314	504.1	1.875	0.178 7	15 107	0.000 3	1.690	0.000 017
	Li-3(4,4)	3 378	690.2	2.214	0.350 0	24 782	0.000 4	2.375	0.000 016
	Li-3(5,5)	2 950	906.3	1.758	0.399 0	38 473	0.000 2	2.140	0.000 012
	Li-3(6,6)	3 449	1 162.4	1.483	0.415 2	57 229	0.000 3	1.874	0.000 028
	Li-3(7,7)	3 111	1 461.4	1.271	0.223 7	81 902	0.000 5	1.666	0.000 036

图 3 表示了体系的极化率随着碳管的直径和碳管的长度的变化而发生的变化. 如图 3(a) 所示, 对于锂掺杂的 (n,0)-CNT 碳管来说, 随着管径的增加, 体系的极化率近似呈线性增加. 而且随着碳管长度的增加, 体系的极化率也明显增加. 由图 3(b) 表明, 锂掺杂的 (n,n)-CNT 碳管有上述类似的规律, 这与前人的研究结果一致^[6-8]. 此外, 如图 4 所示, 体系的电子延展广度 R^2 值与 CNT 的长度及直径也有着近似的线性关系. 电子延展广度 R^2 是一个描述在分子周围的电子密度值的物理量^[13], 它的大小和电子云的弥散

程度是相关的,而体系的电子弥散程度大容易受到极化,因而有利于提高体系的第一超极化率.因此,电子延展广度 R^2 也是影响体系第一超极化率的一个重要因素.

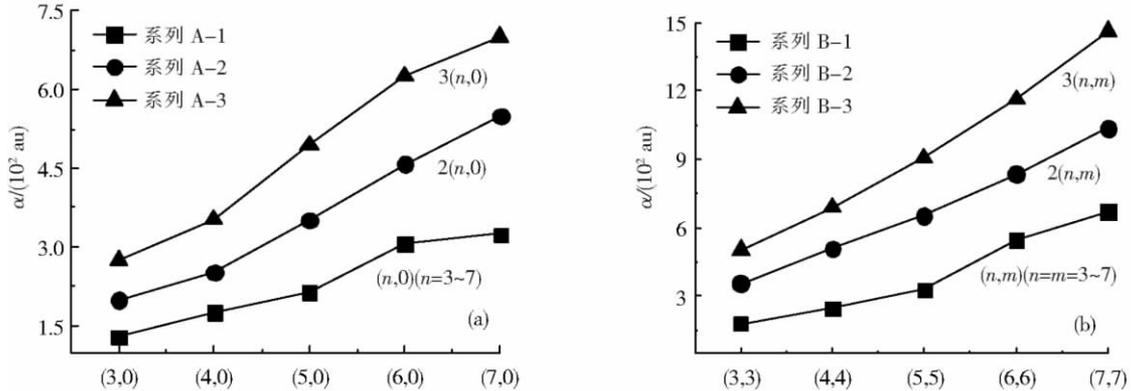


图3 体系极化率与碳管长度和直径的关系

Fig.3 Correlation of the polarizability with length and diameter of CNT

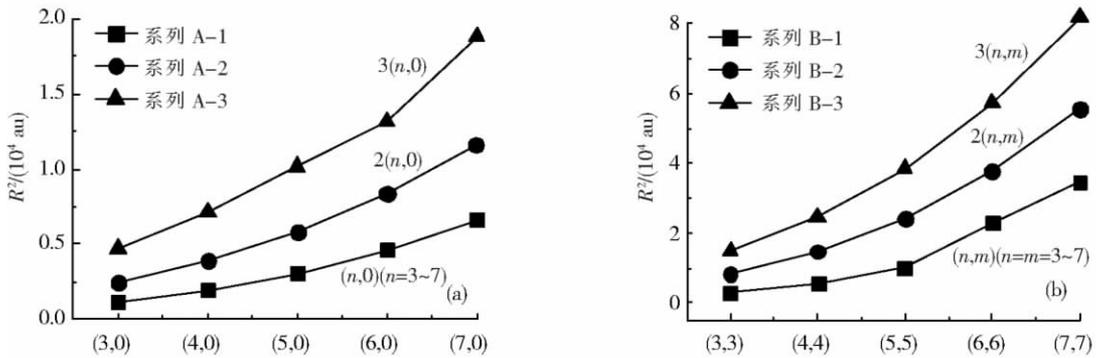


图4 体系电子延展广度 R^2 与碳管长度和直径的关系

Fig.4 Correlation of the electronic spatial extent R^2 with length and diameter of CNT

如图5所示,对于锂掺杂的 $(n,0)$ - CNT 碳管来说,随着 CNT 的长度和直径的增加,体系的第一超极化率有着单调递增的关系,而且碳管长度的增加更有利于体系第一超极化率的提高,这与共轭体系的明显增大有关.但是当 $n=7$ 时,由表1可以看出,3种长度 CNT 的锂盐的第一超极化率与 $n=6$ 的体系相比反而减小了.此外在系列 B-1 ~ B-3 中,可以明显看出,这些体系的第一超极化率 β 相对来说较小 (319 ~ 4647 au),这可能与它们较大的跃迁能 (1.666 ~ 3.692 eV) (表1) 有关.

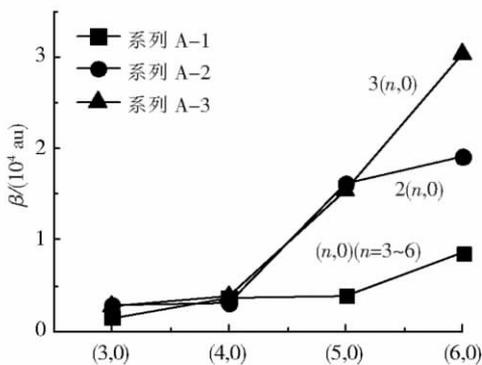


图5 体系第一超极化率 β 与碳管长度和直径的关系

Fig.5 Correlation of β with the length and diameter of CNT

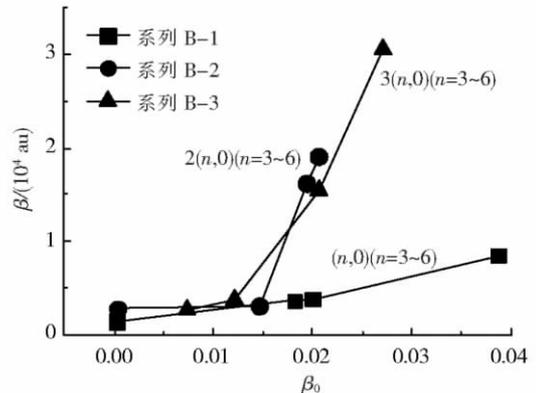


图6 体系第一超极化率 β 和 β_0 的关系

Fig.6 The relationship between β and β_0

接着,我们主要研究系列 A-1 ~ A-3 中 CNT 直径比较适中的当 $n=3\sim6$ 的一些体系.我们发现这些体系的极化率 α 的增加有利于第一超极化率 β 的提高.随着电子延展广度 R^2 的增加也有利于第一超极化

率 β 的提高.

另一方面,我们利用 Oudar 和 Chemala^[14,15] 提出的双能级公式探索了体系的第一超极化率 β 的影响因素,其公式为:

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

其中 ΔE 表示跃迁能即基态和第一激发态的能量差, f_0 为振子强度, $\Delta\mu$ 为基态和第一激发态的偶极矩之差.本文所有体系的 ΔE , f_0 , $\Delta\mu$ 都是在 CIS/6-31G(d) 水平下计算得到的,并列在表1中.我们将设计体系的第一超极化率 β 与上述公式中 β_0 作图,得到了图6.从图6中可以看出,系列A-3的分子第一超极化率与双能级公式吻合较好.

3 结语

本文以锯齿型和扶手椅型的碳纳米管(CNT)为母体,设计得到了一系列锂原子取代碳纳米管形成锂盐的体系.利用 B3LYP/6-31G(d) // BHandHLYP/6-31G(d) 方法研究了设计体系的优化结构和第一超极化率,获得了下列主要结果:(1) 锂原子掺杂取代后,体系的第一超极化率急剧增大;(2) 体系的极化率 α 和电子延展广度 R^2 是随着CNT的长度和直径单调递增的.体系的第一超极化率 β 与CNT的长度和直径没有单调递增的关系,但是当长度直径($n=3\sim 6$)适当时,它们仍有一定的单调递增关系.电子延展广度 R^2 和跃迁能 ΔE 对体系的第一超极化率 β 有着较大的影响;(3) 系列A-3的分子的第一超极化率与双能级模型吻合较好;(4) 由于Li-3(6 ρ)的体系结构跃迁能较小,振子强度 f_0 较大,跃迁矩 $\Delta\mu$ 较大等综合因素而导致其第一超极化率相对较大.这些研究为实验工作者设计新型NLO的非线性光学材料提供了基础数据.

[参考文献]

- [1] Sumio L. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [2] 戴贵平,赵志刚,刘敏,等. 纳米碳管储氢机理的电化学研究 [J]. 新型炭材料, 2002, 17(4): 49-52.
- [3] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, et al. Chemistry of carbon nanotubes [J]. Chem Rev, 2006, 106(3): 1105-1136.
- [4] Yungryel R, Tae S L, Lubguban J A, et al. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(24): 241108-241111.
- [5] Nandi P K, Panja N, Ghanty T K, et al. Theoretical study of the effect of structural modifications on the hyperpolarizabilities of indigo derivatives [J]. J Phys Chem A, 2009, 113(11): 2623-2631.
- [6] Machn M, Reich S, Thomsen C. Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes [J]. Phys Rev B, 2002, 66(15): 155410-155414.
- [7] Guo G Y, Chu K C. Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations [J]. Phys Rev B, 2004, 69(20): 205416-205426.
- [8] Sun J, Guo Z Y, Liang W Z. Harmonic generation of open-ended and capped carbon nanotubes investigated by time-dependent Hartree-Fock theory [J]. Phys Rev B, 2007, 75(19): 195438-195444.
- [9] Raptis S G, Papadopoulos M G, Sadlej A J. Hexalithiobenzene: a molecule with exceptionally high second hyperpolarizability [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2(15): 3393-3399.
- [10] 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.
- [11] Li Z J, Li Z R, Wang F F, et al. A dependence on the petal number of the static and dynamic first hyperpolarizability for electride molecules: many-petal-shaped li-doped cyclic polyamines [J]. J Phys Chem A, 2009, 113(12): 2961-2966.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02 [M]. Wallingford: Gaussian Inc, 2009.
- [13] Scuderi D, Paladini A, Satta M, et al. Chiral aggregates of indan-1-ol with secondary alcohols and water: laser spectroscopy in supersonic beams [J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4(20): 4999-5003.
- [14] Oudar J L, Chemla D S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment [J]. J Chem Phys, 1977, 66(6): 2664-2668.
- [15] Oudar J L. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds [J]. J Chem Phys, 1977, 67(2): 446-457.

[责任编辑:顾晓天]