[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201310292

www.whxb.pku.edu.cn

有机晶体材料DAST和DSTMS的电子结构与光学性质

吴仁珍¹ 方振兴¹ 刘平¹ 曹全贞¹ 邱美¹
李奕^{1,2} 陈文凯¹ 黄昕¹ 章永凡^{1,2,*}⁽¹⁾福州大学化学化工学院, 福州 350108; ⁽²⁾福建省光催化重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 福州 350002)

摘要: 采用基于赝势平面波基组的密度泛函理论(DFT)方法, 研究了有机晶体材料4-(4-二甲氨基苯乙烯基)甲基吡啶对甲苯磺酸盐(DAST)和4-(4-二甲氨基苯乙烯基)甲基吡啶 2, 4, 6-三甲基苯磺酸盐(DSTMS)的电子结构和光学性质. 结果表明, 两种化合物具有相似的能带结构, 其中价带顶和导带底分别含有较多二甲氨基和甲基吡啶中N原子的2p轨道成分. 在线性光学性质方面, 两种化合物具有较高的双折射率($\Delta n > 0.5$), 在中远红外区均具有较好的透过性能. 在二阶非线性光学性质方面, 该类晶体具有较强的二阶倍频(SHG)效应, 静态倍频系数 d_{11} 约为 $150 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$. 由能带结构分析结果可知, 体系的SHG效应与推拉电子基团之间的电荷转移密切相关, 同时乙烯桥键在该电子转移过程中也起着重要作用.

关键词: 有机晶体; 电子结构; 二阶倍频效应; 密度泛函理论

中图分类号: O641

Electronic Structures and Optical Properties of Organic DAST and DSTMS Crystal Materials

WU Ren-Zhen¹ FANG Zhen-Xing¹ LIU Ping¹ CAO Quan-Zhen¹ QIU Mei¹
LI Yi^{1,2} CHEN Wen-Kai¹ HUANG Xin¹ ZHANG Yong-Fan^{1,2,*}⁽¹⁾College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China;⁽²⁾State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: The electronic structures and optical properties of 4-*N,N*-dimethylamino-4'-*N'*-methylstilbazolium tosylate (DAST) and 4-*N,N*-dimethylamino-4'-*N'*-methylstilbazolium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate (DSTMS) were investigated using density functional theory based on the plane wave basis set. The results indicated that the two compounds showed similar band structures, and the top of the valence band and the bottom of the conductive band mainly originated from the N 2p states of dimethylamino and methylpyridine, respectively. In terms of the linear optical properties, the birefringence indexes, Δn , of the two compounds were very large ($\Delta n > 0.5$), and they exhibited good light transmission in the mid- and far-infrared regions. With regard to second-order nonlinear optical characteristics, the DAST and DSTMS crystals showed strong second harmonic generation (SHG) responses, and the corresponding SHG coefficients (d_{11}) were about $150 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$. Analysis of the band structures showed that the SHG responses of the two compounds were closely related to charge transfers between electron-donating and electron-withdrawing groups. Ethylene bridging also played an important role in the charge transfer process.

Received: July 9, 2013; Revised: October 28, 2013; Published on Web: October 29, 2013.

*Corresponding author. Email: zhangyf@fzu.edu.cn; Tel: +86-591-22866156.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (90922022, 21373048), Open Foundation of Key Laboratory for High-Energy Laser Science of China Academy of Engineering Physics (2012HCF05), Natural Science Foundation of Fujian Province for Distinguished Young Investigator Grant, China (2013J06004), and Scientific Development Fund of Fuzhou University, China (2012-XQ-11). 国家自然科学基金(90922022, 21373048), 中国工程物理研究院高能激光科学与技术重点实验室开放基金(2012HCF05), 福建省自然科学基金(2013J06004)和福州大学科技发展基金(2012-XQ-11)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Organic crystal; Electronic structure; Second harmonic generation response; Density functional theory

1 引言

二阶非线性光学晶体是一类重要的功能材料,在光学信息处理、激光通讯和军事技术等方面有着重要用途.其中,有机非线性光学晶体因其高的二阶倍频系数,并具有介电常数低、响应速度快、应用波段宽和易于剪裁等优点而备受关注.¹⁻³目前研究较多的有机非线性光学材料主要为有机吡啶盐类化合物. Haja 等⁴采用双区段法制备了 4-(4-二甲氨基苯乙烯基)甲基吡啶对甲苯磺酸盐(DAST, 相应的分子结构见图 1(a))晶体,它表现出很强的二阶倍频(SHG)效应.⁵ Yang 等⁶通过采用 2,4,6-三甲基苯磺酸代替对甲苯磺酸,合成出了类似的化合物 DSTMS (见图 1(a)),它的二阶非线性光学性能与 DAST 相似,但其晶体生长能力有了很大提高.此外,在 DAST 的基础上,通过同时改变阴离子和阳离子基团,人们也得到了其它具有较强倍频效应的有机吡啶盐晶体(如 DAPSH 等).⁷⁻¹¹实验测量结果表明,这些材料的 SHG 效应与 DAST 相近.在理论研究方面, Saito¹²和 Vijayakumar¹³等曾采用密度泛函理论(DFT)方法分别对 DAST 体系的红外和拉曼光谱进行了研究,但有关该类有机晶体材料光学性质的理论研究还尚未见报道.为此,本文采用 DFT 方法,对 DAST 和 DSTMS 的电子结构、线性和二阶非线性光学性质进行系统研究,通过分析该类功能材料所具有的特殊光学性能的来源,期望能为其二阶非线性光学性能的改进提供理论依据.

2 计算模型和方法

采用基于赝势平面波基组的 DFT 方法考察 DAST 和 DSTMS 晶体的电子结构和光学性质.计算中选取 PAW 型赝势和 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)型交换和相关泛函,^{14,15}平面波截止能量为 400 eV.两种晶体的初始构型均来自 CCDC 剑桥结构数据库,在构型优化中体系保持原有的对称性,单胞外形和单胞内的原子位置均放开进行优化,力的收敛标准设为 $0.2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$,所选取的 k 网格大小为 $4 \times 4 \times 2$.此外,由于传统 DFT 方法未考虑晶体中分子间的范德华弱相互作用,因此本文也采用 Grimme 提出的半经验的 DFT-D2 方法对两种晶体的构型进行优化.¹⁶在该方法中,体系中各原子对之间的范德华

相互作用通过一个简单的双向力场来描述.本文的构型优化和电子结构计算工作主要采用 VASP 程序(5.3 版本)^{17,18}完成.

在构型优化的基础上,进一步采用 Rashkeev 等¹⁹提出的基于长度表象的方法,对 DAST 和 DSTMS 晶体的线性和二阶非线性光学性质进行理论预测.在光学性质计算中所采用的 k 网格大小为 $8 \times 8 \times 4$ (对应的 k 点数为 132),以保证体系光学性质的收敛.相应的计算原理可参考我们最近对 LiAsSe₂ 体系的研究工作.²⁰该部分计算工作采用我们自行编写的程序来完成,其可靠性已在前文对 LiAsSe₂、CuAlX₂ (X=S, Se, Te)、Pb₂B₃O₉I 等多个体系的研究中得到验证.²⁰⁻²⁴虽然上述理论研究方法多用于单质以及无机半导体材料,但同样也适用于有机二阶非线性光学晶体材料.例如 Reshak²⁵和 Luo²⁶等曾采用相同方法分别对 DHNPH (2,4-dihydroxybenzaldehyde-4-nitrophenylhydrazone)晶体和尿素衍生物的二阶非线性光学性质进行了研究.当采用上述方法时,我们对尿素晶体二阶倍频系数(d_{14})的理论预测结果($2.29 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$)也与实验值($(1.3 \pm 0.3) \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$)²⁷以及其它理论计算值($0.9-2.9 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$)^{26,28-30}相近.此外,由于纯 DFT 方法一般低估半导体和绝缘体的带隙,因此在光学性质计算中需根据实验测量结果对计算所得到的带隙进行校正.³¹

3 计算结果与讨论

3.1 构型优化结果

由图 1(a)给出的 DAST 和 DSTMS 分子结构可以看出,该类化合物构型的主要特征是存在给体-共轭 π 桥-受体(D- π -A)的结构.其中,电子给体是二甲氨基,共轭桥是苯乙烯,电子受体是 *N*-甲基吡啶.电荷通过给体这端经过共轭桥向受体的一端转移,该类分子也称为生色团分子.由于带正电荷的吡啶阳离子是一种很强的吸电子基团,它能促进分子内电荷转移,有助于提高体系的微观超极化率,因此吡啶盐系列化合物的二阶非线性光学效应通常均较为显著.在该构型中,吡啶环上的碳原子与氮原子均以 sp^2 杂化轨道成键,形成 π 共轭体系,并与苯乙烯桥形成较大的共轭平面,这种共轭平面结构能增强电子云在整个平面内的离域作用,从而对体系的光

图1 (a) DAST和DSTMS晶体的分子结构; (b) 两种晶体的单胞构型图

Fig.1 (a) The molecular structures and (b) the crystal structures of DAST and DSTMS

The O, S, N, C, and H atoms are denoted by red, yellow, blue, gray, and white spheres, respectively, and the directions of three principal optic axes are also shown in figures.

学性能产生显著影响.³²

图1(b)给出了DAST和DSTMS晶体单胞构型图, 二者的空间排布方式相似, 均属于单斜晶系, 对应的空间群为 Cc (编号为 9), 每个单胞含有 4 个 DAST 或 DSTMS 结构单元. 从图中可以看出, 整个晶体可以看作是阳离子层和阴离子层沿 c 轴方向交替排列而形成的. 表 1 给出了两个体系单胞参数的优化结果, 并列出了相应的实验结果¹⁰以供比较. 总体上看, PBE 泛函的计算结果与实验值相近, 最大偏差小于 4%. 当采用包含了分子间范德华弱相互作用的 DFT-D2 方法进行构型优化时, 得到的单胞参数以及体积均明显小于实验值. 这表明 DFT-D2 方法过度修正了 DAST 和 DSTMS 晶体中的范德华相互作用, 对于甲烷晶体的理论计算结果也存在类

似现象.³³ 由于 PBE 泛函得到的构型更接近于实验值, 并考虑到 DFT-D2 方法仅对体系总能量进行修正, 即当构型固定时, PBE 和 DFT-D2 方法得到的能带结构以及跃迁矩阵元是相同的. 因此, 本文后面仅对 PBE 泛函得到的结果进行探讨.

3.2 电子结构

由图 2(a) 给出的 DAST 晶体的能带图可以看出, 各能带的走势较为平缓, 带宽均较小, 这与该化合物是属于分子晶体相一致. 其中, 在布里渊区 F 点至 Q 点区域禁带宽度最小, 计算得到的带隙值为 1.47 eV, 对应于直接带隙. 与实验测量结果 (2.33 eV) 相比, 带隙的理论预测结果明显偏小. 这是由于纯 DFT 方法存在电子自相关问题, 导致其对半导体或绝缘体带隙的预测结果通常均偏低. 图 2(b) 给出了

表1 DAST和DSTMS晶体单胞参数的理论计算结果与实验值
Table 1 Calculated and experimental cell parameters of DAST and DSTMS crystals

Crystals	DAST			DSTMS		
	expt.	cal. (PBE)	cal. (DFT-D2)	expt.	cal. (PBE)	cal. (DFT-D2)
a/nm	1.0365	1.0299	1.0160	1.0266	1.0201	0.9989
b/nm	1.1322	1.1061	1.0348	1.2279	1.2079	1.1792
c/nm	1.7892	1.7679	1.6856	1.7963	1.7745	1.6673
$\beta/(\circ)$	92.2	92.2	94.5	93.0	93.0	95.0
V/nm^3	2.0982	2.0140	1.7939	2.2612	2.1836	1.9561

DAST 的态密度(DOS)图. 由各原子的分 DOS 图可知: (1) 对于 O 原子, 其 $2s$ 轨道处于能量较低 (< -20 eV) 的区域, 相应的 $2p$ 电子态主要集中在 $-8.5 - -1.5$ eV 范围; (2) 对于 S 原子, 它的 $3s$ 轨道分布位置与 O 的 $2s$ 位置重叠, 对应形成阴离子基团中的 S—O 键, S 的 $3p$ 轨道主要分布在 $-11.0 - -6.0$ eV 区域; (3) 对于 C 原子, 我们关心的是对体系 SHG 效应起主要作用的那些 C 原子, 其中包括乙烯桥双键中的 C 原子(即 C_9 和 C_{10} , 见图 1(a))及其两侧分别属于苯环和吡啶的 C 原子(即 C_6 和 C_{11}). 由图 2(b)可以看出, C_9 和 C_{10} 原子的 DOS 分布比较相似, 其中处于 -2.0 eV 的 DOS 峰对应于二者之间的 π 成键轨道. 但由于双键两侧基团的性质不同, 导致在费米能级 (E_F) 附近它们的电子态分布有明显的区别, 表现在

紧邻 E_F 的占据态中 C_{10} 的贡献要显著高于 C_9 原子, 而靠近 E_F 上方的空态则相反, 此时含有较多 C_9 的贡献. C_6 和 C_{11} 原子的电子态分布也存在类似现象; (4) 对于两类 N 原子, 由 DOS 图可以清楚看出, 占据态中二甲氨基的 N 原子(N_1)所处的能量位置要比吡啶中的 N 原子(N_2)更靠近 E_F , 其结果导致紧邻 E_F 的能带主要成分为 N_1 的 $2p$ 轨道. 而对于 E_F 上方的空能带, N_2 原子的贡献要比 N_1 来得显著些. 在后面, 我们将看到 DAST 的 SHG 效应与 E_F 附近的占据能带和空能带密切相关.

对于 DSTMS 晶体, 它的能带结构与 DAST 非常类似(见图 2). 理论计算得到的带隙值为 1.55 eV, 与 DAST 的结果相近. 虽然 DSTMS 带隙的实验值还未见报道, 但考虑到两种化合物具有非常相似的构型

图2 DAST和DSTMS晶体的(a)能带结构和(b)DOS图

Fig.2 (a) Band structures and (b) density of states (DOSs) of DAST and DSTMS crystals

The top of valence band is set to zero.

和电子结构,故可将DAST的实验结果(2.33 eV)作为其带隙的实验参考值.根据带隙理论预测值与实验结果二者之间的差值,在后续光学性质计算中,所采用的Scissor因子分别设为0.86 eV (DAST)和0.78 eV (DSTMS).

3.3 线性光学性质

DAST和DSTMS均属于单斜晶系,为双轴晶体,因此在光学主轴坐标系(见图1)中介电函数有三个分量(ϵ^{xx} 、 ϵ^{yy} 和 ϵ^{zz}).图3给出三个介电函数分量实部和虚部随光子能量的变化曲线.以DAST为例,从图

3(a)中可以看出,介电常数的曲线在各个方向上存在较大差异,尤其是在低能量区域,这表明DAST具有较为明显的各向异性.从图3(a)可以看出,对于介电函数实部,第一个峰出现在约2.5 eV处,其中 ϵ^{xx} 分量要显著高于其它两个分量.第二个峰值出现在5.0–6.0 eV区域.随着光子能量的进一步增加,在高能区,三个介电函数实部差别较小,呈现出一个中心位于约10.0 eV处的宽峰.对于介电函数虚部,其基本吸收边位于2.33 eV,该能量对应于价带顶向导带底的直接跃迁,故与DAST晶体的带隙值相一致.

图3 DAST和DSTMS晶体的介电函数实部和虚部
Fig.3 Real and imaginary parts of dielectric functions of DAST and DSTMS
(a) DAST; (b) DSTMS

图4 DAST和DSTMS折射率和双折射率变化曲线
Fig.4 Curves of refractive index and birefringence for DAST and DSTMS
(a, a') refractive index (n); (b, b') birefringence (Δn)

表2 静态折射率和双折射率实验值与理论值对比
Table 2 Comparison of experimental and theoretical values by the refractive and birefringence

		$n_x(0)$	$n_y(0)$	$n_z(0)$	$\Delta n(0)$
DAST	theoretical value	2.34	1.71	1.70	0.64
		2.20	1.67	1.65 ³⁴	0.55
	experimental value	2.13	1.60	1.58 ³⁵	0.55
		2.08	1.59	1.57 ³⁶	0.39
DSTMS	theoretical value	2.32	1.75	1.69	0.63
	experimental value	2.03	1.63	1.58 ³⁷	0.45

随着光子能量增大, 在能量小于 10.0 eV 区域, ϵ^x 分量最强的主介电峰出现在 2.52 eV 处; ϵ^y 的主介电峰分布在 2.48、5.36 以及 5.80 eV 附近; 而 ϵ^z 的主介电峰则主要集中在 4.4–7.5 eV 区域. 对于 DSTMS 的介电函数变化与 DAST 相似.

在介电函数的基础上, 可求得两种晶体的折射率和双折射率. 其中, 双折射是由于材料的光学各向异性所引起的在特定波长光线折射率的最大差异. 双折射率是二阶非线性光学晶体材料重要的光学性质之一, 它决定了材料在实际应用中的相位匹配能力. 一般而言, 双折射率偏小会导致倍频转换率下降, 而大的双折射率有利于实现相位匹配. 但若双折射率过大, 则对入射激光束发散度的要求就

越高. 因此, 一种非线性光学晶体材料, 要实现较好的相位匹配, 通常要求具有适中的双折射率(0.06 至 0.1). 图 4 为 DAST 和 DSTMS 的折射率(n)和双折射率(Δn)变化曲线. 表 2 中列出了 DAST 和 DSTMS 的静态(零频时)折射率($n(0)$)和双折射率($\Delta n(0)$)的理论预测值, 并给出了相应的实验结果进行比较. 对于 DAST, 三个静态主折射率($n_x(0)$ 、 $n_y(0)$ 和 $n_z(0)$)的实验测量值分别为 2.08–2.20、1.59–1.67 和 1.57–1.65, 本文的计算值(分别为 2.34、1.71 和 1.70)与实验结果符合较好. 相应地, 静态双折射率的数值(0.64)也与实验结果(0.39–0.55)相吻合. 从图 4b 可以看出, DAST 线性光学性质的一个主要特征是具有大的双折射率, 在能量为 2.48 eV 时具有最大值(4.01). 对于 DSTMS 晶体, 其折射率和双折射率的变化情况与 DAST 相似(图 4 和表 2).

图 5 为 DAST 和 DSTMS 的反射率和吸收系数随光子能量的变化曲线, 从图 5(a)可以看出, 两种晶体的反射谱带间跃迁主要发生在 2.4 eV 附近的区域, 当能量较低时(<1.6 eV), 两种化合物的反射率均低于 20%, 这表明入射光被反射的部分比例较低, 因此它们在红外区的透光性较好. 图 5(b)给出了吸收光谱, 它反映的是光波在晶体中单位传播距离光

图5 DAST和DSTMS反射(R)谱(a, a')和吸收系数(α) (b, b')变化曲线

Fig.5 Changing curves of reflectivity (R) spectra (a, a') and adsorption coefficient (α) (b, b') of DAST and DSTMS

强度衰减的程度. 由图可看出这两种化合物具有相似的吸收谱, 二者吸收谱的最强吸收峰均处在紫外区, 峰值位于 16 eV 处, 对应的吸收系数约为 $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

3.4 二阶非线性光学性质

由 Kleinman 对称性可知, 单斜晶系倍频系数的张量矩阵元中共有六个独立的非零项. 对于 DAST 与 DSTMS 晶体, 数值最大的倍频系数分量是 d_{11} , 它们的理论预测值分别为 147 和 $158 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$.

为了分析体系倍频效应的来源, 图6(a)以 DAST 为例给出了当考虑所有空带时, 倍频系数 d_{11} 随占据能带数的变化曲线. 图中横坐标编号为 1 的能带对应于最高占据能带(HOB). 从图可以看出, 从 HOB 开始, 当考虑了 HOB-1 能带时, d_{11} 由 $46.1 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ 迅速增加至 $94.4 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$; 随后 d_{11} 缓慢增大; 当考虑第 7 和第 8 条占据带时, d_{11} 再次发生显著变化, 由 $98.5 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ 上升至 $129.2 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, 进一步增加占据能带数目对 d_{11} 影响较小; 当考虑了第 31 和 32 条能带时,

d_{11} 由 $133.0 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ 略微增大至 $144.3 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$; 随后 d_{11} 数值随占据能带数目的增加仅发生轻微改变. 因此, 由上述变化过程可知, 在占据带中, 对体系倍频效应影响较为显著的有 HOB、HOB-1 能带以及第 7 和第 8 条能带. 类似地, 图6(b)为当考虑了所有占据带后, d_{11} 随空能带数目增加的变化曲线(其中横坐标编号为 1 的能带对应于最低未占据能带(LUB)). 由图可知, 空带中对 d_{11} 影响较大的是 LUB、LUB+1 能带以及处于第 9 至第 12 条之间的空能带.

此外, 为深入了解 DAST 各功能团对体系 SHG 效应的影响, 图 7 给出了上述对 SHG 效应起主要作用能带的轨道组成. 从图 7(a)可以清楚看出 HOB 和 HOB-1 能带主要以二甲氨基中的 N₁ 原子的贡献为主, 同时苯环上的 C₆ 原子以及乙烯桥键中的 C₁₀ 原子也有较多贡献, 这与前面 DOS 分析结果相一致(图 2(b)). 对于第 7 和第 8 条占据能带, N₁ 原子仍为主要成分, 此外对应于乙烯桥的 π 成键轨道也有较多贡献. 在空能带中, LUB 和 LUB+1 能带主要来自

图 6 DAST 倍频系数 d_{11} 随占据能带数目(a)和空能带数目(b)的变化曲线

Fig.6 Variations of d_{11} coefficient as a function of the numbers of occupied (a) and unoccupied (b) bands for DAST
HOB: the highest occupied band; LUB: the lowest unoccupied band

图 7 DAST 晶体部分能带的轨道组成

Fig.7 Orbital compositions of some energy bands of DAST crystal

(a) HOB and HOB-1 bands; (b) the seventh and eighth occupied bands; (c) LUB and LUB+1 bands;
(d) the unoccupied bands between the ninth and twelfth

图8 DAST和DSTMS倍频系数 d_{11} 分量随能量的变化曲线Fig.8 Energy-dependent of the d_{11} SHG coefficients of DAST and DSTMS crystals

吡啶中的N₂原子以及C₉和C₁₁原子的贡献. 对于第9至第12条空能带, 苯环上的C原子以及C₁₀原子为这些能带的主要成分. 因此, 上述分析结果表明DAST中的电子给体、共轭 π 桥以及电子受体三个部分均对体系的SHG效应有显著影响, 以HOB $\rightarrow$ LUB的电子跃迁为例, 可以清楚看出电子从富电子的二甲氨基通过共轭 π 桥转移到缺电子的吡啶环. 此外, 作为共轭 π 桥的一部分, 乙烯桥键在上述电子转移过程中也起着重要作用.

图8给出了DAST和DSTMS倍频系数 d_{11} 随能量的变化情况. 从图中可以看出来, 两种晶体动态倍频系数变化曲线相似. 当入射光能量小于0.5 eV时, 倍频系数 d_{11} 增加缓慢. 但随着能量的进一步增大, d_{11} 迅速增大, 其最大值出现在约1.25 eV处, 随后倍频系数急剧减小. 由于两种化合物倍频系数的最强峰均出现在红外区域, 因此仅从倍频系数的数值上看, DAST和DSTMS是一类在中远红外波段具有强SHG效应的二阶非线性光学晶体材料. 此外, 当波长为1907 nm时, 两种晶体倍频系数的实验测量结果分别为 (210 ± 55) 和 $(214 \pm 20) \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ ^{5,37}, 由于PBE泛函所得到的电荷密度倾向于离域化, 故导致理论预测值(242和256 $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$)要略高于实验值.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了DAST和DSTMS晶体的电子结构和光学性质. 研究表明, 两种化合物具有相似的电子结构, 最小带隙均为直接带隙, 价带顶和导带底分别含有较多电子给体(二甲氨基)和电子受体(*N*-甲基吡啶)的成分. 在线性光学性质方面, 该类晶体材料的主要特征是具有较高的双折射率, 它们在中远红外区

具有较好的透过性能. 在二阶非线性光学方面, DAST和DSTMS具有很强的SHG效应, 在零频时倍频系数 d_{11} 分量可达到150 $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$ 左右. 进一步的分析结果表明, 阳离子中电子给体、共轭 π 桥以及电子受体三部分均对体系的SHG效应有着显著影响. 因此, 可以通过这三部分基团的修饰(例如增加或减少共轭 π 桥的长度、改变给体的给电子能力等)来调节体系的二阶非线性光学性能.

References

- (1) Hochberg, M.; Baehr-Jones, T.; Wang, G. X.; Shearn, M.; Harvard, K.; Luo, J. D.; Chen, B. Q.; Shi, Z. W.; Lawson, R.; Sullivan, P.; Jen, A. K. Y.; Dalton, L.; Scherer, A. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 703. doi: 10.1038/nmat1719
- (2) Cheng, Y. J.; Luo, J. D.; Hau, S.; Bale, D. H.; Kim, T. D.; Shi, Z. W.; Lao, D. B.; Tucker, N. M.; Tian, Y. Q.; Dalton, L. R.; Reid, P. J.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1154. doi: 10.1021/cm062340a
- (3) Kim, T. D.; Kang, J. W.; Luo, J. D.; Jang, S. H.; Ka, J. W.; Tucker, N.; Benedict, J. B.; Dalton, L. R.; Gray, T.; Overney, R. M.; Park, D. H.; Herman, W. N.; Jen, A. K. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 488. doi: 10.1021/ja067970s
- (4) Haja, H. A. S.; Yu, W. C.; Chen, Z. B.; Tai, C. Y.; Lan, C. W. *J. Crystal Growth* **2005**, *282*, 117. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.107
- (5) Meier, U.; Bösch, M.; Bosshard, C.; Pan, F.; Günter, P. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 3486. doi: 10.1063/1.366560
- (6) Yang, Z.; Mutter, L.; Ruiz, B.; Aravazhi, S.; Stillhart, M.; Jazbinsek, M.; Gramlich, V.; Günter, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2018.
- (7) Figi, H.; Mutter, L.; Hunziker, C.; Jazbinaek, M.; Günter, P.; Coe, B. J. *J. Opt. Soc. Am. B* **2008**, *25*, 1786. doi: 10.1364/JOSAB.25.001786
- (8) Taniuchi, T.; Okada, S.; Nakanishi, H. *Electronics Lett.* **2004**, *40*, 60. doi: 10.1049/el:20040036

- (9) Yin, J.; Li, L.; Yang, Z.; Jazbinsek, M.; Tao, X.; Günter, P.; Yang, H. *Dyes Pigments* **2012**, *94*, 120. doi: 10.1016/j.dyepig.2011.12.004
- (10) Yang, Z.; Jazbinsek, M.; Ruiz, B.; Aravazhi, S.; Gramlich, V.; Günter, P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3512. doi: 10.1021/cm070764e
- (11) Li, Y.; Zhang, J.; Zhang, G.; Wu, L.; Fu, P.; Wu, Y. *J. Crystal Growth* **2011**, *327*, 127. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.05.005
- (12) Saito, S.; Inerbaev, T. M.; Mizuseki, H.; Igarashi, N.; Kawazoe, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 157. doi: 10.1016/j.cplett.2006.10.089
- (13) Vijayakumar, T.; Hubert Joe, I.; Reghunadhan Nair, C. P.; Jazbinsek, M.; Jayakumar, V. S. *J. Raman Spectroscopy* **2009**, *40*, 52. doi: 10.1002/jrs.v40:1
- (14) Hafner, J. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2044. doi: 10.1002/jcc.v29:13
- (15) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 38.
- (16) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787. doi: 10.1002/
- (17) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15. doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0
- (18) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169
- (19) Rashkeev, S. N.; Lambrecht, W. R. L.; Segall, B. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 3905.
- (20) Ni, B. L.; Zhou, H. G.; Jiang, J. Q.; Li, Y.; Zhang, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3502. [倪碧莲, 周和根, 姜俊全, 李 奕, 章永凡. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3052.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20101115
- (21) Zhou, H. G.; Chen, H.; Chen, D.; Li, Y.; Ding, K. N.; Huang, X.; Zhang, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2805. [周和根, 陈 虹, 陈 懂, 李 奕, 丁开宁, 黄 昕, 章永凡. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2805.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20112805
- (22) Huang, Y. Z.; Wu, L. M.; Wu, X. T.; Li, L. H.; Chen, L.; Zhang, Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12788. doi: 10.1021/ja106066k
- (23) Zhao, H. J.; Zhang, Y. F.; Chen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1993. doi: 10.1021/ja2109008
- (24) Chen, D.; Xiao, H. Y.; Jia, W.; Chen, H.; Zhou, H. G.; Li, Y.; Ding, K. N.; Zhang, Y. F. *Acta Phys. Sin.* **2012**, *61*, 127103. [陈 懂, 肖河阳, 加 伟, 陈 虹, 周和根, 李 奕, 丁开宁, 章永凡. 物理学报, **2012**, *61*, 127103.]
- (25) Reshak, A. H.; Kamarudin, H.; Auluck S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4677. doi: 10.1021/jp3003036
- (26) Luo, S. J.; Yang, J. T.; Du, W. F.; Laref, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5192. doi: 10.1021/jp200164s
- (27) Bauerle, D.; Betzler, K.; Hesse, H.; Kapphan, S.; Loose, P. *Phys. Status Solidi A* **1977**, *42*, 119.
- (28) Levine, Z. H.; Allan, D. C. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 7783. doi: 10.1103/PhysRevB.48.7783
- (29) Lin, Z. S.; Wang, Z. Z.; Chen, C. T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2349. doi: 10.1063/1.1533734
- (30) Zyss, J.; Berthier, G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3635. doi: 10.1063/1.444266
- (31) Godby, R. W.; Schluter, M.; Sham, L. *J. Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 10159. doi: 10.1103/PhysRevB.37.10159
- (32) Xiao, C. Synthesis and Characterization of Organic Nonlinear Optical material of Novel Pyridinium Salts. Ph. D. Dissertation, Harbin University of Science and Technology, Harbin, 2009. [肖 翠. 新型吡啶盐类有机非线性光学材料的合成和表征 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2009.]
- (33) Zheng, Z. Y.; Zhao, J. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1809. [郑朝阳, 赵纪军. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1809.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205242
- (34) Hann, R. A.; Bloor, D. *Organic Materials for Non-linear Optics II*; Royal Society of Chemistry: Great Britain, 1991, pp 108–114.
- (35) Mutter, L. Nonlinear Optical Organic Crystals for Photonic Applications. Ph. D. Dissertation, ETH Zurich, Switzerland, 2007.
- (36) Knöpfle, G.; Schlessler, R.; Ducret, R.; Günter, P. *Nonlinear Opt.* **1995**, *9*, 143.
- (37) Mutter, L.; Brunner, F. D. J.; Yang, Z.; Jazbinsek, M.; Günter, P. *J. Opt. Soc. Am. B* **2007**, *24*, 2556. doi: 10.1364/JOSAB.24.002556