

• 研究论文 •

## 端基取代的长链硅烷二阶超极化率的量子化学研究

何云清 丁涪江\* 赵可清

(四川师范大学化学学院 成都 610066)

**摘要** 对端基取代的一维无限长反位硅烷  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_2\text{-SiH}_2)_n\text{-NO}_2$  的二阶超极化率进行了系统的量子化学研究. 通过仔细检验和选择外场强度, 采用 9 个外场强度(0.0000,  $\pm 0.0008$ ,  $\pm 0.0012$ ,  $\pm 0.0016$ ,  $\pm 0.0020$  a.u.)计算的体系能量来确定 4 阶场强展开式中的 5 个系数, 从而得到可靠的二阶超极化率. 建议数据拟合时用二阶超极化率单元值的平均值形式  $\gamma(n)/n$  作为拟合对象, 同时用  $1/n$  的 2 阶多项式作为拟合函数, 以得到无限长链的二阶超极化率极限值. 拟合数据范围的选择应该使该数据范围得到的极限值与其临近数据范围得到的极限值的均方偏差最小. 分子构型的优化使计算的二阶超极化率增加大约 20%, 在基组中增加极化函数使二阶超极化率在无限长链时的极限值减少大约 15%. 相关效应的影响最大, MP2的结果比 RHF的结果增加近一倍. 根据本文最高水平 MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G 的计算, 端基取代的一维无限长反位硅烷  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_2\text{-SiH}_2)_n\text{-NO}_2$  的二阶超极化率的每单元极限值为  $0.8364 \times 10^6$  a.u.

**关键词** 长链硅烷; 超极化率; 拟合函数; 渐近极限; 从头算

## Quantum Chemical Study on Static Longitudinal Second Hyperpolarizability of Terminal Group Substituted Polysilane

HE, Yun-Qing DING, Fu-Jiang\* ZHAO, Ke-Qing

(Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

**Abstract** *Ab initio* calculations of the static longitudinal second hyperpolarizability were reported for the *trans*-polysilane  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_2\text{SiH}_2)_n\text{NO}_2$  up to  $n=30$ . The magnitude of the electric fields used in the calculations was 0.0,  $\pm 0.0008$ ,  $\pm 0.0012$ ,  $\pm 0.0016$  and  $\pm 0.0020$  a.u. These fields were found suitable for the range of values to characterize the second hyperpolarizabilities of *trans*-polysilane. For the definition of the electrical property value per unit cell it was suggested to use average value  $\gamma(n)/n$ , instead of the difference value  $\gamma(n) - \gamma(n-1)$ . These asymptotic values were obtained by extrapolating the expression of  $\gamma(n)/n = a + b/n + c/n^2$  to infinite length, of which the parameters have been obtained by fitting the molecular results. The most stable region in data set range ( $n_1, n_2$ ) was selected to those least squares fit to acquire a subunit value for the infinite polymer property. The molecular geometry optimization increased  $\Delta\gamma(\infty)$  value by about 20%, and the calculated  $\Delta\gamma(\infty)$  value with 6-31G(d) was approximate 15% lower than that obtained with 6-31G basis set. Electron correlation increased the magnitude of  $\Delta\gamma(\infty)$  strongly, and the MP2 values were nearly 100% higher in magnitude than the self-consistent-field values calculated by 6-31G and 6-31G(d) basis sets. Our best value for  $\Delta\gamma(\infty)$  of  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_2\text{SiH}_2)_n\text{NO}_2$  reached  $0.8364 \times 10^6$  a.u. with MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G level.

**Keywords** polysilane chain; hyperpolarizability; fitting function; asymptotic limit; *ab initio*

由于在光学器件方面的潜在应用价值, 具有较大的 非线性极化率的聚合物引起了人们极大的兴趣. 大多数

\* E-mail: fjding@mail.sc.cninfo.net

Received July 20, 2005; revised November 11, 2005; accepted December 22, 2005.

国家自然科学基金(No. 50473062)资助项目.

工作集中在第二周期元素(B~F)组成的共轭 $\pi$ 键的一维长链聚合物,如聚乙烯<sup>[1~4]</sup>,聚乙炔<sup>[5~7]</sup>,含氮长链烃<sup>[8~10]</sup>,硼氮长链<sup>[11]</sup>等.但由于 $\sigma$ 键连的长链硅烷具有一些优良的性质,如在可见光范围透明,热稳定性和抗氧化稳定性好,它们的非线性光学性质也值得研究<sup>[12]</sup>.

本文对端基取代的一维无限长反位硅烷  $\text{H}_2\text{N}-(\text{SiH}_2-\text{SiH}_2)_n-\text{NO}_2$  的二阶超极化率进行系统的量子化学研究,对分子构型、计算基组、相关效应的影响,有限场计算中所用的外电场强度的影响,以及进行数据拟合以得到无限长链的二阶超极化率结构单元极限值时拟合数据范围和拟合函数的选择的影响,都进行系统的研究,得到迄今为止最严格的理论结果. Kirtman 等<sup>[13]</sup>对无端基取代的长链硅烷  $\text{H}_3\text{Si}-(\text{SiH}_2)_n-\text{SiH}_3$  进行过从头算研究,只计算到 15 个硅原子,本文计算至 60 个硅原子.

## 1 计算方法

### 1.1 分子构型及计算水平

分子为  $C_s$  点群,分子的长轴按  $x$  方向放置,分子对称面为  $xz$  平面.几何构型先取标准构型<sup>[14,15]</sup>,然后用 RHF/6-31G 水平优化的构型进行计算以比较构型对结果的影响.有限场 FF 计算用 Gaussian98 程序,在 RHF/6-31G 和 MP2/6-31G 两种水平进行计算,以讨论相关效应的影响.再用 RHF/6-31G(d)和 MP2/6-31G(d)两种水平进行计算,以讨论基组的影响. Gaussian98 程序内设 SCF 密度矩阵收敛标准为  $10^{-8}$ ,我们取  $10^{-10}$  以保证有限场数字微分的可靠.另外用 HONDO99 程序作共轭微扰 CPHF 计算以验证有限场计算的精度.对一阶和二阶微扰波函数的收敛标准 HONDO99 程序内定值为 0.005,我们提高为 0.0001.根据 RHF/6-31G 优化构型的 CPHF 计算,具有 12 个结构单元的分子二阶超极化率的轴向

分量  $\gamma_{xxxx}$  为  $0.3523 \times 10^7$  a.u.,而其它分量中最大的分量仅为轴向分量的 2.8%.所以本文重点研究轴向二阶超极化率.本文中所有物理量均用原子单位.

### 1.2 外电场强度的选择

当在  $x$  方向加一均匀电场  $F_x$ ,分子体系的能量可按 Taylor 级数展开,如果略去高于四次方的项,有

$$E(F_x) = E^{(0)} - \mu_x F_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{6} \beta_{xxx} F_x^3 - \frac{1}{24} \gamma_{xxxx} F_x^4$$

数字拟合至四阶场强至少需要 5 个点的能量值,我们首先取  $0, \pm F_x, \pm 2F_x$  五个值.因本文仅考虑轴向二阶超极化率,以下略去下标  $x$ .如果场强  $F$  太小,能量差太小,拟合的二阶超极化率误差会太大.而如果场强  $F$  太大,又会使电子脱离原子核的束缚形成很大的偶极矩,出现所谓的能量塌陷,得到太大的二阶超极化率<sup>[16]</sup>.对含有 30 个结构单元的长链硅烷分子,采用标准构型,用 RHF/6-31G 水平计算,取外电场强度  $F$  从 0.0001 到 0.0016,即  $2F$  从 0.0002 到 0.0032,得到的轴向二阶超极化率见表 1.可以看出外电场  $F$  从 0.0006 至 0.0010 之间,用  $0, \pm F, \pm 2F$  计算的能量来数字求导都可以得到稳定的二阶超极化率.但仅用 5 个点来拟合一个四阶多项式,还不能保证数字求导的精度.如果用更多的数据点,就可以得到较高的精度.表 2 列出了这方面的结果.表中用  $\gamma(n)$  表示含  $n$  个结构单元的分子的轴向二阶超极化率.数据点太多,会增加计算工作量.从表 2 看出,如果以 15 个数据点的结果为标准,表中所有数据误差均小于 0.1%.本文有限场计算将采用 9 个点的数字求导,场强取  $0.0000, \pm 0.0008, \pm 0.0012, \pm 0.0016, \pm 0.0020$ ,以保证由于数据点不足引起的误差可以忽略.

表 1 外电场强度对有限场方法计算二阶超极化率值的影响

Table 1 Effect of external electric field amplitudes on the calculated second hyperpolarizabilities using the finite-field (FF) procedure

外电场 $F$	0.0001	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010	0.0012	0.0016
$\gamma_{xxxx} (\times 10^8)$	9.499	0.408	0.130	0.110	0.101	0.101	170.259	722.083

表 2 外电场数据点数目对数字求导精度的影响

Table 2 Effect of numbers of different external electric field amplitudes on numerical precision in the finite-field (FF) procedure

$F$ 数据点数目	$F$ 的数值 ( $\times 10^{-4}$ )	二阶超极化率 ( $\times 10^7$ )		
		$\gamma(28)$	$\gamma(29)$	$\gamma(30)$
15	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 4, \pm 8, \pm 12, \pm 16, \pm 20$	0.9317539	0.9690364	1.010742
13	$0, \pm 2, \pm 4, \pm 8, \pm 12, \pm 16, \pm 20$	0.9317358	0.9690341	1.010191
11	$0, \pm 4, \pm 8, \pm 12, \pm 16, \pm 20$	0.9316357	0.9689736	1.010066
9	$0, \pm 8, \pm 12, \pm 16, \pm 20$	0.9311811	0.9686018	1.009525
7	$0, \pm 8, \pm 12, \pm 20$	0.9313375	0.9681265	1.009246

### 1.3 拟合函数的选择

结构单元对长链聚合物的 $\gamma$ 的贡献 $\Delta\gamma(n)$ 有两种表示方法, 即对 $\Delta\gamma(n)$ 的拟合有两种目标函数可供选择. 它们分别是:  $n$ 个结构单元对 $\gamma$ 的贡献的平均值和第 $n$ 个结构单元对 $\gamma$ 的贡献值. 前者记为 $\Delta\gamma(n)=\gamma(n)/n$ , 可称为平均值表示, 后者记为 $\Delta\gamma(n)=\gamma(n)-\gamma(n-1)$ , 可称为差分表示. 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 两者趋于同一极限, 在本文中简称为极限值, 记为 $\Delta\gamma(\infty)$ . 我们并不知道长链聚合物每结构单元二阶超极化率 $\Delta\gamma(n)$ 随链长变化的函数形式, 常用的拟合函数有两种<sup>[17]</sup>, 即指数函数 $a-be^{-cn}$ 和 $1/n$ 的多项式函数 $a+b/n+c/n^2+d/n^3+\dots$ . 指数函数只有三个拟合参数, 而多项式可以拟合到更高的阶数. 于是, 目前研究一维无限长聚合物时有四种常用的拟合公式<sup>[18,19]</sup>:

$$\gamma(n)/n = a + b/n + c/n^2 + d/n^3 + \dots \quad (1)$$

$$\gamma(n) - \gamma(n-1) = a + b/n + c/n^2 + d/n^3 + \dots \quad (2)$$

$$\gamma(n)/n = a - be^{-cn} \quad (3)$$

$$\gamma(n) - \gamma(n-1) = a - be^{-cn} \quad (4)$$

我们在前文<sup>[18]</sup>中已经指出,  $\gamma(n)$ 随 $n$ 的变化可用式(5)表示

$$\gamma(n) = an + b + c/n + d/n^2 + \dots \quad (5)$$

公式(5)两边除以 $n$ 就得(1), 但公式(5)两边取导数得 $\gamma'(n) \approx \gamma(n) - \gamma(n-1) = a - c/n^2 - 2d/n^3 + \dots$ , 并不得到公式(2), 比公式(2)少了 $b/n$ 项. 所以(1)是较好的拟合公式, 而(2)不是. 同样我们<sup>[19]</sup>也曾指出, 公式(4)是比(3)更好的拟合公式. 本文将进一步检验这些结论.

### 1.4 拟合数据的选择

本文中拟合所用的数据由 $n_1$ 到 $n_2$ ,  $n_1$ 代表最短的链具有的结构单元数,  $n_2$ 代表最长的链具有的结构单元数, 所以拟合的数据有 $n_2 - n_1 + 1$ 个. 本文在下面的讨论中将由量子化学计算得到的 $\Delta\gamma(n)$ 称为计算值, 而将用公式(1), (2), (3), (4)拟合得到的 $\Delta\gamma(n)$ 称为拟合值. 本文拟合的目的不是将现有的数据( $n_1$ 到 $n_2$ )拟合得最好, 而是如何从现有的数据外推出无限长链时的极限值 $\Delta\gamma(\infty)$ , 所以需要确定一个原则来选取拟合的数据. 文献中关于这个问题一般都没有具体讨论, 选取比较任意. 据我们所知, 讨论最细致的是文献[1], 他们的做法是保持 $n_2$ 不变, 逐步增加拟合所使用的资料的数目, 即逐步减小 $n_1$ , 直到连续两个拟合值接近到某个精度. 这个做法的缺点是精度的确定比较任意, 拟合的值不一定是最佳的.

可以设想如果选取的 $\Delta\gamma(n)$ 数据在某个范围内是精确地符合拟合函数的, 则在此范围内改变 $n_1$ 和 $n_2$ 的值都不会影响拟合的结果, 也将不影响外推的极限值. 于是我们对每一对可能的 $n_1, n_2$ 之间的数据都进行拟合

求出极限值, 然后选取极限值最稳定的 $n_1, n_2$ . 设用数据( $n_1, n_2$ )拟合得到的每单元二阶超极化率极限值记为 $\Delta\gamma(n_1, n_2)$ , 我们取12个值对 $\Delta\gamma(n_1, n_2)$ 的均方差 $S(n_1, n_2)$ 作为稳定性的判断标准:

$$S(n_1, n_2) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{12} (\Delta\gamma(n_1, n_2) - \Delta\gamma_i)^2}}{12 \times \Delta\gamma(n_1, n_2)} \times 100\%$$

$\Delta\gamma_i$ 为 $\Delta\gamma(n_1, n_2)$ 周围的12个点的 $\Delta\gamma$ 值, 即 $\Delta\gamma(n_1-1, n_2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1-2, n_2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1+1, n_2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1+2, n_2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1, n_2-1)$ ,  $\Delta\gamma(n_1, n_2-2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1, n_2+1)$ ,  $\Delta\gamma(n_1, n_2+2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1-1, n_2-1)$ ,  $\Delta\gamma(n_1-2, n_2-2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1+1, n_2+1)$ ,  $\Delta\gamma(n_1+2, n_2+2)$ .

均方差 $S(n_1, n_2)$ 最小的数据范围( $n_1, n_2$ )就是我们选取的最佳拟合数据范围. 为叙述方便, 这个求最佳拟合数据范围的规则我们称之为均方差规则. 这一方法彻底排除了确定拟合数据范围中的人为因素.

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 标准构型二阶超极化率结果

对构型进行优化需要较多的计算机资源, 为计算尽可能长的分子, 首先用标准构型, RHF/6-31G 水平计算到 $n=30$ , 相当于60个Si原子, 已达到了每单元二阶超极化率的极限值. 用标准构型, MP2/6-31G 水平计算到 $n=18$ , 其它的计算作到 $n=12$ , 结果见表3.

### 2.2 标准构型拟合结果

我们对标准构型 RHF/6-31G 水平的计算数据来比较目标函数和拟合函数的优劣, 结果见表4. 从表4看出, 当采用多项式作为拟合函数时, 目标函数应取平均值形式 $\gamma(n)/n$ , 不能用差分形式 $\gamma(n)-\gamma(n-1)$ . 平均值形式 $\gamma(n)/n$ 的多项式拟合的均方差误差较小, 拟合结果也较接近, 对2, 3, 4阶多项式的拟合的均方差分别为0.038%, 0.138%和0.198%, 拟合结果为 $0.3994 \times 10^6$ ,  $0.4000 \times 10^6$ 和 $0.3944 \times 10^6$ , 说明拟合的结果稳定、可靠. 而用指数函数作拟合函数时, 目标函数应采用差分形式 $\gamma(n)-\gamma(n-1)$ , 它的拟合结果 $0.3919 \times 10^6$ 与多项式拟合平均值结果符合. 这些结果与我们前文<sup>[18]</sup>的结论相同.

为比较不同计算水平的结果对上述结论的影响, 我们还用标准构型 MP2/6-31G 水平的计算数据来比较目标函数和拟合函数的优劣. 由于计算机能力的限制, 我们只能计算至18个结构单元, 结果见表5.

表3  $\text{H}_2\text{N}-(\text{SiH}_2-\text{SiH}_2)_n-\text{NO}_2$  二阶超极化率计算结果( $\times 10^6$ )  
 Table 3 *Ab initio* second hyperpolarizabilities ( $\times 10^6$ ) calculated for  $\text{H}_2\text{N}-(\text{SiH}_2-\text{SiH}_2)_n-\text{NO}_2$

求导方法 计算方法 计算基组	分子构型						
	标准构型			RHF/6-31G 优化构型			
	FF	FF	CPHF	FF	FF	FF	FF
	RHF	MP2	RHF	RHF	MP2	RHF	MP2
	6-31G	6-31G	6-31G	6-31G	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d)
$n=1$	0.007082	0.011641	0.006014	0.005343	0.007691	0.006536	0.010185
$n=2$	0.052091	0.093905	0.040698	0.032195	0.031677	0.044075	0.072994
$n=3$	0.142568	0.269258	0.145132	0.142447	0.255856	0.156688	0.260862
$n=4$	0.355133	0.632807	0.346112	0.347739	0.591403	0.355346	0.613507
$n=5$	0.615942	1.104460	0.631009	0.638934	1.118303	0.622987	1.118212
$n=6$	0.917197	1.664728	0.975702	0.991256	1.772363	0.936684	1.725249
$n=7$	1.249603	2.288112	1.359410	1.383458	2.514362	1.280295	2.405691
$n=8$	1.5966619	2.946674	1.768270	1.803400	3.357272	1.642331	3.129025
$n=9$	1.943733	3.619157	2.193510	2.250777	4.158053	2.016427	3.881457
$n=10$	2.314541	4.324355	2.630248	2.701310	5.016240	2.399490	4.652711
$n=11$	2.695499	5.045045	3.073976	3.167293	5.916182	2.773573	5.423242
$n=12$	3.077923	5.772203	3.522935	3.633116	6.807405	3.163095	6.219560
$n=13$	3.457567	6.515252					
$n=14$	3.856611	7.256025					
$n=15$	4.230875	8.001398					
$n=16$	4.612220	8.751762					
$n=17$	5.011594	9.503289					
$n=18$	5.357864	10.20227					
$n=19$	5.789084						
$n=20$	6.190803						
$n=21$	6.562837						
$n=22$	6.952061						
$n=23$	7.354288						
$n=24$	7.737711						
$n=25$	8.115177						
$n=26$	8.548851						
$n=27$	8.948699						
$n=28$	9.311811						
$n=29$	9.686018						
$n=30$	10.09525						

表4 不同的目标函数和拟合函数拟合结果  $\Delta\gamma(\infty)$  的比较(标准构型, RHF/6-31G 的 FF 计算,  $n_{\max}=30$ )

Table 4 Limiting values of  $\Delta\gamma(\infty)$  using various extrapolation procedures (idealized geometry, RHF/6-31G level, and FF method,  $n_{\max}=30$ )

目标函数 $\Delta\gamma$	拟合函数	最佳数据范围	均方差 $S/\%$	极限值 $\Delta\gamma(\infty) (\times 10^6)$
$\gamma(n)/n$	$a+b/n+c/n^2$	6, 26	0.038	0.3994
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3$	4, 27	0.138	0.4000
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3+e/n^4$	5, 28	0.198	0.3944
$\gamma(n)-\gamma(n-1)$	$a+b/n+c/n^2$	7, 30	0.513	0.3874
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3$	4, 30	0.669	0.3760
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3+e/n^4$	4, 30	1.307	0.3838
$\gamma(n)/n$	$a+b\exp(-cn)$	15, 30	0.078	0.3557
	$a+b\exp(-cn)$	6, 30	0.062	0.3919

**表 5** 不同的目标函数和拟合函数拟合结果  $\Delta\gamma(\infty)$  的比较(标准构型, MP2/6-31G 的 FF 计算,  $n_{\max}=18$ )**Table 5** Limiting values of  $\Delta\gamma(\infty)$  using various extrapolation procedures (idealized geometry, MP2/6-31G level, and FF method,  $n_{\max}=18$ ).

目标函数 $\Delta\gamma$	拟合函数	最佳数据范围	均方差 $S/\%$	极限值 $\Delta\gamma(\infty) (\times 10^6)$
$\gamma(n)/n$	$a+b/n+c/n^2$	6, 18	0.119	0.7755
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3$	4, 15	0.151	0.7881
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3+e/n^4$	4, 15	0.783	0.7948
$\gamma(n)-\gamma(n-1)$	$a+b/n+c/n^2$	6, 14	1.011	0.8045
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3$	4, 15	0.858	0.7230
	$a+b/n+c/n^2+d/n^3+e/n^4$	4, 15	1.410	0.8158
$\gamma(n)/n$	$a+b\exp(-cn)$	5, 18	0.154	0.6267
$\gamma(n)-\gamma(n-1)$	$a+b\exp(-cn)$	6, 15	0.135	0.7573

与表 4 相同, 当采用多项式作为拟合函数时, 目标函数应取平均值形式  $\gamma(n)/n$ , 不能用差分形式  $\gamma(n)-\gamma(n-1)$ . 平均值形式  $\gamma(n)/n$  的多项式拟合的均方差误差较小, 拟合结果也较接近, 对 2, 3, 4 阶多项式的拟合结果也较稳定、可靠. 而用指数函数作拟合函数时, 目标函数应采用差分形式  $\gamma(n)-\gamma(n-1)$ , 它的拟合结果也与多项式拟合平均值结果符合.

比较以上的公式, 对拟合函数的形式而言, 多项式函数可以取不同的阶数, 比较灵活, 而指数函数不能表示复杂的函数形式, 所以建议用多项式函数. 对目标函数的形式而言, 差分形式是两项的差, 由于每一项都有误差, 特别是用有限场法计算二阶超极化率时误差比较大, 两项的差的误差就更大. 综合上述, 我们建议目标函数采用平均值形式, 而拟合函数采用多项式形式, 即式(1). 另外由于级数的高阶项仅在  $n$  较小时有作用, 而均方差规则可以自动剔除  $n$  较小的数据; 而我们拟合的目的是获得  $n$  无限大时的极限, 而不是对包括较小  $n$  的所有数据都拟合得好, 所以我们建议多项式展开到平方项较好, 即建议在使用式(1)时仅展开到平方项, 即用

$$\gamma(n)/n = a + b/n + c/n^2 \quad (6)$$

作为拟合的公式. 当然对某些体系, 数据较少, 在拟合时必须使用  $n$  较小的数据, 则可能需要用到较高阶的展开项.

### 2.3 最大单元数 $n_{\max}$ 的选择

为了得到可靠的外推极限值, 应该计算到尽可能大的结构单元数. 但由于计算机资源的限制,  $n_{\max}$  不可能选得太大. 而且对越来越大的分子, 计算的二阶超极化率的误差也越来越大, 特别是在用有限场法时. 我们用长链硅烷作为例子, 研究  $n_{\max}$  对外推极限值的影响, 拟合公式用式(6). 因此时  $n_2 = n_{\max}$ , 均方差的计算只能取  $\Delta\gamma(n_1, n_{\max})$  周围的 8 个点的  $\Delta\gamma$  值, 即  $\Delta\gamma(n_1-1, n_{\max})$ ,

$\Delta\gamma(n_1-2, n_{\max})$ ,  $\Delta\gamma(n_1+1, n_{\max})$ ,  $\Delta\gamma(n_1+2, n_{\max})$ ,  $\Delta\gamma(n_1, n_{\max}-1)$ ,  $\Delta\gamma(n_1, n_{\max}-2)$ ,  $\Delta\gamma(n_1-1, n_{\max}-1)$ ,  $\Delta\gamma(n_1-2, n_{\max}-2)$ . 拟合数据范围取 8 点均方差最小的那个  $n_1$  和  $n_2 = n_{\max}$  组成. 计算结果见表 6.

**表 6** 最大单元数  $n_{\max}$  对外推极限值的影响**Table 6** Effect of maximum number of unit cell,  $n_{\max}$ , on asymptotic extrapolated values

$n_{\max}$	拟合数据起点 $n_1$	极限值 $\Delta\gamma(\infty) (\times 10^6)$	均方差 $S/\%$
30	6	0.398720	0.0499
29	6	0.398925	0.0523
28	6	0.399392	0.0376
27	6	0.399646	0.0411
26	6	0.399363	0.0443
25	6	0.399077	0.0678
24	6	0.399676	0.0519
23	6	0.400007	0.0506
22	6	0.400091	0.0616
21	6	0.400554	0.0626
20	6	0.401020	0.0820
19	6	0.400380	0.1133
18	6	0.400032	0.1853
17	6	0.403487	0.1426
16	6	0.403716	0.1844
15	6	0.405536	0.3123
14	6	0.406958	0.5244
13	6	0.404334	0.5492
12	5	0.401165	0.6834
11	5	0.398225	0.6503
10	5	0.393202	0.7609
9	4	0.390798	1.6738
8	4	0.395119	15.8582
7	4	0.393283	22.3635

当  $n_{\max}$  逐渐减小, 一般说来均方差逐渐增大, 若要均方差小于 0.1%, 需  $n_{\max}=20$ , 若要均方差小于 1.0%,

则需  $n_{\max}=10$ . 均方差小于 1.0% 表示当拟合数据增减 1 或 2 时拟合获得的极限值的变化在  $\pm 1.0\%$  之内. 这一误差要小于有限场法数值微分的误差, 要求更严格的均方差意义不大. 所以我们认为  $n_{\max}=10$  已可满足拟合的需要. 在本文中我们用  $n_{\max}=12$  进行下面的计算,  $\gamma(n)$  的计算结果已列于表 3.

## 2.4 各种计算水平的结果

用公式(6)拟合的结果列于表 7, 从表 7 得以下几点结论: (1) CPHF 计算的二阶超极化率比有限场计算的要可靠, 所以在其它条件相同时拟合的均方差(0.13%)显著小于有限场的结果(0.57%); (2)有限场的二阶超极化率极限值与 CPHF 结果比较大 6.1%, 这是对相同体系、相同构型、在相同量子化学计算水平下有限场法和共轭微扰法的差别, 可认为是有限场数字微分的误差. 此误差与以下因素相比是较小的; (3)构型优化后二阶超极化率极限值增大 22.38% (RHF)和 22.92% (MP2), 所以要想得到与实验值符合的计算结果, 需要对构型进行优化; (4)相关效应对二阶超极化率极限值影响最大. 考虑相关效应后, 该极限值增大 99.62%(对标准构型)和 89.03%(对 RHF/6-31G 优化构型); (5)当基组由 6-31G 扩大为 6-31G(d)时, RHF 水平的二阶超极化率极限值降低 19.6%, 而 MP2 水平降低 13.3%. 从表 3 可看出, 当分子较小( $n \leq 4$ )时, 极化函数的加入使计算的二阶超极化率增加, 当分子较大( $n \geq 5$ )时, 极化函数的加入却使计算的二阶超极化率减少. 因为在各个原子上增加极化函数, 有两方面的作用. 相对于本原子的基函数, 极化函数补充了离本原子核较远区域的基函数, 有利于表示在

该区域电子云在外场中的变形, 从而增加了二阶超极化率的计算值. 对不太大的分子, 这个因素是主要的, 所以极化函数使计算的超极化率加大. 但对一维长链分子, 离某一原子核较远区域的电子云的变化也可以用相邻原子或隔键相邻原子的基函数来表示, 对这些相邻原子的基函数而言, 本原子的极化函数所代表的电子云就是出现在离该原子核较近的区域. 这些极化函数的存在, 可使电子不至于由于本原子基函数的不足而过分地跑到离本原子核过远的区域. 所以对较大的分子, 加入极化函数使超极化率的计算值减少. 总之, 加入极化函数, 使基组更完全, 更能合适地描述电子云在各种区域的变形, 得到更合理的二阶超极化率.

## 3 结论

(1)计算长链聚合物的二阶超极化率, 构型优化和考虑相关效应对结果有较大的影响. 采用适当水平的优化构型和考虑相关效应都是必要的, 相关效应的影响最大; (2)为得到稳定可靠的单元二阶超极化率的极限, 可用均方差规则求最佳拟合数据范围, 彻底排除确定拟合数据范围时的人为因素, 并自动剔除  $n$  较小的数据和可能存在的拐点; (3)进一步验证了用  $\frac{\gamma(n)}{n} = a + \frac{b}{n} + \frac{c}{n^2} + \frac{d}{n^3} + \dots$  和  $\gamma(n) - \gamma(n-1) = a - be^{-cn}$  可以得到可靠的单元超极化率极限, 建议采用  $\frac{\gamma(n)}{n} = a + \frac{b}{n} + \frac{c}{n^2}$  作为拟合公式.

表 7 各种计算水平计算的  $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_2\text{-SiH}_2)_n\text{-NO}_2$  每单元二阶超极化率的极限值

Table 7 Asymptotic extrapolated longitudinal second hyperpolarizabilities per unit cell of polysilane chain using various level calculations

计算方法	构型						
	标准构型			RHF/6-31G 优化构型			
	RHF	MP2	CPHF	RHF	MP2	RHF	MP2
基组	6-31G	6-31G	6-31G	6-31G	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d)
拟合数据范围	5, 10	7, 12	6, 12	6, 11	5, 12	5, 12	7, 12
均方差 $S\%$	0.7193	0.4186	0.1300	0.5690	0.6394	0.7111	0.3992
极限值 $\Delta\gamma(\infty) (\times 10^6)$	0.3932	0.7849	0.4812	0.5104	0.9648	0.4105	0.8364

## References

- Kirtman, B.; Toto, J. L.; Robins, K. A.; Hassan, M. J. *Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5350.
- Luo, Y.; Agren, H.; Koch, H.; Jorgensen, P.; Helgaker, J. *Phys. Rev.* **1995**, *B51*, 14949.
- Champagne, B.; Mosley, D. H.; Andre, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *S27*, 667.
- Champagne, B.; Perpete, E. A.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerendse, E. J.; Snijders, J. G.; Ghaoui, C. S.; Robins, K. A.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10489.
- Jaszunski, M.; Jorgensen, P.; Koch, H.; Agren, H.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7229.
- Archibong, E. F.; Thakkar, A. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*,

- 8324.
- 7 Toto, J. L.; Toto, T. T.; de Melo, C. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 660.
- 8 Jacquemin, D.; Beljonne, D.; Champagne, B.; Geskin, V.; Bredas, J. L.; Andre, J. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6766.
- 9 Gu, F. L.; Bishop, D. M.; Kirtman, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10548.
- 10 Champagne, B.; Perpete, E. A.; Jacquemin, D.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J.; Ghaoui, C. S.; Robins, K. A.; Kirtman, B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4755.
- 11 Jacquemin, D.; Perpete, E. A.; Champagne, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 432.
- 12 Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359
- 13 Kirtman, B.; Hasan, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 470.
- 14 Pople, J. A.; Cordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4253;
- 15 Lathan, W. A.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 808
- 16 Ding, F.-J.; Liu, L.-X., *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 471 (in Chinese).  
(丁涪江, 刘柳斜, 化学学报, **2004**, 62, 471.)
- 17 Chhampague, B.; Mosley, D. H.; Andre, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, S27, 667.
- 18 Ding, F.-J.; He, Y.-Q.; Zhao, K.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1747 (in Chinese).  
(丁涪江, 何云清, 赵可清, 化学学报, **2005**, 63, 1747.)

(A0507202 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)