

비치환, 메틸-플루로, 아미노-나이트로 폴리엔들의 비선형
광학적성질에 대한 이론적연구

Theoretical Study of the Nonlinear Optical Properties of
Nonsubstituted-, Methyl-fluoro-, and Amino-nitro Polyenes

최우성* 원광대학교 전자재료공학과 교수
박춘배 원광대학교 전자재료공학과 교수
김광수 포항공과대학 화학과 교수
이왕로 원광대학교 대학원 화학과

U-Sung Choi Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang Univ.
Choon Bae Park Dept. of Electronic Material Eng., Wonkwang Univ.
Kwang S. Kim Dept. of Chemistry, Pohang Institute of Science &
Technology
Wang Ro Lee Dept. of Chemistry, Wonkwang Univ. Grad.

Abstract

We have investigated three polyene systems, $X-(\text{-HC=CH-})_n\text{-Y}$, where $X/Y=\text{H/H, F/CH}_3$, and NH_2/NO_2 . We estimated asymptotic values (for $n \rightarrow \infty$) of the electronic properties with $\log A = a_0 + a_1/(n+1) + a_2/(n+1)^2 + a_3/(n+1)^3$, so that the cases $n=0$ can be included in that equation. Here, A can be μ , β , $\alpha/(n+1)$ or $\gamma/(n+1)$. For these asymptotic values, the SCF results are more reliable due to the higher level of theory, while the PM3 results can give better trend with more data for polyene systems with longer chain length.

I. 서 론

최근에 photonics 혹은 optoelectronics 분야에서 고효율 비선형 광학 물질의 개발은 매우 큰 관심을 끌고 있다¹⁾. 특히 π -전자 비편재화가 큰 polyenes은 매우 큰 비선형 반응을 보여주기 때문에 비선형 광학 물질 응용에 사용 가능한 재료로 알려져 있다^{2), 3)}. 일차와 이차

hyperpolarizabilities는 각각 이차와 삼차 harmonic generation과 관계가 있다. 따라서, polyenes의 체인길이 변화에 따른 hyperpolarizabilities의 조사는 매우 중요하다. 본 연구에서는 세가지 polyene계, $X-(\text{-HC=CH-})_n\text{-Y}$ (여기서 $X/Y=\text{H/H, F/CH}_3, \text{HN}_2/\text{NO}_2$), 에 대해서 조사하였다.

II. 본 론

많은 polyenes계들에 대한 이론적 연구는 가능하나 대부분이 치환되지 않은 polyenes에 대해서 행하여 졌다⁴⁾. Hyperpolarizabilities는 MOPAC 6⁶⁾를 이용한 PM3 반경험적 방법⁵⁾과 Gaussian 90⁶⁾을 이용한 Hartree-Fork Self-Consistent-Field(SCF) *ab initio* 방법을 사용하였다. SCF계산에서는 Huzinaga-Dunning double Zeta(DZ) 기본조⁷⁾를 사용하였다. 본계산에서 다루어진 세가지 polyenes계들은 모두 trans 형태를 갖는 평면구조를 취하였다. 또한, 모든구조는 완전히 최적화 하였다. 여기에서 사용한 전기적성질에 대한 표시는 다음과 같다. 적용된 전기장의 존재하에서 정적인 전기장에 의해서 섭동되는 분자

Table 1. The PM3-Predicted Electrical Preoperties (μ and α in a.u.; β in 10^{-30} esu; γ in 10^{-36} esu)

X/Y	n=1	n=2	n=3	n=5	n=8	n=10	n=15	n=20	n=25	(n=∞)
μ F/CH ₃	0.63	0.68	0.73	0.79	0.83	0.84	0.86	0.86	0.86	0.90
NO ₂ /NH ₂	3.02	3.60	3.93	4.23	4.40	4.45	4.50	4.52	4.53	4.64
α H/H	15.0	35.3	62.0	130.2	256.7	342.8	574.4	810.8	1048.8	50(n+1)
F/CH ₃	24.7	48.1	77.6	149.6	275.7	365.6	597.9	834.5	1072.6	49(n+1)
NO ₂ /NH ₂	41.7	75.2	114.2	197.2	327.3	417.5	649.6	886.2	1124.2	47(n+1)
$\beta\mu$ F/CH ₃	0.05	0.50	1.61	5.91	13.83	18.11	24.25	26.67	28.0	54.4
NO ₂ /NH ₂	2.18	12.97	35.98	97.56	166.15	193.86	229.72	243.81	250.11	381.6
γ H/H	0.02	2.34	13.55	110.41	585.5	1090.6	2903.9	5057.9	7362.9	422(n+1)
F/CH ₃	0.26	4.77	25.26	153.78	681.0	1244.6	3102.7	5288.6	7592.0	432(n+1)
NO ₂ /NH ₂	2.11	14.79	78.04	459.53	1359.4	2044.2	4005.5	6205.6	8350.5	442(n+1)

Table 2. The *ab initio* SCF/DZ-Predicted Electrical Properties (μ and α in a.u.; β in 10^{-30} esu)

X/Y	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	(n=∞)
μ F/CH ₃	1.11	1.12	1.23	1.33	1.42	1.49				2.00
NO ₂ /NH ₂	2.05	3.23	4.01	4.57	4.95	5.22	5.41	5.56	5.65	6.93
α H/H	2.0	19.9 ^a	44.7 ^a	76.4	114.8	158.7	207.0	258.9	313.6	61(n+1)
F/CH ₃	11.0	30.4	55.9	88.5	127.5	171.9				56(n+1)
NO ₂ /NH ₂	21.1	44.6	78.4	120.3	168.2	220.1	274.5	331.2	388.6	63(n+1)
$\beta\mu$ F/CH ₃	0.25	0.31	0.33	0.24	1.76	4.39				13
NO ₂ /NH ₂	0.10	2.07	8.96	23.62	46.64	76.04	108.31	141.12	170.93	1189

^aThe experimental mean polarizability of C₂H₄ is 28.7 a.u. (Ref. 10). ^bThe experimental mean polarizability of C₄H₆ is 58.3 a.u. (Ref. 10).

의 에너지는 다음과 같이 확장시킬 수 있다.

$$H=H_0-\sum_i\mu_iE_i-\sum_{ij}a_{ij}E_{ij}-\sum_{ijk}\beta_{ijk}E_{ij}E_k-\sum_{ijkl}\gamma_{ijkl}E_iE_jE_kE_l\cdots$$

여기서 H_0 는 자유분자계의 Hamiltonian이며, μ_i , a_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} 는 각각 dipole moment, polarizabilities, first hyperpolarizabilities, second hyperpolarizabilities등을 나타낸다⁸⁾. 각각의 dummy지수 (i, j, k, l)은 x, y, z 축 중의 하나를 나타낸다. 본 연구에서는 Kleinmann 대칭을 가정하였다⁹⁾. 따라서, 평균 polarizability는 $1/3\sum_i a_{ii}$ 이며, 일차 hyperpolarizability의 벡터 성분은 $1/3\sum_{ij} \beta_{ijj}$ 이다. 쌍극자 방향의 hyperpolarizability($\beta\mu$)는 $\sum_i \beta_i \mu_i / |\mu|$ 이며, 평균 이차 hyperpolarizability는 $1/5\sum_{ij} \gamma_{ijij}$ 이다.

III. 결론

표 1에서는 체인의 길이가 1에서 25까지 확장시킨 세가지 polyene계들에 대한 PM3결과를 나타냈으며, 표 2에서는 체인의 길이를 1에서 8까지의 SCF/DZ *ab initio* 결과를 나타내었다. 예상했던 결과들은 실험값들 보다 일관성있게 작게 나

왔다(표 2 주석 참조)¹⁰⁾.

Kirtman 등은 n (체인의 길이)-1의 이차승의 함수로 전자적성질을 맞추었다¹¹⁾. 본 연구에서는 전자적 성질의 접근값($n=\infty$)을 $\log A=a_0+a_1/(n+1)+a_2/(n+1)^2+a_3/(n+1)^3$ 의 함수를 사용하여 계산하였다. 여기에서 A 는 μ , β , $\alpha/(n+1)$, $\gamma/(n+1)$ 을 나타낸다. $\gamma/(n+1)$ 의 계산을 제외하고는 a_3 항을 무시하였다. PM3의 체인길이의 변화에 따른 전자적성질의 경향으로 부터, SCF결과에 대한 유사한 경향을 유추해낼수 있다. SCF와 PM3계산으로 부터 $\alpha/(n+1)$ 의 값은 61-63과 47-50 a.u.을 각각 얻은 반면, $\gamma/(n+1)$ 에 대한 PM3의 값은 422-442(10^{-36} esu)를 얻었다. PM3방법에 의한 $\beta\mu$ 의 접근값은 $X/Y=F/CH_3$ 일때 $\sim 54(10^{-30}$ esu)와 $X/Y=NH_2/NO_2$ 일때 $\sim 382(10^{-30}$ esu)을 얻었다. 이값들에 대응하는 SCF의 예상된 접근값은 각각 13과 1189(10^{-30} esu)이다.

IV. 참고문헌

1. S.R. Marder, J.E. Sohn, and G.D. Stucky, Eds., "Materials for Nonlinear Optics,

- Chemical Perspectives", ACS Symp. Series,
Vol. 455 (1990)
2. J.L. Bredas and R. Silbey, Eds., "Conjugated Polymers", (Kluwer Academic Publ. London, 1991)
 3. T. Thami, P. Bassuoul, M.A. Petit, J. Simon, A. Fort, M. Barzoukas, and A. Villaeys, J. Am. Chem. Soc., 114, 915 (1992)
 4. B. Champagne, J.G. Fripiat, and J-M. Andre, J. Chem. Phys., 96, 8330 (1992)
 5. J.J.P. Stewart, J. Comput. Chem., 10, 209 (1989)
 6. M.J. Frish, M. Head-Gordon, G.W. Trucks, J.B. Foresman, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, M.A. Robb, J.S. Binkley, C. Gonzalez, D.J. Defrees, D.J. Fox, R.A. Whiteside, R. Seeger, C.F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L.R. Kahn, J.J.P. Stewart, S. Topiol, and J.A. Pople, Gaussian 90 (Gaussian Inc., Pittsburg PA, 1990).
 7. T.H. Dunning, J. Chem. Phys., 53, 2823 (1970)
 8. J.F. Ward, Rev. Modern Phys., 37, 1 (1965)
 9. D.A. Kleinman, Phys. Rev., 126, 1977(1962)
 10. Handbook of Chemistry and Physics, 68th Ed., Edited by R.C. Weast, M.J. Astle, and W.H. Beyer (CRC, Boca Raton, 1987), p. E-60, E-70
 11. B. Kirtman, W.D. Nilsson, and W.E. Palke, Solid State Commun., 46, 791 (1983)