

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

020100.62 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Медицинская и фармацевтическая химия»

(наименование профиля, специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему

**«ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ С
ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ»**

Студент(ка)

С.В. Буянова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

О.Б. Григорьева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н, профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » 2016г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
КАФЕДРА «ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

УТВЕРЖДАЮ: _____
(подпись)

Зав. Кафедрой Остапенко Г.И.

«___» _____ 2016 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Буяновой Софии Владимировне.

1. **Тема:** Теоретическое исследование нелинейно-оптических свойств производных винилацетиленовых кетонов с помощью квантово-химических расчетов.

2. **Срок предоставления законченной готовой работы** 27.06.2016 г.

3. **Исходные данные к проекту (работе):** Литература по теме

4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** «Введение», «Литературный обзор» по нелинейно-оптическим свойствам, программе Gaussian 09, строению винилацетиленовых кетонов, «Экспериментальная часть» – расчет нелинейно-оптических свойств в программе Gaussian 09, «Результаты и их обсуждение», «Выводы», «Список литературы».

5. **Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

Графический материал представляется в виде презентации

6. **Консультанты** директор МНИЦТМ, д.х.н., проф. Блатов В.А.

7. **Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы** 26.02.2016г.

Руководитель _____ Григорьева О.Б.

Задание принял к исполнению _____ Буянова С. В.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
КАФЕДРА «ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

УТВЕРЖДАЮ: _____
(подпись)

Зав. Кафедрой Остапенко Г.И.

«___» _____ 2016 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Буяновой Софии Владимировны
по теме: Теоретическое исследование нелинейно-оптических свойств производных винилацетиленовых кетонов с помощью квантово-химических расчетов.

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Подбор литературных источников и написание раздела «Литературный обзор»	07.04.2016 г.	07.04.2016 г.	выполнено	
Выполнение экспериментальной части работы	02.05.2016 г.	02.05.2016 г.	выполнено	
Написание раздела «Экспериментальная часть»	11.05.2016 г.	11.05.2016 г.	выполнено	
Написание остальных разделов	14.05.2016 г.	14.05.2016 г.	выполнено	
Верстка работы, проверка научным руководителем	15.05.2016 г.	15.05.2016 г.	выполнено	
Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	20-30 мая 2016 г.	30.05.2016 г. 27.06.2016 г.	выполнено	
Верстка и переплетение пояснительной записки	Первая неделя июня 2016 г.	21.06.2016 г.	выполнено	
Оформление демонстрационного материала и устного доклада	За пять дней до защиты ВКР	21.06.2016 г.	выполнено	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

О.Б. Григорьева
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

С.В. Буянова
(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврская работа изложена на 60 страницах, содержит 15 рисунков, 6 таблиц, приложение на 8 страницах, использовано 100 литературных источников.

Ключевые слова: нелинейная оптика, нелинейно-оптические свойства, квантовая химия, вычислительная химия, Gaussian, гиперполяризуемость, поляризуемость.

Объектом исследования в работе были замещенные *E*-1,5-дифенилпент-2-ен-4-ин-1-он (ВАК-1), *E*-1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-он (ВАК-3), *E*-1,5-дифенилпент-1-ен-3-ин-5-он (ВАК-5).

Цель работы – расчет гиперполяризуемости первого порядка методом квантовой химии, предсказание возможности проявления нелинейно-оптических свойств замещенных винилацетиленовых кетонов, выявление влияния природы заместителя на первую гиперполяризуемость.

В литературном обзоре изложены основы нелинейной оптики и квантово-химических исследований, особенности структуры исследованных соединений.

Рассчитаны дипольный момент, поляризуемость и гиперполяризуемость первого порядка ароматических винилацетиленовых кетонов трех типов и их производных.

СОДЕРЖАНИЕ

Принятые сокращения.....	6
Введение.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Нелинейно-оптические свойства.....	9
1.1.1. Основные понятия нелинейной оптики.....	9
1.1.2. Условия наблюдения нелинейных эффектов.....	14
1.1.3. Проявления НЛО свойств.....	18
1.1.4. Способы определения и обнаружения НЛО свойств.....	22
1.2. Квантово-химическое исследование НЛО свойств.....	26
1.2.1. Возможности программы Gaussian 09	31
1.2.2. Расчет НЛО свойств.....	31
1.3. Особенности строения винилацетиленовых кетонов и их производных, как потенциальных нелинейных хромофоров.....	33
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	36
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	40
Заключение.....	48
Литература.....	49
Приложение.....	61

Принятые сокращения

ВАК-1 – *E*-1,5-дифенилпент-2-ен-4-ин-1-он

ВАК-3 – *E*-1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-он

ВАК-5 – *E*-1,5-дифенилпент-1-ен-3-ин-5-он

ГВГ – генерация второй гармоники

ГТГ – генерация третьей гармоники

НЛО – нелинейно-оптический

а.е. – атомная единица

э.с.е. – электростатическая единица

Введение

Как известно, теоретическая химия проникает во все области химии. В настоящее время набирает все большую популярность квантовая (вычислительная) химия, что обусловлено низкой стоимостью, доступностью и универсальностью расчетных методов. С помощью квантово-химических методов вычисления в рамках современных компьютерных программ возможно определять строение и свойства молекул, реакционную способность, а так же кинетику и механизм реакций. Одним из новейших методов вычислительной химии является универсальный гибридный метод, основанный на теории функционала плотности (DFT), он позволяет рассматривать электронные структуры, энергетические, магнитные и колебательные свойства широкого класса систем с точностью, сопоставимой с неэмпирическими методами.

В настоящее время бурно развивается нелинейная оптика – раздел физики, в рамках которого изучаются нелинейные эффекты в оптике под действием света высокой интенсивности. Вещества, обладающие нелинейными оптическими свойствами, нашли большое применение в лазерных установках, в оптоэлектронике, в спектроскопии, в медицинских приборах, такие соединения могут быть использованы для записи, хранения и передачи информации, для анализа тепловых изображений. Большой интерес в области нелинейной оптики вызывает один из нелинейных оптических эффектов второго порядка – генерация второй гармоники, которая эффективно используется для увеличения интенсивности излучения в лазерных установках. Соединения, способные проявлять данный эффект должны проявлять большую нелинейную поляризуемость второго порядка (первую гиперполяризуемость), которая возникает при мгновенном смещении π -электронной плотности по всему пространству молекулы при переходе в возбужденное состояние и характерна только для ацентрических молекул.

Винилацетиленовые кетоны ароматического ряда являются весьма интересными соединениями с точки зрения нелинейной оптики благодаря сопряженной системе π -связей. Они были впервые синтезированы в стенах Тольяттинского Государственного Университета и в настоящее время активно изучаются.

Таким образом, квантово-химические методы позволяют провести предварительный анализ большой базы соединений и сократить экспериментальные исследования нелинейных оптических свойств винилацетиленовых кетонов ароматического ряда.

Целью данной работы является квантово-химическое исследование возможности проявления нелинейных оптических свойств второго порядка для библиотеки соединений – ароматических винилацетиленовых кетонов трех типов и их производных.

В соответствии с целью работы были сформулированы следующие *задачи*:

- смоделировать структуры исследуемых соединений и произвести расчет дипольного момента, поляризуемости и гиперполяризуемости первого порядка методами квантовой химии;
- проанализировать зависимость гиперполяризуемости первого порядка, как основного критерия наличия нелинейно-оптических свойств второго порядка, от природы заместителя;
- выделить группу соединений, обладающих наибольшим потенциалом проявления нелинейно-оптических свойств.

Работа выполнена при поддержке Межвузовского Научно-Исследовательского Центра Теоретического Материаловедения (Самара).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Нелинейно-оптические свойства

Нелинейная оптика – это раздел физики, в котором рассматриваются явления взаимодействия света и вещества, которое характеризуется нелинейной реакцией вектора поляризации на вектор напряженности электрического поля световой волны. Такую нелинейность в большинстве случаев можно наблюдать только при чрезвычайно высоких интенсивностях света, которые достигаются в настоящее время при помощи лазерных источников излучения. Собственно, изобретение лазера в 1960 году Т. Мейманом и поспособствовало широкому изучению нелинейных эффектов в оптике. Тем не менее, термин «нелинейная оптика» был введен Вавиловым С. И. задолго до появления лазеров – в 1923 году, когда им и Лёвшиным В. Л. было обнаружено, что с ростом интенсивности света уменьшается его поглощение урановым стеклом [1]. Ведущими странами в изучении нелинейной оптики в 60-х годах прошлого столетия оказались СССР и США, именно в это время были совершены фундаментальные открытия в данной области.

В настоящее время нелинейная оптика успешно развивается. Ученые находят новые закономерности [2], разрабатывают новые методы предсказания [3] и обнаружения НЛО свойств [4], изучают возможность наблюдения нелинейных оптических эффектов в различных соединениях: неорганических [5] и органических [6, 7] веществах в жидкой [8], кристаллической [9-11] и газовой фазах [12] и полимерных материалах [13-15].

1.1.1 Основные понятия нелинейной оптики

Основной причиной возникновения нелинейных эффектов в оптике является взаимодействие сильного светового поля со средой. Элементарный процесс этого явления заключается в возбуждении атома или молекулы

световым полем и дальнейшим переизлучением света возбужденной частицей [16].

Базовое материальное уравнение в линейной оптике, которое связывает поляризацию P единицы объема среды с напряженностью поля E для изотропной среды, представляет собой соотношение:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E, \quad (1)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, $\chi^{(1)}$ – линейная восприимчивость среды, которая является безразмерной величиной и зависит только от свойств среды.

На этом соотношении основан ключевой для линейной оптики принцип суперпозиции. Но эта теория не может объяснить возникновение нелинейных эффектов. Исходя из уравнения (1), частота переизлученного и падающего полей равны, показатель преломления среды не зависит от интенсивности света, к тому же оно не описывает возникновение высших оптических гармоник. Таким образом, его применение ограничено областью слабых световых полей [17].

В случае анизотропной оптической среды восприимчивость является тензорной величиной и уравнение (1) принимает вид:

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \chi_{ik}^{(1)} E_k, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (2)$$

где $\chi_{ik}^{(1)}$ – компоненты тензора линейной восприимчивости среды [18].

Приближения, используемые в (1), можно объяснить, рассматривая классическую модель осциллятора, часто используемую для описания взаимодействий света с веществом. Принимают, что в световом поле поведение атомов или молекул эквивалентно колебаниям осциллятора [19]. Отклик элементарного атомного осциллятора можно определить, сравнивая напряженности светового поля и внутриатомного поля $E_a \sim e/a^2 \sim 10^6$ – 10^9 в/см (e – заряд электрона, a – атомный радиус), который определяет силы связи в атомном осцилляторе. В пучках нелазерных источников $E \sim 1$ –

10 в/см, таким образом получается, что $E \ll E_a$, в таком случае атомный осциллятор можно считать гармоническим, то есть возвращающая сила со смещением связана линейно. В пучках мощных лазеров $E \sim 10^6\text{—}10^7$ в/см, получается, что атомный осциллятор становится ангармоническим (нелинейным) [20], то есть возвращающая сила является нелинейной функцией смещения. В осцилляторе такого рода зависимость поляризации P от напряженности поля E носит нелинейный характер и функция $P(E)$ в изотропной среде может быть представлена в виде разложения в ряд по степеням E :

$$P(E) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(m)}E^m + \dots] \quad (3)$$

Материальное уравнение (3) является основным уравнением нелинейной оптики [21]. При разложении поляризованности P в ряд по степеням E предполагается, что члены ряда по мере увеличения их номеров убывают. Коэффициенты $\chi^{(m)}$, $m \geq 2$ называют нелинейными восприимчивостями m -го порядка, эти величины обладают размерностью в соответствии с напряженностью.

Низшие члены в разложении (3) вносят наибольший вклад в нелинейные оптические процессы, потому как нелинейные восприимчивости $\chi^{(m)}$ стремительно уменьшаются с ростом номера. Величину нелинейных восприимчивостей можно рассчитать, используя методы квантовой механики. С появлением лазеров получилось измерить спектральные компоненты восприимчивостей $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, $\chi^{(4)}$ на оптических частотах. Нелинейные восприимчивости были введены, основываясь на действии светового поля на оптические электроны атомов вещества, то есть рассматривается так называемая электронная поляризованность вещества [22].

Для анизотропной среды нелинейные восприимчивости $\chi^{(m)}$ – тензорные величины, и нелинейное материальное уравнение (3) можно представить в следующем виде [23]:

$$P_i = P_i^{\text{лин}} + P_i^{\text{кв}} + P_i^{\text{куб}} + \dots, \quad (4)$$

где $P_i^{\text{лин}}$ – линейная поляризованность, $P_i^{\text{лин}} = \varepsilon_0 \cdot \sum_{k=1}^3 \chi_{ik}^{(1)} E_k$;

$P_i^{\text{кв}}$ – квадратичная поляризованность, $P_i^{\text{кв}} = \varepsilon_0 \cdot \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \chi_{ikj}^{(2)} E_k E_j$;

$P_i^{\text{куб}}$ – кубичная поляризованность, $P_i^{\text{куб}} = \varepsilon_0 \cdot \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=1}^3 \chi_{ikjm}^{(3)} E_k E_j E_m$.

В centrosимметричных оптических кристаллах квадратичная поляризованность отсутствует, что определяет отсутствие нелинейных эффектов второго порядка, и нелинейность таких сред определяется кубичной восприимчивостью $\chi_{ikjm}^{(3)}$ [24].

В случае, когда оптический материал не является centrosимметричным, для него характерна ненулевая квадратичная восприимчивость, именно она и будет вносить основной вклад в его нелинейную поляризованность. Такие среды еще называют квадратично-нелинейными. Это свойство характерно только для очень узкой фракции кристаллических сред, принадлежащей классу пьезоэлектриков [25].

Для анизотропных оптических сред нелинейные восприимчивости $\chi^{(m)}$ не только тензорные величины, но и комплексные [21]:

$$\chi^{(m)} = \text{Re } \chi^{(m)} + i \cdot \text{Im } \chi^{(m)}, \quad (5)$$

при этом мнимые составляющие восприимчивостей в (5) очень малы в сравнении с вещественными составляющими для нелинейного эффекта того же порядка: $\text{Im } \chi^{(m)} \ll \text{Re } \chi^{(m)}$. Мнимая составляющая нелинейных восприимчивостей присутствует только в непрозрачных оптических средах и обусловлена потерями светового потока [24].

Описанные выше закономерности представляют собой описание НЛО отклика на макроскопическом уровне. Однако, данные явления можно рассматривать и на микроскопическом уровне [26]. С точки зрения этого подхода способность зарядов в молекуле под действием внешнего

электрического поля может быть охарактеризована ее поляризуемостью. Электрический дипольный момент (наведенная поляризация) молекулы при низкой интенсивности света линейно пропорционален напряженности электрического светового поля, но при действии света высокой интенсивности такая линейность пропадает. Нелинейную зависимость наведенного дипольного момента молекулы от напряженности светового поля E можно представить в виде разложения в ряд Тейлора по степеням поля:

$$\mu_i = \alpha_{ij} \cdot E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} \cdot E_j E_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} \cdot E_j E_k E_l + \dots, \quad (6)$$

где α_{ij} , β_{ijk} , и γ_{ijkl} – тензорные молекулярные поляризуемости первого, второго и третьего порядков соответственно. В этом уравнении β_{ijk} , и γ_{ijkl} также называют первой и второй гиперполяризуемостью.

Большие поляризуемости возникают при мгновенном смещении π -электронной плотности по всему пространству молекулы при переходе в возбужденное состояние. Непосредственным проявлением нелинейной поляризации являются нелинейные оптические эффекты второго порядка и описывается квадратичным членом ряда Тейлора ($\frac{1}{2}\beta E^2$). Аналогично выражению (4) он не равен нулю только для ацентрических молекул [27-33]. Для НЛО хромофоров зачастую компонента β_{zzz} имеет максимальное значение (ось z совпадает с направлением переноса заряда).

Помимо нелинейного отклика атомного осциллятора существуют и другие причины нелинейных оптических эффектов. К примеру, в результате нагрева среды лазерным излучением изменяется показатель преломления n . В сильном световом поле E лазера электрострикционное давление, которое пропорционально E^2 , деформирует плотность среды, и это может спровоцировать появление звуковых волн – это явление называют эффектом электрострикции [34]. Выявлено, что с этими двумя эффектами иногда связана самофокусировка света.

В нелинейной оптике существует пороговое значение интенсивности света, при котором характер протекания оптического явления меняется как качественно, так и количественно [35]. В связи с этим явлением есть необходимость в мощных лазерных пучках для получения заметного нелинейного эффекта. Необходимо учитывать, что предел величины мощности в этом случае ограничен не только мощностью лазера, но и конкурирующими нелинейными явлениями в веществе и преимущественно его оптическим пробоем. Вследствие чего возможности применения высших нелинейностей в различных оптических средах обусловлены, в основном, лучевой прочностью используемой среды [21].

Оптический пробой в прозрачных средах – это нелинейное явление, основанное на процессе превращения прозрачной среды в сильно поглощающую в результате воздействия мощного светового излучения [36]. Основной вклад в поглощение в оптических кристаллах вносят следующие физические явления: возбуждение атомов среды с последующим каскадом спонтанной релаксации в фотоны других частот, рэлеевское рассеяние и когерентное возбуждение высших оптических гармоник. Данные процессы разделяют на линейные (поглощение одного фотона падающего излучения) и нелинейные (поглощение нескольких фотонов в одном элементарном акте). Процесс возбуждения высших оптических гармоник является хорошим примером подобных изменений, когда нелинейное поглощение на несколько порядков выше линейного поглощения.

1.1.2. Условия наблюдения нелинейных эффектов

Необходимое условие наблюдения нелинейных оптических эффектов это, конечно же, наличие не равных нулю хотя бы в одном из порядков нелинейных восприимчивостей оптической среды. Воздействие поля световой волны обуславливает появление волны нелинейной поляризации, то

есть среда становится способной переизлучать свет на определенной частоте. Обычно рассматривают вторую гармонику, соответствующую частоте 2ω .

Для оптических сред обычно характерна дисперсия, то есть зависимость показателя преломления от частоты. Обозначают показатели преломления на соответствующих частотах как $n(\omega)$ и $n(2\omega)$. Из-за дисперсии показателя преломления выходит что: $n(\omega) \neq n(2\omega)$. Фазовые скорости в таком случае будут тоже не равны:

для основной волны $v = \frac{c}{n(\omega)} = \frac{\omega}{k}$, где k – модуль волнового вектора.

для второй гармоники $v = \frac{c}{n(2\omega)} = \frac{2\omega}{K}$, где K – модуль волнового вектора для переизлученной волны.

Из этих уравнений можно выразить физическую величину $\Delta k = K - 2k$, которая называется волновой расстройкой. Так как $v \neq v$ (то есть когда волновая расстройка $\Delta k \neq 0$), выходит, что разность фаз между рассматриваемыми волнами периодически изменяется, а амплитуда (интенсивность) второй гармоники периодически зависит от координаты [21]. Введем в рассмотрение длину когерентности, которой соответствует формула:

$$l_{\text{ког}} = \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{1}{n(2\omega) - n(\omega)}, \quad (5)$$

где $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ – длина волны падающего излучения.

Тогда выходит, что интенсивность второй гармоники I_2 имеет минимальные значения, когда пространственный период равен удвоенной длине когерентности (рис. 1). На графике представлена перекачка энергии вдоль оси Oz от падающей волны ко второй гармонике и наоборот.

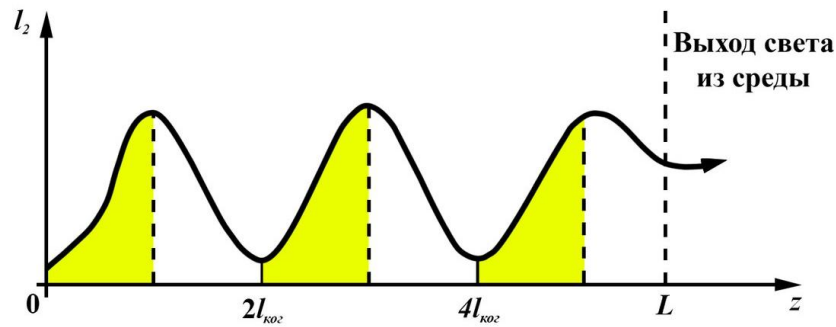


Рисунок 1 – Энергообмен между падающей и переизлученной волнами при генерации второй гармоники

Если выполняется условие:

$$n(2\omega) = n(\omega), \quad (6)$$

то длина когерентности $l_{\text{ког}}$ согласно уравнению (5) становится равна ∞ , тогда энергия от основной волны переходит ко второй гармонике в нелинейной среде на всем пути света. Значит, фаза волны второй гармоники, которая была испущена в начале нелинейного кристалла, совпадает с фазой волны, испущенной в любой точке, достигнутой при распространении света в кристалле. Ввиду синфазного сложения волн, порождаемых во всех точках среды, амплитуда светового вектора (иначе говоря, интенсивность волны второй гармоники) растет пропорционально длине среды, то есть нелинейный эффект пространственно накапливается. Причем нелинейная среда выступает в роли объемной решетки согласованных друг с другом элементарных диполей, которые максимально излучают в направлении распространения волны [37].

Условием волнового (фазового) синхронизма является обращение в ноль волновой расстройки:

$$\Delta k = 0. \quad (7)$$

При этом условии колебания светового вектора максимально усиливаются из-за интерференции световых волн, которые были

переизлучены в различных точках нелинейной среды. Это условие характерно только для некоторой идеальной модели.

Если учитывать реальные факторы (наличие сильной дисперсии, некогерентность световой волны и других) осуществляется не такое строгое условие:

$$\Delta k \ll K, \quad (8)$$

которое называют условием приближенного синхронизма. Условия (7) или (8) редко выполняются на практике, так как прозрачные оптические среды характеризуются нормальной дисперсией, и тогда $n(2\omega) > n(\omega)$, то есть волна второй гармоники идет с опозданием после волны поляризованности. Фазовые скорости основной и второй гармоники могут быть равны, если применять анизотропные кристаллы с двойным лучепреломлением, эту интересную особенность смог показать Д. Джорджмейн из США. В таких кристаллах синхронизм осуществляется между обыкновенной и необыкновенной волнами, когда они поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях [16, 38]. Тогда передача энергии при генерации высших гармоник наиболее эффективна.

Подавляющее большинство известных нелинейных кристаллов является отрицательными одноосными анизотропными кристаллами, для которых волна основного излучения должна быть обыкновенной, а волна второй гармоники – необыкновенной [21].

В общем случае условие (7) можно записать в векторном виде:

$$K = K_1, \quad (9)$$

где K – собственный волновой вектор результирующей переизлученной световой волны (например, волны второй гармоники), K_1 – вынуждающий волновой вектор на частоте переизлученной волны (например, волновой вектор волны квадратичной поляризованности). Следует понимать, что волна

нелинейной поляризованности выступает в роли так называемой «вынуждающей силы».

С позиции квантовой физики условие фазового синхронизма в виде уравнения (9) является законом сохранения импульса $p = \hbar K$ при слиянии и распаде фотонов [39]. Таким образом, наличие волнового (фазового) синхронизма является достаточным условием наблюдения нелинейных оптических эффектов.

1.1.3. Проявления НЛО свойств

Физические причины, приводящие к появлению нелинейных оптических эффектов, многообразны. К ним относятся:

- нелинейная рефракция в оптически прозрачной среде - зависимость показателя преломления среды от амплитуды светового вектора;
- нелинейный характер рассеяния света в среде при значительных интенсивностях светового поля;
- многофотонное поглощение интенсивного оптического излучения в веществе;
- генерация высших гармоник при переизлучении световой волны;
- тепловые самовоздействия и другие.

Существует общая классификация нелинейных эффектов, которая основана на взглядах и подходах различных исследователей[21], которая представлена на рисунке 2.

К параметрическим (некогерентным) относят такие явления, в которых концентрация энергии излучения в ограниченных объемах среды приводит к нелинейности оптических свойств (параметров) этой среды, при этом зависимость протекания таких явлений от интенсивности падающего света очень слабая или вообще отсутствует. Такие явления можно наблюдать и в малых и в больших световых полях, некоторые из них возможны даже для низкочастотных и постоянных электрических и магнитных полей [24].

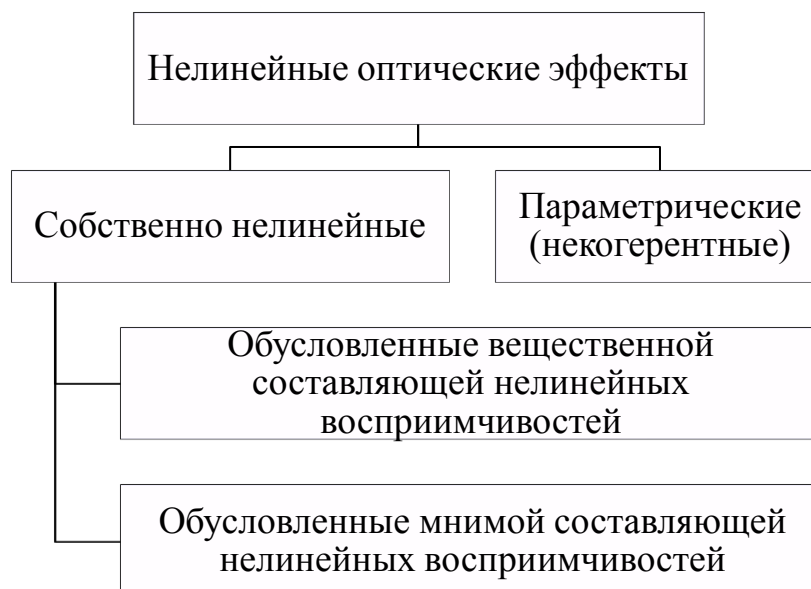


Рисунок 2 – Классификация нелинейных оптических эффектов

Параметрические явления развиваются квазилокально, без передачи энергии соседним областям среды, то есть некогерентно.

К параметрическим явлениям относятся:

- электрооптический эффект (эффект Поккельса) – нелинейный эффект второго порядка. Он представляет собой сообщение оптической анизотропии кристаллическим изотропным диэлектрикам без центра инверсии, которые помещены в сильное однородное электрическое поле. В этом случае показатель преломления становится нелинейной функцией напряженности поля.

- эффект Керра – нелинейный эффект третьего порядка (аналогичен эффекту Поккельса) и ряд других [40].

В некоторых источниках говорится о том, что параметрические эффекты не следует относить к нелинейной оптике, так как их протекание не зависит от интенсивности падающего света и может происходить и в весьма малых световых полях. Поэтому их можно было наблюдать задолго до появления лазеров. Тем не менее параметрические параметры нельзя не отнести к нелинейной оптике, понимаемой в общем смысле.

Собственно нелинейные эффекты – это эффекты, которые обусловлены нелинейной поляризованностью среды под действием сильных световых полей, протекание которых зависит от интенсивности падающего света. Разнообразные световые волны могут активно взаимодействовать друг с другом, обмениваться энергией, что может привести к полному преобразованию одной волны в другую [21]. Определяющую роль при рассмотрении таких эффектов играют следующие за линейным члены разложения в индуцированной поляризованности среды (3).

Собственно нелинейные оптические явления возможны в любых средах, в том числе в вакууме. Световые импульсы при интенсивностях лазерного излучения могут рассматриваться как «сгустки» энергии, которым можно сопоставить массу в соответствии с общей теорией относительности [24]. Вследствие гравитационного взаимодействия разных световых сгустков или частей одного сгустка вакуум уподобляется нелинейно-оптической среде. Собственно нелинейные эффекты гораздо сильнее в конкретных средах и веществах, где их возникновение обусловлено взаимодействием электромагнитного излучения с электронами и ионами вещества [35].

В свою очередь, в собственно нелинейных эффектах можно выделяют два типа эффектов, обусловленные вещественной или же мнимой составляющей нелинейных восприимчивостей.

Можно выделить следующие эффекты, обусловленные вещественной составляющей нелинейных восприимчивостей:

- эффекты генерации высших оптических гармоник, в частности, связанные с удвоением и утроением частоты света [38];
- самовоздействия интенсивного светового пучка, которые возникают вследствие того, что нелинейная поляризация, пропорциональная нечетным степеням электрической напряженности, вносит значительный вклад в отклик среды наряду с линейной поляризацией [41, 42] (например, явление самофокусировки);

- оптический пробой среды, который основан на процессе качественного превращения прозрачной среды в сильно поглощающую, при этом меняется агрегатное состояние при некотором значении интенсивности света.

К эффектам, обусловленным мнимой составляющей нелинейных восприимчивостей, относятся:

- многофотонные процессы (фотоионизация и фотовозбуждение, гиперрассеяние света и другие), которые возникают, когда в элементарном акте взаимодействия атома вещества со светом участвует не один, а несколько фотонов [43]. Мнимая составляющая линейной восприимчивости ответственна за однофотонные процессы, тогда многофотонные процессы обусловлены мнимыми составляющими восприимчивостей высших порядков;

- вынужденное комбинационное рассеяние света, которое заключается в том, что интенсивное падающее излучение является причиной появления в оптической среде волн рассеянного стимулированного излучения на смещенных (комбинационных) частотах [44]. При этом характеристики стимулированного излучения имеют нелинейную зависимость от характеристик вынуждающего излучения;

- вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна, при котором в среде генерируются под воздействием мощного светового излучения когерентные колебания молекул по закону бегущей волны, вследствие чего на образовавшейся периодической структуре (сверхзвуковой волне) происходит рассеяние света [45].

Между двумя названными типами оптических эффектов, объединенными в класс собственно нелинейных эффектов, существует определенное соотношение. Оказывается, что

$$\text{Im } \chi^{(m)} \sim \text{Re } \chi^{(m+1)} \cdot E, m \geq 1.$$

Из этого выражения следует общее правило: эффекты, обусловленные мнимой составляющей восприимчивости m -го порядка, совпадают по

величине одного порядка с эффектами, связанными с вещественной составляющей восприимчивости $(m + 1)$ -го порядка [38].

1.1.4. Способы определения и обнаружения НЛО свойств

Для оценки нелинейных оптических свойств разработано несколько методик, которые широко применяются в наше время. К ним относятся: метод продольного сканирования (Z-scan) [46], вырожденное четырехволновое смешение [47], методы ГВГ [48, 49] и ГТГ [50, 51], методы типа «накачка-зондирование» [52] и другие.

Метод z-сканирования

Метод z-сканирования был введен Шейх-Баха [46], с его помощью можно определить величину и знак нелинейного показателя преломления n_2 , а так же коэффициент двухфотонного поглощения $\beta^{(2)}$.

Данный метод основан на использовании эффекта самофокусировки сходящегося гауссова пучка в образце, который обладает нелинейными оптическими свойствами. Методика определения нелинейных констант заключается в измерении мощности излучения, прошедшего через перемещаемый вдоль оптической оси вблизи фокуса линзы образец нелинейно-оптического материала.

На рисунке 3 изображена принципиальная схема установки. Линейно поляризованный гауссов пучок, распространяющийся в направлении z , сфокусирован линзой L . Образец S перемещается вдоль направления оптической оси z , на конечной апертуре фотоприемника $D2$ в дальней зоне регистрируется интенсивность прошедшего излучения, как функция положения образца относительно фокальной плоскости. Для отслеживания флуктуаций мощности лазера используются детектор $D1$ и делитель пучка BS .

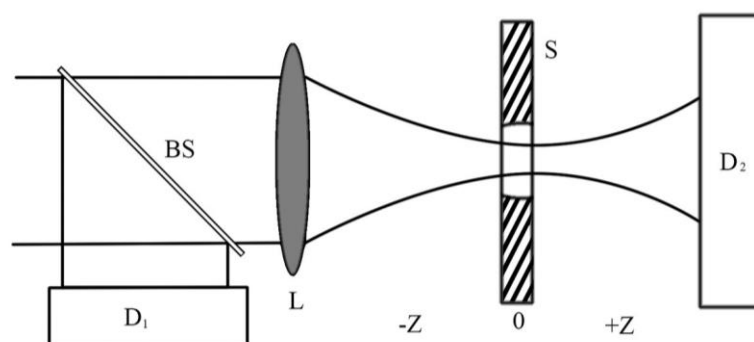


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки для z-сканирования

Для оценки коэффициента двухфотонного поглощения применяется методика z-сканирования с открытой апертурой. Методику с закрытой апертурой используют, чтобы определить нелинейный показатель преломления [53].

Двухимпульсный спектральный метод «накачка-зондирование»

Данный метод представляет собой измерение нелинейной модуляции фазы электрического поля пробного импульса в присутствии мощного нестационарного лазерного пучка (импульс накачки). Схема метода представлена на рисунке 4.

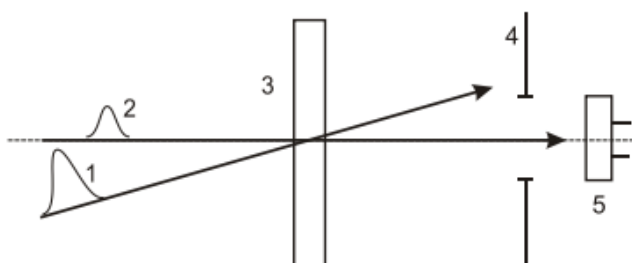


Рисунок 4 – Схема эксперимента по двухимпульсному методу «накачка-зондирование»

Вследствие керровской нелинейности в поле мощного пучка накачки 1 происходит изменение показателя преломления образца 3. В результате чего, пробный импульс 2, который следует с некоторой варьируемой временной задержкой за импульсом накачки, получает дополнительный набег фазы. Чтобы оценить на каких частотах происходят сильные изменения пробного сигнала в нелинейном образце, необходимо получить спектр пробного импульса с помощью преобразования Фурье [54]. Наибольшая

чувствительность данного метода при измерении нелинейного показателя n_2 достигается при измерениях на краях спектра пробного импульса.

Трехимпульсный интерферометрический метод «накачка-зондирование»

Этим методом можно определить нелинейные коэффициенты преломления и поглощения на основании измерения нелинейной модуляции фазы электрического поля пробного импульса [55]. На выходе спектрометра SP получается интерференционная картина сложения двух идентичных импульсов 1 и 3, по которой можно определить изменение фазы $\Delta\Phi$. При этом второй пробный импульс имеет фиксированную временную задержку Δt . Сдвиг полос интерференционной картины обусловлен изменениями в исследуемом образце S, возникшими под воздействием импульса накачки 2. Рисунок 5 представляет собой схему трехимпульсного интерферометрического метода «накачка-зондирование».

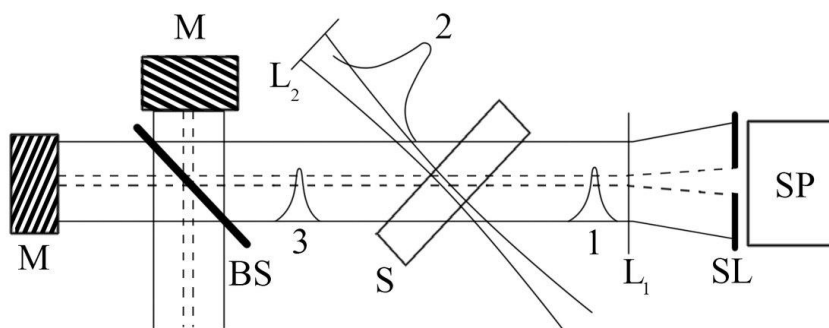


Рисунок 5 – схема эксперимента по трехимпульсному интерферометрическому методу «накачка-зондирование»

В результате эксперимента можно построить временную зависимость сдвига фазы $\Delta\Phi$, меняя временную задержку между импульсом накачки 2 и вторым пробным импульсом 3.

Метод на основе эффекта вырожденного четырехволнового смешения

Для определения нелинейного коэффициента преломления в оптических материалах может быть использован эффект четырехволнового смешения.

Если на нелинейную среду падают три когерентных волны одинаковой частоты, то в результате их нелинейного взаимодействия генерируется четвертая волна, которая является сигнальной. Путем измерения интенсивности фазово-сопряженной волны можно вычислить компоненты тензора $\chi^{(3)}$ исследуемой среды.

Достаточно часто применяется экспериментальная схема с обратной геометрией пучков, которая изображена на рисунке 6. В этом случае волны накачки F и B коллинеарны и противоположно направлены. Холостая волна P падает на нелинейный образец под небольшим углом. В результате взаимодействия трех волн в кубично-нелинейной среде наводится периодическая модуляция показателя преломления, так называемая решетка. При этом формируется отраженная от этой решетки сигнальная волна C, которая, как и волна поляризации, распространяется в направлении, противоположном холостой волне.

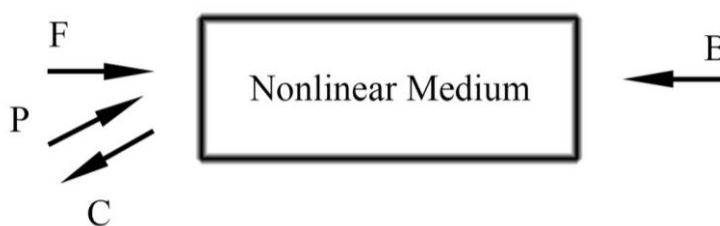


Рисунок 6 – схема эксперимента по методу на основе эффекта вырожденного четырехволнового смешения

Измерение нелинейной восприимчивости производится в сравнении с эталоном с известным значением нелинейной восприимчивости. Относительные измерения проводятся при одинаковых условиях для образца и эталона вплоть до коэффициента пропорциональности, одинакового в обоих измерениях. Таким образом можно выразить восприимчивость образца через значение восприимчивости эталона [53].

Метод на основе эффекта генерации третьей гармоник

Зависимость интенсивности третьей гармоники от угла поворота плоскопараллельного образца оптического стекла относительно оптической

оси системы выглядит как последовательность максимумов, известных как биения Мейкера [56, 57]. Такие биения можно получить в экспериментах с аморфными веществами при генерации третьей гармоники или с кристаллическими пластинками при генерации второй гармоники [58].

Вследствие того что необходимо знать точное значение интенсивности лазерного излучения внутри образца, затруднено прямое измерение величины нелинейной восприимчивости. Поэтому существует необходимость сравнения с результатами измерений для образца с известным $\chi^{(3)}$.

На рисунке 7 представлена схема экспериментальной установки для регистрации биений Мейкера при повороте пластинки [59].

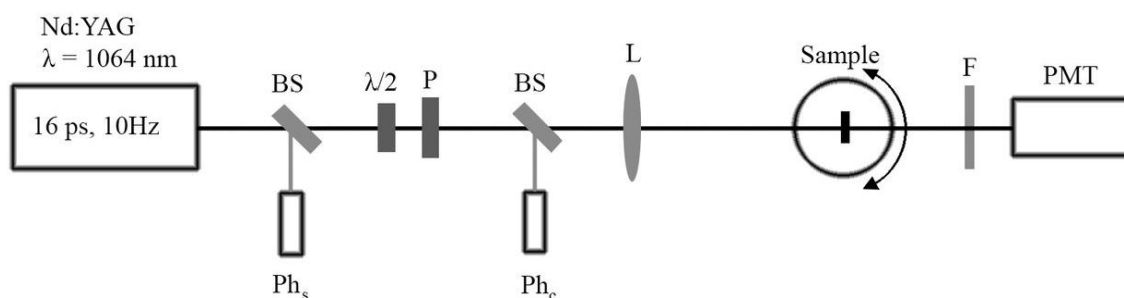


Рисунок 7 – схема установки для регистрации биений Мейкера

Лазерное излучение от Nd:YAG лазера направлено на делительную пластинку BS, фотодиод Ph_s используется для синхронного детектирования сигнала, а фотодиод Ph_c измеряет мощность лазерного излучения. Для регулировки мощности лазерного излучения, попадающего на образец (Sample), используют пластинку $\lambda/2$ и поляризатор P. Линза L фокусирует излучение в образец. Фильтр F отсекает излучение на основной гармонике ω и пропускает излучение на частоте 3ω , регистрирующееся фотоумножителем PMT [53].

1.2. Квантово-химическое исследование НЛО свойств

В настоящее время трудно переоценить значимость теоретической химии в рамках квантово-химической теории. Данные исследования

позволяют теоретически предсказывать существование различного рода соединений, прогнозировать их химические, физические, биологические и другие свойства, и моделировать способы получения этих соединений и изучать параметры протекания исследуемых процессов. В результате проведения квантово-химических исследований стало возможным усовершенствование методов неорганического, органического и биоорганического синтеза, не прибегая к методу проб и ошибок, а используя нацеленный синтез соединений, имеющих заданные ценные свойства. В настоящее время и в обозримом будущем активно разрабатываются различные пакеты программ, которые позволяют производить расчеты на базе современных представлений квантовой теории.

Основной дилеммой квантовой теории и вычислительной химии является решение уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = H\psi,$$

где H – гамильтониан, то есть оператор полной энергии системы.

Это уравнение можно решить аналитическим способом лишь для одноэлектронной системы, в которой отсутствуют взаимодействия между электронами. Для решения уравнения для многоэлектронных систем приходится вводить различные приближения, которые позволяют учитывать данные взаимодействия разнообразными способами. Важно учитывать, что эти решения не являются аналитически точными, и позволяют лишь приблизить к реальной системе расчетную модель. К настоящему времени разработано огромное количество различных теоретических моделей. Эти методы объединяют в четыре большие группы, основываясь на основных принципах приближений и основных затратах. Различают эмпирические, полуэмпирические, неэмпирические и гибридные методы [60].

Эмпирические методы, которые еще называют методами молекулярной механики, используют для моделирования систем, имеющих внушительные

размеры, то есть высокомолекулярных соединений. Атомы в данных методах рассматривают с точки зрения классической механики Ньютона и представляют в виде сфер с точечными зарядами, связанными между собой пружинами. Расчет энергии производится с помощью упрощенных алгебраических уравнений, причем электронные плотности и волновые функции не рассматриваются. Чтобы скомпенсировать данные допущения вводятся некоторые экспериментально полученные константы, которые характеризуют силовое поле. Расчет методами молекулярной механики не требует больших вычислительных мощностей и совершается достаточно быстро.

В случае расчета полуэмпирическими методами используются некоторые экспериментальные данные (например, фиксированы длины связей определенного типа). Выбор эмпирических параметров основан на обобщении представлений о молекулярном строении подобных соединений, а также результатов неэмпирических расчетов для похожих систем. За счет этих допущений время расчета существенно сокращается, но полученные результаты получаются недостаточно точными. Поэтому полуэмпирические методы зачастую используют для построения корреляционных зависимостей, так как в этом случае относительное изменение свойства важнее, чем его абсолютное значение. К тому же из-за невысоких вычислительных затрат они используются для больших систем [61].

Неэмпирические (или *ab initio*) методы основываются только на теоретических положениях квантовой механики и при этом не используются никакие экспериментальные данные. Все эти методы объединяет одинаковый принцип решения уравнения Шредингера, различающийся используемыми алгебраическими приближениями. Расчеты длятся долгое время и требуют большой вычислительной мощности.

Гибридные методы сейчас набирают все большую популярность. Ведущую роль в этой области играет в настоящее время метод функционала плотности (англ. Density Functional Theory, DFT). В случае этой теории для

расчета энергии рассматривается электронная плотность вместо волновой функции, что значительно упрощает расчет без потери точности результатов. Метод функционала плотности является универсальным и позволяет рассматривать электронные структуры, энергетические, магнитные и колебательные свойства широкого класса систем [62]. DFT метод предоставляет возможность рассчитывать многие явления, например, адсорбционные взаимодействия и химические реакции. Время проведения расчета, как сказано выше, значительно меньше, чем для неэмпирических методов, но точность сопоставима им [63].

На результаты расчета не меньшее влияние оказывают также базисные наборы. Базисный набор – это набор волновых функций, использующийся для описания формы атомных орбиталей. Молекулярные орбитали описываются с позиции теории ЛКАО, согласно которой представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей, и рассчитываются в соответствии с выбранной теоретической моделью. Точность производимых расчетов полностью зависит от выбранного базисного набора, чем большее количество волновых функций используется – тем, как правило, точнее получаемые результаты. Главной задачей в подборе базиса является оптимальный выбор соотношения между точностью расчетов и количеством затраченного времени [64].

Для описания атомных орбиталей используются орбитали слейтеровского и гауссовского типа. Слейтеровские орбитали (СО) описывают форму атомных орбиталей наиболее точно, однако главное преимущество гауссовских орбиталей (ГО) состоит в том, что рассчитывать их в разы проще. Фактически, рассчитать несколько ГО и скомбинировать их намного быстрее, чем рассчитать одну СО. Поэтому при квантово-химических расчетах для описания слейтеровских орбиталей используются комбинации нескольких ГО, и, таким образом, точность расчета зависит от того, какое количество ГО используется для описания одной СО. Данным параметром различаются типы базисных наборов [61].

При использовании только одной СО для описания атомной орбитали базисный набор считается минимальным. Каждая слейтеровская функция может быть описана минимум тремя гауссовскими функциями. Базисный набор, при котором для описания орбитали используется только одна СО, описываемая только тремя ГО, называется минимальным и обозначается аббревиатурой STO-3G. Данный базис является исторически первым и в данный момент вышел из употребления в связи с неудовлетворительными результатами расчета, особенно сказывающимися на переоценке электроноакцепторной способности элементов третьего периода, а также стабильности малых циклов. Недостатки минимального базиса полностью устраняются при использовании валентно-расщепленных наборов [65].

Валентно-расщепленные базисные наборы также называются базисами Попла. Они позволяют разделить количество ГО и рассчитывать отдельно внутренние и валентные электронные оболочки атома, устанавливая их радиус. Существуют дважды (две слейтеровские функции на одну атомную орбиталь) и трижды расщепленные базисы. Их обозначают общей формулой K-LMG, где:

K – число внутренних sp-орбиталей;

L – число внутренних валентных s- и p-орбиталей;

M – число внешних валентных s- и p-орбиталей;

G – обозначение использования ГО [61].

Использование валентно-расщепленных базисов увеличивает гибкость атомных орбиталей, что позволяет варьировать размеры их диффузной части и вклад в молекулярную орбиталь.

Для улучшения базисного набора и повышения гибкости атомных орбиталей также могут вноситься поляризационные и диффузные функции. Внесение поляризационных функций заключается в добавлении d-орбиталей ко всем тяжелым атомам, что позволяет учитывать их смешивание с s и p-орбиталями, получая их гибридные формы. Аналогичным образом можно добавить p-орбитали ко всем атомам водорода. Внесение диффузных

функций позволяет лучше описать электроны, находящиеся на больших расстояниях от ядра. Это дополнение является важным для верного описания анионов, слабых связей и вычисления электронных свойств молекул [66].

Выбор расчетного базиса должен учитывать все особенности исследуемой системы, имеющиеся ресурсы ЭВМ и требуемую точность расчетов в зависимости от поставленных задач.

1.2.1. Возможности программы Gaussian 09

Программный пакет Gaussian является одним из самых мощных в плане распространенных в повседневном использовании возможностей квантовой химии. Эта программа была создана английским физиком и математиком Дж. Поплом, за что он в 1998 году удостоился Нобелевской премии вместе с коллегой В. Коном. С тех пор программа была не единожды усовершенствована и обновлена, последней версией на данный момент является Gaussian 09. Она предоставляет собой новый уровень развития моделирования электронной структуры.

В пакете программ Gaussian 09 доступны следующие вычислительные методы: эмпирические (AMBER, UFF, DREIDING), полуэмпирические (AM1, PM3, PM6, CNDO и др.), неэмпирические (MP2, CC, HF и др.), гибридные (DFT, TD, ONIOM) и многие другие [66].

1.2.2. Расчет НЛО свойств

Для определения возможности проявления нелинейных оптических свойств соединениями различного рода методами вычислительной химии чаще всего используют расчет поляризуемости ($\langle\alpha\rangle$) и гиперполяризуемости первого порядка (β).

Поляризуемость второго порядка (β) является третьим тензором ранга, который может быть описан матрицей $3 \times 3 \times 3$. В соответствии с симметрией Кляйнмана ($\beta_{xyx} = \beta_{yxx} = \beta_{xyx}$, $\beta_{yyz} = \beta_{zyy} = \beta_{zyy}$, другие перестановки также принимают одинаковое значение), то количество

компонентов 3D-матрицы может быть сокращено до десяти [67]. Согласно литературным данным, гиперполяризуемость первого порядка мономеров, которые применяются для синтеза полимеров с НЛО свойствами, лежит в интервале значений $(10-65) \cdot 10^{-30}$ эсе [68], а значение молекулярной гиперполяризуемости для мочевины – ценного нелинейно-оптического кристалла [69] составляет $130 \cdot 10^{-33}$ э.с.е. [70].

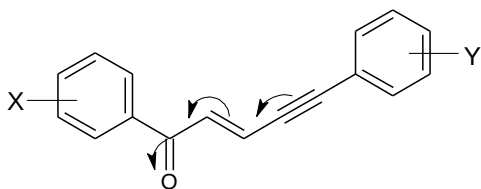
В статье [71] представлен обзор методов расчета поляризуемости. Большинство расчетов тензора поляризуемости атомов и молекул в литературе было выполнено с применением квантово-химических методов. При этом используются следующие основные методы расчета поляризуемости атомов и молекул: метод сумм по состояниям (Sum-Over-States) [72, 73], теория отклика (Response theory) [74-77], поляризационная модель функции распространения (Polarization Propagator model), возмущенно-электронная модель функции распространения (Perturbed Electron Propagator method), зависящая от времени теория Хартри-Фока (TDHFT) [78, 79] и зависящая от времени теория функционала плотности (TDDFT) [80-83].

Существует два подхода к расчету поляризуемости в TDDFT – теория возмущений и метод реального времени [84]. Теория возмущений основана на разложении электронной плотности в ряд по степеням возмущения. В методе реального времени рассматривается волновая функция в момент времени $t + \Delta t$, полученная из волновой функции t .

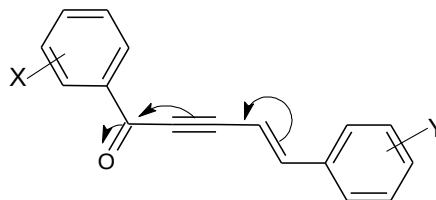
В статьях часто встречаются два метода расчета гиперполяризуемости: определение ее как отрицательной третьей производной энергии относительно приложенного поля [85, 86] и с использованием X, Y, Z компонент [67, 70, 86-90]. Первый способ реализуется с помощью пакета программ Gaussian 03, в то время как расчет вторым способом является более современным и осуществим в новейшей версии программы – Gaussian 09.

1.3. Особенности строения винилацетиленовых кетонов и их производных, как потенциальных нелинейных хромофоров

В винилацетиленовых кетонах (ВАК-1 и ВАК-5) имеется сопряженная система связей со смещением электронной плотности к карбонильной группе, характерным для непредельных кетонов:



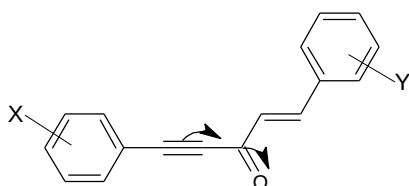
ВАК-1



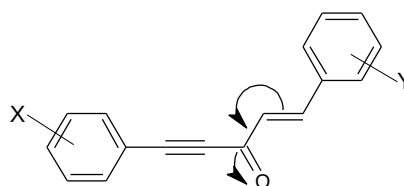
ВАК-5

Однако, с учетом различной проводимости электронных эффектов ацетиленовой и этиленовой связью, реакционная способность и направление атаки реагента для ВАК-1 и ВАК-5 различаются. Было установлено, что все производные ВАК-1 характеризуются сопряжением неподеленной электронной пары кислорода кетогруппы с π -связями атомов углерода винильной и ацетиленовой групп, а также бензольных колец [91].

Структура ВАК-3 существенно отличается от упомянутых выше кетонов, так как в них может конкурировать сопряжение кратных связей с карбонильной группой, таким образом эти соединения являются кроссконъюгированными [92]:



ВАК-3



Хромофоры, используемые в нелинейной оптике, характеризуются наличием чередующихся одинарных и двойных углеродных связей, то есть имеют сопряженную структуру. В таких молекулах электроны σ -орбиталей локализованы вдоль направления связей, а электроны π -орбиталей могут быть делокализованы. Таким образом, энергия связи π -электронов намного

меньше, чем у σ -электронов. Из этого следует, что за геометрическую структуру молекул отвечают σ -электроны, в то время как их оптические и электронные свойства определяют π -электроны [13].

Для соединений с системой сопряженных связей характерна делокализация зарядов, при этом она может усиливаться присутствием электроноакцепторных и электронодонорных групп. К тому же молекулы таких соединений характеризуются высокой поляризуемостью π -электронов [93, 94]. Помимо этого, для индуцированной поляризации характерен быстрый отклик, что обуславливает возможность использования подобных соединений в электрооптических устройствах [95]. Применение высоко конъюгированных органических молекул для нелинейной оптики ограничивается тем, что ахиральные соединения имеют тенденцию кристаллизоваться в ориентированных пространственных групп [97, 98], в то время как хиральные соединения являются дорогостоящими. С этой точки зрения, квазиплоские конъюгированные молекулы можно рассматривать как перспективные объекты для ацентрических материалов, так как свободное вращение вдоль одной из одинарных связей приведет к появлению стереохиральности.

В статье [85] была экспериментально изучена способность генерации второй гармоники синтонов некоторых производных винилацетиленовых кетонов ВАК-1 и ВАК-5 с помощью модифицированной порошковой техники на установке, подробно описанной в статье [4]. По результатам РСА было выявлено, что все они кристаллизуются в ацентрические пространственные группы, что немаловажно для НЛО соединений. К тому же были рассчитаны гиперполяризуемости первого порядка как отрицательная третья производная энергии относительно приложенного поля. Было отмечено, что большое значение гиперполяризуемости характерно для *E*-1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она, *E*-1-фенил-5-(4-бромфенил)-пент-2-ен-4-ин-1-она и *E*-1-фенил-5-фенилпент-1-ен-3-ин-5-она.

В статье [98] изучены супрамолекулярные синтоны ВАК-3. Было подтверждено, что образование С-Н...О связанных димеров приводит к увеличению вероятности образования ацентрических монокристаллов [85]. Так же было установлено, что НЛО восприимчивость таких кристаллов сопоставима с таким хорошо известным НЛО материалом как *N*-(4-нитрофенил)-(*L*)-пролинол. С точки зрения теории плотности заряда были выяснены факторы, определяющие кристаллическую упаковку квазиплоских кетонов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование исходных структур и переходных состояний, визуализация полученных структур осуществлялась в программе GausView 5.0.9, расчеты проводились в Gaussian 09. Оптимизация геометрии и расчет колебаний исследуемых структур осуществлялся на уровне теории функционала плотности методом B3LYP в базисе 6-311G+(d,p).

Полный *дипольный момент* μ рассчитывался в программе Gaussian 09 по формуле:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

Поляризуемость $\langle \alpha \rangle$ была рассчитана с помощью электронной таблицы Excel по тензорам квадрупольного момента (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}), рассчитанным программой Gaussian 09, по формуле [88, 89]:

$$\langle \alpha \rangle = 1/3[\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}]$$

Перевод единиц измерения: 1 а.е. = 0.14818 Å³

Расчет *гиперполяризуемости* первого порядка β_{total} был произведен с помощью электронной таблицы Excel по тензорам октапольного момента (β_{xxx} , β_{xyy} , ...), рассчитанным в программе Gaussian 09, по формуле [87-90]:

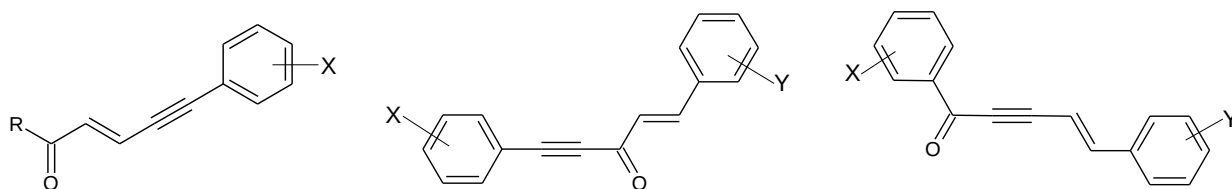
$$\beta_{total} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2};$$

где $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$.

Перевод единиц измерения: 1 а.е. = 8.6393·10⁻³³ э.с.е.

Упомянутые выше таблицы и пример используемой части выходного файла программы Gaussian 09 приведены в приложении А.

В данной работе была изучена возможность проявления нелинейных оптических свойств производных ароматических винилацетиленовых кетонов (рис. 8) на основе значений гиперполяризуемости первого порядка.



BAK-1

BAK-3

BAK-5

Рисунок 8 – Структурные формулы базовых скаффолдов BAK-1, BAK-3, BAK-5

В таблице 1 представлены рассмотренные соединения – BAK-1 с различными заместителями.

Таблица 1 – производные BAK-1

№	R	X
1	Ph	H
2	4-NH ₂ C ₆ H ₄	H
3	3-NH ₂ C ₆ H ₄	H
4	4-OMeC ₆ H ₄	H
5	4-OEtC ₆ H ₄	H
6	4-MeC ₆ H ₄	H
7	4- ⁱ PrC ₆ H ₄	H
8	4-ClC ₆ H ₄	H
9	4-BrC ₆ H ₄	H
10	3-BrC ₆ H ₄	H
11	2-BrC ₆ H ₄	H
12	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H
13	2-фурил	H
14	2-тиенил	H
15	H	4-NH ₂
16	H	3-NH ₂
17	H	4-OMe
18	H	4-OEt
19	H	4-Me
20	H	4-F
21	H	4-Cl

Продолжение таблицы 1

№	R	X
22	H	4-Br
23	H	4-NO ₂
24	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-Br
25	4-BrC ₆ H ₄	4-Br
26	4-ClC ₆ H ₄	4-Cl
27	4-NH ₂ C ₆ H ₄	4-Br

Исследуемые ВАК-3 и его производные с различными заместителями представлены в таблице 2.

Таблица 2 – производные ВАК-3.

№	X	Y
28	H	H
29	4-OMe	H
30	4-Cl	H
31	4-Br	H
32	4-NO ₂	H
33	H	4-OMe
34	H	4-Cl
36	H	4-Br
37	H	4-NO ₂

В таблице 3 представлены рассмотренные в данной работе производные ВАК-5.

Таблица 3 – производные ВАК-5.

№	X	Y
37	H	H
38	4-OMe	H
39	4-Cl	H

Продолжение таблицы 3

№	X	Y
40	4-Br	H
41	4-NO ₂	H
42	H	4-OMe
43	H	4-Cl
44	H	4-Br
45	H	4-NO ₂
46	H	3-NO ₂
47	H	2-NO ₂
48	4-OMe	4-NO ₂
49	4-NO ₂	4-NO ₂
50	4-NO ₂	4-OMe

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной работы были исследованы на возможность проявления нелинейных оптических свойств методом вычислительной химии 50 соединений – производных ароматических винилацетиленовых кетонов (ВАК-1, ВАК-3, ВАК-5). Работа была осуществлена при сотрудничестве с межвузовским научно-исследовательским центром теоретического материаловедения (Самара), который и предоставил возможность производить расчеты в лицензионном программном пакете Gaussian 09 с использованием мощностей кластера.

Результаты расчетов для серии ВАК-1 приведены в таблице 4.

Таблица 4 – результаты расчетов для производных ВАК-1.

№ соед.	μ , Д	$\langle\alpha\rangle$, Å ³	β_{total} , а.е.	β_{total} , $\cdot 10^{-30}$ э.с.е.
1	4.5340	-14.2973	1307.0809	11.2923
2	3.0661	-14.9525	1278.2239	11.0430
3	5.9702	-15.1479	1314.9024	11.3598
4	3.5577	-15.4787	895.5353	7.7368
5	3.7449	-16.4082	760.0059	6.5659
6	4.5427	-15.1726	1285.0625	11.1020
7	4.5510	-16.7751	1167.9188	10.0900
8	4.9398	-16.6651	846.4999	7.3132
9	4.7029	-17.3533	1262.2129	10.9046
10	3.5411	-16.7773	1201.7320	10.3821
11	3.6966	-16.6160	1333.2892	11.5187
12	7.0948	-18.2170	1276.9004	11.0315
13	5.5419	-13.4355	1333.8830	11.5238
14	5.3543	-14.6642	1358.7854	11.7390
15	5.1520	-15.2793	1561.7730	13.4926
16	4.4086	-14.5649	1380.0588	11.9227

Продолжение таблицы 4

№ соед.	μ , Д	$\langle\alpha\rangle$, Å ³	β_{total} , a.e.	β_{total} , $\cdot 10^{-30}$ э.с.е.
17	5.7840	-6.7052	1546.1192	13.3574
18	6.6586	-15.7043	1882.0849	16.2599
19	5.0286	-14.7891	1475.2188	12.7449
20	3.4186	-16.2678	1786.4318	15.4335
21	3.5222	-17.7467	2220.5920	19.1844
22	3.5651	-18.3630	2438.6559	21.0683
23	4.9243	-21.2240	3195.4517	27.6065
24	4.8386	-22.0378	2042.6976	17.6475
25	2.7543	-21.2642	2145.0674	18.5319
26	2.8143	-19.6364	1953.5162	16.8770
27	2.7470	-19.0226	2034.3852	17.5757

Для наглядности на рисунке 9 представлена диаграмма значений гиперполяризуемости в зависимости от радикала R со стороны кетогруппы.

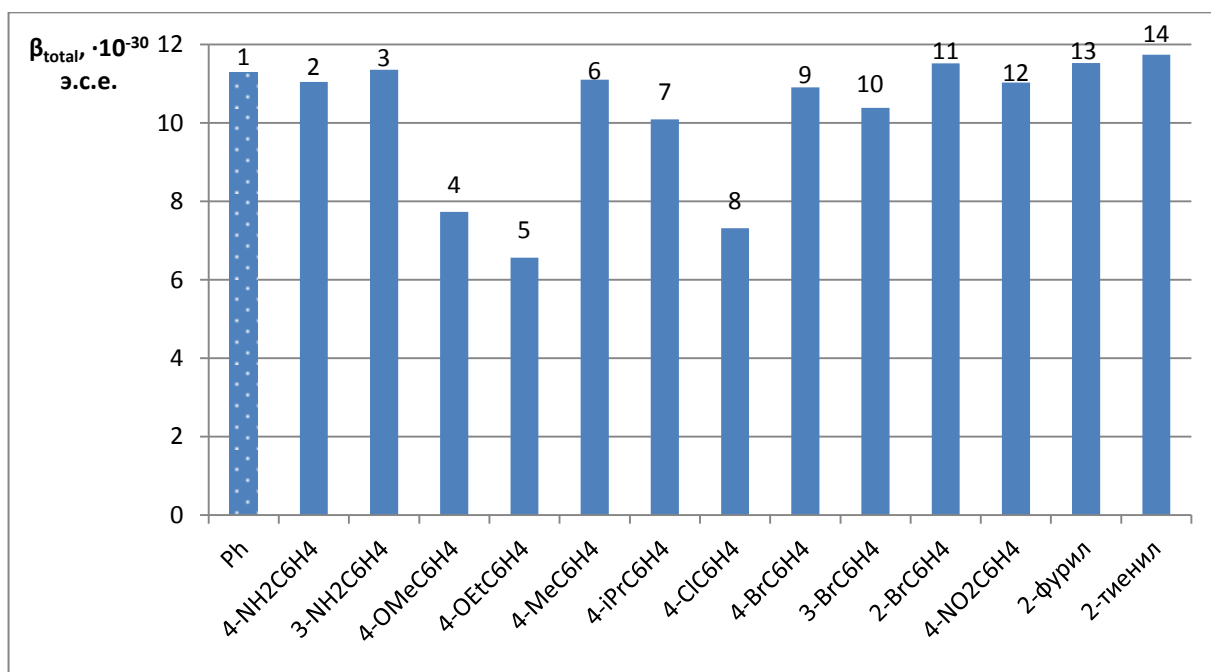


Рисунок 9 – Значения гиперполяризуемости первого порядка для ВАК-5 с различными заместителями R (X = H)

На рисунке 10 представлены значения первой гиперполяризуемости для производных ВАК-1 при изменении заместителя X в фенильном кольце со стороны сопряженной системы π -связей.

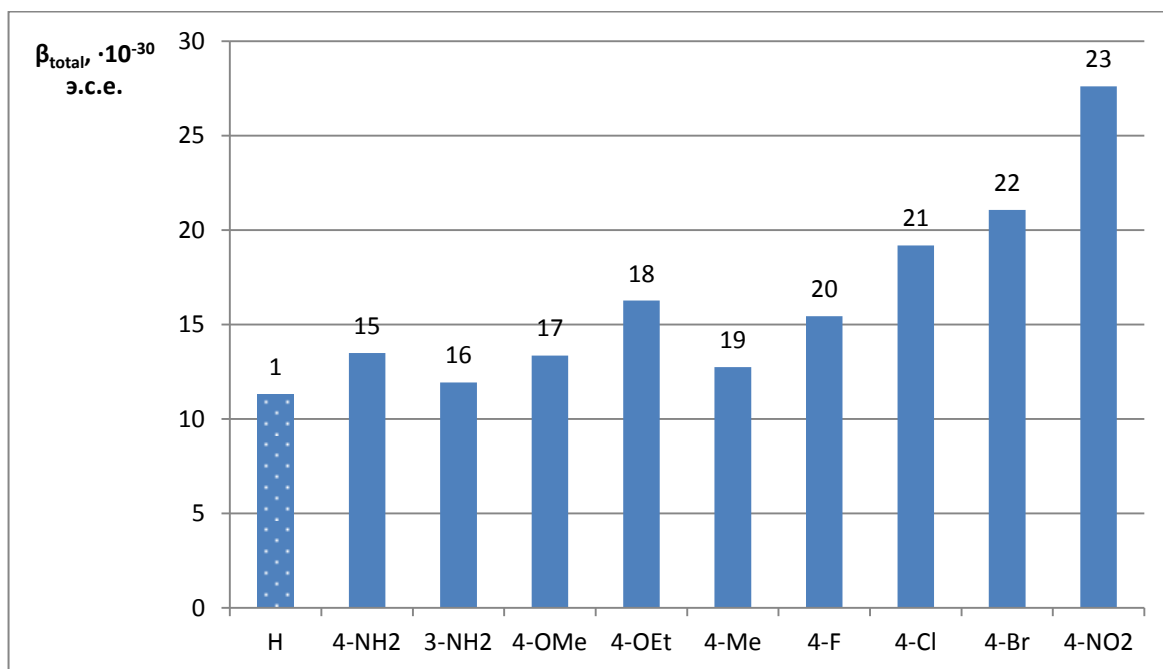


Рисунок 10 – Значения гиперполяризуемости первого порядка для ВАК-5 с различными заместителями X (R = Ph)

Как видно на рисунках 9 и 10, заместители в фенильном кольце со стороны сопряженной системы (X) оказывают большее влияние на гиперполяризуемость первого порядка, чем заместители у кетогруппы (R). Можно отметить также, что при добавлении заместителя R, гиперперполяризуемость уменьшается по сравнению с незамещенным ВАК-1, а в случае добавления заместителя X наоборот – увеличивается.

В этой серии соединений-лидером является *E*-1-(4-нитрофенил)-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-он (№ 23), для него $\beta_{total} = 27.606 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. Хороший результат показали соединения с Cl (№ 21) и Br (№ 22) в пара-положении фенильного кольца у C5. Стоит отметить, что данные заместители являются электроноакцепторными.

Самые низкие значения первой гиперполяризуемости у соединений № 8 и № 4 $\sim 7 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

На примере соединений № 9, 10, 11 продемонстрирована зависимость влияния положения заместителя в фенильном кольце у кетогруппы. Значения гиперполяризуемости для *n*-Br, *m*-Br и *o*-Br производных ВАК-1 не сильно различаются и находятся в области значений $10.4 - 11.5 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

Если заместители находятся у обоих фенильных колец при C1 и C5 замечено суммирование эффектов заместителей с обеих сторон. Рассмотрим подробнее на примере соединения № 26 ($R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $X = 4\text{-Cl}$) на рисунке 11. При $X = 4\text{-Cl}$ (№ 8, № 26) наблюдается уменьшение гиперполяризуемости в случае и ВАК-1 (№ 1) и хлорзамещенного ВАК-1 (№ 21).

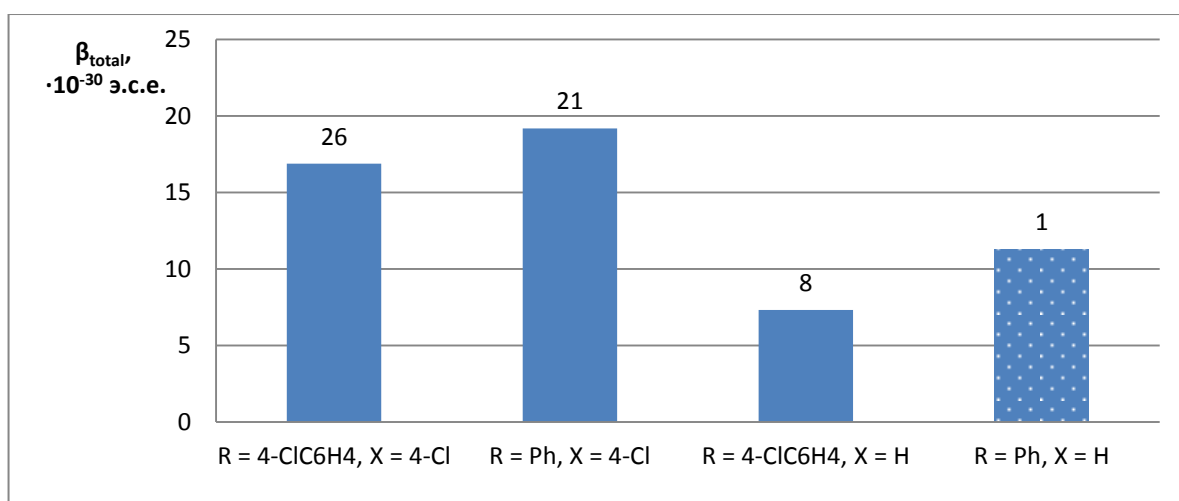


Рисунок 11 – Влияние двух заместителей на гиперполяризуемость для ВАК-1

Результаты расчетов для серии ВАК-3 приведены в таблице 5.

Таблица 5 – результаты расчетов для производных ВАК-3

№ соед.	μ , Д	$\langle \alpha \rangle$, Å ³	β_{total} , а.е.	$\beta_{\text{total}} \cdot 10^{-30}$ э.с.е.
28	4.9807	-14.6625	512.3970	4.4268
29	4.7985	-15.3491	703.2366	6.0755
30	4.4865	-17.4452	1225.6219	10.5885
31	4.4927	-18.2469	1462.7932	12.6375
32	6.0582	-20.4109	1999.6597	17.2757
33	5.0420	-15.8414	332.3627	2.8714
34	4.3221	-17.0788	115.2379	0.9956
35	4.3222	-17.8841	220.1268	1.9017
36	5.6697	-19.2482	488.5342	4.2206

Рисунок 12 представляет собой гистограмму величин гиперполяризуемости первого порядка для серии ВАК-3 с различными заместителями X в фенильном кольце у ацетиленовой связи.

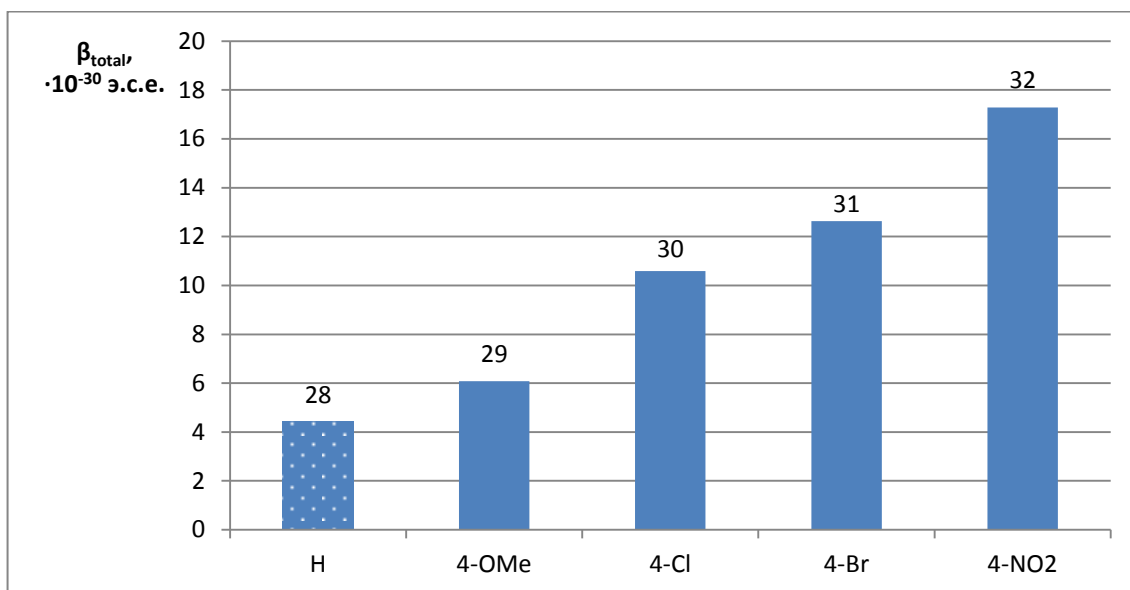


Рисунок 12 – Значения гиперполяризуемости первого порядка для ВАК-3 с различными заместителями X (Y = H)

На рисунке 13 представлена гистограмма со значениями первой гиперполяризуемости, соответствующей производным ВАК-1, когда заместители Y находятся в фенильном кольце у винильной связи.

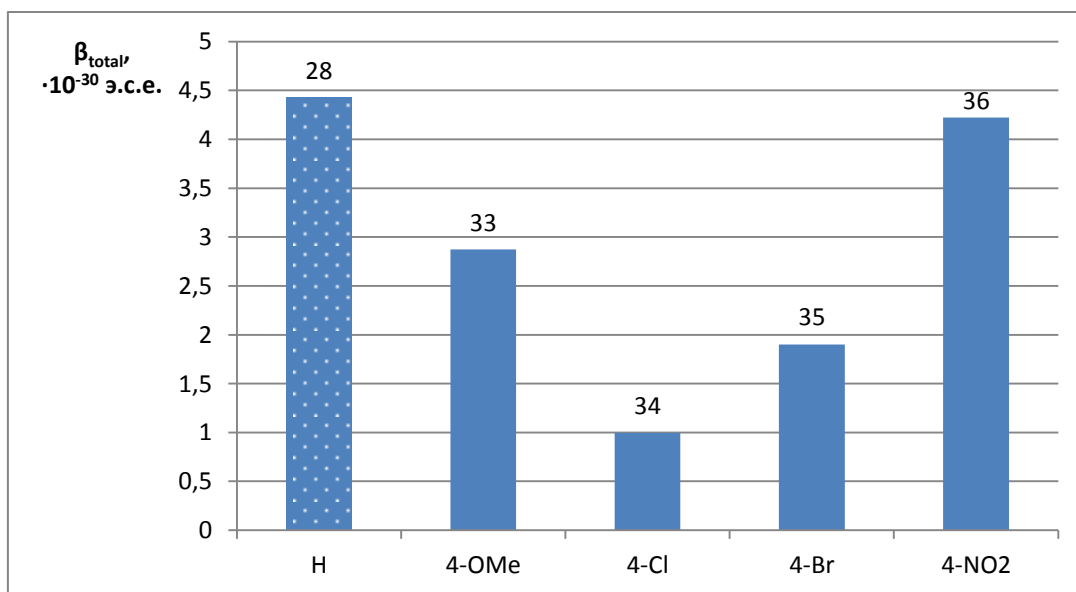


Рисунок 13 – Значения гиперполяризуемости первого порядка для ВАК-3 с различными заместителями Y (X = H)

Рассчитанные гиперполяризуемости для производных ВАК-3 значительно ниже, чем для ВАК-1. Что, скорее всего, обусловлено его кроссконъюгированной структурой. Необходимо отметить, что при добавлении заместителя к фенильному кольцу со стороны винильной связи наблюдается уменьшение гиперполяризуемости, в то время как заместитель со стороны ацетиленовой связи благотворно влияет на ее значение.

В этой серии соединением-лидером является *E*-1-фенил-5-(4-нитрофенил)-пент-1-ен-4-ин-3-он (№ 32), для которого $\beta_{\text{total}} = 17.275 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

Наименьшее значение не только в серии ВАК-3, но и во всей библиотеке рассмотренных соединений принадлежит № 34 – *E*-1-(4-хлорфенил)-5-фенил-пент-1-ен-4-ин-3-ону и равняется $0.995 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

Результаты расчетов для серии ВАК-5 приведены в таблице 6.

Таблица 6 – результаты расчетов для производных ВАК-5.

№ соед.	μ , Д	$\langle \alpha \rangle$, Å ³	β_{total} , а.е.	$\beta_{\text{total}} \cdot 10^{-30}$ э.с.е.
37	4.3273	-12.3438	1981.8920	17.1222
38	3.9947	-13.6241	2187.6353	18.8996
39	4.8414	-15.0196	2362.5682	20.4109
40	4.8164	-15.7969	2523.1377	21.7981
41	7.5205	-17.6207	2846.6242	24.5928
42	4.0628	-14.5265	2694.6851	23.2802
43	3.1806	-15.7192	2993.2727	25.8598
44	3.2115	-16.4689	3270.9643	28.2588
45	4.5665	-20.0041	4330.2604	37.4104
46	1.0757	-18.8098	4118.5726	35.5816
47	7.6730	-13.7631	2004.6971	17.3192
48	5.6376	-21.0317	4491.2206	38.8010
49	1.3275	-25.2000	4492.0373	38.8081
50	9.036	-18.3246	3197.2244	27.6218

Зависимости первой гиперполяризуемости от заместителей в фенильных кольцах у кетогруппы и со стороны сопряженной системы π -связей для серии производных ВАК-5 приведены на рисунках 14 и 15 соответственно.

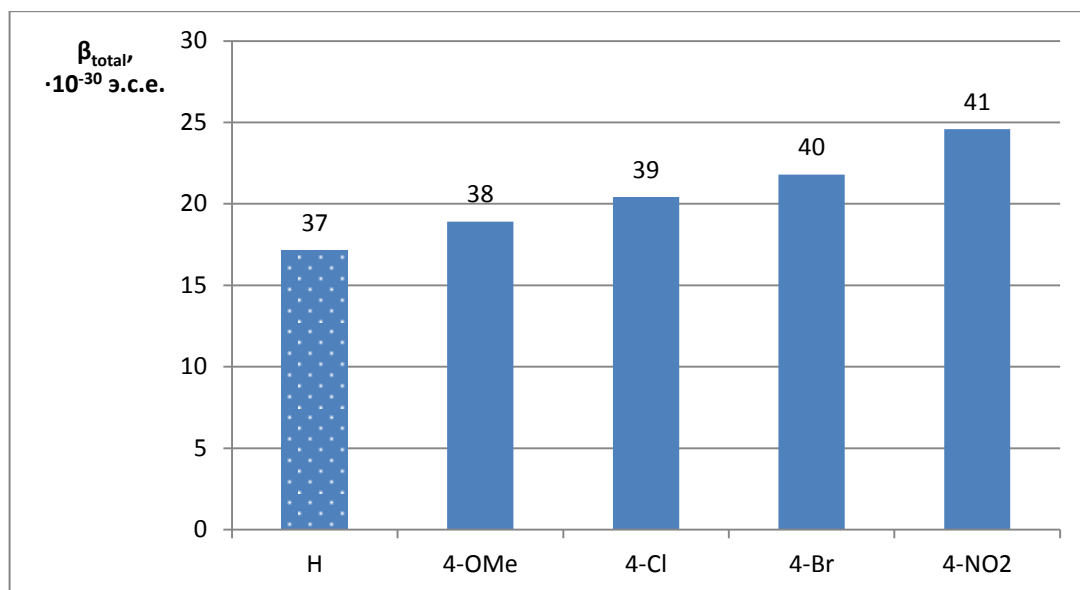


Рисунок 14 – Значения гиперполяризуемости первого порядка для ВАК-5 с различными заместителями X (Y = H)

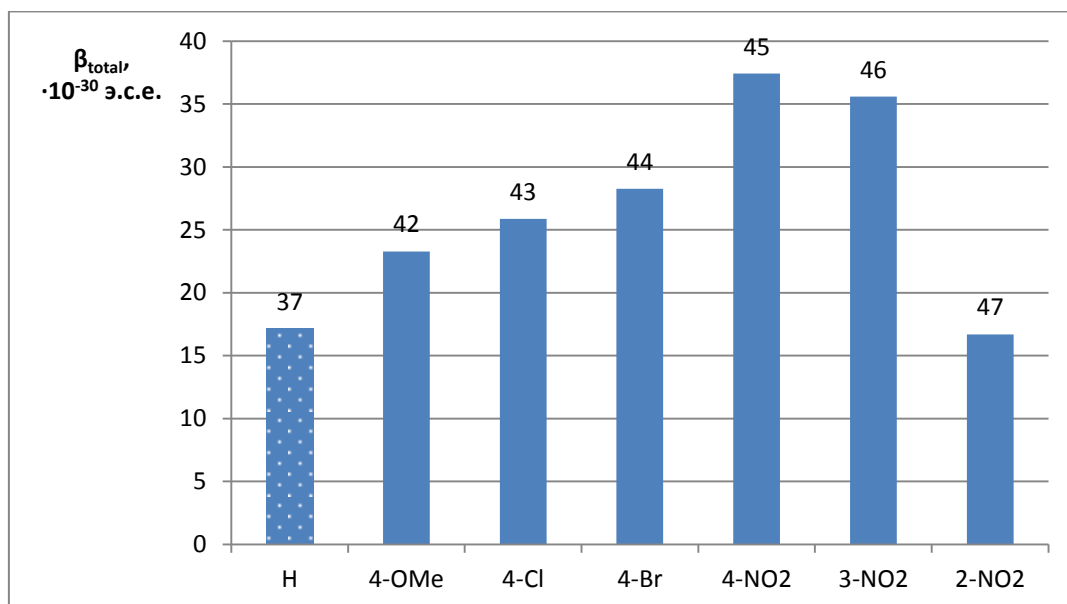


Рисунок 15 – Значения гиперполяризуемости первого порядка для ВАК-5 с различными заместителями Y (X = H)

Соединения на основе ВАК-5 показали наилучшие результаты. Для четырех соединений в этой серии значение гиперполяризуемости выше $35 \cdot 10^{-30}$

³⁰ э.с.е., и лишь для трех соединений это значение составило меньше $20 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. Как можно заметить, наличие заместителя в фенильном кольце у карбонильной группы слабо влияет на значение гиперполяризуемости, как и в случае ВАК-1, тем не менее, оно увеличивается при наличии заместителя, в отличие от серии ВАК-1. Когда заместитель находится в *пара*-положении фенильного кольца со стороны сопряженной системы π -связей, значение гиперполяризуемости значительно увеличивается.

Соединениями лидерами являются дизамещенные производные: *E*-1-(4-нитрофенил)-5-(4-метоксифенил)-пент-1-ен-3-ин-5-он (№ 48) и *E*-1-(4-нитрофенил)-5-(4-нитрофенил)-пент-1-ен-3-ин-5-он (№ 49), гиперполяризуемость которых составила $38.8010 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. и $38.8081 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. соответственно. Близкое значение ($37.4104 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.) имеет *E*-1-(4-нитрофенил)-5-фенилпент-1-ен-3-ин-5-он. Как и в случае дизамещенного ВАК-1, здесь наблюдается суммарное влияние заместителей на гиперполяризуемость.

Так же на рисунке 13 можно увидеть зависимость гиперполяризуемости от положения нитрогруппы в фенильном кольце у сопряженной системы π -связей. Значения для *пара*- и *мета*-нитропроизводных сравнимы и различаются всего на $2 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. Однако значение гиперполяризуемости соединения, в котором нитрогруппа находится в *орто*-положении намного ниже (более чем в два раза), чем для его *пара*- и *мета*-аналогов и близко по значению к незамещенному ВАК-5. К слову, именно незамещенный ВАК-5 и показал наименьший для данной серии результат – $17.1222 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

В работе были также рассмотрены корреляции гиперполяризуемости первого порядка от значения константы Гаммета [100] для заместителей в фенильных кольцах при C1 и C5, графики представлены в Приложении Б. И хотя для ряда соединений наблюдаются некоторые общие тенденции, в целом прямой взаимосвязи между этими параметрами нет, что на наш взгляд вполне объяснимо, так как явления, лежащие в основе нелинейно-оптических свойств и свойств, коррелируемых с константами Гаммета все же различны.

Заключение

Были смоделированы структуры исследуемых соединений и произведен расчет дипольного момента, поляризуемости и гиперполяризуемости первого порядка методами квантовой химии.

В результате работы было отмечено, что производные ВАК-3 характеризуются меньшей гиперполяризуемостью, чем производные ВАК-1 и ВАК-5. Это может быть связано с конкуренцией за сопряжение с карбонильной группой винильной и ацетильной связей, находящихся по разные стороны кетогруппы. Наименьшее значение соответствует соединению № 34 – *E*-1-(4-хлорфенил)-5-фенил-пент-1-ен-4-ин-3-ону и равняется $0.995 \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

Следует отметить, что производные ВАК-5 являются лидерами в данной библиотеке соединений, гиперполяризуемость большинства соединений этого типа составила больше $20 \cdot 10^{-30}$ э.с.е., в то время как для производных ВАК-1 такие значения соответствуют лишь двум соединениям. Максимальное значение – $38.8081 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. было получено для *E*-1-(4-нитрофенил)-5-(4-нитрофенил)-пент-1-ен-3-ин-5-он (№ 49).

Было определено, что особым потенциалом для использования в нелинейной оптике обладают производные ВАК-1 и ВАК-5 с электроноакцепторными заместителями в *пара*-положении фенильного кольца со стороны сопряженной системы π -связей.

Литература

1. Вавилов, С.И. Микроструктура света: (Исследования и очерки)/ С.И. Вавилов; АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 198 с.
2. Лаврик, В. В. Микроскопическая теория нелинейных оптических процессов в молекулярных кристаллах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.02 / Овандер Л. Н. – Донецк, 1985. – 115 с.
3. Paschoal, D. NLO-X (X 5 I–III): New Gaussian Basis Sets for Prediction of Linear and Nonlinear Electric Properties/ D. Paschoal, M. F. Costa, H. F. Dos Santos// International Journal of Quantum Chemistry. – 2014. – 114. – p. 796-804
4. Petrosyan, H. A. Nonlinear optical activity and spectroscopy of L-nitrohistidine monohydrate/ H. A. Petrosyan, R. A. Apreyan, A. A. Hovhannesyan, A. K. Atanesyan, A. M. Petrosyan// J. Contemp. Phys. – 2009. – V. 44. – p. 43–49.
5. Усманова, Л. З. Щелочнониобиевосиликатные стекла: структура и фазовые превращения, инициирующие квадратичную оптическую нелинейность: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Сигаев В. Н. – Москва, 2005. – 159 с.
6. Плеханов, А. И. Нелинейно-оптические свойства молекулярных агрегатов органических красителей: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.04 / – Новосибирск, 2005. – 339 с.
7. Супоницкий, К. Ю. Теоретическое описание структуры и гиперполяризуемости клозо-боранов и карборанов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Тимофеева Т. В. – Москва, 2003. – 182 с.
8. Щербаков, А. В. Нелинейно-оптическое взаимодействие лазерного излучения с гетерогенными жидкофазными средами на основе наночастиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Кульчин Ю. Н. – Владивосток, 2011. – 110 с.

9. Черепяхин, А. В. Получение, оптические и нелинейно-оптические свойства α , β - SrB_4O_7 и δ - BiB_3O_6 : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Флёров И. Н. – Красноярск, 2011. – 141 с.
10. Огородников, И. Н. Электронные возбуждения, люминесценция и радиационные дефекты в широкозонных нелинейно-оптических кристаллах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кружалов А. В. – Екатеринбург, 2004. – 466 с.
11. Сычев, Ф. Ю. Композитные структуры с фотонной запрещенной зоной на основе пористого кремния и их оптические и нелинейно-оптические свойства: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Акципетров О. А. – Москва, 2010. – 155 с.
12. Карпов, С. В. Оптические и нелинейно-оптические свойства ансамблей металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05/ Слабко В. В. – Красноярск, 2003. – 287 с.
13. Хурчак, А. П. Микроструктура цепей, спектральные и электрооптические свойства хромофорсодержащих полимеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06 / Евлампиева Н. П. – Санкт-Петербург, 2015. – 116 с.
14. Доброхотов, О. В. Разработка методов синтеза мономеров и модификаторов полимеров на основе замещенных фталонитрилов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Абрамов И. Г. – Ярославль, 2014. – 123 с.
15. Балакина, М. Ю. Квантово-химическое моделирование нелинейно-оптических характеристик и эффекта среды в сопряженных органических молекулярных системах: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / – Казань, 2009. – 359 с.
16. Ландсберг, Г. С. Оптика: учеб. пособие для вузов – 6-е изд. / Г. С. Ландсберг – М.: Физматлит, 2003. – 848 с.
17. Калитеевский, Н. И. Волновая оптика: учеб. пособие для вузов. – 3-е изд. / Н. И. Калитеевский – М.: Высш. шк., 1995. – 463 с.

18. Саржевский, А. М. Оптика. В 2-х т. Т. 2: учеб. пособие для физ. спец. ун-тов / А. М. Саржевский – Минск: изд-во «Университетское», 1986. – 319 с.
19. Алешкевич, В. А. Университетский курс общей физики. Оптика: учеб. пособие для вузов/ В. А. Алешкевич – М.: Физматлит, 2010. – 320 с.
20. Бломберген, Н. Нелинейная оптика: пер. с англ. под ред. С. А. Ахманова и Р. В. Хохлова / Н. Бломберген – М.: Мир, 1966. – 424 с.
21. Беспрозванных, В. Г. Нелинейная оптика: учеб. пособие / В.Г. Беспрозванных, В.П. Первадчук – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – 200 с.
22. Розанов, Н. Н. Нелинейная оптика. Часть I. Уравнения распространения излучения и нелинейный отклик среды / Н. Н. Розанов – СПб: СПб ГУИТМО, 2008. – 95 с.
23. Гейко, П. П. Взаимодействие оптического излучения с веществом: учеб. пособие / П. П. Гейко – Томск: Изд-во ТУСУР, 2007. – 164 с.
24. Беспрозванных, В. Г. Нелинейные эффекты в волоконной оптике: учеб. пособие / В. Г. Беспрозванных, В. П. Первадчук. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2011. – 228 с.
25. Мисюряев, Т. В. Квадратичные нелинейно-оптические свойства кристаллов и тонких пленок в окрестности структурных фазовых переходов: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / – Москва, 2004. – 22 с.
26. Назмиева, Г. Н. Синтез и свойства эпоксиаминных олигомеров и разветвленных метакриловых сополимеров с нелинейно-оптически активными фрагментами различного строения в боковой цепи: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Балакина М. Ю. – Казань, 2015. – 135 с.
27. Prasad, P. N. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers / P. N. Prasad, D. J. Williams // Wiley and Sons. – New York. – 1991. – P. 307

28. Bosshard, Ch. Nonlinear optical effects and materials / Ch. Bosshard, M. Bosch, I. Liakatas, M. Jager, P. Gunter // Springer. – Germany. – 2002. – P. 163-299
29. Ванников, А. В. Генерация второй гармоники лазерного излучения в нецентросимметричных полимерных системах / А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Р. В. Рихвальский, А. Т. Пономаренко // Успехи химии. – 1998. - №67. – С. 507-522
30. Dalton, L. R. Nonlinear optical polymeric materials: from chromophore Design to Commercial Applications / Springer: Advances in Polymer Science. – 2002. – V. 158 – P. 1-86
31. Kaizar, F. Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics / F. Kajzar, K.-S. Lee, A. K.-Y. Jen // Springer: Advances in Polymer Science. – 2003. – V. 161 – P. 1-85
32. Krause, S. Molecular electro-optics: electro-optic properties of macromolecules and colloids in solution / S. Krause // New York: Plenum Press. – 1981. – P. 61-73
33. Dalton, L. R. Rational design of electro-optic materials / L. R. Dalton // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 897-934
34. Климков, Ю. М. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: учеб. пособие / Ю.М. Климков, В.С. Майоров, М.В. Хорошев – М.: Изд-во МИИГАиК, 2014. – 108 с.
35. Шен, И. Р. Принципы нелинейной оптики / И. Р. Шен – М.: Наука, 1989. – 560 с.
36. Вейко, В. П. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е. Б. Яковлев. / под ред. В. И. Конова. – М.: Физматлит, 2008. – 312 с.
37. Берестецкий, В. Б. Электродинамика сплошных сред. - 3-е изд. / В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.

38. Дмитриев, В. Г. Прикладная нелинейная оптика/ В. Г. Дмитриев, Л. В. Тарасов – М.: Физматлит, 2004. – 512 с.
39. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика: учебник для вузов / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн – М.: Химия, 2000. – 568 с.
40. Шуберт, М. Введение в нелинейную оптику. Часть 1. Классическое рассмотрение: пер. с нем. проф. М.А. Ковнера / М. Шуберт, Б. Вильгельми – М.: Мир, 1979. – 512 с.
41. Чекалин, С. В. От самофокусировки световых пучков – к филаментации лазерных импульсов / С. В. Чекалин, В. П. Кандидов – М.: Успехи физических наук, 2013. – Т. 183. – № 2. – С. 133-152
42. Делоне, Н. Б. Нелинейная оптика / Н. Б. Делоне. – М.: Соросовский образовательный журнал, 1997. – № 3. – С. 94-99
43. Делоне, Н. Б. Многофотонные процессы / Н. Б. Делоне. – М.: Соросовский образовательный журнал, 1996. – № 3. – С. 75-81
44. Бобович Я. С., Последние достижения в спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света / Я. С. Бобович. – М.: Успехи физических наук, 1969. – Т. 97. – В. 1. – С. 37
45. Агравал, Г. Нелинейная волоконная оптика: Пер. с англ. / Г. Агравал. – М.: Мир, 1996. – 323 с.
46. Sheik-Bahae, M. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam / M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan et al. – IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990. – V. 26. – № 4. – P. 760-769
47. Kobayashi, T. The application of incoherent light for the study of femtosecond-picosecond relaxation in condensed phase / T. Kobayashi, A. Terasaki, T. Hattori, K. Kurokawa. – Springer-Verlag: Applied Physics B, 1988. – V. 147 – P. 107-125
48. Майдыковский, А. И. Исследование микроструктур и границ раздела методом генерации второй оптической гармоники: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Акципетров О. А. – Москва, 2011. – 26 с.

49. Теньковцев, А. В. Исследование нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка полимерных комплексов диарилиденалканонов / А. В. Теньковцев, А. В. Якиманский, В. Н. Лукошкин, М. М. Дудкина и др. – М.: Физика твердого тела, 2000. – Т. 42. – В. 11. – С. 2099-20102
50. Ганеев, Р. А. Генерация третьей гармоники пикосекундного излучения Nd :YAG лазера в фуллереносодержащих полиимидных пленках / Р. А. Ганеев, А. И. Ряснянский, И. А. Кулагин, Т. Усманов. – М.: Журнал технической физики, 2001. – Т. 71. – В. 10. – С. 65-69
51. Снарский А. А. Генерация третьей гармоники в сильно анизотропных средах вблизи порога протекания / А.А. Снарский, К.В. Слипченко, А.М. Сатанин. – М.: Журнал технической физики, 2000. – Т. 70. – В. 2. – С. 53-57
52. Popp, J. Pump/probe stimulated Raman scattering from single microdroplets / J. Popp, V. Roman, W. Kiefer. – Int. Conf. Raman Spectrosc., 1998. – Т.16. – P. 850-851
53. Кузюткина, Ю. С. Экспериментальные методы исследования нелинейных свойств оптических стекол: учеб.-метод. пособие / Ю. С. Кузюткина, Е. А. Романова, А. И. Конюхов – Саратов: Изд-во СГУ, 2013. – 30 с.
54. Krauss, T. D. Femtosecond measurement of nonlinear refraction and refraction in CdS, ZnSe, and ZnS / T. D. Krauss, F. W. Wise. – Appl. Phys. Lett., 1994. – V. 65. – P. 1077-1079
55. Guizard, S. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics / S. Guizard, S. S. Mao, F. Quere, X. Mao et al. – Applied Physics A., 2004. – V. 79. – P. 1695-1709
56. Maker, P. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics / P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff, C. Savage. – Phys. Rev. Lett., 1962. – V. 8. – P. 21

57. Jerphagnon, J. Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals / J. Jerphagnon, S. Kurtz. – J. Appl. Phys., 1970. – V. 40. – P. 1667
58. Wang, X. N. Determining the cubic susceptibility χ^3 of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivative / X. N. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, T. A. King. – J. Opt. Soc. Am. B., 1998. – V. 15. – P. 1895
59. Sahraoui, B. Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes / B. Sahraoui, J. Luc, A. Meghea, R. Czaplinski et al. – J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2009. – V. 11. – P. 1156-1169
60. Серба, П. В. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур»: учеб. пособие / П. В. Серба, С. П. Мирошниченко, Ю. Ф. Блинов – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012. – 100 с.
61. Tomberg, A. Gaussian 09W Tutorial / A. Tomberg – McGill University, CA: Montreal, 2014. – 34 p.
62. Koch, W. A Chemist Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. C. Holthausen – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001. – 293 p.
63. Сатанин, А. М. Введение в теорию функционала плотности: учеб.-метод. пособие / А. М. Сатанин – Нижний Новгород: Изд-во НГУ НИУ, 2009. – 64 с.
64. Полещук О. Х. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: учеб. пособие / О. Х. Полещук, Д. М. Кижнер – Томск: Изд-во ТГПУ, 2006. – 146 с.
65. Юдин А. Л. Математическое моделирование структуры и свойств химических соединений: мультимедийный электронный учебно-методический комплекс [Электронный ресурс] / А. Л. Юдин; КемГУ. – Электрон. дан. – Кемерово: КемГУ, 2013. – 182 с.

66. Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
67. Muhammad, S. The impact of position and number of methoxy group(s) to tune the nonlinear optical properties of chalcone derivatives: a dual substitution strategy / S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan, A. R. Chaudhry et al. – J. Mol. Model, 2016. – V. 73. – P. 22-30
68. Шевченко, В. В. Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра / В. В. Шевченко, И. М. Ткаченко, А. В. Сидоренко, О. В. Шекепа. – Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2013. – № 3. – С. 130-136
69. Шемла Д. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. В 2-х томах. Т 1. / Д. Шемла, Ж. Зисс – М.: Мир, 1989. – 528 с.
70. Gangadharan, R. P. First order hyperpolarisabilities, NPA and Fukui functions of cyclohexanone by density functional theory method / R. P. Gangadharan, S. S. Krishnan – Acta Physica Polonica A, 2015. – V. 127. - № 3. – P. 748-752
71. Артыщенко, С. В. Обзор методов расчета поляризуемости молекул. Анализ их эффективности и точности расчета с их применением / С. В. Артыщенко, А. М. Бутырский – Воронеж: Вестник ВГТУ, 2011. – Т. 7. - № 1. – С. 112-116
72. Saal, A. Electronic and vibrational polarizability and first hyperpolarizability of charge transfer chromophores: Quantum chemistry investigation / A. Saal, O. Ouamerali // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.333-344.
73. Bishop, D.M. Molecular vibrational and rotational motion in static and dynamic electric field / D.M. Bishop // Rev. Mod. Phys. – 1990. – V. 62. – N 2. – P. 343-374.
74. Medved, M. Dipole polarizability and second hyperpolarizability of difluoroacetylene: Basis set dependence and electron correlation effects / M.

- Medved, B. Champagne, J. Noga, E.A. Perpete // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.251 – 265.
75. Di, W. Ab initio determination of the interaction hyperpolarizability for the H-bond complex / W. Di, L. Zhi-Ru, D. Yi-Hong, Zh. Man, Zh. Zhi-Ren, W. Bing-Qiang, H. Xi-Yun // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.301 – 306.
 76. Soscun, H. Static Dipole Polarizability of o-, m- and p-Benzyne isomers: Ab initio, DFT and CCSD calculations / H. Soscun, C. Toro-Mendoza, E. Chacin, J. Hernandez // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.399 – 409.
 77. Pluta, T. Electric dipole polarizability and hyperpolarizability of NCCN, NCCP, and PCCP / T. Pluta, P. Zerzucha // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.345 – 355.
 78. Sauer, S.P.A. The Ab Initio Calculations of Molecular Properties / S.P.A. Sauer – eprint of 2nd edition, Textbook for the 3rd MERCOSUR Institute on Molecular Physics, Universidad National del Nordeste, Corrientes, 2001.
 79. Medved, M. Accuracy assessment of the ROHF – CCSD(T) calculations of static dipole polarizabilities of diatomic radicals: O₂, CN, and NO / M. Medved, M. Urban, V. Kello, G.H.F. Dierksen // J. Mol. Struct. – 2001. – V.547. – P.219 – 232.
 80. Лузанов, А. В. О хартри-фоковской дипольной поляризуемости молекул, ионов и дефектов в базисах даннинговского типа / А.В. Лузанов, А.Д. Бочеваров, О.В. Шишкин // ЖСХ. – 2001. – Т.42. – №2. – С.357– 361.
 81. Norman, P. First principle calculations of dipole-dipole dispersion coefficients for the ground and first $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states of some azabenzenes / P. Norman, A. Jiemchooraj, B. E. Sernelius // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.321 – 332.
 82. Fuentealba, P. Static dipole polarizabilities through density functional methods / P. Fuentealba, Y. Simon-Manso // J. Phys. Chem. A. - 1997. - N 23. - V.101. – P.4231-4235.

83. Gauss, J. Modern methods and algorithms of quantum chemistry / J. Gauss – John von Neumann Institute of computing, NIC series, 1, 2000.
84. Iwata, J. Real-space computational methods for linear and nonlinear polarizabilities / J. Iwata, K. Yabana, G. F. Bertsch // J. Comp. Meth. Sci. Eng. 4. – 2004. – special issues 3 and 4. – P.461 – 479.
85. Vologzhanina, A. V. Intermolecular Interactions and Second-Harmonic Generation Properties of (E)-1,5-Diarylpentenyn-1-ones / A. V. Vologzhanina, A. A. Golovanov, D. M. Gusev, I. S. Odin et al. // Cryst. Growth Des., 2014. – V. 14. – P. 4402-4410
86. Ramkumar, S. Synthesis, single crystal growth, characterization and comparison of two new enone shifted chalcones and their NLO / V. Ramkumar, S. Anandhi, P. Kannana, R. Gopalakrishnan // CrystEngComm, 2013. – V. 15. – P. 2438-2449.
87. Janaki, A. First order molecular hyperpolarizabilities and intramolecular charge transfer from vibrational spectra of NLO material: 2,6-dichloro-4-nitroaniline / A. Janaki, V. Balachandran, A. Lakshmi // Indian Journal of Pure and Applied Physics, 2013. – V. 51. – P. 601-614.
88. Al-Zahrani, F. A. Synthesis and structural properties of 2-((10-alkyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methylene)malononitrile derivatives; a combined experimental and theoretical insight / F. A. Al-Zahrani, M. N. Arshad, A. M. Asiri, T. Mahmood et al. // Chem. Cent. J., 2016. – V. 10. – P. 10-25.
89. Nagabalasubramanian, P. B. Molecular structure, vibrational, electronic and thermal properties of 4-vinylcyclohexene by quantum chemical calculations / P. B. Nagabalasubramanian, S. Periandy, M. Karabacak, M. Govindarajan // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. – V. 145. – P. 340-352.
90. Paschoal, D. Assessing the quantum mechanical level of theory for prediction of linear and nonlinear optical properties of push-pull organic molecules / D. Paschoal, H. F. Dos Santos // J. Mol. Model., 2013. – V. 19. – P. 2079-2090.

91. Бекин, В. В. Оценка электрофильности 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов квантово-химическим методом/ В. В. Бекин, В. С. Писарева, А. А. Голованов – Башкирский химический журнал, 2012. – Т. 19. - № 1. – 130-134.
92. Утехина Н.В. Свойства, реакционная способность и биологическая активность ацетиленовых и винилацетиленовых кетонов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Коршунов С.П. – Тольятти, 1987. – 137 с.
93. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений. - М.: Наука, 1991. -111с.
94. Агринская Н.В. Молекулярная электроника. – СПб.: Изд. СПбГПУ, 2004.
95. Skotheim T., Reynolds J. Conjugated polymers: processing and applications. – B. R.: CRC Press, 2006. – 656 p.
96. Kajzar, F.; Zyss, J. Nonl. Opt. Quantum Opt., 2012. – V. 43. – P. 31–95.
97. Suponitsky, K. Y.; Timofeeva, T. V.; Antipin, M. Y. Russ. Chem. Rev. 2006. - V. 75 (6), 457.
98. Voronova, E. D. Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl(hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones / E. D. Voronova, A. A. Golovanov, K. Yu. Suponitsky, I. V. Fedyanin at al. // Cryst. Growth Des., 2016.
99. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Ki-*tao*, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Ya-zyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin,

K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

100. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б.П. Никольского — М.-Л.: Химия, 1965 — 1005 с.

Приложение А

Таблица А1 – Расчет поляризуемости по тензорам квадрупольного момента.

№	μ , Д	XX	YY	ZZ	$\langle\alpha\rangle$, а.е.	$\langle\alpha\rangle$, Å ³
1	4.5340	-81.3269	-114.0519	-94.0800	-96.4863	-14.2973
2	3.0661	-79.2259	-125.0295	-98.4673	-100.9076	-14.9525
3	5.9702	-90.3414	-114.2848	-102.0529	-102.2264	-15.1479
4	3.5577	-77.8370	-127.4895	-108.0492	-104.4586	-15.4787
5	3.7449	-84.6901	-133.4194	-114.0853	-110.7316	-16.4082
6	4.5427	-85.5627	-120.3690	-101.2465	-102.3927	-15.1726
7	4.5510	-94.2840	-126.0980	-119.2398	-113.2073	-16.7751
8	4.9398	-102.2007	-127.4037	-107.7910	-112.4651	-16.6651
9	4.7029	-108.1262	-132.7251	-110.4772	-117.1095	-17.3533
10	3.5411	-94.5532	-134.9819	-110.1320	-113.2224	-16.7773
11	3.6966	-93.6220	-131.0059	-111.7730	-112.1336	-16.6160
12	7.0948	-127.5105	-137.6838	-103.6203	-122.9382	-18.2170
13	5.5419	-75.8724	-110.7098	-85.4274	-90.6699	-13.4355
14	5.3543	-84.1100	-118.7276	-94.0484	-98.9620	-14.6642
15	5.1520	-99.1002	-118.5049	-91.7345	-103.1132	-15.2793
16	4.4086	-76.4788	-121.3660	-97.0316	-98.2921	-14.5649
17	5.7840	-92.2141	-125.6420	82.1049	-45.2504	-6.7052
18	6.6586	-96.0744	-132.6144	-89.2559	-105.9816	-15.7043
19	5.0286	-83.1150	-120.5141	-95.7854	-99.8048	-14.7891
20	3.4186	-103.3515	-115.9509	-110.0504	-109.7843	-16.2678
21	3.5222	-113.9529	-124.5409	-120.8002	-119.7647	-17.7467
22	3.5651	-116.5915	-130.5197	-124.6594	-123.9235	-18.3630
23	4.9243	-152.9107	-127.3431	-149.4402	-143.2313	-21.2240
24	4.8386	-159.3570	-153.3890	-133.4231	-148.7230	-22.0378
25	2.7543	-141.5013	-148.6640	-140.3420	-143.5024	-21.2642
26	2.8143	-131.1177	-137.6575	-128.7774	-132.5175	-19.6364
27	2.7470	-113.9771	-142.3141	-128.8345	-128.3752	-19.0226
28	4.9807	-111.6580	-73.1771	-112.0175	-98.9509	-14.6625
29	4.7985	-127.4962	-59.9951	-123.2620	-103.5844	-15.3491
30	4.4865	-124.0929	-105.5577	-123.5389	-117.7298	-17.4452
31	4.4927	-129.6406	-110.3087	-129.4720	-123.1404	-18.2469
32	6.0582	-132.0810	-155.9518	-125.1983	-137.7437	-20.4109
33	5.0420	-128.4207	-69.1013	-123.1972	-106.9064	-15.8414
34	4.3221	-125.8676	-96.3694	-123.5349	-115.2573	-17.0788
35	4.3222	-131.3206	-101.2834	-129.4708	-120.6916	-17.8841
36	5.6697	-138.0065	-126.4912	-125.1943	-129.8973	-19.2482
37	4.3273	-60.2327	-77.6440	-112.0317	-83.3028	-12.3438
38	3.9947	-63.3020	-96.8554	-115.6720	-91.9431	-13.6241
39	4.8414	-73.4034	-107.0825	-123.5948	-101.3602	-15.0196
40	4.8164	-78.7078	-111.6045	-129.5056	-106.6060	-15.7969

41	7.5205	-82.6700	-148.9135	-125.1588	-118.9141	-17.6207
42	4.0628	-82.2381	-89.8791	-121.9816	-98.0329	-14.5265
43	3.1806	-107.2128	-87.4536	-123.5796	-106.0820	-15.7192
44	3.2115	-110.5608	-93.3669	-129.4952	-111.1410	-16.4689
45	4.5665	-189.5093	-90.3603	-125.1272	-134.9989	-20.0041
46	1.0757	-134.2041	-121.4168	-125.1963	-126.9391	-18.8098
47	7.6730	-60.5356	-91.5353	-126.5711	-92.8807	-13.7631
48	5.6376	-189.4724	-105.874	-130.453	-141.9333	-21.0317
49	1.3275	-210.8395	-160.938	-138.413	-170.0634	-25.2000
50	9.0360	-68.1917	-166.199	-136.602	-123.6644	-18.3246

```

Electronic spatial extent (au): <R**2>=          20931.7361
Charge=          0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
  X=          -3.7795   Y=          -2.7120   Z=          1.6153   Tot=          4.9243
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX=          -152.9107   YY=          -127.3431   ZZ=          -149.4402
  XY=           10.5698   XZ=           35.9191   YZ=           -1.2961
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX=           -9.6794   YY=           15.8883   ZZ=           -6.2089
  XY=           10.5698   XZ=           35.9191   YZ=           -1.2961
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
  XXX=          -1048.5171   YYY=          -258.8906   ZZZ=          1479.2510   XYY=          -162.5032
  XXY=          -44.9530   XXZ=           787.7465   XZZ=          -517.4647   YZZ=          -66.6038
  YYZ=           394.9604   XYZ=          -18.1440
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
  XXXX=          -17075.1285   YYYY=          -1525.5026   ZZZZ=          -15766.0541   XXXY=           9.8553
  XXXZ=           9246.8998   YYYYX=           20.3702   YYYZ=           408.8867   ZZZX=          8549.8327
  ZZZY=           358.9706   XXYY=          -2400.4762   XXZZ=          -7821.4352   YYZZ=          -2410.1140
  XXYZ=           -35.5869   YYXZ=          1827.7605   ZZXY=           97.7353

```

Рисунок А1 – пример части выходного файла для соединения № 23

Таблица А2 – Расчет гиперполяризуемости по тензорам октапольного момента.

№	XXX	XYX	XZZ	β_x	YYY	XXY	YZZ	β_y	ZZZ	XXZ	YYZ	β_z	β_{tot} , а.е.	β_{tot} , $\cdot 10^{-30}$ э.с.е.
1	-144.6557	-40.2085	40.9599	-143.9043	-269.5775	-49.3826	-109.1568	-428.1169	768.7381	177.7743	280.0551	1226.5675	1307.0809	11.2923
2	-124.8312	15.3757	58.3324	-51.1231	-210.8230	-29.0935	-100.9567	-340.8732	767.4094	184.6658	278.7978	1230.8730	1278.2239	11.0430
3	-108.9620	-41.5066	47.0181	-103.4505	-252.7015	-49.6106	-92.9290	-395.2411	773.7494	188.4818	287.5891	1249.8203	1314.9024	11.3598
4	-245.2797	-35.6803	15.8249	-265.1351	-118.1092	-22.3864	-58.1726	-198.6682	527.9611	125.8866	178.1486	831.9963	895.5353	7.7368
5	-129.0917	-0.0229	52.6453	-76.4693	-59.2800	-6.5863	-38.8558	-104.7221	474.9888	113.3755	160.4980	748.8623	760.0059	6.5659
6	-60.3681	-6.7295	67.8560	0.7584	-228.7506	-44.9664	-95.8757	-369.5927	768.8232	182.1965	279.7468	1230.7665	1285.0625	11.1020
7	-442.6446	-192.3946	-131.0546	-766.0938	240.9698	91.8013	62.3399	395.1110	560.1120	43.2902	184.6472	788.0494	1167.9188	10.0900
8	-20.4823	-22.9637	42.3181	-1.1279	-94.8858	50.4126	-53.5038	-97.9770	559.1734	84.7496	196.8869	840.8099	846.4999	7.3132
9	206.6079	64.5157	141.7590	412.8826	-142.8551	24.3790	-67.2915	-185.7676	742.7784	162.4742	272.9663	1178.2189	1262.2129	10.9046
10	-47.2896	10.7791	84.9531	48.4426	-93.3820	14.0742	-51.5351	-130.8429	752.1087	167.1194	274.3770	1193.6051	1201.7320	10.3821
11	-165.1502	-45.8207	36.3536	-174.6173	-226.8388	-38.5973	-97.4577	-362.8938	794.8477	186.2425	289.9240	1271.0142	1333.2892	11.5187
12	363.0006	98.3664	133.9252	595.2922	-119.3561	99.7936	-73.2509	-92.8134	731.1721	132.7276	261.9278	1125.8275	1276.9004	11.0315
13	-210.4241	-51.7678	8.7161	-253.4758	-279.9281	-73.4329	-112.7673	-466.1283	756.8257	186.4518	280.5355	1223.8130	1333.8830	11.5238
14	-109.0577	-24.5163	42.2591	-91.3149	-331.4304	-88.0185	-131.2753	-550.7242	762.4047	191.4707	284.9394	1238.8148	1358.7854	11.7390

15	-404.4421	-79.2311	15.4327	-468.2405	-264.8928	-117.4447	-149.2798	-531.6173	791.9950	280.6266	319.2364	1391.8580	1561.7730	13.4926
16	-150.2986	-73.3572	90.4279	-133.2279	-227.5164	-58.4845	-57.2457	-343.2466	850.9591	135.4948	343.5816	1330.0355	1380.0588	11.9227
17	-375.0519	-131.0389	98.2970	-407.7938	-318.3543	-110.4795	-161.8604	-590.6942	776.1557	207.0119	386.2371	1369.4047	1546.1192	13.3574
18	-509.7190	-173.2575	77.4746	-605.5019	-355.0663	-132.9848	-180.6184	-668.6695	982.9478	228.9332	439.9338	1651.8148	1882.0849	16.2599
19	-250.0917	-88.9995	32.1277	-306.9635	-268.5688	-51.0556	-104.8429	-424.4673	867.4096	185.1285	326.5455	1379.0836	1475.2188	12.7449
20	-401.4740	-63.7042	-130.9061	-596.0843	-264.7097	-39.6805	-104.6036	-408.9938	963.6993	367.8476	302.0829	1633.6298	1786.4318	15.4335
21	-606.3946	-125.4182	-209.9027	-941.7155	-266.3231	-39.7377	-106.2536	-412.3144	1163.7624	443.1836	361.3521	1968.2981	2220.5920	19.1844
22	-705.7562	-171.9475	-227.9122	-1105.6159	-265.0682	-41.8121	-106.6343	-413.5146	1274.3259	453.7119	405.8932	2133.9310	2438.6559	21.0683
23	-1048.5171	-162.5032	-517.4647	-1728.4850	-258.8906	-44.9530	-66.6038	-370.4474	1479.2510	787.7465	394.9604	2661.9579	3195.4517	27.6065
24	-185.9861	-35.3179	-121.1829	-342.4869	-116.2847	103.7451	-72.1917	-84.7313	1227.4923	394.2243	390.2816	2011.9982	2042.6976	17.6475
25	-347.0468	-69.9079	-118.6050	-535.5597	-138.8250	27.0291	-66.5465	-178.3424	1240.1549	428.9867	400.3231	2069.4647	2145.0674	18.5319
26	-316.0397	-52.3808	-116.2557	-484.6762	-180.4008	20.2040	-79.3297	-239.5265	1122.9646	397.0974	357.1544	1877.2164	1953.5162	16.8770
27	-686.6713	-115.5264	-208.4857	-1010.6834	-210.5815	-21.9607	-98.9155	-331.4577	1273.1892	460.9901	405.4039	1734.1793	2034.3852	17.5757
28	-101.4154	-21.8813	5.0206	-118.2761	235.1209	132.9518	130.4033	498.4760	-3.4091	-4.6029	-1.1031	-9.1151	512.3970	4.4268
29	-21.1309	20.9671	28.3627	28.1989	222.1388	255.8581	220.1091	698.1060	-62.6437	-24.7853	7.4628	-79.9662	703.2366	6.0755
30	-26.4501	70.5902	28.6557	72.7958	750.2336	244.3037	228.9062	1223.4435	-2.4095	-4.1668	0.5956	-5.9807	1225.6219	10.5885
31	11.2811	73.8161	41.6167	126.7139	884.1699	291.7333	281.3818	1457.2850	-1.7981	-3.9977	0.4942	-5.3016	1462.7932	12.6375
32	26.5936	224.0061	33.6635	284.2632	1396.3051	335.3716	247.6734	1979.3501	-2.1462	-3.2502	2.8775	-2.5189	1999.6597	17.2757

33	22.6253	-3.3686	39.3789	58.6356	190.9550	51.6091	72.0507	314.6148	60.2408	18.1400	11.3095	89.6903	332.3627	2.8714
34	9.1086	56.8853	38.5750	104.5689	-57.7188	43.6164	62.4868	48.3844	-0.2559	-3.2374	1.4750	-2.0183	115.2379	0.9956
35	61.5133	67.5124	56.8028	185.8285	-155.0894	11.3253	25.7666	-117.9975	1.4418	-2.7429	1.7247	0.4236	220.1268	1.9017
36	95.4730	171.3877	45.6962	312.5569	-378.3708	-45.8235	48.7598	-375.4345	0.5053	-0.6365	4.9017	4.7705	488.5342	4.2206
37	-653.1238	-292.7970	-370.9018	-1316.8226	-862.9119	-238.2941	-379.9656	-1481.1716	-1.6789	0.0272	-0.5399	-2.1916	1981.8920	17.1222
38	-613.9892	-245.8359	-360.2062	-1220.0313	-1136.1697	-269.4589	-407.7260	-1813.3546	-1.9772	18.2379	78.6970	94.9577	2187.6353	18.8996
39	-508.0107	-168.2200	-333.4601	-1009.6908	-1306.6813	-358.0744	-471.1867	-2135.9424	-1.5152	0.1286	-0.3522	-1.7388	2362.5682	20.4109
40	-451.3109	-160.8429	-313.3587	-925.5125	-1429.2060	-398.8163	-519.2416	-2347.2639	-1.4258	0.1522	-0.3443	-1.6179	2523.1377	21.7981
41	-363.9132	29.4239	-325.5935	-660.0828	-1811.4155	-471.1428	-486.4774	-2769.0357	-1.4787	0.3016	-0.0190	-1.1961	2846.6242	24.5928
42	-1208.7168	-436.5151	-484.9334	-2130.1653	-925.6360	-318.7609	-397.3059	-1641.7028	27.4204	-201.1846	4.8401	-168.9241	2694.6851	23.2802
43	-1566.2243	-426.6024	-505.1724	-2497.9991	-920.6167	-325.9024	-402.6227	-1649.1418	-2.1922	-0.7768	-0.7117	-3.6807	2993.2727	25.8598
44	-1719.7195	-497.1857	-575.6092	-2792.5144	-955.2667	-333.7877	-414.1938	-1703.2482	-2.4605	-0.7978	-0.8014	-4.0597	3270.9643	28.2588
45	-2888.6026	-512.9059	-527.9146	-3929.4231	-937.1429	-477.2166	-405.1899	-1819.5494	-2.2772	-2.3433	-0.8029	-5.4234	4330.2604	37.4104
46	-1907.7041	-786.0889	-506.2256	-3200.0186	-1274.5615	-870.9708	-447.2477	-2592.7800	-2.0623	-0.6271	-0.9258	-3.6152	4118.5726	35.5816
47	-753.0866	-393.7724	-461.0265	-1607.8855	-821.4402	-16.4274	-359.1479	-1197.0155	-4.7157	-38.4912	17.3498	-25.8571	2004.6971	17.3192
48	-2928.8658	-523.584	-514.646	-3967.0958	-1193.632	-466.55	-445.304	-2105.4862	-11.0364	1.0249	-1.8781	-11.8896	4491.2206	38.8010
49	-2582.9853	-190.641	-483.133	-3256.7591	-1876.289	-705.158	-512.401	-3093.8485	-2.0832	-2.1417	-0.3055	-4.5304	4492.0373	38.8081
50	-374.5938	-142.172	-448.775	-965.5413	-1896.294	-635.782	-515.826	-3047.9013	54.109	-32.723	-4.9128	16.4732	3197.2244	27.6218

Приложение Б

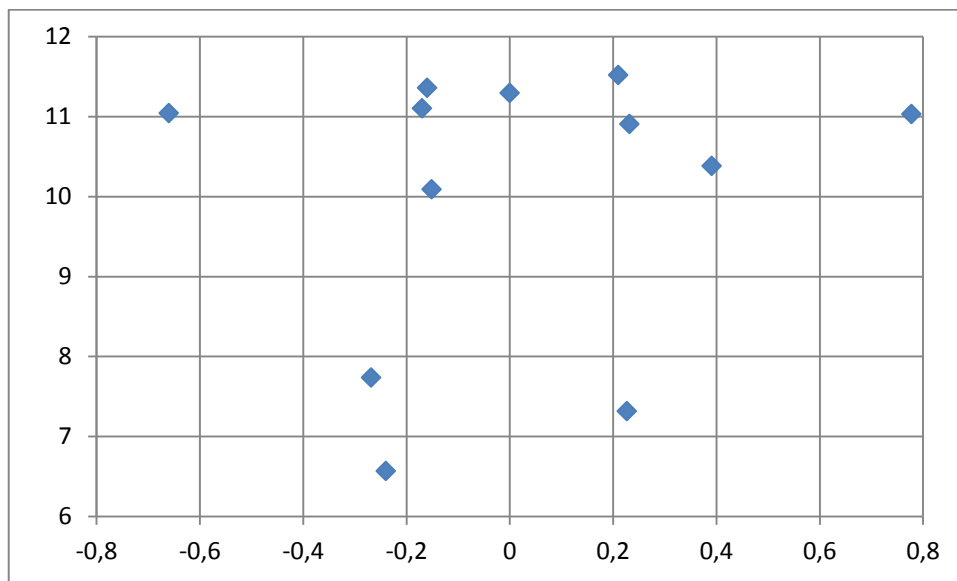


Рисунок Б1 – Зависимость гиперполяризуемости первого порядка от значения констант Гаммета для R в ВАК-1 (для X фиксировано и равно 0).

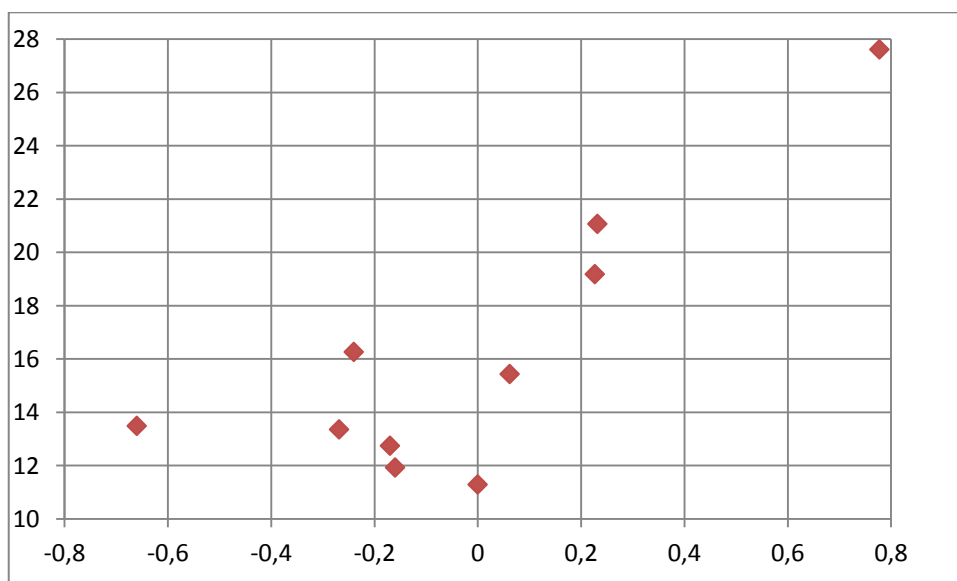


Рисунок Б2 – Зависимость гиперполяризуемости первого порядка от значения констант Гаммета для X в ВАК-1 (для R фиксировано и равно 0).

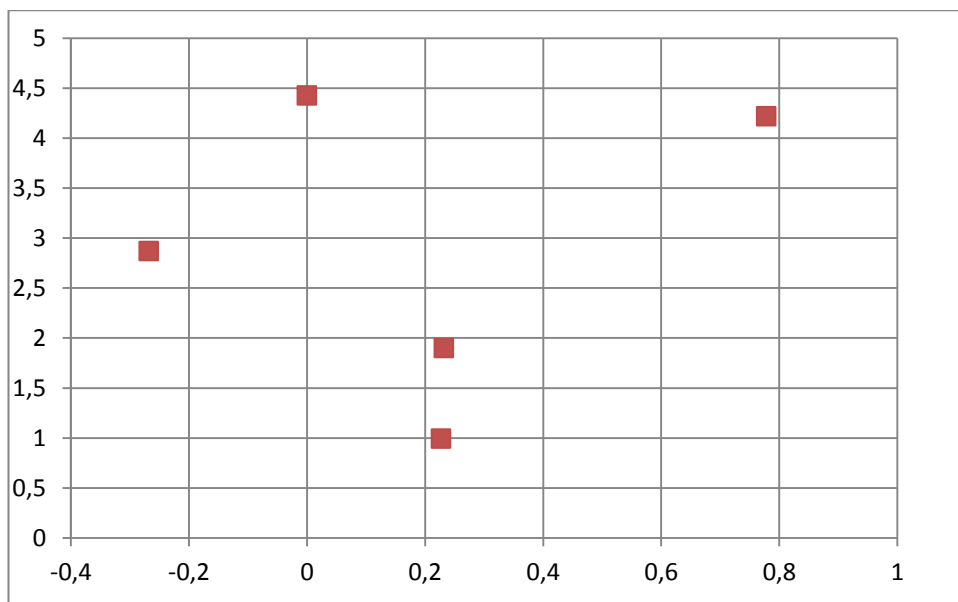


Рисунок Б3 – Зависимость гиперполяризуемости первого порядка от значения констант Гаммета для Y в ВАК-3 (для X фиксировано и равно 0).

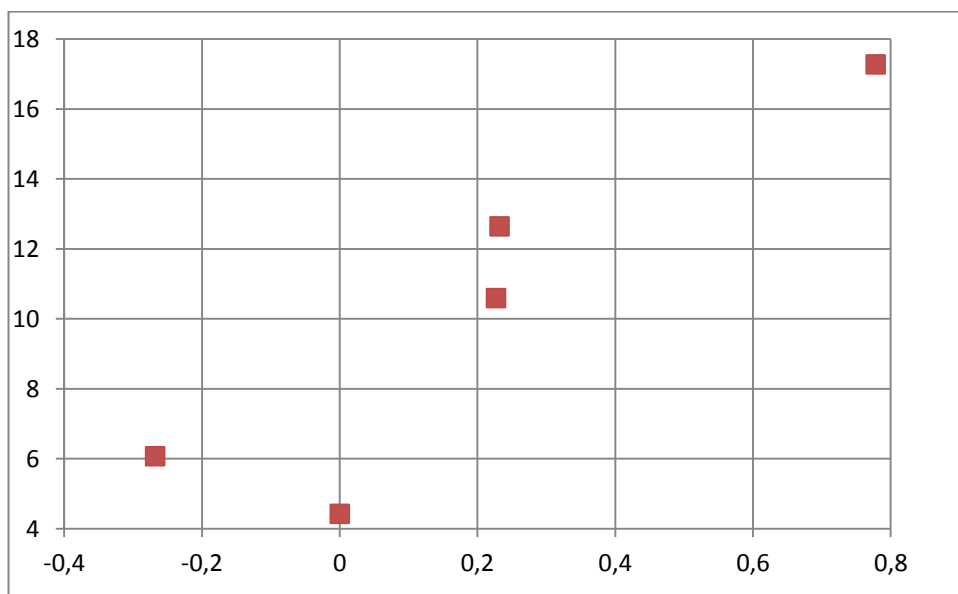


Рисунок Б4 – Зависимость гиперполяризуемости первого порядка от значения констант Гаммета для X в ВАК-3 (для Y фиксировано и равно 0).

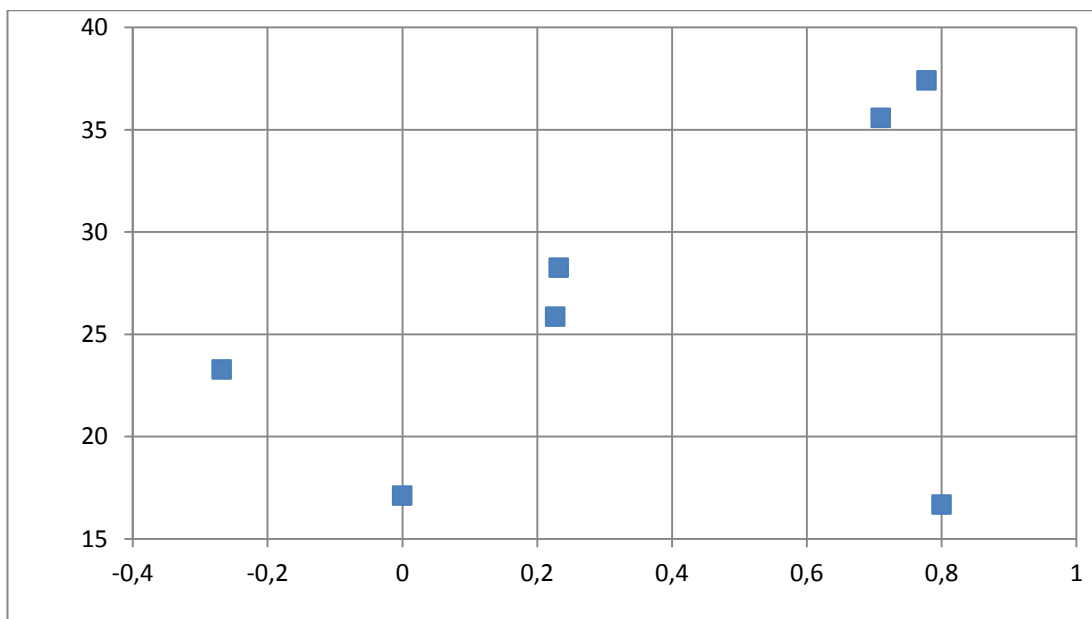


Рисунок Б5 – Зависимость гиперполяризуемости первого порядка от значения констант Гаммета для Y в ВАК-5 (для X фиксировано и равно 0).

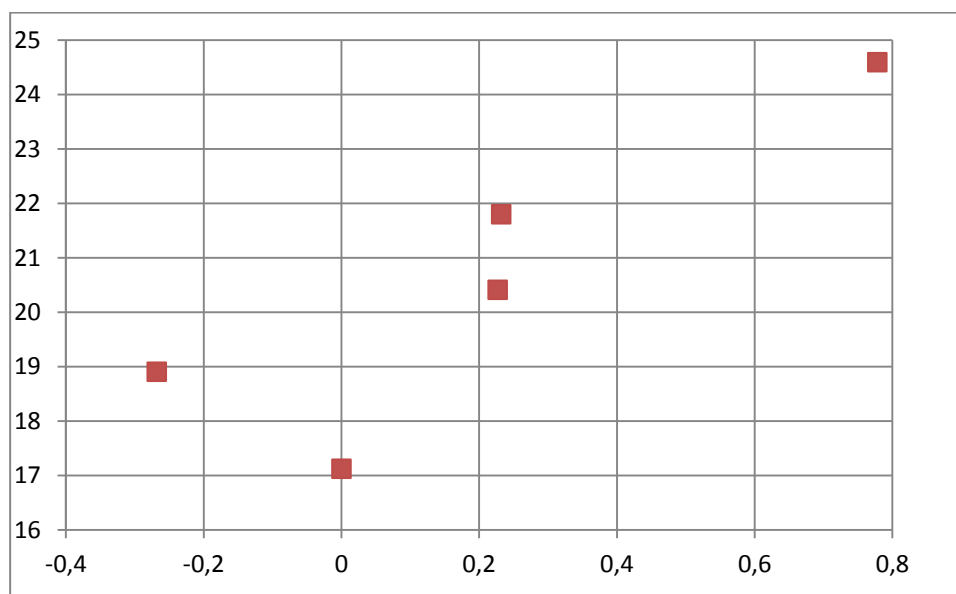


Рисунок Б6 – Зависимость гиперполяризуемости первого порядка от значения констант Гаммета для X в ВАК-5 (для Y фиксировано и равно 0).