

Молекулярный и кристаллический дизайн нелинейных оптических органических материалов

К.Ю.Супоницкий, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (495) 135–5085*

*Хайландский Университет штата Нью-Мехико, Химический факультет
87701 Лас-Вегас, США, факс +1(505)454–3202*

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований молекулярной и кристаллической нелинейной оптической восприимчивости второго порядка органических и некоторых классов элементоорганических соединений. Кратко охарактеризованы методы таких исследований, отмечены достоинства и недостатки с точки зрения их использования для систематического поиска эффективных нелинейных оптических соединений. Подробно обсуждены достигнутые успехи и основные проблемы конструирования нелинейных оптических материалов и предложен оптимальный, по мнению авторов, путь их дизайна.

Библиография — 479 ссылок.

Оглавление

I. Введение	515
II. Методы оценки гиперполяризуемости молекул	517
III. Характеристики π -сопряженных систем и эффективность генерации второй гармоники	523
IV. Пути повышения термической стабильности и оптической прозрачности нелинейно-оптических соединений	535
V. Конструирование нелинейно-оптических кристаллов	544
VI. Заключение	549

I. Введение

Исследования нелинейных оптических (НЛО) материалов — активно развивающаяся область материаловедения.^{1–10} Требования, которым должны удовлетворять такие материалы, включают, в частности, высокие значения квадратичных нелинейных оптических восприимчивостей, оптическую прозрачность в рабочем диапазоне длин волн и термическую стабильность. Неорганические НЛО-материалы, которые наиболее часто используют в приборах, в той или иной степени удовлетворяют указанным требованиям. Однако еще в начале 1970-х годов было показано,^{11–15} что органические соединения, содержащие донорные и акцепторные (D/A) заместители, соединенные сопряженной π -электронной системой (так называемые молекулы D– π –A), способны

проявлять в 10–100 раз большую НЛО-эффективность (НЛО-восприимчивость) за счет слабо связанных с ядерным остовом π -электронов. Этим обусловлен большой интерес к исследованию нелинейных оптических восприимчивостей таких соединений, поиску методов, позволяющих предсказывать величины гиперполяризуемости и моделировать строение высокоэффективных нелинейных оптических молекул. За последние 20 лет круг исследуемых соединений существенно расширился.^{16–22} Значительный прогресс достигнут в области квантово-химических расчетов гиперполяризуемости молекул,^{23–27} что дало ключ к более детальному пониманию оптимального молекулярного строения и возможности установления взаимосвязи структура–свойство. Влияние природы π -сопряженной системы рассматривалось на примерах полифениленов, полиенов, полиинов и их дифенил-замещенных аналогов, а также на примерах молекул с гетероциклическими π -системами.^{28–36} Достаточно подробно исследован ряд донорных и акцепторных заместителей, например NO₂, C(O)R, CN, OR, NR₂, а также гетероциклические фрагменты и их различные комбинации.^{37–43}

Из многообразия НЛО-эффектов в данной работе рассмотрен один — генерация второй гармоники, — являющийся частным случаем генерации суммарной частоты (схема 1). Фотоны с частотой падающего излучения ω поглощаются НЛО-средой; большая часть фотонов не меняет частоты при последующем излучении и только для малой части падающего излучения происходит генерация фотонов с удвоенной частотой. Поэтому для регистрации нелинейных эффектов необходимо использовать интенсивные источники излучения, такие как лазеры.

К.Ю.Супоницкий. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Телефон: (495)135–9214, e-mail: kirshik@yahoo.com

Т.В.Тимофеева. Кандидат химических наук, профессор химического факультета Хайландского Университета.
E-mail: t_timofeeva@yahoo.com

М.Ю.Антипин. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН.
Телефон: (495)135–9215, e-mail: m_antipin@yahoo.com
Область научных интересов авторов: рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, нелинейная оптика, молекулярная механика, квантовая химия, распределение электронной плотности.

Дата поступления 24 августа 2005 г.

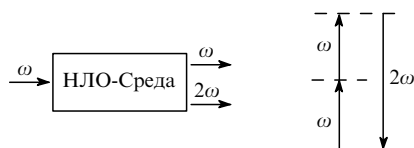


Схема 1

Зависимость дипольного момента (μ), характеризующего возмущение системы в рамках дипольного приближения, от напряженности приложенного поля (E) может быть представлена в виде ряда ^{44, 45}

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots, \quad (1)$$

где μ_i^0 — i -ая компонента дипольного момента в отсутствие поля; α_{ij} — линейная поляризуемость; β_{ijk} , γ_{ijkl} — нелинейные поляризуемости. Поляризуемости являются функциями частоты, что, строго говоря, должно отразиться в их обозначении: например, $\beta_{ijk}(-\omega_1, -\omega_2, \omega_1, \omega_2)$, где ω_1 и ω_2 — частоты падающего излучения. Процесс генерации второй гармоники — частный случай нелинейного эффекта первого порядка, описываемого третьим слагаемым ряда (1), — характеризуется коэффициентом $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ (или $\beta(\omega)$), который является тензором третьего ранга. Обычно обозначение β используют, когда речь идет о молекулах, например при изучении процесса генерации второй гармоники в растворах или газах, либо в расчетах; в таких случаях коэффициент пропорциональности называют гиперполяризуемостью. При рассмотрении кристаллов говорят о нелинейной оптической восприимчивости второго порядка и используют обозначения $\chi^{(2)}$ или d . Нередко при сравнительном анализе используют так называемые статические гиперполяризуемости (иногда обозначаемые β_0 , $\beta(0,0,0)$ или $\beta(0)$), связанные с динамическими следующей зависимостью:²³

$$\beta(\omega) = \beta(0)[1 + A\omega^2 + \dots]. \quad (2)$$

Коэффициент A зависит только от природы молекулы. Ниже будет показано, что для анализа тенденций в изменении гиперполяризуемости в том или ином ряду соединений достаточно использовать статические величины, расчет которых существенно проще. Для удобства интерпретации и сравнительного анализа результатов гиперполяризуемости молекул обычно представляют в виде их векторных частей

$$\beta_{\text{vect}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где

$$\beta_i = \beta_{ixx} + \beta_{iyy} + \beta_{izz}.$$

Это вызвано тем, что величина β_{vect} может быть найдена из экспериментальных измерений гиперполяризуемости молекул. Иногда величину гиперполяризуемости представляют как норму тензора в виде

$$\|\beta\| = \left(\sum_{ijk} \beta_{ijk}^2 \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Во многих случаях вследствие симметрии молекулы тензор вырождается в вектор, а для всех centrosymmetричных систем оптические восприимчивости четного порядка равны нулю.

При сравнении и интерпретации результатов исследования гиперполяризуемостей, опубликованных разными авторами, необходим критический подход в силу следующих причин. Во-первых, существуют несколько способов представления НЛО-характеристик, связанных с модификациями формул (3) и (4), что, к сожалению, не всегда конкретизиру-

вано авторами.[†] Во-вторых, разные исследователи при проведении измерений используют различные значения одного и того же стандарта. Данная проблема рассмотрена в сборнике ⁴⁶. Но даже после детального анализа не рекомендуется (см. главу 6 в этом сборнике) сравнивать между собой результаты, полученные разными группами исследователей.

Руководствуясь этими рекомендациями, мы сравнивали только результаты, полученные в рамках одних и тех же серий исследований. Это позволило установить количественные соотношения между значениями гиперполяризуемости различных молекул и взаимосвязь их структуры и НЛО-активности. Связь между строением молекулы и ее гиперполяризуемостью вытекает из квантово-химического описания гиперполяризуемости. Гамильтониан системы (молекулы), находящейся под действием электрического поля, можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}',$$

где $\hat{H}_0$ — гамильтониан системы в отсутствие внешнего поля, $\hat{H}'$ описывает воздействие поля на систему. Рассматривая $\hat{H}'$ как малое возмущение, учитывая только одно возбужденное состояние (так называемая двухуровневая модель) и предполагая одномерный характер тензора β (т.е. наличие одного доминирующего компонента, например β_{xxx}), можно получить для него компактное выражение в виде ³

$$\beta_{xxx} = \frac{3\omega_{ge}^2 \Delta\mu_{ge} |\mu_{ge}|^2}{2\hbar^2 (\omega_{ge}^2 - \omega^2)(\omega_{ge}^2 - 4\omega^2)}, \quad (5)$$

где ω_{ge} и μ_{ge} — частота и дипольный момент перехода из основного (g) в возбужденное (e) состояние, $\Delta\mu_{ge}$ — разность дипольных моментов основного и возбужденного состояний. Из этой формулы видно, что значение β тем больше, чем больше μ_{ge} и $\Delta\mu_{ge}$. Данная ситуация реализуется, если в молекуле присутствуют донорная и акцепторная группы, связанные π -сопряженной системой. При возмущении такой молекулы электрическим полем подвижные π -электроны легко перераспределяются.

Важным следствием описанной взаимосвязи является то, что НЛО-характеристики органических молекулярных кристаллов можно легко связать с молекулярной гиперполяризуемостью. Межмолекулярные взаимодействия гораздо (на 2–3 порядка) слабее внутримолекулярных,⁴⁷ поэтому нелинейную восприимчивость кристалла можно представить в виде суммы гиперполяризуемостей молекул по элементарной ячейке ^{48–50}

$$d_{IJK} = \frac{1}{V} f_I f_J f_K \sum_{n=1}^Z \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \cos \theta_{ii}^n \cdot \cos \theta_{jj}^n \cdot \cos \theta_{kk}^n \beta_{ijk} \right). \quad (6)$$

Здесь V — объем элементарной ячейки; индексы I, J, K относятся к кристаллофизической системе; i, j, k определяют компоненту β в молекулярной системе; тригонометрические функции $\cos \theta_{ii}^n$, $\cos \theta_{jj}^n$, $\cos \theta_{kk}^n$ задают матрицу перехода между системами; f_I, f_J, f_K — факторы, учитывающие влияние локального поля.

Поскольку практический интерес представляют в основном исследования оптической восприимчивости кристаллов или полимеров, а такие измерения достаточно трудоемки (особенно для монокристаллов), то именно знание и использование взаимосвязи строения с гиперполяризуемостью молекул и НЛО-восприимчивостью материала положено в основу дизайна НЛО-соединений.

[†] В обзоре гиперполяризуемость обозначена буквой β . Если при β нет каких-либо индексов и не оговорены условия определения этой величины, то это означает, что подразумевается векторная часть гиперполяризуемости (см. уравнение (3)) в статическом пределе.

Настоящий обзор посвящен описанию подходов к дизайну НЛЮ-активных материалов на молекулярном и кристаллическом уровнях. Мы ограничились описанием лишь органических и некоторых классов элементоорганических соединений. Читателям, интересующимся использованием металлоорганических материалов в нелинейной оптике, можно рекомендовать обзоры^{51, 52}.

II. Методы оценки гиперполяризуемости молекул

1. Экспериментальные методы измерения гиперполяризуемости молекул

Один из наиболее распространенных методов определения гиперполяризуемости молекул — метод измерения второй гармоники, индуцированной электрическим полем (ВГИЭП), основанный на измерениях в растворе или газовой фазе, развит в работах^{53–56}. В таких средах молекулы исследуемого вещества предварительно ориентированы под действием статического электрического поля. Измеряемой величиной служит макроскопическая оптическая восприимчивость третьего порядка (Γ), связанная с соответствующей микроскопической величиной (γ) соотношением

$$\Gamma = N\gamma f_0 f_\omega^2 f_{2\omega},$$

где N — число молекул в единице объема, $\gamma = \gamma_e + \gamma_v + \gamma_r$ — сумма электронного (γ_e), колебательного (γ_v) и ориентационного (γ_r) вкладов; $f_0, f_\omega, f_{2\omega}$ — факторы локального поля. Гиперполяризуемость связана с ориентационным членом соотношением

$$\gamma_r = \frac{\mu\beta_{\text{vect}}}{5kT}.$$

Используя температурную зависимость $\gamma_r(T)$, этот вклад можно выделить и рассчитать скалярное произведение дипольного момента на векторную часть гиперполяризуемости $\mu\beta_{\text{vect}}$. Часто ориентационный вклад является доминирующим, и оставшимися членами можно пренебречь.⁵⁵ Для получения абсолютного значения β_{vect} необходимо знать угол между направлениями μ и β_{vect} , который можно оценить квантово-химическими расчетами, а также значение дипольного момента, получаемое либо из расчета, либо из эксперимента.

Таким образом, искомая величина β зависит от надежности используемого квантово-химического приближения и точности определения μ . Отдельные компоненты тензора β_{ijk} остаются неизвестными, и использовать формулу (6) для расчета компонент тензора НЛЮ-восприимчивости можно, только если вклад в молекулярную гиперполяризуемость обусловлен одной доминирующей компонентой (например, β_{xxx}).

Еще одна проблема связана с переходом от макро- (Γ) к микроскопическому уровню (γ), при этом необходимо учитывать факторы локального поля. В случае слабополярных молекул и неполярных растворителей, когда межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь, факторы локального поля можно описать моделью Онзагера. Однако соединения, наиболее интересные для нелинейной оптики, полярны и, как правило, плохо растворяются в неполярных растворителях. В полярном растворителе молекулы дополнительно поляризуются сольватным окружением, и весьма вероятно образование молекулярных ассоциатов, в частности, за счет водородных связей. Имеет место также зависимость гиперполяризуемости от концентрации раствора. Эти эффекты исследовали на примере *n*-нитроанилина

(*p*-NA, 1). Измерения молекулярной гиперполяризуемости проводили, используя в качестве растворителей полярный метанол,⁵⁷ расплав неполярного *транс*-стильбена,⁵⁸ а также расплав самого *p*-NA.⁵⁷ Полученные отношения

$$\frac{\beta_{p\text{-NA}}^s}{\beta_{p\text{-NA}}^m} \approx \frac{\beta_{p\text{-NA}}^s}{\beta_{p\text{-NA}}^{\text{melt}}} = 0.33$$

(верхние индексы *s* и *m* относятся соответственно к стильбену и метанолу, *melt* обозначает расплав субстрата) свидетельствуют о сильном влиянии межмолекулярных взаимодействий на измеряемую величину. В жидком состоянии или в растворе в полярном метаноле образуются Н-связанные ассоциаты, поляризующие молекулы *p*-NA, что приводит к повышению гиперполяризуемости. Аналогичное отношение найдено и для *транс*-4-диметиламино-4'-нитростильбена (DANS, 2), исследованного в растворах *транс*-стильбена и ацетона,^{58, 59}

$$\frac{\beta_{\text{DANS}}^s}{\beta_{\text{DANS}}^a} = 0.3$$

(верхний индекс *a* относится к ацетону).

Концентрационные зависимости β исследовали как для систем со слабым межмолекулярным взаимодействием (нитробензол–бензол, нитробензол–CCl₄), так и для систем с сильным взаимодействием, в которых образуются Н-связи, например вода–метанол.⁵⁷ Для полярных и Н-связанных систем β предложено описывать уравнением

$$\beta = \beta_0 + \beta_{\text{dip}}^0(1 - c) + \beta_{\text{solv}} f_s, \quad (7)$$

где β_0 — гиперполяризуемость изолированной молекулы, второй член характеризует диполь-дипольное взаимодействие, а последний отражает взаимодействие исследуемого вещества с растворителем; c, f_s — эмпирические параметры. Данное уравнение описывает ситуацию на качественном уровне. Для количественной оценки второго и третьего членов необходимы дополнительные измерения, и в каждом конкретном случае такая оценка превращается в отдельную задачу.

Другой экспериментальный метод основан на явлении некогерентного рассеяния падающего излучения отдельными молекулами — гиперрэлееском рассеянии (Hyper Rayleigh Scattering (HRS)), открытом в 1965 г.⁶⁰ Для измерений второй гармоники этот метод начали использовать лишь в последнее десятилетие благодаря работам Клайса и Персунса,^{61, 62} исследовавших *p*-NA, 4-метокси- и 4-гидрокси-4'-нитростильбены. Полученные результаты находились в согласии с результатами измерений ВГИЭП этих молекул.

Метод измерения HRS имеет преимущества перед методом измерения ВГИЭП:⁶³ нет необходимости в использовании дополнительного статического электрического поля для ориентирования молекул, т.е. для создания нецентросимметричной среды (это позволяет исследовать молекулы с нулевым дипольным моментом, в частности, октупольные молекулы и ионы); возможно определение нескольких компонент тензора молекулярной гиперполяризуемости. Как правило, измеряют компоненты β_{zzz} и β_{xxx} в лабораторной системе координат, которые связаны с молекулярными величинами соотношениями⁶⁴

$$\begin{aligned} \langle \beta_{zzz}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \\ & + \frac{6}{35} \sum_{ijk} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\langle \beta_{xzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk} \beta_{ijj} \beta_{ikk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2. \quad (9)$$

Тем не менее основные проблемы, возникающие при использовании ВГИЭП, хотя и в меньшей степени, также характерны для HRS. Во-первых, при использовании HRS нельзя получить все компоненты тензора β_{ijk} . Вторая проблема связана с эффектами сольватации и ассоциации. Например, при исследовании молекул ряда веществ (CCl_4 , ацетонитрила, нитробензола и т.д.) в газовой и жидкой фазах были, в частности, найдены такие отношения⁶⁵

$$\frac{\beta_{\text{MeCN}}^g}{\beta_{\text{MeCN}}^l} = 0.53, \quad \frac{\beta_{\text{PhNO}_2}^g}{\beta_{\text{PhNO}_2}^l} = 0.77$$

(верхние индексы g и l относятся к газовой и жидкой фазе соответственно).

Молекулы в жидкости сильнее взаимодействуют друг с другом, и следовательно, сильнее поляризованы, чем в газе. Более полярные молекулы характеризуются более высокими значениями β , что и отражено в указанных выше отношениях.

Авторы работ^{66, 67} исследовали зависимость гиперполяризуемости от природы растворителя, в частности полярности, с помощью измерений HRS для *p*-NA и его *N,N*-диметилпроизводного. Они использовали 50 различных растворителей и получили формулу для описания гиперполяризуемости в растворе в виде суммы ее значения в газовой фазе (т.е. для изолированной молекулы, β^g) и поправок на диполь-дипольные взаимодействия и образование ассоциатов (второй и третий члены соответственно)

$$\beta = \beta^g + \gamma_0 a \sqrt{\frac{\mu}{V}} + (1 - \gamma_0) b \sqrt{\mu}, \quad (10)$$

где γ_0 — доля молекул растворенного вещества, не участвующих в Н-связывании; a и b — эмпирические коэффициенты; μ и V — дипольный момент в газовой фазе и молярный объем растворителя соответственно. Как видно, уравнение (10) эквивалентно уравнению (7), предложенному для описания эффектов сольватации и ассоциации при измерениях ВГИЭП. К сожалению, подбор эмпирических параметров этих уравнений для каждого конкретного соединения связан с большими экспериментальными трудностями.

Если экспериментальные значения гиперполяризуемости молекул используют для оценки НЛО-восприимчивостей в кристалле, где молекула поляризована кристаллическим полем, то проблема интерпретации влияния сольватационных эффектов становится особенно острой, поскольку кристаллическое поле отличается от поля, действующего на исследуемую молекулу в растворе или в жидкой фазе (расплаве).

2. Теоретические подходы к оценке гиперполяризуемости молекул

Преимущество квантово-химических методов вычисления молекулярных гиперполяризуемостей^{68–70} заключается в первую очередь, в возможности определения всех компонент тензора β_{ijk} . Следует отметить, что проблема переносимости значений, полученных расчетным путем для изолированной молекулы, на молекулы вещества в конденсированном состоянии остается открытой и требует отдельного рассмотрения.

Существуют два основных подхода к расчету β . В соответствии с первым взаимодействие системы с полем

непосредственно включается в гамильтониан системы. Вторым подходом основан на том, что собственные функции молекулы образуют полный набор функций, по которым можно разложить состояние молекулы, возмущенное электрическим полем.

В первом подходе, основанном на теории конечного поля (Finite Field (FF)), гамильтониан системы, возмущенной электрическим полем напряженностью E , представляют в виде

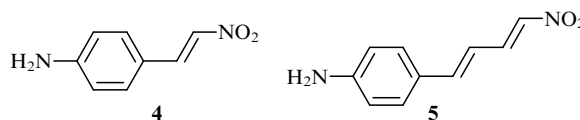
$$\hat{H} = \hat{H}_0 - eE\hat{r}, \quad (11)$$

где $\hat{H}_0$ — гамильтониан невозмущенной системы, $\hat{r}$ — оператор дипольного момента. Поляризуемости находят путем дифференцирования дипольного момента $\mu(E)$ или энергии $W(E)$ по напряженности поля (E). Например, в случае гиперполяризуемости имеем

$$\beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_i(E)}{\partial E_j \partial E_k} = - \frac{\partial^3 W(E)}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k}. \quad (12)$$

Производные могут быть взяты как численно, так и аналитически. В последнем случае, как правило, вместо FF используют аббревиатуру CPHF (Coupled Perturbed Hartree–Fock, возмущение электрическим полем, непосредственно включенное в метод Хартри–Фока).

Данный подход в сочетании с полуэмпирическим приближением INDO/S был развит Зиссом,^{71–73} который использовал численное дифференцирование дипольного момента по напряженности поля для расчета гиперполяризуемостей. Расчет проводили для ряда моно- и дизамещенных бензолов (**1**, *o*-NA (**3**), **4**, **5**) и результаты сравнивали с данными эксперимента. Исследования вклада σ - и π -электронов в гиперполяризуемость показали (в соответствии с ранними представлениями), что доминирующее влияние оказывают π -электроны. На примерах молекул **1**, **4**, **5** установлено значительное увеличение β по мере удлинения цепи сопряжения.



Расчетные значения β , полученные в работах^{71–73}, занижены по сравнению с экспериментальными примерно на порядок, однако они правильно воспроизводят последовательность изменения этих величин в ряду изученных веществ (табл. 1).

Керц с соавт.⁷⁵ использовал приближение MNDO и схемы параметризации AM1 и PM3 и ввел алгоритм расчета поляризуемостей разного порядка в рамках метода FF в про-

Таблица 1. Рассчитанные (FF/INDO, статический предел) и экспериментальные значения молекулярных гиперполяризуемостей (10^{-30} ед. СГСЭ) D/A-замещенных производных бензола.

Молекула	β (расчет)	β (эксперимент) ^a	Молекула	β (расчет)	β (эксперимент) ^b
3	0.2	1.9–10.2	4	12.9	146.6
1	3.4	6.4–46.9	5	50.6	433.2

^a Здесь и далее в этом разделе: если для соединения известно несколько экспериментальных значений β , то приведен диапазон значений;^{46, 74} для сравнения расчета с включением частоты падающего излучения (как в данном случае) приведены экспериментальные величины, полученные только при использовании данной частоты, а в случае расчета в статическом пределе приводится диапазон всех экспериментальных значений. ^b Данные измерений ВГИЭП из работы⁷³.

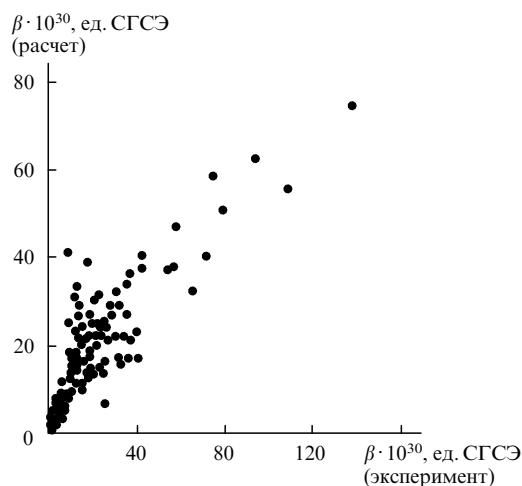
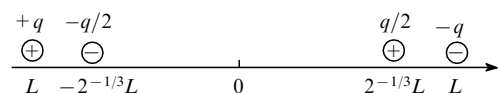


Рис. 1. Корреляция рассчитанных (метод FF/PM3) и экспериментально определенных (измерения ВГИЭП) значений гиперполяризуемостей D/A-замещенных π-сопряженных молекул.^{78, 79}

грамму МОРАС. Полное тестирование этой усовершенствованной программы и метода осуществлено Мацузавой и Диксоном,^{76, 77} которые провели расчеты с использованием параметризации PM3 примерно для 150 сопряженных полярных молекул.

В целом хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных демонстрирует рис. 1, однако для молекул с большой гиперполяризуемостью наблюдается систематическое занижение ее значения при расчете.

Карделино с соавт.⁸⁰ предложено, базируясь на теории FF, моделировать возмущающее поле системой точечных зарядов.



При достаточно большом расстоянии между зарядами $\pm q$ ($L > 160 \text{ \AA}$) исследуемая молекула, помещенная в центр системы, оказывается в постоянном электрическом поле

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(2 - 2^{2/3} \right) qL^{-2}, \quad (13)$$

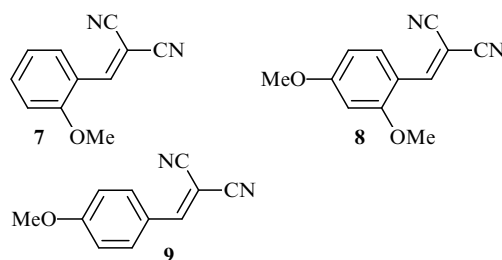
напряженность которого варьировали в диапазоне от 0 до $7 \text{ В} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

Результаты расчета β с использованием данной модели^{80–83} для молекул **1**, **3**, *m*-NA (**6**), а также **7–9** и экспериментально найденные значения хорошо согласуются (табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанные модифицированным методом FF/AM1 (статический предел) и экспериментальные значения молекулярных гиперполяризуемостей (10^{-30} ед. СГСЭ) D/A-замещенных производных бензола.

Молекула	β (расчет)	β (эксперимент)	Молекула	β (расчет)	β (эксперимент) ^a
3	1.7	1.9–10.2	7	13.1	18.7
6	2.8	2.5–6.0	8	30.7	76.3
1	5.3	6.4–46.9	9	32.6	56.5

^a Измерения ВГИЭП в 1,4-диоксане при длине волны падающего излучения $\lambda = 1064 \text{ нм}$.⁸¹



Метод суммирования по состояниям (Sum Over States (SOS)) также широко используют для оценки НЛО-восприимчивости молекул. В соответствии с этим методом, гиперполяризуемость можно представить в виде⁸⁴

$$\beta(\omega)_{ijk} = -\frac{e^3}{8\hbar^2} \sum_n \sum_{n'} \left\{ \left(r_{gn'}^j r_{n'n}^i r_{gn}^k + r_{gn'}^k r_{n'n}^j r_{gn}^i \right) \cdot \left[(\omega_{n'g} - \omega)^{-1} (\omega_{ng} + \omega)^{-1} + (\omega_{n'g} + \omega)^{-1} (\omega_{ng} - \omega)^{-1} \right] + \right. \\ \left. + \left(r_{gn'}^i r_{n'n}^j r_{gn}^k + r_{gn'}^k r_{n'n}^i r_{gn}^j \right) \left[(\omega_{n'g} + 2\omega)^{-1} (\omega_{ng} + \omega)^{-1} + (\omega_{n'g} - 2\omega)^{-1} (\omega_{ng} - \omega)^{-1} \right] + \right. \\ \left. + \left(r_{gn'}^j r_{n'n}^k r_{gn}^i + r_{gn'}^i r_{n'n}^k r_{gn}^j \right) \cdot \left[(\omega_{n'g} - \omega)^{-1} (\omega_{ng} - 2\omega)^{-1} + (\omega_{n'g} + \omega)^{-1} (\omega_{ng} + 2\omega)^{-1} \right] \right\}, \quad (14)$$

где оператор дипольного момента и частота перехода между состояниями обозначены буквами r и ω с нижними индексами gn' , $n'n$, gn и т.д., указывающими на соответствующий переход.

Достоинство метода заключается в том, что величина ω включена в зависимость (14) в явном виде. Однако для получения точных значений β необходимо проводить суммирование по всем возбужденным состояниям, что требует колоссальных вычислительных затрат и представляется малоэффективным, особенно при расчете больших молекул и молекул среднего размера (например, *p*-NA). Вклады отдельных состояний могут быть выделены и представлены в виде ряда по уменьшению их значимости. Поэтому суммирование в уравнении (14) обычно ограничивают при достижении требуемой точности. Таким образом, метод SOS дает возможность анализировать отдельные вклады, а это позволяет детально понять источник нелинейной восприимчивости молекулы, что необходимо для установления взаимосвязи структура–свойство. Тем не менее следует иметь в виду, что несмотря на малое значение каждого неучтенного вклада, их сумма может оказаться значимой.

В работах^{85, 86} метод SOS в приближении CNDO/CI использовали для оценки гиперполяризуемости *p*-NA. Вследствие различной параметризации были получены разные оценки β (ед. СГСЭ): $6.53 \cdot 10^{-30}$ (см.⁸⁵) и $34.3 \cdot 10^{-30}$ (см.⁸⁶). Однако оба результата находятся в диапазоне экспериментальных значений $(6.4–46.9) \cdot 10^{-30}$ (см.^{57, 58, 74, 87}), полученных в разных растворителях, при использовании различных частот падающего излучения и различных значений стандарта d_{11} (кварц) для измерений: $0.8 \cdot 10^{-9}$ (см.^{57, 58}) и $1.2 \cdot 10^{-9}$ ед. СГСЭ (см.^{74, 87}).

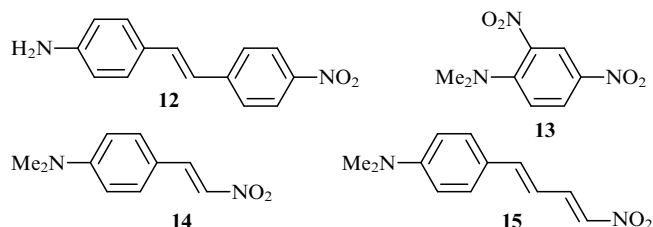
Дальнейшей оптимизации метода SOS посвящены работы^{88–90}. Авторы использовали приближение CNDO/CIS и параметризовали метод по 22 π-сопряженным молекулам. Формула (14) была модифицирована путем перехода к системе координат, начало которой совмещено с центром тяжести функции распределения электронной плотности основного состояния. Результаты, полученные для нитробензола (**10**), анилина (**11**), *p*-NA, а также молекул **12–15**, воспроизводят экспериментально обнаруженные тенденции,

Таблица 3. Рассчитанные (метод SOS в приближениях PPP и CNDO) и экспериментальные значения динамических ($\hbar\omega = 1.17$ эВ) гиперполяризуемостей (10^{-30} ед. СГСЭ) D/A-замещенных производных бензола и стилибена.

Молекула	β_{PPP}	β_{CNDO}	$\beta(\text{эксперимент})$
10	5.4	0.62	1.9–2.4
11	2.5	3.66	0.6–1.2
1^a	35.9	12.18	9.6–46.9
12	300.0	69.15	225–295
13	39.1	9.25	21
14	179.3	126	180–260
15	687.9	355	470–790

^a Для *p*-NA приведены данные, полученные при $\hbar\omega = 0.656$ эВ; значения $\hbar\omega = 1.17$ и 0.656 эВ соответствуют длинам волн падающего излучения, равным 1064 и 1907 нм.

хотя в некоторых случаях сами значения отличаются в 3–4 раза (табл. 3). Здесь также следует отметить большой разброс экспериментальных результатов, что снижает надежность подобранных параметров. Описанный метод был представлен в виде программы CNDOVSB.⁸⁹



Сочетание метода SOS и приближения PPP/CIS рассмотрено в работах Ли, Маркса и Ратнера.^{91,92} Некоторые из полученных результатов, а также экспериментальные данные и оценки, найденные в приближении CNDO, приведены в табл. 3. Видно качественное согласие расчетных и экспериментальных данных. Результаты расчета в приближении PPP несколько лучше согласуются с экспериментальными данными, хотя это приближение по определению менее точно. По-видимому, его недостатки компенсируются лучшей параметризацией.

Результаты проверки адекватности метода SOS, проведенной для полярных молекул 203 органических соединений^{39,93,94} с использованием программы ZINDO^{95–98} (SOS в приближении INDO), отражены на рис. 2.

При сравнении расчетных (FF и SOS) и экспериментальных данных (см. рис. 1 и 2) обнаруживаются одинаковые тенденции. При малых β совпадение данных лучше, чем при больших значениях этой величины (в последнем случае расчетные значения ниже экспериментальных). Учитывая, что в качестве экспериментальных брали данные исследований генерации второй гармоники в растворах,^{78,79} полученный результат может быть связан с упомянутыми выше эффектами сольватации и ассоциации, которые начинают заметно проявляться, если молекула легко поляризуема, т.е. сильно подвержена влиянию окружения. По-видимому, корреляцию лучше описывает не линейная зависимость, а функция вида $k\sqrt{x}$ ($y > 1$).

Расчеты гиперполяризуемостей неэмпирическими квантово-химическими методами в основном базируются на теории конечного поля. Включение в расчет зависимости от частоты и переход к расчету $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ связан с решением временного уравнения Шредингера. Такой подход в приближении Хартри–Фока был развит Секино и Бартлеттом⁹⁹ и опробован на ряде малых молекул. Показано, что

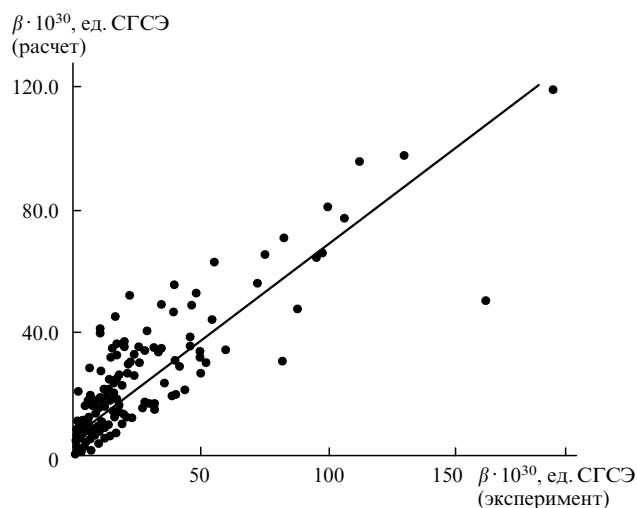


Рис. 2. Корреляция рассчитанных (метод SOS/INDO) и экспериментально определенных (измерения ВГИЭП)^{78,79} значений гиперполяризуемостей D/A-замещенных π -сопряженных молекул.

расчетные значения ниже экспериментальных в ~ 1.5 –2 раза. Карна и Дюпуи^{100,101} усовершенствовали алгоритм расчета и провели тестовые расчеты для молекул CHNaI_3 . Предложенный алгоритм был включен в программу HONDO.¹⁰¹ Несмотря на хорошее согласие поляризуемостей $\alpha(\omega, \omega)$, рассчитанные значения $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ оказались в несколько раз меньше экспериментальных. Вероятно, это обусловлено тем, что последние брали по результатам исследований в растворах.

Дальнейшее развитие теоретических подходов к оценке молекулярной гиперполяризуемости связано с учетом электронной корреляции. Секино и Бартлетт¹⁰² предложили использовать мультипликативную статическую поправку к $\beta(2\omega, \omega, \omega)$, рассчитанную в приближении Хартри–Фока (HF). Определив величины $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ и $\beta(0)$ (с использованием разработанной авторами программы ACES II) методом Хартри–Фока, а $\beta(0)$ также и корреляционными методами в рамках теории возмущений MP2 и теории связанных кластеров CCSD и CCSD(T), можно оценить динамическую гиперполяризуемость с поправкой на электронную корреляцию по формуле

$$\beta_{\text{cor}}(2\omega, \omega, \omega) = \beta_{\text{cor}}(0) \frac{\beta_{\text{HF}}(2\omega, \omega, \omega)}{\beta_{\text{HF}}(0)}. \quad (15)$$

Райс с соавт.¹⁰³ предложено учитывать электронную корреляцию при расчете динамической гиперполяризуемости, используя аддитивную поправку

$$\beta_{\text{cor}}(2\omega, \omega, \omega) = \beta_{\text{cor}}(0) + [\beta_{\text{HF}}(2\omega, \omega, \omega) - \beta_{\text{HF}}(0)]. \quad (16)$$

В дальнейшем Райс и Хэнди,^{104,105} а также Айго с соавт.^{106–109} разработали метод расчета динамической гиперполяризуемости в приближении MP2 (одновременный учет электронной корреляции и зависимости от ω). Авторы работы¹⁰⁵ проверили корректность аддитивной схемы, сравнив ее результаты с результатами строгого расчета $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ для формальдегида и аммиака. Для частоты излучения рубинового лазера аддитивная поправка приводит к значениям, на 4 и 13% меньшим строгого значения для CH_2O и NH_3 соответственно. В работе¹¹⁰ сравнивали аддитивную и мультипликативную поправки на примере молекулы HCl, учитывая электронную корреляцию методом CCSD(T) с помощью частотной зависимости в рамках мето-

дов Хартри–Фока и MP2. Последний вариант приводит к лучшему (на 3–8%) согласию с экспериментом, и в этом случае аддитивная поправка «работает» несколько лучше (на 1%). При использовании частотной зависимости в рамках метода Хартри–Фока предпочтительнее мультипликативная схема (разница 4%).

Авторы исследований^{111, 112} развили метод оценки гиперполяризуемости, учитывающий электронную корреляцию методами CCS, CC2, CCSD, CC3. Используя базис t-aug-cc-pVTZ для тестовой молекулы фтороводорода, они получили следующие значения (в а.е.) $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ ($\omega = 0.0656$ а.е.), :

Метод	CCS	CC2	CCSD	CC3	Эксперимент ¹¹³ (в газовой фазе)
$-\beta(2\omega, \omega, \omega)$	7.760	12.030	8.789	8.321	10.9 ± 0.95

Следует отметить, что молекула фтороводорода является «камнем преткновения» при сравнении результатов расчета и эксперимента. Даже с учетом колебательной поправки (–1 а.е.)^{114, 115} расчетная оценка оказывается за пределами доверительного интервала эксперимента. Однако для серии малых молекул, таких как H₂O, CO, MeCN, HCl, оценка $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ с учетом колебательной поправки дает строгое количественное согласие с экспериментом (табл. 4).^{116–120}

Как видно, строгие квантово-химические методы позволяют оценивать значения $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ с погрешностью, не превышающей 10%. Следует отметить, что критерием надежности метода является точность воспроизведения экспериментальных данных, которые, в свою очередь, зависят от использования тех или иных стандартных величин. Однозначного критерия правильности выбора таких величин пока не предложено.^{23, 65, 121, 122} К тому же применение высокоточных расчетов вносит ограничения на размеры исследуемых молекул. Очевидно, что рассмотренные выше двух–шестиатомные молекулы представляют только теоретический интерес.

В связи с этим можно выделить два основных направления теоретических исследований молекулярных НЛО-свойств, сформировавшихся к настоящему времени. Одно направление — развитие строгих методов *ab initio* и их

тестирование путем сравнения результатов с данными высокоточных газозависимых экспериментов. При этом необходимы учет как электронной корреляции и использование широких базисных наборов, включающих поляризационные и диффузные функции,¹²³ так и колебательной поправки,^{124, 125} обычно составляющей несколько процентов от общего значения¹²⁶ (в более грубых расчетах этой поправкой обычно пренебрегают).

Другое направление — использование менее точных, но более быстрых методов расчета гиперполяризуемостей, позволяющих изучать большие молекулы для предсказания тенденций изменения их свойств и оценки перспектив экспериментальных исследований. Например, работа¹²⁷ посвящена исследованию сопряженных полярных молекул 200 различных соединений с помощью методов FF и SOS в полуэмпирическом приближении (AM1, PM3, CNDO/S). Авторы пришли к выводу, что полуэмпирические методы адекватно воспроизводят экспериментально наблюдаемые тенденции, а расхождение между расчетом и экспериментом связано скорее не с точностью расчетного метода, а с учетом (или модельным учетом) влияния на молекулу ее окружения.

Теорию функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) интенсивно используют для оценки НЛО-свойств молекул, в частности гиперполяризуемостей, поскольку этот метод дает наиболее «дешевый» способ учета электронной корреляции.¹²⁸ Тем не менее однозначного мнения о надежности и достоверности получаемых результатов в рамках DFT не сложилось. Авторы работ^{129–132} подвергли критике результаты расчета гиперполяризуемости с использованием таких широко известных функционалов, как SVWN, BLYP, V3LYP,^{128, 133} в то же время другие исследователи (см., например,^{134–138}) говорят об адекватности расчетов в рамках DFT. Оценочные значения молекулярной гиперполяризуемости, полученные с применением DFT для малых молекул, для диинного производного бензола **16** и триазинов **17–19**, NH₂/NO₂-замещенных π -сопряженных молекул (соединения **1, 12, 20, 21**), D/A-замещенных бензола (**22a–d**) и стильбена (**23a–d**), и экспериментально найденные величины приведены в табл. 5–9.

Таблица 4. Значения $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ (а.е.), рассчитанные методами MP2 и связанных кластеров (CC), и найденные экспериментально.

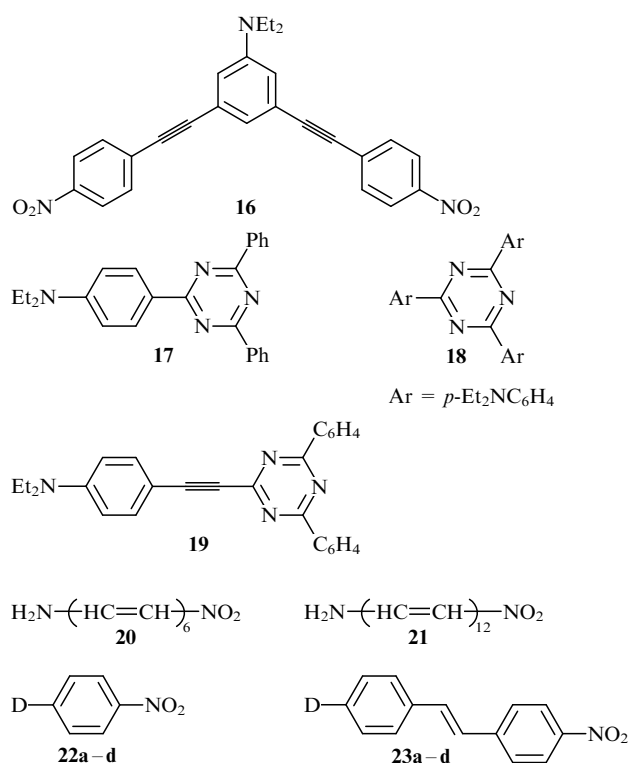
Метод	mHyPOL (см. ^a)	d-aug-cc-pVDZ	d-aug-cc-pVTZ	d-aug-cc-pVQZ	d-aug-cc-pV5Z	Ссылки	Эксперимент	Ссылки
Для молекулы CO								
MP2	31.64	—	31.00	—	—	109	29.9 ± 3.2^b	119
CCSD	—	—	29.56	29.09	—	116		
CC3	—	—	31.91	—	—	116		
Для молекулы H ₂ O								
MP2	–21.31	—	–19.89	—	—	109		
CCSD	—	—	–21.72	–21.98	—	116	$–21.8 \pm 0.9^b$	119
CC3	—	—	–21.02	—	—	116		
Для молекулы NH ₃								
MP2	–49.16	—	—	—	—	109	$–48.4 \pm 1.2^b$	119
Для молекулы MeCN								
MP2	—	31.5	—	—	—	117	26.3 ± 0.8^c	120
CCSD	—	29.3	—	—	—	117		
CCSD(T)	—	26.7	—	—	—	117		
Для молекулы HCl								
CC3	—	—	—	—	4.57	118	4.9 ± 0.5^b	113

Примечание. Частота, использованная в расчетах, соответствует экспериментальной длине волны (λ). ^a Модифицированный¹⁰⁹ базис POL: (10s6p4d2f)/[5s3p3d2f] — для атомов элементов второго периода, (6s4p2d)/[3s3p2d] — для атомов водорода. ^b Газовая фаза, $\lambda = 694.3$ нм. ^c Газовая фаза, $\lambda = 514.5$ нм; приведено значение, умноженное на 3/5.

Таблица 5. Рассчитанные¹²⁹ в рамках DFT и экспериментальные¹¹⁹ (газовая фаза, $\lambda = 694.3$ нм) значения $\beta(2\omega, \omega, \omega)$ (а.е.) для малых молекул.

Молекула	SVWN/TZ2P+diff	BLYP/TZ2P+diff	LB94/TZ2P+diff	Эксперимент
NH ₃	−109	−138	−46.0	−48.4 ± 1.2
CO	36.6	37.8	23.4	29.9 ± 3.2
H ₂ O	−34.4	−37.3	−20.3	−21.8 ± 0.9
HF	−10.7	−11.2	−7.68	−10.9 ± 0.95 ^a

Примечание. При расчетах к базису TZ2P добавлены диффузные функции; частота, использованная в расчетах, соответствует экспериментальной длине волны (λ).^a Данные работы¹¹³.



D = MeO (a), HO (b), Me (c), HC(O) (d).

При использовании DFT возникает также проблема, связанная с «неточным» поведением большинства функционалов вдали от ядер (в области вакантных молекулярных орбиталей): функционалы уменьшаются не как $\sim 1/r$, а экспоненциально. Функционалы с улучшенным асимптотическим поведением (LB94, HCTH(AC), BP86-GRAC) чаще всего

Таблица 6. Значения $\beta(0,0,0)$ (а.е.) для малых молекул, найденные в рамках DFT, и результаты строгих расчетов в рамках метода связанных кластеров.

Молекула	LDA ^a	BLYP ^a	B3LYP ^a	B97-1 ^a	HCTH(AC) ^a	BP86-GRAC ^b	BLYP ^c	CCSD(T) ^d
NH ₃	−55.66	−58.59	−41.03	−38.93	−33.30	−37.87	−87.09	−34.3
H ₂ O	−24.79	−24.40	−19.19	−18.65	−18.31	−18.2	−28.19	−18.0
H ₂ S	−14.73	−10.48	−7.15	−7.37	−10.22	—	—	−7.7
CO	29.46	29.30	26.86	26.33	22.60	21.9	32.89	23.5
HF	−8.86	−8.73	−7.42	−7.21	−7.35	−7.2	−8.85	−7.3
MeCN	36.97	38.53	31.73	27.77	87.3	—	—	24.2 ^e

^a Данные работы¹³⁰; базисный набор POL с добавлением d-функций для атома H и s- и p-функций для тяжелых атомов. ^b Данные работы¹³²; базисный набор для атома H — 7s5p4d; для атомов C, N, O — 9s7p5d4f; для атома F — 11s7p5d4f. ^c Данные работы¹³⁵; базисный набор DNP + FIP. ^d Данные работы¹⁰²; тот же базис, что и в работе¹³⁰. ^e Данные работы¹²⁰; базис [4 + 1s3 + 1p2 + 1d/3 + 1s2 + 1p] + (2s2p1d1f/2s).

Таблица 7. Динамические гиперполяризуемости (10^{-30} ед. СГСЭ, $\lambda = 1064$ нм), рассчитанные в приближении LB94/DZP(fc) для соединений **16–19**,¹³⁷ и результаты измерений HRS в растворе 1,4-диоксана при $\lambda = 1064$ нм.^{139, 140}

Молекула	β (расчет)	β (эксперимент)	Молекула	β (расчет)	β (эксперимент)
16	31	43	18	313	383
17	323	259	19	1211	447

позволяют достичь лучшего согласия с результатами эксперимента и строгих квантово-химических расчетов (см. табл. 5, 6).

Однако расчет методом HCTH(AC) неверно предсказывает гиперполяризуемость ацетонитрила, в то время как использование функционала B97-1 приводит к более точным оценкам, а расчет производных триазины методом LB94 (см. табл. 7) приводит к неверному соотношению гиперполяризуемостей молекул **17**, **18**. Гибридные функционалы B3LYP и B97-1 «работают» несколько лучше, чем LDA и BLYP (см. табл. 6).

Результаты расчета молекул с длинными π -мостиками приведены в табл. 8. Видно, что значения, предсказываемые в рамках DFT (в частности, функционалом с улучшенной асимптотикой LB94), значительно выше данных MP2. С учетом этого авторы работы¹³¹ не рекомендовали использовать DFT для оценки гиперполяризуемостей. Здесь, однако, следует обратить внимание на отношения гиперполяризуемостей молекул **12** и **1**, равных 12 и 5 для B3LYP и MP2 соответственно. Анализ экспериментальных данных показал, что соотношения между гиперполяризуемостями D/A-замещенных производных стилибена и бензола варьируют от 6 до 10 в зависимости от заместителей и условий эксперимента (см. табл. 9). Значит, в работе¹³¹ данные расчета методом MP2 несколько занижают рост β с увеличением длины цепи сопряжения, а данные расчета методом B3LYP приводят к завышенным оценкам. Необходимо также отметить, что для *p*-NA известно экспериментальное значение β в газовой фазе (1787 ± 73 а.е., ВГИЭП, $\lambda = 1064$ нм),⁶⁵ с которым авторы работы¹³¹, по непонятным причинам, не сравнивают рассчитанные величины. Из табл. 8 видно, что оценка методом B3LYP точнее, чем MP2.

Выше отмечено, что функционал B3LYP «работает» несколько лучше негибридных методов, а в данном случае оказывается также точнее, чем LB94, который приводит к отношению гиперполяризуемостей молекул **12** и **1**, равному 19. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных для молекулы **21** не позволяет провести аналогичное сравнение с данными для молекулы **20**. По-видимому, для молекул, включающих длинные легко поляризуемые π -системы, например таких, как полиены, использование DFT приводит

Таблица 8. Значения $\beta(0,0,0)$ (а.е.) для NH_2/NO_2 -замещенных π -сопряженных молекул, рассчитанные в рамках DFT и методом MP2.¹³¹

Молекула	SVWN/ 6-31G	BLYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G	LB94/LDA/ TZ2P	MP2/ 6-31G
1	1650	1656	1698	1903	1931
12	29 298	28 349	20 153	36 695	10 110
20	47 090	47 140	54 710	52 040	62 660
21	682 000	677 000	611 000	784 000	184 000

Таблица 9. Рассчитанные в рамках LDA/POL¹³⁶ статические и динамические ($\lambda = 1907$ нм), а также экспериментальные⁷⁸ значения гиперполяризуемостей (10^{-30} ед. СГСЭ) D/A-замещенных бензола и стилибена.

Молекула	$\beta(0,0,0)$	$\beta(2\omega, \omega, \omega)$	Эксперимент ^a
22a	6.74	8.18	15.3
22b	4.91	5.85	9.0
22c	3.56	4.24	6.3
22d	0.32	0.52	1.8
23a	96	153	84
23b	79	123	51
23c	63	95	45
23d	17	27	18

^a Измерения ВГИЭП в 1,4-диоксане при $\lambda = 1907$ нм.

к завышенным оценкам. Однако π -системы, содержащие ароматические циклы, менее поляризуемы, поэтому их можно адекватно описать в рамках DFT.

Несмотря на отмеченные недостатки, в большинстве случаев все функционалы правильно воспроизводят тенденции в изменении β (см. табл. 5–8). Из полученных данных следует, что функционалы B3LYP и особенно B97-1 «работают» несколько лучше остальных.

Важно определить, для каких целей используются расчетные методы. В большинстве случаев при поиске материалов — кандидатов для применения в нелинейной оптике — представляет интерес проследить относительные изменения гиперполяризуемости в том или ином ряду соединений. Очевидно, в этом случае использование DFT оптимально.

III. Характеристики π -сопряженных систем и эффективность генерации второй гармоники

1. Качественные критерии оценки гиперполяризуемости. Зависимость гиперполяризуемости от длины цепи сопряжения

Тот факт, что НЛО-эффективная молекула содержит сильные донорный и акцепторный заместители, связанные легко поляризуемым π -мостиком, можно рассматривать как базовое условие для поиска НЛО-соединений. Высокая НЛО-эффективность достигается только при оптимальном сочетании π -системы и D/A-заместителей.

В серии исследований Мардер с соавт.^{141–145} использовал удобный критерий для описания НЛО-активной молекулы, характеризующий делокализацию электронной плотности π -системы и ее зависимость от природы (сильный/слабый) D/A-заместителей, — альтернирование длин связей (Bond Length Alternation (BLA)), т.е. среднюю разность длин формально одинарных и двойных связей. Эта разность может быть получена либо из экспериментальных данных о строении молекулы, либо из квантово-химических расчетов. Для

исследования применимости данного критерия авторы рассматривали молекулы замещенных полиенов.



В зависимости от природы заместителей и полярности растворителя распределение длин связей в полиенах смещается или в сторону неполярной формы (неполярный растворитель, слабые D/A-заместители), или в сторону цвиттер-ионной формы (полярный растворитель, сильные D/A-заместители).

В работе¹⁴¹ параметр BLA использован как характеристика влияния силы D/A-заместителей на степень делокализации электронов полиенового π -мостика. Удобство предложенного параметра заключается в том, что он позволяет рассмотреть относительную силу любых D/A-заместителей в единой шкале и графически представить зависимость молекулярной гиперполяризуемости от силы заместителей.

В рамках двухуровневой модели гиперполяризуемость в статическом пределе (статический аналог формулы (5)) может быть представлена в виде

$$\beta = \frac{3}{2} (\mu_e - \mu_g) \frac{\mu_{ge}^2}{E_{ge}^2}, \quad (17)$$

где $(\mu_e - \mu_g)$ — разность между дипольными моментами возбужденного и основного состояний, μ_{ge} и E_{ge} — дипольный момент и энергия перехода в возбужденное состояние. Можно получить зависимость величин, входящих в левую часть формулы (17), от функции основного состояния молекулы (рис. 3), которая, в свою очередь, коррелирует с BLA, что следует из определения этого параметра.^{141, 142}

Зависимость гиперполяризуемости от BLA, а также от аналогичного критерия — альтернирования порядка связей (Bond Order Alternation (BOA)) — исследовали методами SOS/INDO/CISD и FF/AM1 для молекул с одними и теми же заместителями (NMe_2 и CHO).^{144–146} Влияние растворителя моделировали действием электрического поля. Полученные зависимости $\beta(\text{BOA})$ согласуются с зависимостью 4

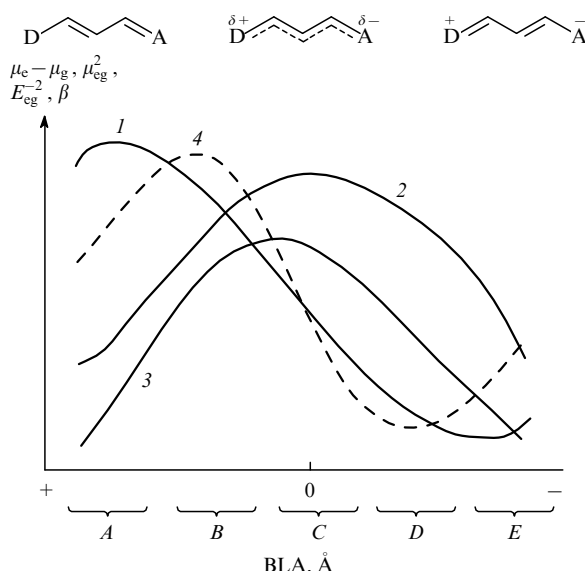
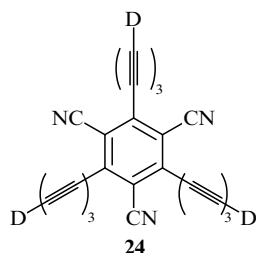


Рис. 3. Зависимости $(\mu_e - \mu_g)$ (1), μ_{ge}^2 (2), E_{ge}^{-2} (3) и β (4) от волновой функции основного состояния полиеновой системы, представленной параметром BLA.

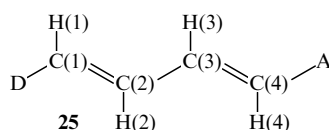
Принято считать, что $\text{BLA} > 0$ в нейтральной форме и < 0 в цвиттер-ионной форме. A–E — условно выделенные области.

на рис. 3. Функцию $\beta(\text{BLA})$ исследовали¹⁴⁷ также и для октупольных молекул (см. ниже).



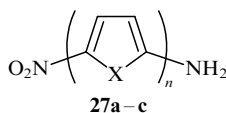
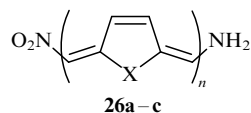
В молекуле **24** донорный заместитель (D) варьировали в ряду H, Me, OH, OMe, NH₂, NMe₂ и оценивали величину β в приближении CPHF/6-31G. Значение β растет с увеличением силы донорного заместителя в указанном ряду, однако не достигает максимума, оставаясь, по-видимому, в области A (см. рис. 3).

В работах^{148–150} использован другой критерий — BACS (Bridge Atomic Charge Sum), характеризующий влияние заместителей и/или окружения на степень сопряжения π -мостика и определяемый суммой зарядов на атомах мостика, связывающего донорную и акцепторную группы в молекулах типа **25**.



$$\text{BACS} = q_{C_1} + q_{H_1}$$

Влияние растворителя также моделировали путем изменения напряженности электрического поля, а в качестве модельных выбрали молекулы D/A-замещенных полиенов и пятичленные полигетероциклы (**26a–c**, **27a–c**).



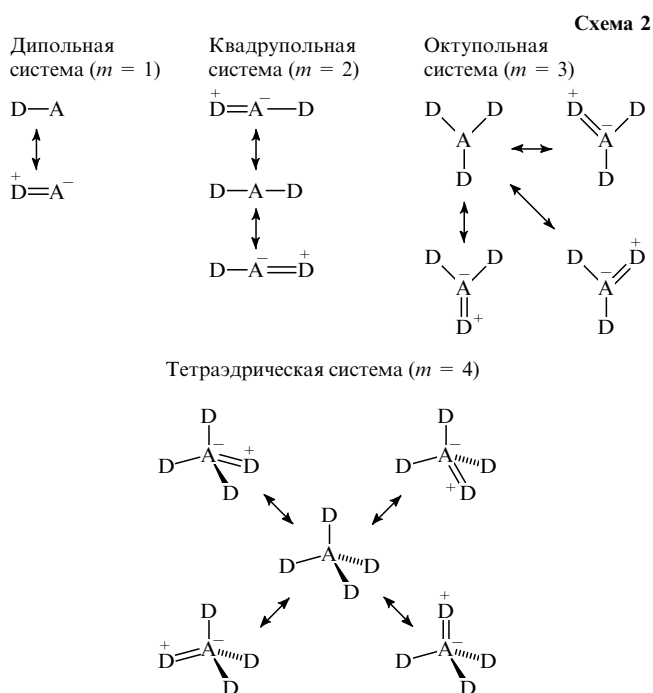
X = NH (a), O (b), S (c).

Оптические характеристики оценивали в приближении FF/AM1. На примере полиенов была показана линейная зависимость между критериями BACS и BLA,¹⁴⁸ что указывает на корреляцию BACS и волновой функции основного состояния молекулы. Установлено,^{149,150} что зависимости $\beta(\text{BACS})$ для замещенных пятичленных гетероциклов и полиенов аналогичны. На основании этих данных можно предположить, что для всех π -сопряженных систем изменение гиперполяризуемости при переходе от нейтральной формы к цвиттер-ионной отражается кривой 4 на рис. 3.

Следует также упомянуть еще об одном критерии, использованном для характеристики основного состояния в рамках модели VB-*m*CT. В зависимости от типа молекулы, ее можно представить в виде набора валентной структуры (VB), характеризующей нейтральное состояние, и *m* состояний с переносом заряда (CT), т.е. различных цвиттер-ионных форм (схема 2).

Волновая функция основного состояния (ψ_g) в базисе VB- и CT-функций (φ_{VB} , φ_{CT}) записывается в виде

$$\psi_g = \varphi_{VB} \sqrt{1 - ml} + \sqrt{l} \sum_{j=1}^m \varphi_{CTj}, \quad (18)$$



где m — число цвиттер-ионных состояний, l — параметр, описывающий степень смещения нейтральной и цвиттер-ионной форм. Последняя величина и была выбрана в качестве критерия оценки β в исследованиях^{151–156}, а в серии работ^{157–160} для линейных молекул использовали аналогичный критерий MIX, связанный с l простым соотношением

$$\text{MIX} = 2l - 1.$$

Линейная корреляция l и MIX с параметром BLA показана на примерах одномерных,^{151,157–160} квадрупольных (см.¹⁵²) и октупольных^{153–155} молекул, а также для молекул с тетраэдрическим строением.¹⁵⁶ В исследовании¹⁶¹ параметр MIX использовали также для описания гиперполяризуемостей заряженных D/A-замещенных полиенов.

Следует отметить, что рассмотренные выше критерии, несмотря на их удобство, имеют ограничения и носят качественный характер. Например, использование BLA для молекул с гетероатомами вряд ли обосновано. Критерий BACS более удобен при сравнении результатов, полученных для различных π -сопряженных мостиков, но следует помнить, что значения атомных зарядов зависят от выбора метода расчета и базисных наборов функций.¹⁶² По-видимому, универсальным является критерий l (или MIX), однако его расчет требует отдельных вычислений, в то время как геометрия молекулы и распределение зарядов выводятся по умолчанию во всех программах, использующихся в квантово-химических расчетах. Рассмотренные критерии объединяет то, что все они коррелируют с волновой функцией основного состояния системы, но именно от нее зависит эффективность генерации второй гармоники в молекуле, а различные критерии — это лишь способ отражения этой функции.

Теоретически (см., например,¹⁶³) и экспериментально^{78,79} показано, что с удлинением цепи сопряжения наблюдается значительный рост молекулярной гиперполяризуемости. В работе¹⁵⁰ оценено изменение β с увеличением числа звеньев (n) в цепи сопряжения. Сравнительные данные для молекул с полигетероциклическими мостиками представлены на рис. 4. Полигетероциклы хиноидного типа **26a–c** обнаруживают высокую НЛО-активность, а в случае полигетероциклов **27a–c** она существенно ниже и с удлинением цепи растет относительно медленно. Как следует из расчетных данных, β

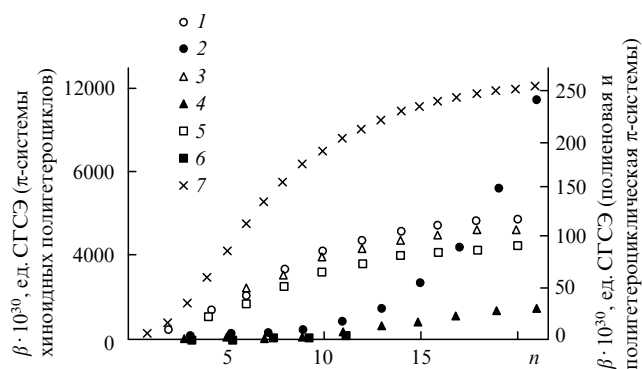


Рис. 4. Зависимости гиперполяризуемости от числа звеньев в цепи сопряжения для NH_2/NO_2 -замещенных полигетероциклов (1–6) и полиенов (7).

1 — политиофен, 2 — хиноидный аналог политиофена, 3 — полифуран, 4 — хиноидный аналог полифурана, 5 — полипиррол, 6 — хиноидный аналог полипиррола, 7 — полиены.

увеличивается в ряду пиррол < фуран < тиофен, однако авторы не объяснили этот факт.

Аналогичные результаты получены расчетным путем Морли¹⁶⁴ с использованием программы CNDOVSB для NMe_2/NO_2 -замещенных полигетероциклов. В этом случае β также возрастает в ряду пиррол < фуран < тиофен. Автор объяснил полученную последовательность совокупным влиянием степени переноса заряда и различием энергий основного и возбужденного состояний.

Исследование влияния длины цепи сопряжения на гиперполяризуемость NMe_2/NO_2 -замещенных полиенов, полиинов и полифениленов (SOS/CNDO/CI) в предположении плоского строения их молекул (рис. 5) показало, что для молекул с относительно длинными π -мостиками ($n > 7$) значение β увеличивается в ряду полифенилены < полиины < полиены, причем для полифениленового π -мостика β перестает расти при $n > 8$.^{165–168}

Шампань и Жакмэн с соавт.^{169–174} исследовали молекулы, содержащие полиметиниминовые (ПМИ) π -цепочки. Поскольку фрагмент $\text{CH}=\text{N}$ можно рассматривать и как звено цепи, и как D/A-пару, то в работах^{169, 170} исследовали молекулы $\text{H}-(\text{CH}=\text{N})_n-\text{H}$, т.е. без дополнительных заместителей. В предположении плоского *транс*-строения цепи в этих работах оценены компоненты тензора гиперполяризуемости при изменении n от 1 до 20; получено значение

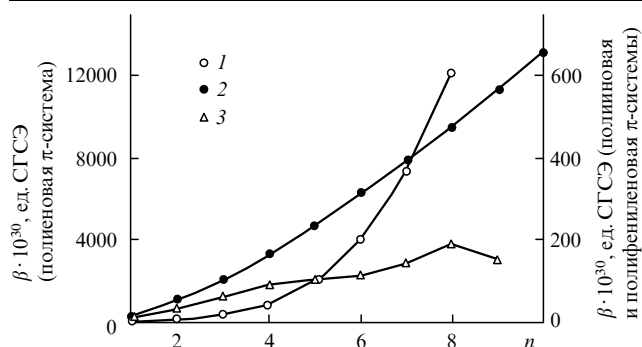


Рис. 5. Зависимости гиперполяризуемости от увеличения числа звеньев в цепи сопряжения для NMe_2/NO_2 -замещенных олигомеров. 1 — полиены, 2 — полиины, 3 — полифенилены.

Таблица 10. Значения β_{zzz} для D/A-замещенных полиметиниминов и полиенов.

Молекула	β_{zzz} , а.е.	Молекула	β_{zzz} , а.е.
$\text{O}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{NH}_2$	7598.2	$\text{F}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{OH}$	1038.0
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{NO}_2$	–3446.3	$\text{HO}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{F}$	198.8
$\text{O}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{OH}$	5650.9	$\text{O}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_4\text{NH}_2$	8330.3
$\text{HO}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{O}_2\text{N}$	–2501.0	$\text{O}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_4\text{OH}$	6526.3
$\text{F}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{NH}_2$	1495.5	$\text{F}-(\text{CH}=\text{CH})_4\text{NH}_2$	1109.9
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{N})_4\text{F}$	–456.6	$\text{F}-(\text{CH}=\text{CH})_4\text{OH}$	707.5

гиперполяризуемости, отнесенной к фрагменту $\text{CH}=\text{N}$ в бесконечной цепи

$$\Delta\beta = \beta(n) - \beta(n-1).$$

При фиксировании формально одинарных и двойных связей углерод–азот оказывается,¹⁷⁰ что с увеличением BLA существенно уменьшаются абсолютные значения гиперполяризуемости в соответствии с общей зависимостью $\beta(\text{BLA})$ (см. рис. 3); относительное возрастание $|\beta|$ с удлинением цепи также становится меньше

BLA, Å	0.100	0.126	0.150	0.190	0.220
$\Delta\beta_{zzz}(\infty)$, а.е.	-2753 ± 129	-1461 ± 51	-869 ± 28	-434 ± 7	-293 ± 2

Авторы связали это со снижением степени делокализации электронной плотности. В работе¹⁷¹ величину BLA варьировали, учитывая в расчетах влияние растворителя, и при оптимизации геометрии длины связей не фиксировали. Как и следовало ожидать, с удлинением цепи значение BLA несколько уменьшается: для изолированной молекулы с 0.132 до 0.095 Å, а в ацетонитриле с 0.137 до 0.092 Å при переходе n от 2 к 18.

В качестве критерия сравнения незамещенных ПМИ с другими соединениями было предложено отношение β/M (10^{-30} ед. СГСЭ), где M — молекулярная масса.¹⁷² Например, для D/A-полиенов $\beta/M = 0.76$,¹⁷⁵ для *p*-NA 0.16,¹⁷⁶ для 3-метил-*p*-NA 0.10,¹⁷⁷ в то время как для ПМИ эта величина составляет 4.2.

В рамках приближения CPHF/6-31G проводили непосредственное сравнение ПМИ и полиенов с одинаковыми D/A-заместителями^{173, 174} (табл. 10, рис. 6). Авторы рабо-

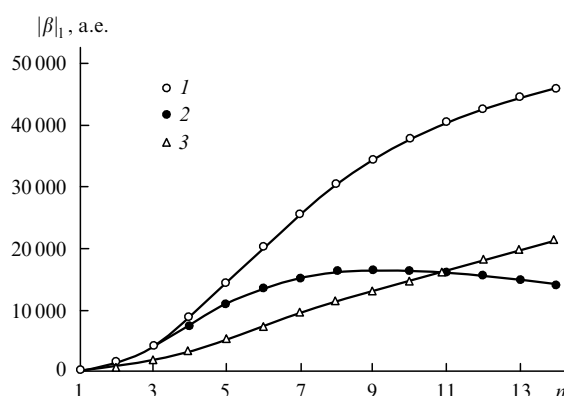


Рис. 6. Зависимости составляющей гиперполяризуемости вдоль направления цепи (β_1) от ее длины для $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{NO}_2$ (1), $\text{O}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{N})_n\text{NH}_2$ (2) и $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{N})_n\text{NO}_2$ (3). Расчет в приближении CPHF/6-31G.

ты¹⁷³ рассмотрели влияние различных D/A-групп и их расположения (что важно для ПМИ) при фиксированных длинах ПМИ- и полиеновой цепочек ($n = 4$).

Из данных, представленных в табл. 10, видно, что при слабом поляризующем действии заместителей (ОН/Ф, NH₂/Ф) оптически более эффективна ПМИ-цепочка. Однако ситуация меняется при введении сильных D/A-групп (ОН/NO₂, NH₂/NO₂). Авторы объяснили это совокупным влиянием трех факторов: асимметрией распределения электронной плотности по отношению к незамещенному полиену, обусловленной влиянием D/A-заместителей и повторяющихся фрагментов $N^{\delta-} = C^{\delta+}$, а также степенью делокализации электронной плотности. При сильных D/A-заместителях (NH₂/NO₂) большую НЛО-эффективность полиенов авторы объяснили большей степенью делокализации π -электронов в последних (по сравнению с ПМИ), которая доминирует над эффектом асимметрии. Для слабых D/A-пар ситуация обратная — преобладает эффект асимметрии. Однако при замещении ПМИ наилучший результат достигается при присоединении донорной группы со стороны атома азота (см. табл. 10), в этом случае эффекты асимметрии D/A-групп и фрагментов $CH = N$ противоположны по знаку. Исследование гиперполяризуемостей NO₂/NH₂-замещенных ПМИ с увеличением в них длины цепи в сравнении с аналогичными полиенами¹⁷⁴ (см. рис. 6) показало, что для коротких и средних ПМИ-цепочек ($n < 11$) более выгодно присоединение донора со стороны атома азота, что согласуется с данными табл. 10. В случае длинных ПМИ-цепочек ситуация обратная: абсолютное значение β для $H_2N-(CH=N)_n-NO_2$ продолжает возрастать, а для $O_2N-(CH=N)_n-NH_2$ оно уменьшается.

Полученные результаты можно объяснить в рамках концепции вспомогательных D/A-заместителей. Атом азота в ПМИ-цепочке несет частичный отрицательный заряд и при присоединении к нему донорной группы выступает в роли вспомогательного донора, т.е. повышает донорную способность этой группы. Положительно заряженный атом углерода выполняет аналогичную роль по отношению к присоединенной к нему акцепторной группе. В такой ситуации асимметрия, связанная с влиянием D/A-пары, противоположна асимметрии фрагментов $CH = N$. Однако для относительно коротких цепочек ($n < 4$) ПМИ-система оказывается эффективнее, а при удлинении цепочки взаимодействие между донорной и акцепторной группами ослабевает и асимметрия фрагментов $CH = N$ доминирует, что приводит к понижению гиперполяризуемости при $n > 10$, а при $n \rightarrow \infty$ молекулы начинают вести себя как обычные незамещенные ПМИ. При присоединении D/A-заместителей в обратной последовательности оба эффекта асимметрии действуют в одном направлении, однако концевые атомы $N^{\delta-}$ и $C^{\delta+}$ полиметинимина дезактивируют акцепторные и донорные

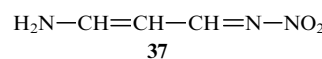
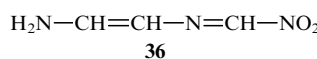
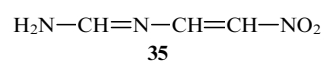
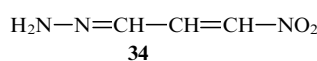
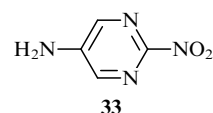
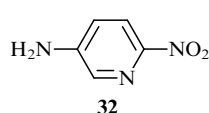
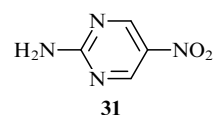
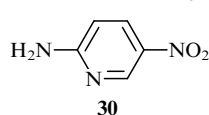
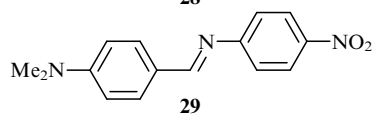
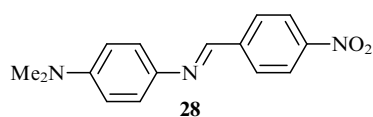
Таблица 11. Значения статических гиперполяризуемостей (10^{-30} ед. СГСЭ), найденные расчетными методами для молекул **28–37**.

Молекула	β	Метод расчета	Ссылки
28	28.0	FF/PM3	178–180
29	36.8	FF/PM3	178–180
30	33.9	SOS/PPP/CI	4
31	25.6	SOS/PPP/CI	4
32	46.7	SOS/PPP/CI	4
33	47.6	SOS/PPP/CI	4
34	4.87	CPHF/6-31G	181, 182
35	3.94	CPHF/6-31G	181, 182
36	6.35	CPHF/6-31G	181, 182
37	4.26	CPHF/6-31G	181, 182

Таблица 12. Значения β/M (10^{-30} ед. СГСЭ) для олигомерных молекул $(X-Y)_n$.

Молекула	β/M	Ссылки	Молекула	β/M	Ссылки
$(B=N)_n$	~ 0	183	$(SiH=PH_2)_n$	0.33	184
$(BH=NH)_n$	0.03	186	$(BH=PH)_n$	0.95	185
$(BH_2-NH_2)_n$	0.01	186	$(BH_2=PH_2)_n$	0.02	185
$(N=PH_2)_n$	0.03	184	$(CH=NH)_n$	4.2	172
$(CH=PH_2)_n$	0.06	184			

свойства присоединенных к ним групп, что приводит к более низким значениям β , чем для D/A-полиенов. Данную концепцию подтверждают результаты исследования молекул **28–37** (табл. 11).^{4, 178–182}



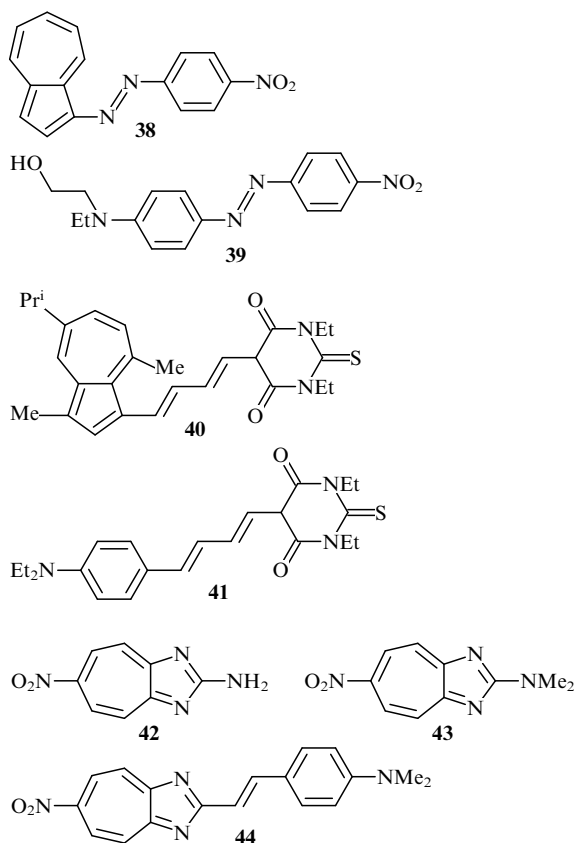
В молекуле **28** мостиковый атом азота — слабый акцептор, а центральная CH -группа — донор. Это дезактивирует концевые D/A-заместители. В молекуле **29** данные фрагменты, наоборот, усиливают D/A-активность, что приводит к росту гиперполяризуемости.^{178–180} В молекулах **30–33** атом азота гетероцикла «стягивает» электронную плотность, увеличивая положительный заряд на ближайшем атоме углерода.⁴ Это ослабляет донорные свойства молекул **30, 31** и усиливает акцепторные свойства в молекулах **32, 33**. Аналогичные эффекты имеют место и в молекулах **34–37**.^{181, 182}

Жакмэн с соавт.^{183–186} опубликовал первые результаты оценки (CPHF/6-31G) гиперполяризуемости молекул $(X-Y)_n$, где $X, Y = B, P, Si, N, C$, имеющих *транс*-цисоидное строение (кроме линейной молекулы $(B=N)_n$). В частности, оценены значения β/M (табл. 12). Видно, что НЛО-активность рассмотренных ПМИ существенно выше.

2. Молекулы, содержащие гетероатомы

Фрагменты, содержащие гетероатомы, в частности гетероциклические π -системы, широко используют для дизайна НЛО-активных соединений в качестве и π -мостиков, и D/A-групп.^{187–190}

В работах^{191–193} исследованы НЛО-свойства азулен-содержащих молекул, их гетероаналогов и соединений сравнения (**38–44**).



Азуленовый бицикл можно использовать как донор или акцептор, а также как звено π -мостика. На основании измерений ВГИЭП в диоксане ($\lambda = 1907$ нм)¹⁹¹ и SOS-расчетов (INDO, $\lambda = 1907$ нм)¹⁹² оценены донорные свойства азулена, а на основании FF-расчетов (AM1, статический предел) их рассматривали в качестве π -мостиков.¹⁹³ Донорные свойства азулена соизмеримы с донорными свойствами групп $RR'N$ ($R, R' = \text{Alk, Ar, см. молекулы } 38-41$) — одними из наиболее сильных π -доноров. Значения β диазапроизводных азулена **42–44** в сравнении с гиперполяризуемостью DANs (табл. 13) свидетельствуют о более высокой НЛО-активности азуленсодержащих молекул. По-видимому, это можно объяснить меньшим порогом делокализации электронов и увеличением донорной и акцепторной способности заместителей при присоединении к пяти- и семичленному фрагментам азуленового бицикла соответственно.

Оптические свойства незамещенных пятичленных гетероциклов C_4H_4X ($X = O, S, Se, Te$) исследовали теоретически, используя неэмпирические расчеты различного уровня.^{194–196} Результаты показали, что гиперполяризуемость увеличивается в следующем ряду: тиофен < фуран < селенофен < теллуофен. Интересно, что приведенные выше ре-

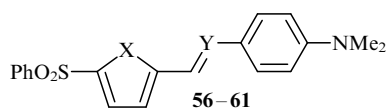
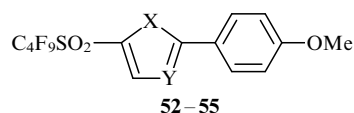
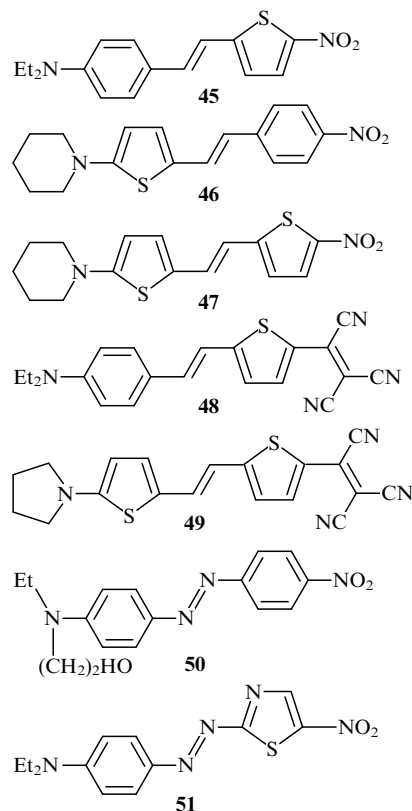
зультаты исследования D/A-молекул, в которых π -система построена из таких гетероциклов, показывают обратную тенденцию, а именно: тиофен > фуран. Ниже будет показано, что в качестве π -мостика в зависимости от строения D– π –A-молекулы в одних случаях предпочтительнее использовать тиофен, а в других фуран. Отметим, что последовательность увеличения β для незамещенных гетероциклов частично коррелирует с рядом ароматичности: тиофен > селенофен > теллуофен > фуран.¹⁹⁷ Корреляцию нарушает относительное расположение фурана, однако у исследователей не сложилось однозначного мнения об ароматичности фурана: ее оценивают от 20 до 60% по отношению к бензолу в зависимости от используемого метода.¹⁹⁸

Для незамещенных конденсированных гетероциклов β увеличивается в последовательности бензотиазол < бензоксазол,¹⁹⁹ а ароматичность в этой последовательности уменьшается.²⁰⁰

По-видимому, имеет место следующая тенденция: менее ароматичный незамещенный гетероцикл характеризуется большим значением β , поскольку энергетические затраты на перераспределение электронной плотности меньше.

Жен с соавт.^{201–205} исследовал влияние на оптические свойства замены в π -сопряженном мостике бензольного кольца на тиофеновый фрагмент.

Из полученных результатов (табл. 14, молекулы **2, 45–49**) видно, что замена фениленового фрагмента со сто-



Y = N: X = NMe (**52**),
O (**53**), S (**54**);
X = CH=CH,
Y = CH (**55**).

Y = N: X = NMe (**56**),
O (**57**), S (**58**);
Y = CH:
X = NMe (**59**),
O (**60**), S (**61**).

Таблица 13. Расчетные значения гиперполяризуемостей азуленсодержащих молекул, их гетероаналогов и соединений сравнения.

Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	$\mu\beta_0 \cdot 10^{48}$, ед. СГСЭ
38	50	—
39	48	—
40	—	1323
41	—	1400
42	20	—
43	36	—
44	106	—
2	43	—

Таблица 14. Оптические свойства ($\mu\beta \cdot 10^{48}$, ед. СГСЭ; $\lambda_{\max}$, нм) гетероциклических молекул.

Молекула	$\mu\beta$	$\lambda_{\max}$ (см. ^а)	Ссылки	Примечание
2	580	424	201, 205	Растворитель 1,4-диоксан, измерения ВГИЭП при $\lambda = 1907$ нм
45	600	478	201, 205	То же
46	660	460	201, 205	»
47	1040	516	201, 205	»
48	6200	640	201, 205	»
49	6900	718	201, 205	»
50	51	480	206	Растворитель CH_2Cl_2 , измерения ВГИЭП при $\lambda = 1579$ нм, экстраполированные к $\lambda = \infty$ с использованием двухуровневой модели
51	104	579	206	То же
52	1.8	282	207	Растворитель 1,4-диоксан, измерения ВГИЭП при $\lambda = 1064$ нм, экстраполированные к $\lambda = \infty$ с использованием двухуровневой модели
53	7.1	312	207	То же
54	8.0	338	207	»
55	8.2	310	207	»
56	119		208, 209	Растворитель 1,4-диоксан; измерения ВГИЭП при $\lambda = 1064$ нм
57	502		208, 209	То же
58	769		208, 209	»
59	314		208, 209	»
60	395		208, 209	»
61	1364		208, 209	»

^а Здесь и далее $\lambda_{\max}$ — длина волны максимума поглощения в УФ-спектре.

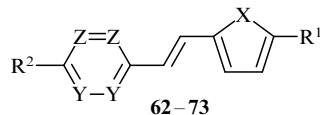
роны донора более эффективна, поскольку электроноизбыточный тиофен в данном случае выступает в качестве вспомогательного донора. Если мостик построен из двух тиофеновых фрагментов, значение β возрастает, поскольку между D/A-группами оказывается только легко поляризуемая сопряженная система. Использование такого мощного π -акцептора, как трицианоэтиленовый заместитель, вызывает дальнейший рост гиперполяризуемости. Однако следует отметить, что с увеличением β сужается диапазон оптической прозрачности соединений.

Дирк с соавт.²⁰⁶ предложил использовать тиазольный цикл как структурную единицу π -мостика. При замене фенила на этот пятичленный гетероцикл значение β удваивается (см. табл. 14, молекулы **50**, **51**). Авторы связали это с меньшим порогом делокализации электронов у последнего. Однако молекула **51** менее оптически прозрачна.

Для диарилов **52–54**, по данным работы²⁰⁷, значения β увеличиваются в ряду **52** (имидазол) < **53** (оксазол) < **54** (тиазол), что согласуется с результатами других исследователей, однако оказываются несколько ниже, чем для их дифенильного аналога **55**. Аналогичная последовательность изменения β при переходе от π -системы, включающей азот-содержащий гетероцикл, к π -системе с кислород- и серо-содержащими гетероциклами получена для молекул **56–58** и **59–61**.^{208, 209}

Очевидно, объяснить полученные результаты можно лишь с учетом совокупного влияния энергетического порога делокализации и избыточности или дефицитности π -электронной плотности (по отношению к бензолу) в самих гетероциклах.

Детальное теоретическое обоснование полученных результатов приведено в статьях^{210–212} на примерах гетероаналогов D/A-замещенных стильбенов. В работе²¹² рассмотрены также пятичленные гетероциклы, содержащие два гетероатома, для которых возникает дополнительный фактор, связанный с неэквивалентностью положений 2 и 5 в гетероцикле. В работе²¹⁰ рассмотрена серия молекул **62–73**.



$R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{NO}_2$, $Y = Z = \text{CH}$: $X = \text{S}$ (**62**), O (**63**), NH (**64**);
 $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{NO}_2$, $Y = \text{N}$, $Z = \text{CH}$: $X = \text{S}$ (**65**), O (**66**), NH (**67**);
 $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{NH}_2$, $Y = Z = \text{CH}$: $X = \text{S}$ (**68**), O (**69**), NH (**70**);
 $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{NH}_2$, $Y = \text{N}$, $Z = \text{CH}$: $X = \text{S}$ (**71**), O (**72**), NH (**73**).

Их оптические свойства оценивали методом SOS/INDO ($\hbar\omega = 0.1$ эВ) для геометрий, оптимизированных в приближении AM1 (табл. 15).

Согласно данным, приведенным в левой части табл. 15, замещение одного бензольного кольца на гетероцикл со стороны донора приводит к увеличению гиперполяризуемости, что соответствует представлениям о меньшей ароматичности гетероциклов. Однако энергия ароматической стабилизации уменьшается в ряду бензол > тиофен > пиррол > фуран,^{213, 214} а гиперполяризуемость растет в ряду **12** (бензол) < **62** (тиофен) < **63** (фуран) < **64** (пиррол). В той же последовательности растет и π -электроноизбыточность.²¹⁵

Таким образом, гетероцикл выступает в роли вспомогательного донора; по-видимому, этот фактор доминирует над влиянием ароматической стабилизации. Причем оба фактора действуют в одном направлении. Дальнейший рост β происходит при замене атомов C на N в бензольном кольце со стороны акцептора (молекулы **65–67**). Полученный π -электронодефицитный цикл усиливает действие группы NO_2 и к тому же имеет меньший порог делокализации. При введении атомов азота в положения Z (такие соединения в табл. 15 не приведены) гиперполяризуемость еще больше увеличивается. Если пятичленный гетероцикл оказывается со стороны акцептора (правая часть табл. 15), то последовательность роста β будет обратной **68** > **69** > **70**, что соответствует уменьшению избыточности π -электронной плотности, причем эта последовательность не соответствует порядку изменения энергетического порога ароматической делокализации. Однако все три молекулы **68–70** имеют большую НЛО-активность, чем молекула **12**, что объясняется меньшим порогом ароматичности гетероциклов по отношению к бензолу, а влияние избыточности π -электронной плотности в этом случае менее значимо. Несколько странным выглядит тот факт, что β для молекулы **68** больше, чем для молекулы **62**. Это нарушает концепцию вспомогательных D/A-за-

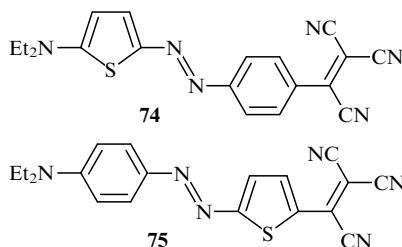
Таблица 15. Оптические характеристики гетероциклических аналогов NH_2/NO_2 -замещенного стильбена.

Молекула	$\beta_{\text{век}} \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	$\lambda_{\max}$, нм	Молекула	$\beta_{\text{век}} \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	$\lambda_{\max}$, нм
62	43.9	402	68	45.0	424
63	46.6	410	69	37.5	424
64	55.7	418	70	33.5	417
65	53.8	423	71	36.1	419
66	53.2	425	72	27.7	414
67	62.5	430	73	24.4	409

Примечание. Для соединения **12** $\lambda_{\max} = 363$ нм, $\beta_{\text{век}} = 31.7 \cdot 10^{30}$ ед. СГСЭ.

стителей и не согласуется с другими теоретическими²¹¹ и экспериментальными^{201–205} оценками.

В исследовании²¹⁶ влияние положения тиофена в π -цепочке на величину β рассматривали на примерах соединений **74** ($\beta = 686 \pm 21$, 10^{-30} ед. СГСЭ; $\lambda_{\max} = 708$ нм) и **75** ($\beta = 867 \pm 35$, 10^{-30} ед. СГСЭ; $\lambda_{\max} = 719$ нм).

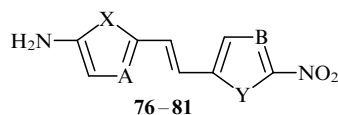


Измерения ВГИЭП (при $\lambda = 1907$ нм в хлороформе) показали, что молекула **75**, в которой тиофен связан с акцепторной группой, проявляет большую НЛО-активность. Тот факт, что дипольный момент молекулы **74** больше, т.е. она более полярна, а ее гиперполяризуемость ниже, авторы статьи²¹⁶ объяснили с помощью зависимости, аналогичной $\beta(BLA)$ (см. рис. 3), тем, что обе рассматриваемые молекулы находятся в области *B*. Это означает, что увеличение полярности π -системы, например с увеличением силы D/A-групп или с помощью изменения положения тиофена, приводит к уменьшению значения β . Таким образом, авторы пришли к выводу, что концепция вспомогательных D/A-групп не столь универсальна. Однако возникает вопрос: почему в работе²¹⁶ не исследовали молекулы с более слабыми заместителями? Следуя логике авторов, такие молекулы должны лежать в области *A* (см. рис. 3), и положение тиофена со стороны донора должно быть более выгодным, как и показано экспериментально^{201–205} для более слабых D/A-групп. Результаты работы²¹⁶, по нашему мнению, еще раз подтверждают упомянутый выше вывод о том, что для D- π -A-молекулы необходимо оптимальное сочетание ее составляющих: D/A-групп и π -системы. С учетом зависимостей, представленных на рис. 3, большинство изученных НЛО-активных молекул лежат в области *A*, для которой все описанные выше концепции применимы. Для соединений, попадающих в область *B*, реализация тех же концепций (а не только концепции вспомогательных D/A-групп) приводит к уменьшению значения β .

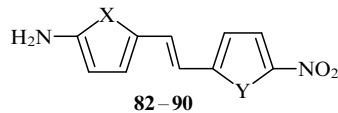
Данные о гиперполяризуемости некоторых из аналогов NH_2/NO_2 -замещенных производных стильбена, исследованных в работе²¹¹, представлены в табл. 16. Расчеты проводили различными методами, при этом все закономерности оказались качественно одинаковыми.

Таблица 16. Значения β_0 (CPHF/4-31G) для NH_2/NO_2 -замещенных производных стильбена и его гетероциклических аналогов в предположении их плоского строения.

Соединение	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	Соединение	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ
9	26.0	82	32.9
64	45.2	83	29.0
70	21.6	84	23.0
76	50.8	85	36.9
77	45.3	86	32.1
78	37.3	87	27.5
79	18.0	88	47.1
80	20.2	89	40.8
81	26.3	90	35.0

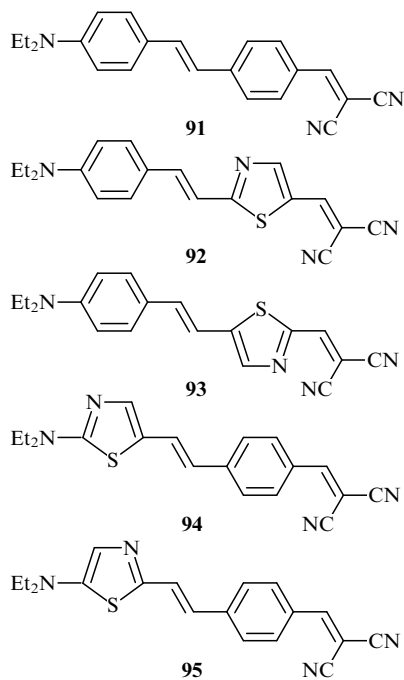


X = NH, A = CH, B = N: Y = S (**76**), O (**77**), NH (**78**);
Y = NH, A = N, B = CH: X = S (**79**), O (**80**), NH (**81**).



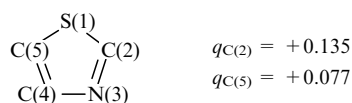
X = S: Y = S (**82**), O (**83**), NH (**84**); X = O: Y = S (**85**), O (**86**), NH (**87**); X = NH: Y = S (**88**), O (**89**), NH (**90**).

Полученные результаты подтвердили отмеченные выше закономерности, имеющие место при замене бензольного кольца гетероциклическими фрагментами. Значение β увеличивается в рядах **82** < **85** < **88**, **83** < **86** < **89**, **84** < **87** < **90** и уменьшается в рядах **82** > **83** > **84**, **85** > **86** > **87**, **88** > **89** > **90**; для пятичленных циклов с двумя гетероатомами: **76** > **77** > **78**, **79** < **80** < **81**. Интересно, что гиперполяризуемость растет в ряду **79** < **80** < **70** < **84** < **81** < **87** < **90**. Дефицит электронной плотности уменьшается в последовательности тиазол > оксазол > имидазол,²¹⁵ при этом в монографии²¹⁷ молекулу имидазола считают даже слабо электроноизбыточной. Последнее, по-видимому, подтверждается представленным рядом молекул, в которых имидазольный цикл, расположенный рядом с донорной группой (**81**), приводит к большей НЛО-эффективности, чем бензольный (**70**) и тиофеновый (**84**) циклы. Также важно отметить тот факт (не упомянутый авторами), что заряды на атомах в положениях 2 и 5 в азолах различаются. В молекуле **81** донор соединен с углеродом в положении 5, имеющим меньший положительный заряд, чем в положении 2, что более выгодно. К сожалению, обратная ситуация в работе²¹¹ не рассмотрена. Такое исследование было проведено МакМэхоном с соавт.²¹² методом SOS ($\lambda = 1907$ нм) на примерах аналогов D/A-замещенных стильбена, в которых один из Ph-циклов заменен на тиазол.



Молекула	91	92	93	94	95
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	36	54	118	42	57

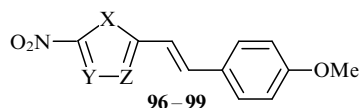
Различие в π -плотности атомов углерода в положениях 2 и 5 по-разному влияет на гиперполяризуемость молекул.



Наибольшее значение β достигается при введении π -электронодефицитного тиазольного цикла со стороны акцептора так, что последний оказывается связан с более положительным атомом углерода в положении 2. Авторы также объяснили это вкладом дипольного момента гетероцикла в общий дипольный момент молекулы, направленный от акцептора к донору. Вектор дипольного момента в гетероцикле направлен приблизительно от атома азота к атому серы, и в случае молекулы **93** вносит некоторый положительный вклад в общий дипольный момент. Аналогичная ситуация имеет место в молекуле **95**, но здесь гетероцикл выступает в роли «антивспомогательного» донора, являясь π -электронодефицитным.

Интересно, что замещение одного из бензольных колец на тиазольный фрагмент приводит к повышению гиперполяризуемости гетероциклического аналога D/A-стильбена при замещении как со стороны донора, так и со стороны акцептора, т.е. доминирует фактор ароматичности. В случае молекул **76**, **79** (см. табл. 16), в которых по сравнению с молекулой **90** на тиазольный фрагмент замещен один из пиррольных циклов, последовательность снижения гиперполяризуемости иная — **76** > **90** > **79**, причем доминирующим фактором оказывается π -электронодефицитность тиазольного цикла. По-видимому, данное различие связано с тем, что, во-первых, в молекулах **76** и **79** вторым ароматическим циклом π -системы является пиррол (а не бензол, как в молекулах **92–95**), и, во-вторых, использованы различные D/A-пары. Это вызывает перераспределение влияния ароматичности и дефицитности π -электронной плотности.

Результаты, аналогичные опубликованным в работе²¹², получены в исследовании²¹⁸ для имидазольных и оксазольных аналогов D/A-стильбена **96–99** (CPHF-расчеты в приближении VWN/TZVP-FIP).



X = NH, Y = CH, Z = N (**96**); X = NH, Y = N, X = CH (**97**);
X = O, Y = CH, Z = N (**98**); X = O, Y = N, X = CH (**99**).

Найдены следующие значения β_0 для этих соединений:

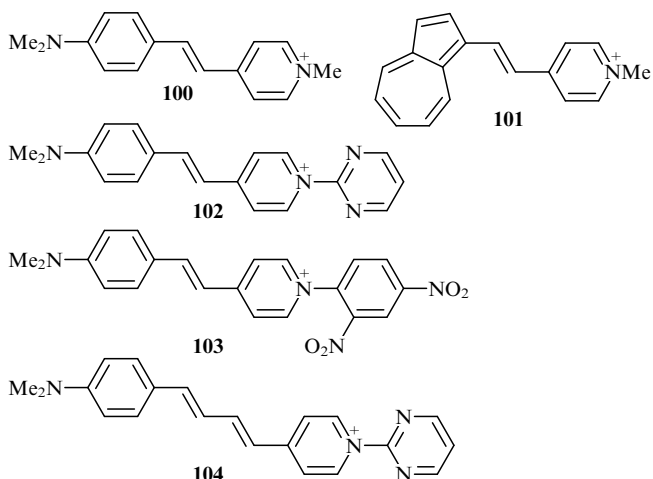
Молекула	96	97	98	99
$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	77	78	84	99

Рассмотренные выше примеры, несмотря на отмеченные противоречия, показали общий подход к конструированию эффективных НЛО-молекул — использование концепции вспомогательных доноров (акцепторов) электронов, а также фрагментов с невысоким энергетическим порогом делокализации электронов. Однако предсказать влияние того или иного фактора на гиперполяризуемость трудно. Кроме того, в зависимости от выбора метода расчета или условий эксперимента влияние порога ароматичности и электронодефицитности/избыточности может меняться. Тем не менее независимо от метода исследования результаты можно объяснить совокупным вкладом трех факторов: энергетическим порогом делокализации (ароматичностью), избыточ-

ностью/дефицитностью π -электронной плотности и распределением заряда внутри гетероцикла (ориентацией дипольного момента цикла).

Отметим, что гиперполяризуемость, по-видимому, можно использовать в качестве критерия совокупного влияния избыточности/дефицитности π -электронной плотности и ароматической стабилизации.

В последнее время значительные усилия направлены на исследование НЛО-свойств органических катионов, поскольку вероятность кристаллизации в нецентросимметричных пространственных группах для солей выше, чем для нейтральных молекул. В этом случае на этапе молекулярного дизайна анализируют ионы. Для катионов **100–104** (анион PF_6^-), проводили измерения HRS в MeCN.^{219–222}



Тенденции изменения полученных оптических характеристик те же, что и для аналогичных характеристик D– π –A-молекул.

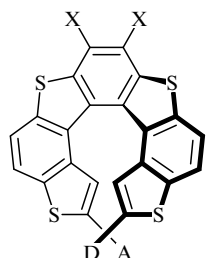
Катион	100	101	102	103	104
$\lambda_{\max}$, нм	470	477	553	537	579
$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	110	108	130	130	227

Замещение алкильной группы при атоме N⁺ на арильный фрагмент и удлинение цепи сопряжения приводит к увеличению β и сужению диапазона оптической прозрачности. Значения β катионов достаточно высоки. Тем не менее возникает вопрос, которому не уделено достаточного внимания. Для какой системы измеряется гиперполяризуемость? Акцепторная способность пиридиний-катиона должна зависеть от степени взаимодействия катиона и противоиона,²²³ а степень этого взаимодействия, в свою очередь, зависит от условий эксперимента: природы растворителя, заместителя при атоме N⁺ и концентрации раствора. Если в кристалле строение катион-анионного комплекса может быть охарактеризовано однозначно (что и сделано авторами для некоторых образцов), то в растворе его точное строение установить невозможно. Таким образом, ответ на вопрос, являются ли полученные закономерности следствием изменения строения самого катиона или это влияние противоиона, не вполне ясен. Важна также и другая проблема: как использовать полученные данные для расчета НЛО-восприимчивостей в кристалле, где взаимная ориентация катиона и аниона отлична от таковой в растворе? Можно предположить, что, поскольку полученные закономерности те же, что и для нейтральных D– π –A-молекул (β растет с увеличением силы акцептора и удлинением цепи сопряжения), то влияние противоиона не столь значительно, и полученные данные можно трактовать так же, как и для ней-

тральных молекул. По-видимому, прояснить указанную проблему могли бы квантово-химические расчеты, однако о таких исследованиях в работах^{219–222} не сообщается.

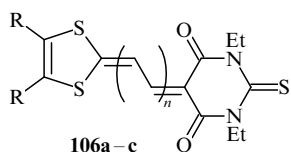
Согласно литературным данным, в молекулах подавляющего большинства соединений, рассматриваемых в качестве потенциальных НЛО-материалов, сочетаются виниленовые (иногда ацетиленовые) и тиофеновые (или другие гетероциклические) фрагменты. Фениленовые фрагменты также часто используют как структурные единицы π -мостика. Примеры разнообразных НЛО-активных соединений приведены ниже, а результаты исследования их оптических свойств представлены в табл. 17.

Исследованы молекулы, включающие гетероциклические фрагменты (**105–108**), фосфорсодержащие молекулы (**109**, **110**), молекулы с разветвленными π -цепочками (**111**, **112**). К сожалению, данные для них непосредственно нельзя сравнивать, однако общие закономерности увеличения β при удлинении цепи сопряжения, увеличении силы D/A-групп, уменьшении ароматичности и росте $\lambda_{\max}$ прослеживаются. Из табл. 17 также видно, что для оптически прозрачных в видимом диапазоне ($\lambda_{\max} < 400$ нм) молекул значения β обычно невысоки (**106a**, **108a,b**). Выбор тех или иных сочетаний фрагментов, как правило, диктуется не только стремлением к получению высоких значений гиперполяризуемостей, но и требованиями оптической прозрачности и термической стабильности, а также простотой синтеза. Удлинение π -мостика приводит к понижению термической стабильности и сужает диапазон оптической прозрачности. Введение сильных D/A-заместителей (NR_2 , NO_2 , CN) приводит к bathochromному сдвигу полосы поглощения. Поэтому дизайн D- π -A-молекул, включающий комбинирование различных D/A-групп и строительных блоков π -мостика, направлен на то, чтобы, с одной стороны, удерживать достаточно высокое значение β , а с другой — получить требуемую термическую стабильность и оптическую прозрачность.



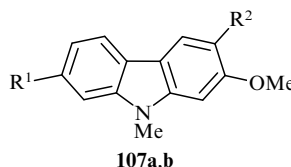
A = NO_2 , X = H; D = NH_2 (**a**),
OH (**b**), Cl (**c**); A = H, D = H:
X = NO_2 (**d**), NH_2 (**e**);
A = NO_2 , X = NH_2 ; D = NO_2 (**f**);
A = NH_2 , X = NO_2 ; D = NH_2 (**g**).

105a–g



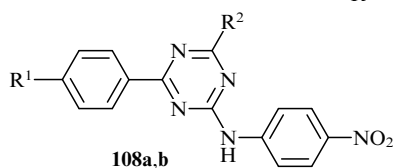
106a–c

$n = 0$, R = H (**a**);
 $n = 1$, R = Me (**b**);
 $n = 2$, R = Me (**c**).



107a,b

$\text{R}^1 = \text{OC}_{11}\text{H}_{23-n}$,
 $\text{R}^2 = \text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p$ (**a**);
 $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{Me}$,
 $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$ (**b**).



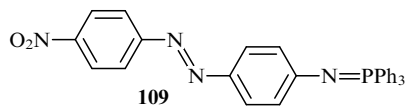
108a,b

$\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{CN}$ (**a**);
 $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$ (**b**).

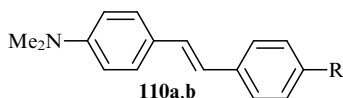
Таблица 17. Оптические характеристики НЛО-активных молекул, принадлежащих к различным классам органических соединений.

Молекула	β (см. ^a)	$\mu\beta$ (см. ^b)	$\lambda_{\max}$, нм	Метод расчета или измерения	Ссылки
105a	27.6	—	—	CPDFT/B3LYP/6-311G,	224
105b	22.9	—	—	расчет в статическом	224
105c	22.1	—	—	пределе	224
105d	63.7	—	—	TDHF/AM1	225, 226
105e	35.8	—	—	TDHF/AM1	225, 226
105f	127.5	—	—	TDHF/AM1	225, 226
105g	107.3	—	—		225, 226
106a	—	—12	403	ВГИЭП	227, 228
106b	—	100	558	(растворитель CH_2Cl_2 ;	227, 228
106c	—	1100	642	$\lambda = 1907$ нм)	227, 228
107a	—	550	502	ВГИЭП	229, 230
107b	—	280	475	(растворитель CHCl_3 ;	229, 230
				$\lambda = 1907$ нм)	
108a	45.8	—	319.6	β : расчет FF/AM1	231, 232
108b	19.3	—	306.2	в статическом пределе;	231, 232
				$\lambda_{\max}$: расчет ZINDO/S	
109	—	1100	490	ВГИЭП (растворитель ДМФА; $\lambda = 1579$ нм)	233
110a	94	—	—	CPDFT/VWN/TZVP-FIP,	234
110b	111	—	—	расчет в статическом	234
				пределе	
111	400	—	481	ВГИЭП (растворитель CHCl_3 ; $\lambda = 1907$ нм)	235
112	32	—	458	HRS (растворитель CHCl_3 ; $\lambda = 1500$ нм)	236
113a	81.6	—	538	Расчет по программе	237
113b	56.5	—	553	CNDOVSB ($\lambda = 1907$ нм)	237

^a 10^{-30} ед. СГСЭ; ^b 10^{-48} ед. СГСЭ.

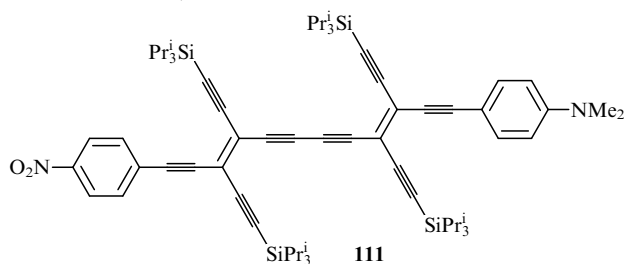


109

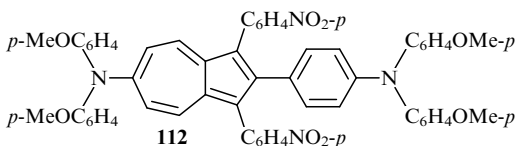


110a,b

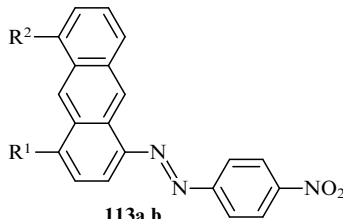
R = P(O)(OPh)₂ (**a**),
P(O)(OH)₂ (**b**).



111



112

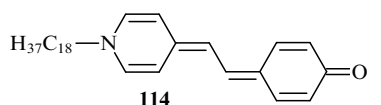


113a,b

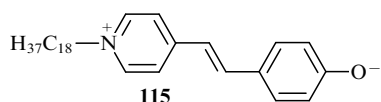
$\text{R}^1 = \text{MeNH}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**a**);
 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{MeNH}$ (**b**).

3. Цвиттер-ионные молекулы

Одним из подходов к дизайну НЛО-активных молекул является использование ароматических D/A-групп, соединенных или непосредственно, или через короткую π -систему.²³⁸ Мерицианиновые красители — наиболее интенсивно исследуемый класс таких соединений. В основном состоянии мерицианинов значительный вклад вносит цвиттер-ионная форма. Так, структура **114** представляет неполярную хиноидную форму, а структура **115** — полярную цвиттер-ионную форму.



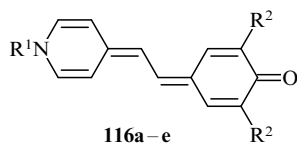
114



115

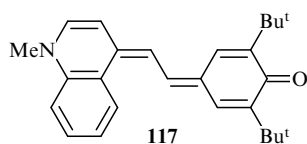
Мерицианины характеризуются отрицательным сольватохромным эффектом и чрезвычайно чувствительны к природе растворителя.

Впервые НЛО-исследование мерицианина проведено Левиным с соавт.²³⁹ Значение $\lambda_{\max}$ в пиридине равно 605 нм, а в воде — 440 нм. Измерения ВГИЭП в близком по полярности к воде метаноле, а также в пиридине показали, что значение β отрицательно в обоих растворителях, но по абсолютной величине в метаноле оказывается больше ($-51 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ), чем в пиридине ($-34 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ). Аналогичные результаты получены для красителей **116–118**, оптические характеристики которых, найденные экспериментально, представлены в табл. 18 и 19.

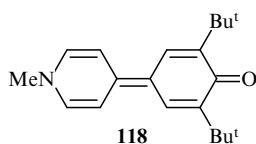


116a–e

$R^2 = \text{H}$; $R^1 (\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (a),
Me (b), *iso*-C₁₀H₂₁ (c);
 $R^2 = \text{Bu}^t$; $R^1 = \text{Me}$ (d),
iso-C₁₀H₂₁ (e).



117



118

Детальное теоретическое исследование мерицианинов проведено Альбертом с соавт.²⁴⁷ (SOS/INDO, $\hbar\omega = 0.65$ эВ). Авторы построили зависимости β от волновой функции

Таблица 18. Значения $\lambda_{\max}$ (нм) для мерицианинов **116**.^{240–244}

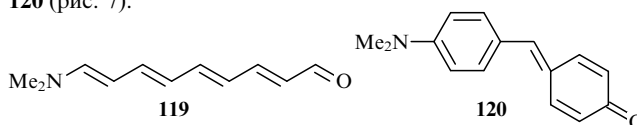
Растворитель	116a	116b	116c	116d	116e
Диоксан	—	614	619	626	626
CHCl ₃	—	620	620	633	634
Пиридин	—	605	600	630	632
Ацетон	586	585	599	619	620
ДМФА	584	582	—	—	—
ДМСО	—	572	579	617	618
MeCN	571	571	—	—	—
Этанол	—	514	521	616	617
Формамид	—	494	502	578	581
Метанол	488	483	491	582	601
Вода	448	442	447	527	526

Таблица 19. Значения $\mu\beta$ (10^{-48} ед. СГСЭ) для мерицианинов **116d**, **117**, **118**, полученных из измерений ВГИЭП при 1907 нм.^{245, 246}

Растворитель	116d	117	118
Диоксан	—	–45	—
ТГФ	–300	—	—
CHCl ₃	–325	–275	–325 (524)
CH ₂ Cl ₂	–425	—	—
Ацетон	–600	–460	–600 (512)
ДМФ	–525	—	—
ДМСО	–1000	–970	—
MeCN	–700	—	–700 (503)
Этанол	–110	—	—
Метанол	–900	–1000	–900 (482)

Примечание. Числа в скобках — значения $\lambda_{\max}$ (нм).

основного состояния молекулы для соединений **116b**, **119**, **120** (рис. 7).



119

120

Молекула **119** не содержит ароматических групп; в молекуле **120** и неполярная, и цвиттер-ионная формы стабилизированы одним ароматическим бензольным фрагментом, в то время как в цвиттер-ионной форме молекулы **116b** оба шестичленных цикла ароматические. Полученные кривые похожи на зависимость β (BLA), представленную на рис. 3. Для моле-

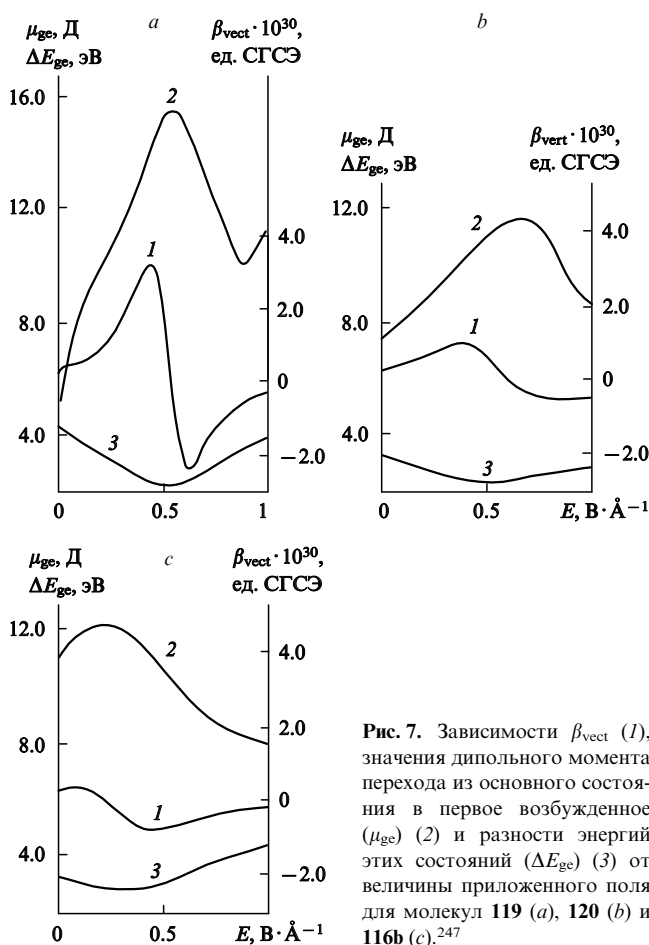
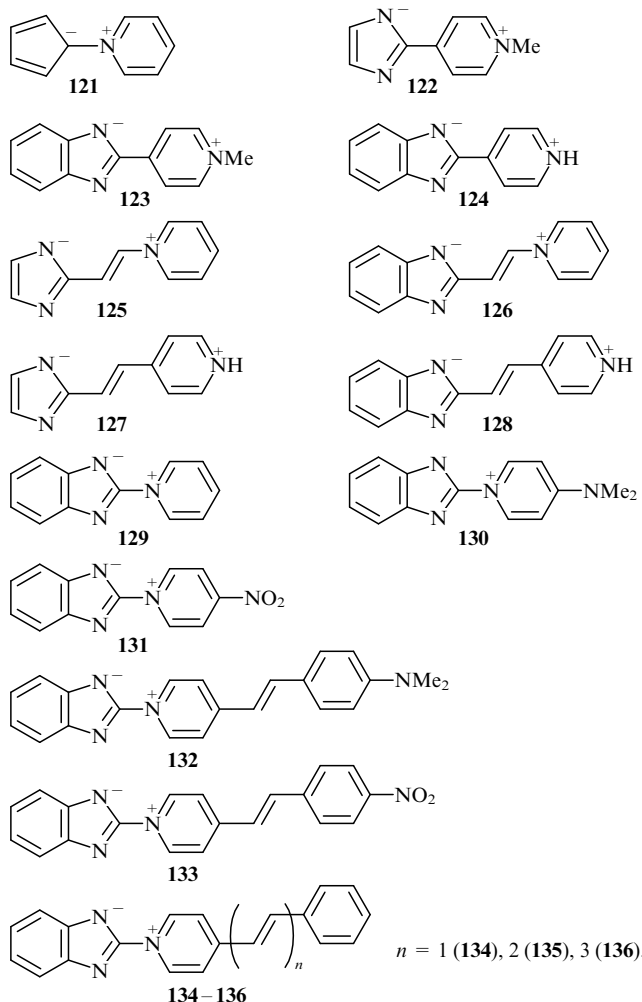


Рис. 7. Зависимости β_{vect} (1), значения дипольного момента перехода из основного состояния в первое возбужденное (μ_{ge}) (2) и разности энергий этих состояний (ΔE_{ge}) (3) от величины приложенного поля для молекул **119** (a), **120** (b) и **116b** (c).²⁴⁷

кулы **116b** эта зависимость существенно отличается от таковой для соединений **120**, **119**, вследствие ароматической стабилизации цвиттер-ионной формы. Уже в слабополярных растворителях эта форма доминирует в основном состоянии молекулы, и повышение полярности растворителя приводит к росту $|\beta|$.

Оптические свойства гетероциклических цвиттер-ионных молекул **121**–**129** исследовали теоретически (CNDOVSB, $\hbar\omega = 0.95$ и 0 эВ ; SOS/INDO/S, $\hbar\omega = 0.65$ и 0 эВ ; CPHF/6-31G) и экспериментально.^{248–250}



Данные, полученные различными методами, качественно согласуются. Представленные в табл. 20 результаты расчетов CPHF/6-31G показывают, что молекулы **121**–**129** в 3–5 раз эффективнее широко известных НЛЮ-молекул **1** и **2**. Такое различие авторы связали с большим значением изменения дипольного момента ($\Delta\mu$) при переходе в возбужденное

Таблица 20. Оптические свойства и дипольные моменты гетероциклических цвиттер-ионных молекул в основном (μ_g) и возбужденном (μ_e) состояниях.

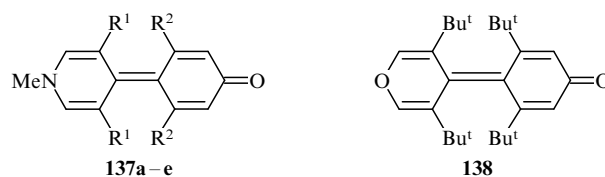
Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	$\lambda_{\max}$, нм	μ_g	μ_e
121	–55.8	129	–33	281	10.3	–5.9
122	–32.6	130	–16	252	14.8	0.1
123	–93.9	131	–132	358	3.5	–15.9
124	–67.5	132	–25	307	17.5	9.1
125	–161.5	133	–100	316	5.9	–14.0
126	–244.7	134	–46	302	13.4	–2.7
127	–9.3	135	28	310	14.3	0.8
128	–78.5	136	11	316	14.9	5.0

состояние. При этом размеры молекул остаются небольшими, в то время как для обычных D– π –A-систем увеличение $\Delta\mu$ достигается за счет удлинения π -сопряженной цепи.

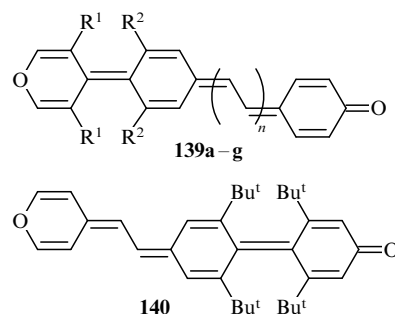
Авторы статьи²⁵⁰ изучали поведение молекулы **124** в растворителях разной полярности экспериментально (измерения HRS) и теоретически. Экспериментальные результаты показали, что в более полярном растворителе гиперполяризуемость несколько ниже. Расчет проводили методом CPHF/6-31G с учетом влияния растворителя в рамках модели Онзагера, варьируя диэлектрическую проницаемость (ϵ) в диапазоне от 1 до 90. Гиперполяризуемость уменьшается от максимального значения $|\beta| = 33 \cdot 10^{30}$ ед. СГСЭ при $\epsilon = 2$ практически до нуля при увеличении ϵ до 90. Интересно, что для мероцианинов (см. выше) были получены противоположные результаты. По-видимому, данное различие связано с тем, что основное состояние изолированной молекулы **124** уже находится в области отрицательного максимума кривой $\beta(\epsilon)$ (см. рис. 7), т.е. вклад цвиттер-ионной формы значительно больше, чем для мероцианинов, и с увеличением полярности растворителя $|\beta|$ уменьшается.

Рассматривая в качестве базовой молекулы **129**, авторы работы²⁵¹ исследовали оптические свойства молекул **130**–**136** (в приближении CPHF/6-31G). Удлиненную цепь сопряжения вводили не между D/A-заместителями, а со стороны акцепторной группы; также изучали молекулы с дополнительными D/A-группами неароматического характера (см. табл. 20).²⁵¹ При введении дополнительного π -заместителя со стороны пиридинового фрагмента гиперполяризуемость сначала растет, а при дальнейшем удлинении цепи сопряжения уменьшается (см. молекулы **129**, **134**–**136**). Авторы объяснили данный эффект конкурирующим влиянием величин $\Delta\mu$ и $\lambda_{\max} \sim 1/E_{ge}$. При переходе от молекулы **129** к **134** значение $\Delta\mu$ практически не меняется, а энергия перехода E_{ge} уменьшается, что приводит к увеличению β ; при дальнейшем удлинении π -цепочки E_{ge} изменяется незначительно, а $\Delta\mu$ уменьшается, вызывая соответствующее уменьшение β . При введении дополнительной донорной группы значение β уменьшается (молекулы **130**, **132**), поскольку уменьшаются $\Delta\mu$ и $\lambda_{\max}$, а добавление акцепторной группы (молекулы **131**, **133**) приводит к обратному эффекту вследствие увеличения $\Delta\mu$ и $\lambda_{\max}$.

Интересные результаты получены Альбертом с соавт.^{252, 253} на примерах ряда мероцианиновых красителей и их аналогов (соединения **137**–**140**).



$R^1 = R^2 = H$ (a); $R^1 = H, R^2 = Me$ (b);
 $R^1 = R^2 = Me$ (c); $R^1 = Me, R^2 = Bu^t$ (d);
 $R^1 = R^2 = Bu^t$ (e).



С использованием метода Хюккеля и двухуровневой модели (см. уравнение (17)) авторы показали, что с изменением торсионного угла θ у центральной двойной связи от 0 до

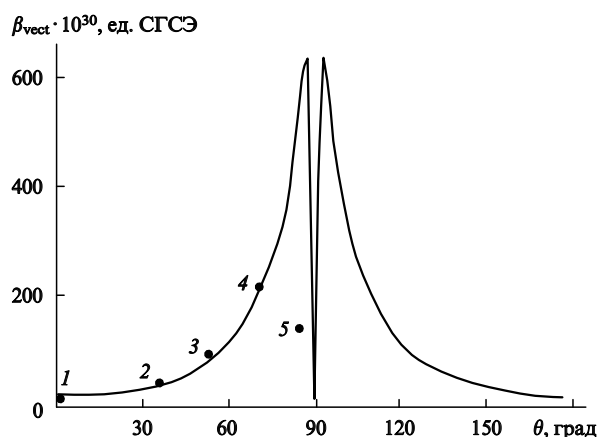
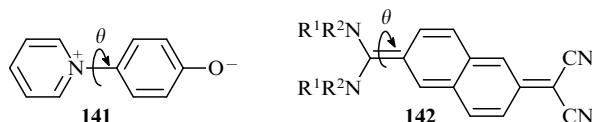


Рис. 8. Зависимость гиперполяризуемости молекулы **137a** (кривая) (SOS/INDO, $\hbar\omega = 0.1$ эВ, оптимизация методом AM1) от угла разворота фенильных колец (θ) и значения гиперполяризуемостей молекул **137a–e** (соответственно точки 1–5).

90° возрастает разность дипольных моментов основного и возбужденного состояний, уменьшается энергия ($E_{ge} = 0$ при $\theta = 90^\circ$) и увеличивается дипольный момент перехода, что должно приводить к максимуму β в области $\theta = 70–89^\circ$. Зависимость $\beta(\theta)$ для незамещенной молекулы **137a** и гиперполяризуемости молекул **137a–e**, в которых величины соответствующих торсионных углов определялись стерическим отталкиванием заместителей, приведены на рис. 8. Зависимости, полученные при варьировании торсионного угла и его изменении за счет введения заместителей, имеют одинаковый характер. Максимум β находится в пределах 70–80° и значительно превышает значение β для плоской структуры.

Расчеты методом FF/AM1 привели к аналогичным результатам и для молекул **141**, **142**.^{254,255} Максимальное значение β достигается при углах θ , равных 60–80°.



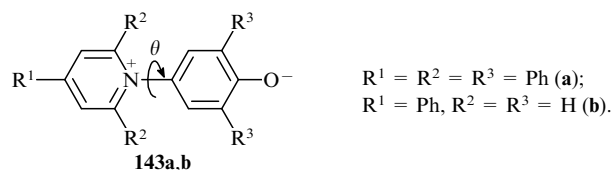
В работе²⁵³ также исследовали влияние удлинения π -сопряженной цепи (см. молекулы **139**, **140**) на величину β , при этом фрагменты цепи сопряжения вводили так, чтобы сохранить стерические эффекты заместителей, приводящие к неплоскому строению. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 21. Варьирование торсионного угла в молекуле **139** путем введения различных заместителей приводит к зависимости, аналогичной найденной для молекулы **137**. Интересно, что молекула **139e**, в которой цепь сопряжения удлинена со стороны акцепторной группы,

Таблица 21. Оптические характеристики молекул **138–140**.²⁵³

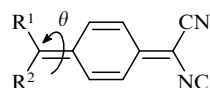
Молекула	R ¹	R ²	n	$\lambda_{\max}$, нм	$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ
138	—	—	—	1206.8	352.8
139a	H	H	1	535.6	34.0
139b	Me	H	1	579.2	1.7
139c	Me	Me	1	643.4	189.8
139d	Bu ^t	Me	1	805.3	391.7
139e	Bu ^t	Bu ^t	1	1204.5	2398.6
139f	Bu ^t	Bu ^t	2	1093.4	1749.0
139g	Bu ^t	Bu ^t	3	971.0	754.5
140	—	—	—	991.6	1119.4

характеризуется более высоким значением β , чем молекула **140** (удлинение со стороны донора), по-видимому, вследствие большей энергетической стабилизации цвиттер-ионной (бензoidной) формы. Аналогично авторы объяснили уменьшение β с удлинением цепи сопряжения в ряду соединений **139e–g**. К сожалению, поведение β при удлинении цепи в молекуле **140** в работе²⁵³ не рассмотрено, однако на основании изложенного выше можно предположить уменьшение β с удлинением цепи сопряжения вследствие уменьшения вклада цвиттер-ионной формы в основное состояние молекулы.

Влияние отклонения хиноидных молекул от плоского строения рассмотрено также в работах^{256,257}. Авторы статьи²⁵⁶ методами SOS и FF в приближении AM1 исследовали зависимость гиперполяризуемости от конформации молекул **143a,b**, для которых максимум β достигается при угле разворота шестичленных циклов, равном 60° для **143a** и 75° для **143b**.



Данные рентгеноструктурного анализа показали,^{258–260} что для молекул, аналогичных **143**, при наличии фенильных заместителей в *орто*-положениях пиридинового цикла ($R^2 = \text{Ph}$) угол θ лежит в интервале 55–70°, т.е. вблизи оптимального значения для проявления НЛО-свойств. Авторы работы²⁵⁷ использовали в качестве модельной молекулу 7-R¹-7'-R²-8,8'-дицианохинодиметана.



Выбирая донорные группы различного объема, они сконструировали 22 молекулы, в которых торсионный угол варьировал от 0 до 86° (рис. 9). Предполагается, что силы выбранных донорных групп различаются незначительно, поэтому максимум β в области ~60° указывает на предпочтительность неплоской конформации молекул.

Отметим, что для большинства обычных D– π –A-молекул отклонение от плоского строения приводит к уменьшению гиперполяризуемости вследствие нарушения π -сопряжения цепи.^{261–264}

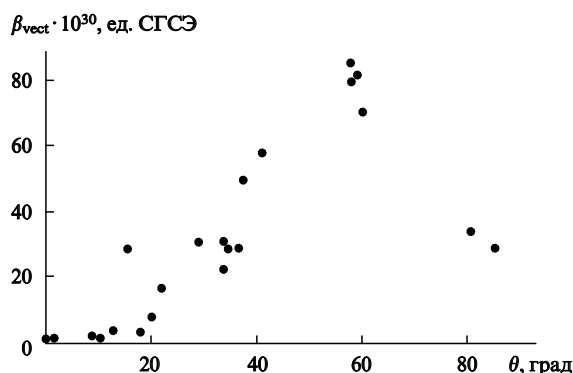


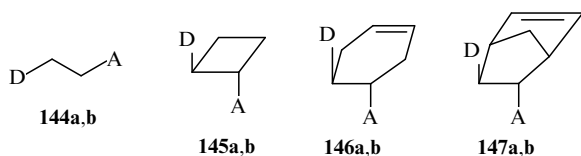
Рис. 9. Графическое представление гиперполяризуемостей (FF/AM1) различных производных 7-R¹-7'-R²-8,8'-дицианохинодиметана.

Для описания предпочтительности хиноидной или цвиттер-ионной формы в работе²⁶⁵ предложен критерий QBC (Quinoid-Benzenoid Character), определяемый как

$$QBC = 1 - 6 \sum_i^3 |1.400 - r_i|,$$

где 1.400 Å — принято за стандартное значение длины связей в бензоле; r_1, r_2, r_3 — длины связей в шестичленном хиноидном цикле. Величину QBC изменяли, варьируя напряженность электрического поля. Моделью служила молекула 7,7'-диамино-8,8'-дицианохиноидиметана. Расчеты проводили методом SOS/AM1/CISD. Значения гиперполяризуемостей, энергий перехода в возбужденное состояние и QBC представлены в табл. 22. Видно, что при наибольшем значении β максимум поглощения находится в видимой области, но при дальнейшем увеличении QBC значение β уменьшается только до 50% относительно своего максимума, однако полоса поглощения смещается в УФ-область. Следует также отметить, что QBC для хиноидных молекул, исследованных методом PCA,^{266–269} лежит в области оптической прозрачности, а именно в интервале 0.75–0.82.

В работе²⁷⁰ исследовали (FF/AM1) молекулы **144–147**, в которых D/A-группы связаны σ -мостиком CH_2-CH_2 .



D = $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, A = $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (a);
D = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, A = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ (b).

Значения гиперполяризуемостей этих молекул

Молекула	144a	145a	146a	147a	144b	145b	146b	147b
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	6.3	6.3	6.1	4.2	–625.0	–437.3	–683.5	–301.8

Молекулы **144a–147a** содержат классические D/A-заместители, в то время как структуры **144b–147b** являются цвиттер-ионными. Представленные данные расчета β свидетельствуют о значительном ослаблении взаимодействия между группами NH_2 и NO_2 в соединениях **144a–147a**, поскольку σ -фрагмент нарушает сопряжение. В случае цвиттер-ионных структур (**144b–147b**) σ -фрагмент стабилизирует цвиттер-ионную форму, при этом значения β повышаются, т.е.

Таблица 22. Значения параметра QBC, гиперполяризуемости (10^{-30} ед. СГСЭ) и энергий перехода в первое и второе возбужденные состояния для 7,7'-диамино-8,8'-дицианохиноидиметана.

QBC	β_{vect}	Энергия перехода, эВ	QBC	β_{vect}	Энергия перехода, эВ
0.088	–9.7	2.83 (0.006) 3.42 (1.130)	0.358	–75.4	2.65 (0.390) 3.72 (0.471)
0.118	–18.5	2.80 (0.044) 3.39 (1.065)	0.436	–86.5	2.67 (0.457) 3.75 (0.032)
0.190	–35.4	2.77 (0.195) 3.44 (0.841)	0.592	–94.0	2.87 (0.583) 3.71 (0.050)
0.232	–46.2	2.71 (0.264) 3.50 (0.718)	0.730	–67.4	3.17 (0.571) 3.75 (0.000)
0.286	–58.6	2.66 (0.326) 3.59 (0.599)	0.790	–47.7	3.37 (0.479) 3.78 (0.000)

Примечание. Числа в скобках — сила осциллятора перехода.

введение σ -фрагмента формально эквивалентно развороту фенильных колец (см. рис. 9).

Авторы работ^{271–273} исследовали изменение гиперполяризуемости при замене бензольного фрагмента на гетероциклический. В отличие от нехиноидных D– π –A-молекул, где вследствие меньшего энергетического порога делокализации электронов в гетероциклах по отношению к бензолу гиперполяризуемость увеличивается, для хиноидных молекул наблюдается обратная тенденция в силу той же причины: чем выше энергетический порог делокализации, тем сильнее стабилизирована цвиттер-ионная форма.

IV. Пути повышения термической стабильности и оптической прозрачности нелинейно-оптических соединений

Возможность использования органических веществ для генерации второй гармоники определяется рядом параметров, причем, как отмечено выше, улучшение одних, как правило, приводит к ухудшению других, поэтому дизайн молекул включает одновременную оптимизацию нескольких наиболее важных молекулярных характеристик. Например, в большинстве таблиц предыдущего раздела приведены данные не только о гиперполяризуемости молекул, но и об оптической прозрачности (λ_{max}). Рассмотренные результаты свидетельствуют о возрастании функции $\beta(\lambda_{\text{max}})$ с увеличением силы D/A-заместителей, удлинением π -системы или заменой более ароматичных фрагментов π -системы на менее ароматичные. В ряде работ такие исследования специально проводили для разных классов соединений — имидазолов,²⁷⁴ толанов,²⁷⁵ пиразолов,²⁷⁶ тиазолов,²⁰⁷ кумаринов.²⁷⁷ Построенные зависимости

$$\beta = k \lg \lambda_{\text{max}} + a$$

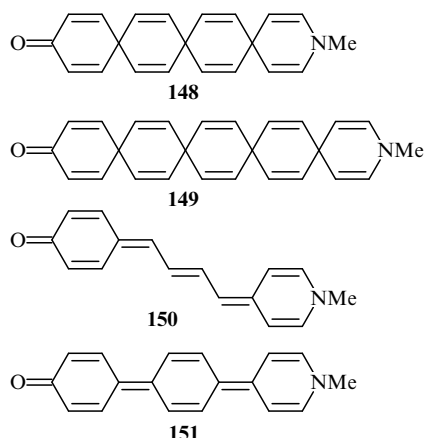
близки к линейным, а коэффициент k варьирует в диапазоне от 5 до 8. Поэтому предложено много подходов к поиску оптимальных сочетаний требуемых свойств.

1. Линейные молекулы с одномерной гиперполяризуемостью

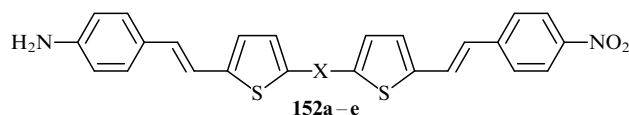
Одной из наиболее НЛЮ-эффективных π -систем является полиеновая, однако она обладает невысокой термической и химической стабильностью (к тому же данные характеристики ухудшаются с удлинением π -системы²⁷⁸) и поглощением в видимой области спектра. Ряд работ посвящен улучшению этих характеристик. В одном из подходов²⁷⁹ предложено использовать спиросопряженные цепи (молекулы **148, 149**). Их сравнение с полиеновыми и хиноидными полифениленовыми молекулами **150, 151** показало (табл. 23), что гиперполяризуемость спиросистем на порядок ниже, однако диапазон их оптической прозрачности значительно шире.

Таблица 23. Оптические характеристики (SOS/INDO/CI) спиросопряженных, полиеновых и полифениленовых D/A-молекул, оптимизированных в приближении AM1, а также молекул, содержащих σ -фрагмент (данные измерений HRS при $\lambda = 1064$ нм в CHCl_3 , экстраполированные к нулевой частоте).

Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	λ_{max} , нм	Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	λ_{max} , нм
148	1.7	398	152a	69.2	405
149	2.9	430	152b	69.8	395
150	17.6	594	152c	86.4	407
151	16.6	668	152d	80.0	406
			152e	174.4	500



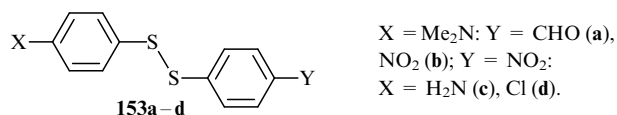
Аналогичные закономерности установлены в работах^{280, 281}, в которых для увеличения диапазона оптической прозрачности сопряженных молекул предложено прерывать цепь сопряжения путем введения σ -фрагмента (см. табл. 23). Значение гиперполяризуемости измеряли и рассчитывали. Получено качественное согласие результатов.



X = CMe₂ (a), SiMe₂ (b), (SiMe₂)₂ (c), S (d), CH = CH (e).

Следует иметь в виду, что экспериментальные данные могут сильно завывать НЛО-эффективность молекулы **152e** из-за близости области поглощения к длине волны второй гармоники. Результаты показали, что наличие в молекуле центрального σ -фрагмента приводит к существенному гипсохромному сдвигу полосы поглощения и уменьшению в несколько раз величины β . Оптические характеристики молекул **152a,b** близки, а гиперполяризуемость молекулы **152d** несколько выше, и полоса поглощения смещена в видимый диапазон, что позволяет предположить слабое участие неподеленных электронных пар атома серы в общей π -системе. Обращает на себя внимание тот факт, что значение β для молекулы **152c** больше, чем для молекул **152a,b,d**. Это можно объяснить наличием σ - и σ - π -делокализации в полисила-нах.^{282–284}

В работе²⁸⁵ использовали фрагмент S—S для прерывания цепи сопряжения. Для молекул **153** величины β получали путем измерения HRS при $\lambda = 1064$ нм в CHCl₃, используя в качестве стандарта значение $17 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ для соединения **1**.

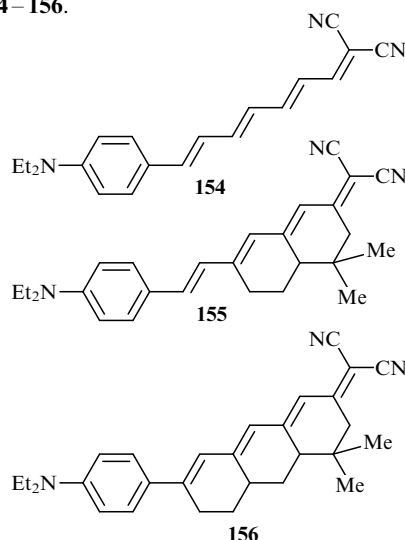


Молекула	153a	153b	153c	153d
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	36	102	98	44
$\lambda_{\max}$, нм	304	319	321	317

Из представленных данных видно, что введение более сильных D/A-групп оказывает большее влияние на β , чем на $\lambda_{\max}$. Значения $\lambda_{\max}$ достаточно низки, и молекулы оптически прозрачны во всем видимом диапазоне спектра. При сравнении гиперполяризуемостей авторы использовали значение

$55.4 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ для молекулы **2**, однако оно определено в других условиях и сильно занижено. Например, из экспериментальных данных, полученных в одинаковых условиях,²⁸⁶ следует, что значение β для молекулы **2** почти в 9 раз больше β для молекулы **1**, т.е. для сравнения надо использовать значение $\sim 150 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ, которое в ~ 1.5 раза выше, чем для дисульфидного аналога, однако соединение **2** менее оптически прозрачно ($\lambda_{\max} = 427$ нм в CHCl₃).

Для повышения термической стабильности D- π -A-систем с полиеновым π -мостиком предложено использовать^{287–289} стерически стабилизированные полиены **154–156**.



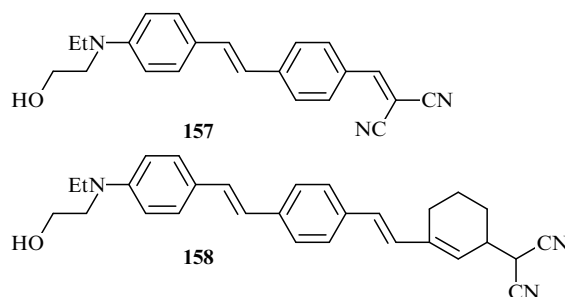
Спектр поглощения измеряли в 1,4-диоксане, а β получали из измерений ВГИЭП в хлороформе ($\lambda = 1907$ нм); температуры разложения (T_p), оцененные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для соединений **154–156** составили 170, 317, 343°C соответственно.

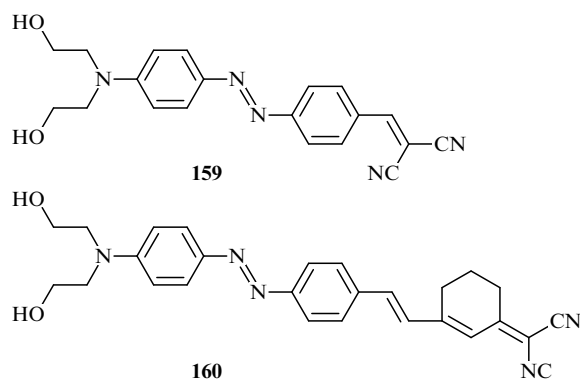
Оптические и термические характеристики стерически стабилизированных π -сопряженных молекул следующие:

Молекула	154	155	156
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	453	378	—
$\lambda_{\max}$, нм	563	538	518

Полученные данные показали, что использование циклогексеновых фрагментов приводит одновременно к некоторому увеличению оптической прозрачности и значительному повышению термической стабильности. Как и следовало ожидать, вследствие уменьшения $\lambda_{\max}$ значение β также понижается.

В работах^{290, 291} исследованы стерически стабилизированные π -сопряженные молекулы **157–160**. Спектр поглощения измеряли в хлороформе, а β получали по данным измерений HRS в метаноле ($\lambda = 1064$ нм).

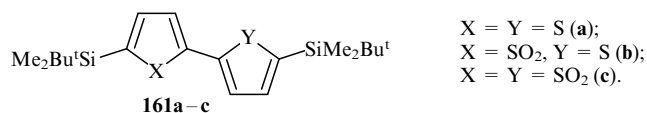




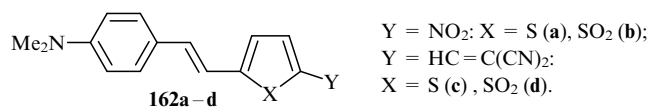
Молекула	157	158	159	160
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	1393	1564	1086	2890
$\lambda_{\max}$, нм	493	474	508	490

Несмотря на то что в молекулах, содержащих циклогексеновый фрагмент, π -цепочка более протяженная, длина волны поглощения у них несколько меньше, а β выше.

Результаты работ^{292, 293} свидетельствуют о возрастании термической стабильности при переходе от тиофенсодержащих соединений к их аналогам, включающим тиофен-1,1-диоксид (молекулы **161**, измерения $\lambda_{\max}$ в растворе CHCl_3).²⁹³

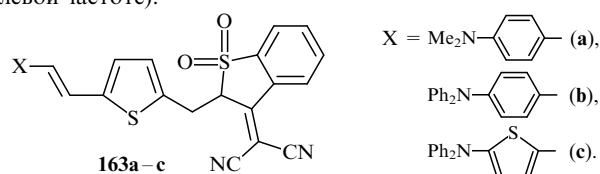


Молекула	161a	161b	161c
$\lambda_{\max}$, нм	326	390	406
$T_{\text{пл}}$, °C	118	137	226



Молекула	162a	162b	162c	162d
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	61.4	116.1	84.7	175.7

Гиперполяризуемость при этом также возрастает (молекулы **162**, (расчет FF/AM1 в статическом пределе)²⁹² вследствие потери ароматичности в пятичленных гетероциклах. Последнее обстоятельство, однако, приводит к сужению диапазона оптической прозрачности. Возрастание β , по-видимому, связано с акцепторными свойствами группы SO₂, исследованными в работе²⁹⁴, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения гиперполяризуемостей для молекул **163** (измерения в CH_2Cl_2 при $\lambda = 1907$ нм, экстраполяция к нулевой частоте).



Молекула	163a	163b	163c
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	3070	2320	4880
$\lambda_{\max}$, нм	704	660	738

Использование amino- или алкиламиногрупп в качестве доноров наиболее предпочтительно для получения высоких значений β , однако такие соединения менее термически стабильны, чем, например, их алкоксианалоги.^{295, 296} В связи с

Таблица 24. Оптические и термические характеристики D/A-стильбена и его аналогов.

Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	$\lambda_{\max}$, нм	T_p , °C	Примечание	Ссылки
2	42.1	438	290	Измерения оптических характеристик в CHCl_3 , β получена из измерений ВГИЭП ($\lambda = 1907$ нм), экстраполированных к нулевой частоте, использовали двухуровневую модель; T_p определена методом ДСК	297–299
164	37.3	436	358	То же	297–299
165a	52.2	582	213	»	297–299
165b	68.2	582	295	»	297–299
166a	60.1	548	259	»	297–299
166b	71.8	550	356	»	297–299
167a	17.7	417	288	Измерения $\lambda_{\max}$ в гексане; β рассчитана методом FF/AM1 в статическом пределе; T_p определена методом термогравиметрического анализа (ТГА)	300
167b	20.0	411	313	То же	300
168a	6700 ^a	640	240	Измерения оптических характеристик в диоксане; $\mu\beta$ (10^{-48} ед. СГСЭ) получена из измерений ВГИЭП ($\lambda = 1907$ нм); T_p определена методом ТГА	301
168b	3510 ^a	601	315	То же	301
168c	—	683	295	$\lambda_{\max}$ измерена в CHCl_3 ; T_p определена методом ТГА	302

^a Приведено значение $\mu\beta$.

этим Мулен с соавт.^{297–299} и другие авторы (см.^{300–302}) предложили использовать диариламиногруппу, показав, что это приводит к значительному повышению термической стабильности без сужения диапазона оптической прозрачности (табл. 24, молекулы **2**, **165a**–**168a** и **164**, **165b**–**168b**, **168c**).

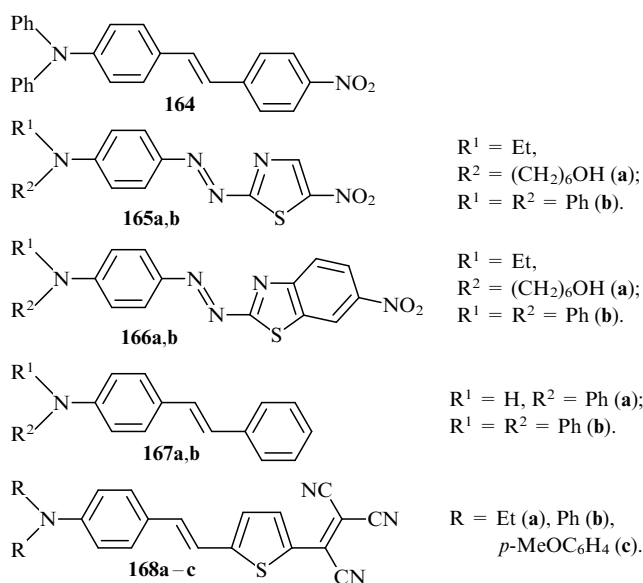
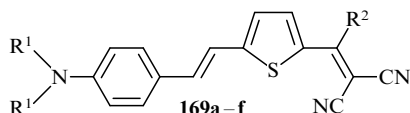
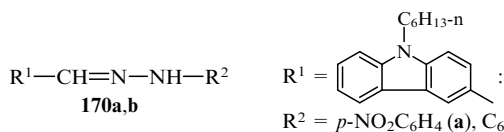
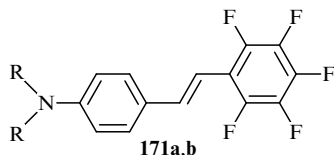


Таблица 25. Температура разложения (метод ДСК), положение максимума поглощения и гиперполяризуемость соединений **169–171**.

Молекула	$\beta_0 \cdot 10^{30}$ ед СГСЭ	$\lambda_{\max}$, нм	T_p , °C	Примечание
169a	—	640	240	Измерения $\lambda_{\max}$ в диоксане
169b	—	591	310	То же
169c	—	601	315	»
169d	—	553	340	»
169e	95	431	—	β_0 : измерения HRS в метаноле при $\lambda = 1064$ нм; $\lambda_{\max}$: измерения в метаноле
169f	84	344	—	То же
170a	46	423	—	»
170b	62	331	—	»
171a	100 ^a	341	177	$\mu\beta \cdot 10^{48}$: измерения ВГИЭП в CHCl_3 при $\lambda = 1907$ нм; $\lambda_{\max}$: измерения в CH_2Cl_2
171b	110 ^a	379	> 300	То же

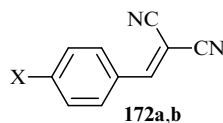
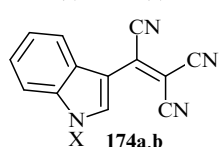
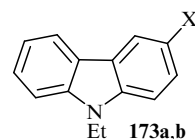
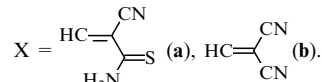
^a Приведено значение $\mu\beta$.

Использование тетра- и пентафторфенильной групп (молекулы **169–171**) как акцепторов вместо π -акцепторных групп приводит к расширению диапазона оптической прозрачности и увеличению термической стабильности ^{303–305} (табл. 25, соединения **169a,c,e**, **170a** и **169b,d,f**, **170b**). Данные, представленные в табл. 25, свидетельствуют также о том, что нельзя однозначно предсказать изменение β при переходе от нитрофенил- к пентафторфенильному акцептору (молекулы **169e,f** и **170a,b**). Это зависит не только от силы заменяемой акцепторной группы, но и от строения π -системы и донора. Видно, что при переходе от группы NAlk_2 к NPh_2 значительно повышается термическая стабильность соединений (молекулы **169a–d**, **171a,b**).

 $R^1 = \text{Bu}$; $R^2 = \text{CN}$ (**a**), $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ (**b**); $R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{CN}$ (**c**), $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ (**d**). $R^1 = \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$; $R^2 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**e**), C_6F_5 (**f**). $R^2 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**a**), C_6F_5 (**b**). $R = \text{Me}$ (**a**), Ph (**b**).

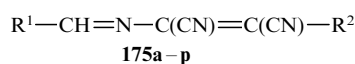
В работах ^{306,307} для повышения термической стабильности предложено использовать $\text{D}-\pi-\text{A}-\text{D}'$ -молекулы; в качестве D' была взята аминогруппа, являющаяся активным центром для образования Н-связей. Значение температуры плавления непосредственно не связано ни с энергией кристаллической решетки, ни с наличием в структуре Н-связывания, однако литературные данные (см., например, ^{308–311}) показывают, что для близких по строению молекул, отличающихся

наличием/отсутствием центров образования Н-связей, температуры плавления выше, если в кристалле присутствуют Н-связи. В кристаллах соединений **172a–174a** есть Н-связи, и их температура плавления заметно выше, чем кристаллов **172b–174b**, в которых Н-связи отсутствуют.

 $X = \text{HO}$ (**a**), MeO (**b**). $X = \text{H}$ (**a**), $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (**b**).

Молекула	172a	172b	173a	173b	174a	174b
$T_{\text{пл}}$, °C	188	114	216	157	275	145

Результаты исследования ^{306,307} иминов **175** и их $\text{D}-\pi-\text{A}-\text{H}$ -аналогов (дипольные моменты и гиперполяризуемости рассчитаны методом FF/AM1 в статическом пределе; измерения $\lambda_{\max}$ в ТГФ) представлены в табл. 26.

 $R^1 = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $R^2 = \text{NH}_2$ (**a**); $R^1 = \text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**b**), H (**c**); $R^1 = \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**d**), H (**e**); $R^1 = \text{Et}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $R^2 = \text{NH}_2$ (**f**); $R^1 = \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**g**), H (**h**); $R^1 = \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**i**), H (**j**); $R^1 = \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**k**), H (**l**); $R^1 = \text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**m**), H (**n**); $R^1 = \text{Ph}-\text{C}_6\text{H}_4-$: $R^2 = \text{NH}_2$ (**o**), H (**p**).**Таблица 26.** Температуры плавления, оптические и кристаллографические характеристики иминов и их $\text{D}-\pi-\text{A}-\text{H}$ -аналогов.

Молекула 175	μ , Д	$\beta_0 \cdot 10^{51}$, $\text{Кл} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{В}^{-2}$	$\lambda_{\max}$, нм	$T_{\text{пл}}$, °C	Пр. гр.
a	4.5	54	375	209–210	$Pca2_1$
b	5.1	64	374	220–221	$Pna2_1$
c	6.0	81	—	—	—
d	6.2	87	414	222–223	$P2_1/c$
e	6.5	109	—	—	—
f	7.4	140	430	211–212	$C2/c$
g	6.8	189	442	210–211	$Pca2_1$
h	8.1	242	—	—	—
i	5.3	34	384	207–208	$P2_1/c$
j	5.7	46	—	—	—
k	5.8	41	387	219–220	$P2_1$
l	6.0	55	—	—	—
m	6.8	71	379	217–218	$Pna2_1$
n	8.0	83	—	—	—
o	7.3	99	395	213–214	$P2_1/c$
p	8.2	128	—	—	—

Видно, что при замещении атома водорода аминогруппой гиперполяризуемость несколько уменьшается, но при этом уменьшается и дипольный момент. Последнее обстоятельство, а также наличие активных центров образования Н-связей способствуют повышению вероятности кристаллизации в нецентросимметричных пространственных группах. Пять из девяти исследованных соединений кристаллизуются в таких группах.

2. Молекулы с двух- и трехмерной гиперполяризуемостью

Для молекул с двух- и трехмерной гиперполяризуемостью в тензоре β становятся значимыми недиагональные компоненты, вносящие дополнительный вклад в величину β .^{312, 313} На примере 1,3-динитро-4,6-диаминобензола показано, что диагональный коэффициент β_{zzz} на порядок меньше, чем β_{xxx} .³¹⁴ В серии работ^{315–319} исследованы так называемые V- или X-образные молекулы **176–182**. Сравнение молекулы **176** с **177**, **178** и **179** с **180** показало, что с присоединением второй донорной группы значение β , как минимум, удваивается, повышается термическая стабильность, но несколько сужается диапазон оптической прозрачности (табл. 27). При сравнении молекул **181** и **182** видно, что добавление второй акцепторной группы помимо увеличения β и T_p приводит к расширению диапазона оптической прозрачности.

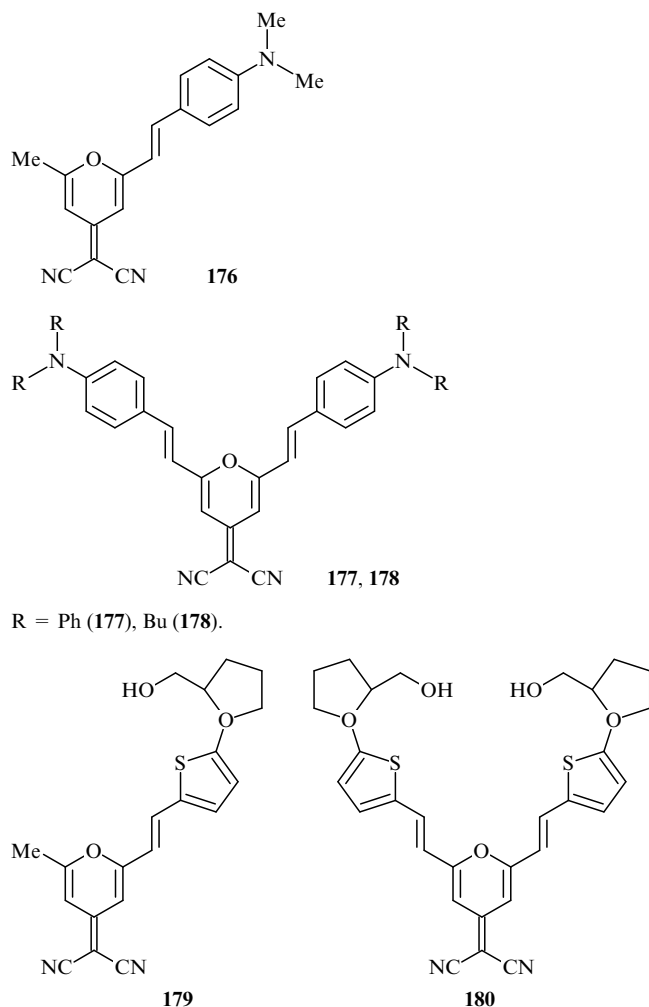
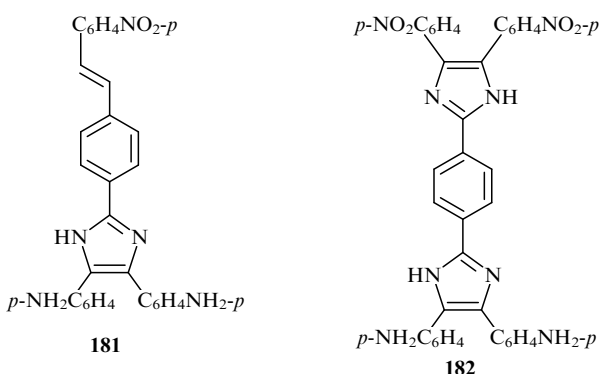


Таблица 27. Оптические характеристики и температуры разложения соединений **176–182**.

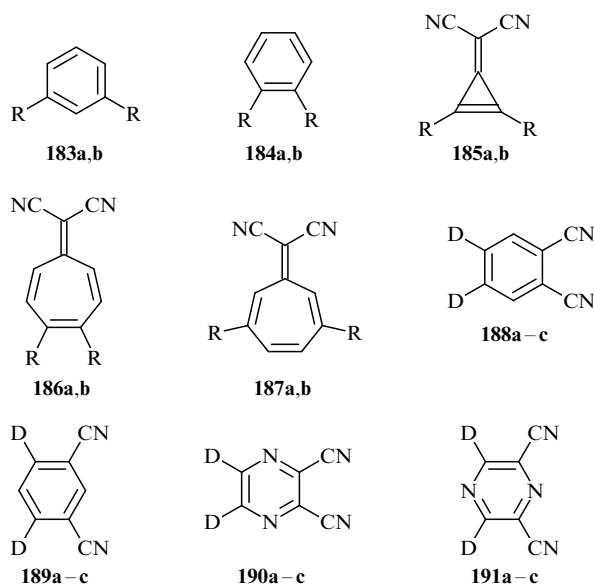
Молекула	$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	$\lambda_{\max}$, нм	T_p , °C
176	88.8 ± 6.6	468	332
177	175 ± 3	486	404
178	197 ± 2	496	348
179	1043 ^a	541	301
180	5920 ^a	564	315
181	34.8	401	335
182	50.9	384	377

Примечание. Для соединений **176–180** величины β и $\mu\beta$ получены из измерений ВГИЭП при $\lambda = 1907$ нм в хлороформе, для соединений **181**, **182** — из расчета (FF/AM1 в статическом пределе), T_p получена методами ДСК для **176–178** и ТГА для **179–182**.

^a Приведено значение $\mu\beta \cdot 10^{48}$, ед. СГСЭ.



Подробное теоретическое исследование изменений гиперполяризуемости X-образных молекул **183–191** проводили на примере ряда небольших π -сопряженных систем.³²⁰



R = NH₂ (a), OH (b); D = NH₂ (a), OMe (b), Br (c).

Результаты этого исследования представлены в табл. 28. Если система координат выбрана так, что ось Y перпендикулярна плоскости молекулы, то основной вклад в общую гиперполяризуемость β_{tot} вносят компоненты β_{xxz} , β_{yyz} и β_{zzz} . Для таких молекул оптимизация величины

$$\beta_{\text{tot}} = \beta_{xxz} + \beta_{yyz} + \beta_{zzz}$$

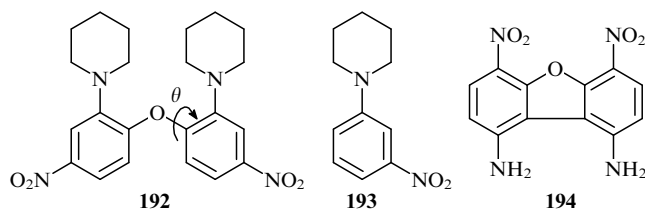
Таблица 28. Значения статических гиперполяризуемостей (10^{-30} ед. СГСЭ) X-образных молекул **183**–**191**.

Молекула	β_{xxz}	β_{yyz}	β_{zzz}	β_{tot}	φ , град	Молекула	β
183a	310	42	35	386	121	188a	6.8
183b	218	–63	–38	–320	116	188b	3.4
184a	110	56	362	528	56	188c	3.0
184b	–99	–97	–307	–503	60	189a	3.5
185a	374	–19	–54	301	60	189b	1.9
185b	282	10	107	399	61	189c	1.8
186a	696	–152	2302	2846	27	190a	5.2
186b	566	5	2181	2752	24	190b	3.2
187a	1277	–76	–671	530	76	190c	1.9
187b	725	–25	579	1279	77	191a	2.1
						191b	1.2
						191c	1.6

Примечание. Для молекул **183a**–**187b** расчет FF/MP2/6-31+G*,³²⁰ для молекул **188a**–**191c** расчет FF/AM1.³²¹

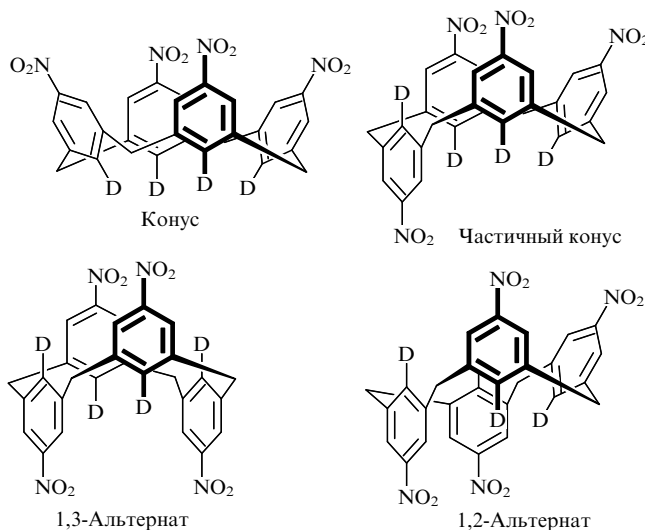
зависит от согласованного выбора D/A-заместителей и угла между направлениями переноса заряда φ . Например, при переходе от молекул **183** к **184** абсолютные значения β увеличиваются вследствие изменения угла φ . При сравнении соединений **185b** с **185a** и **187b** с **187a** оказывается, что увеличение силы D-группы (переход от гидроксигруппы к аминогруппе) приводит к уменьшению β , а для соединений **186a** и **186b** имеет место обратная зависимость. Также интересно отметить, что при переходе от структур **186** к **187** изменяется относительная значимость вкладов β_{xxz} и β_{zzz} . Исследования дидонор/диакцептор-замещенных шестичленных циклов³²¹ (см. табл. 28) дают сходные результаты. В молекулах, где донорные группы занимают соседние положения, значения β выше.

В работе³²² исследовали молекулы **192** и **193** (FF/AM1, статический предел). Молекула **192** проявляет в несколько раз большую НЛО-активность и она более оптически прозрачна. Однако ее строение не плоское. В то же время данные работы³²³ свидетельствуют о значительном возрастании β при $\theta \rightarrow 0$. Для фиксации плоского строения авторы исследовали соединение **194** и получили достаточно высокое значение β (SOS/INDO/CIS, $\lambda = 1064$ нм).



Молекула	192	193	194
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	8.9	2.9	472
λ_{max} , нм	377	393	—

В одной молекуле каликс[4]аренов, как и в V-образных системах, несколько D/A-пар. Такие молекулы изучали в серии работ^{324–326}. Их возможные конформации следующие:



Интересно, что область максимального поглощения постоянна для всех конформеров,³²⁴ что свидетельствует об отсутствии влияния ориентации D/A-фенильных фрагментов на это свойство. Однако значение гиперполяризуемости существенно зависит от их относительного расположения. Экспериментальные и теоретические данные, подтверждающие эти заключения, приведены в табл. 29.

Для 1,2- и 1,3-альтернатов расчеты предсказывают значение β , близкое к нулю, что согласуется с экспериментально найденной нулевой величиной для 1,3-конформера.

Таблица 29. Расчетные и экспериментальные значения β (10^{-30} ед. СГСЭ) и λ (нм) для D/A-каликс[4]аренов.

Конформация	Донор	$\beta_{вгизп}$ (расчет)	β_{hrs} (расчет)	$\beta_{вгизп}$ (эксперимент)	β_{hrs} (эксперимент)	λ_{max} (расчет)	λ_{max} (эксперимент)
Конус	ОН	22.9	23.8	—	—	290	—
Частичный конус	ОН	12.5	12.8	—	—	290	—
1,2-Альтернат	ОН	6.3	7.1	—	—	290	—
1,3-Альтернат	ОН	0.1	0.3	—	—	290	—
Конус	ОМе	22.1	24.4	30.0	27.0	290	291
Частичный конус	ОМе	11.8	13.8	27.0	—	290	291
1,2-Альтернат	ОМе	1.0	1.1	—	—	290	—
1,3-Альтернат	ОМе	0.8	0.8	0	0	290	291
Мономер ^a	ОМе	12.5	13.1	12.0	—	301	302
Димер ^a	ОМе	18.3	18.3	—	—	284	—

Примечание. Расчетные значения β получены³²⁶ методом SOS в приближении INDO/CIS;

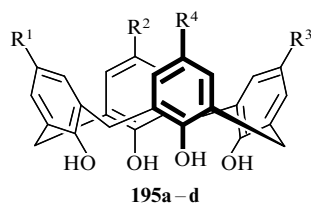
$\beta_{вгизп}$ (расчет) = $\beta_{zzz} + \frac{1}{3}(\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx} + \beta_{yyz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})$; β_{hrs} (расчет) = $\sqrt{\frac{35}{6}} \langle \beta_{hrs}^2 \rangle$, где $\langle \beta_{hrs}^2 \rangle = \langle \beta_{zzz}^2 \rangle + \langle \beta_{xxz}^2 \rangle$, см. уравнение (8),

(9); экспериментальные измерения проведены в растворе CHCl_3 при $\lambda = 1064$ нм.^{324, 325}

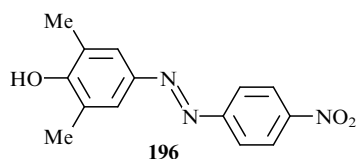
^a Данные для *o,o'*-диметил-*n*-нитрофенола.

Это связано с полной компенсацией НЛО-активности D/A-фенильных фрагментов. Соотношение активности конус/частичный конус зависит от наклона фенильных колец. В работе³²⁶ также сравнивали гиперполяризуемости NH₂/OH-замещенного каликс[4]арена в конформации конус с мономером *o,o'*-диметил-*n*-нитрофенола и его димером, построенным из параллельно расположенных молекул. Как видно из табл. 29, аддитивная схема не пригодна для оценки β ни димера, ни каликс[4]арена (с поправкой на непараллельность колец), что говорит о взаимодействии между π -системами. О значительном влиянии межмолекулярных π - π -взаимодействий на оптические свойства свидетельствуют также результаты работ^{327–329}.

К аналогичным выводам приводят и результаты исследования NO₂/OH-замещенных каликс[4]аренов **195a–d** в конформации конус.^{330, 331}



$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N (a)}$; $R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = R^4 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N (b)}$; $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = R^4 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N (c)}$; $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N (d)}$.

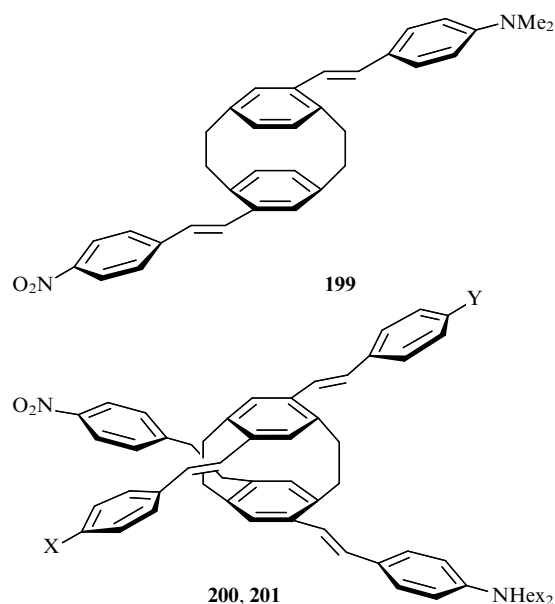
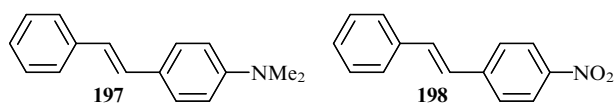


Молекула	195a	195b	195c	195d	196
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	296.6	275.2	302.6	233.1	186.7
λ_{max} , нм	374	378	382	378	387

Измеренные значения HRS (ТГФ, $\lambda = 1064$ нм) для тетрагидроксикаликс[4]арена, последовательно замещенного *n*-нитрофенилазогруппами (молекулы **195**), приведены в сравнении с мономерным аналогом **196**. Величина λ_{max} каликс[4]аренов практически не зависит от числа акцепторных групп и несколько ниже, чем у мономера, а значение β оказывается выше. Вариации β , по-видимому, объясняются разной относительной ориентацией фрагментов каликс[4]арена, которая зависит от стерического взаимодействия заместителей.

Важно, что при переходе от мономера к молекулам каликс[4]аренов (т.е. тетрамерам) полоса поглощения несколько смещается в коротковолновую область, а β возрастает. В случае последовательного соединения мономеров, безусловно, можно добиться гораздо большей НЛО-эффективности, но за счет значительного сужения диапазона оптической прозрачности.

Еще одним примером молекул с «нестандартной» сопряженной системой (соединения сравнения **197**, **198**) являются производные парациклофана **199–201**.^{332–334}



$X = \text{NHex}_2$, $Y = \text{NO}_2$ (**200**); $X = \text{NO}_2$, $Y = \text{NHex}_2$ (**201**);
 $\text{Hex} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 30, однозначно свидетельствуют о наличии переноса электронной плотности через пространство между двумя фенильными циклами. Аддитивная оценка гиперполяризуемости молекулы **199**, как суммы гиперполяризуемостей молекул **197** и **198** дает значение, меньше экспериментального более чем в 3 раза. При относительно высоком значении β молекулы **199** она остается оптически прозрачной практически во всем видимом диапазоне. Для молекул **200** и **201** аддитивная модель достаточно хорошо описывает векторную часть ($\beta_j = 1$) тензора, однако оказывается непригодной для оценки септорной части ($\beta_j = 3$), вносящей доминирующий вклад. Следует также отметить, что о наличии переноса заряда в замещенных парациклофанах свидетельствуют и данные топологического анализа функции распределения электронной плотности по данным прецизионного РСА. Введение в одно из бензольных колец OH-группы (сильного донора) приводит к появлению между атомами углерода, принадлежащими к разным кольцам, критической точки (3, -1), отвечающей в рамках теории Бейдера[‡] химическому взаимодействию,³³⁵ однако для незамещенного парациклофана и для его хиноидного аналога соответствующей критической

Таблица 30. Оптические характеристики ($\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ) монозамещенных стильбенов и D/A-замещенных парациклофанов.

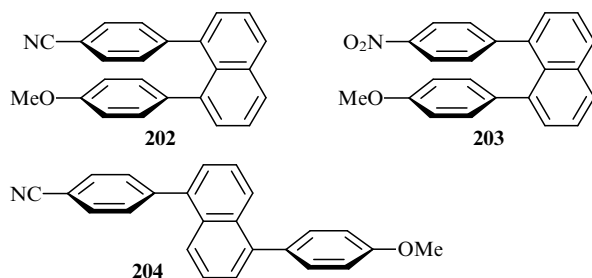
Молекула	β	λ_{max} , нм	Молекула	$ \beta_j = 1 $	$ \beta_j = 3 $	$ \beta_{j=1}^{\text{ad}} $	$ \beta_{j=3}^{\text{ad}} $
197	9	320	200	190	430	170	620
198	9	345	201	260	580	290	0
199	60	378					

Примечание. Все измерения проведены в хлороформе; для молекул **197–199** приведены данные измерений ВГИЭП, экстраполированные к нулевой частоте, полученные при $\lambda = 1907$ нм для соединений **197** и **198**, а также при $\lambda = 1064$ нм для структуры **199**;³³² для молекул **200**, **201** представлены данные измерений HRS при $\lambda = 1320$ нм.^{333, 334}

[‡] Р.Бейдер. *Атомы в молекулах*. Мир, Москва, 2001.

точки не наблюдается, т.е. перенос заряда через пространство, по-видимому, отсутствует.^{336, 337}

В работе³³⁸ экспериментально исследованы оптические характеристики (измерения HRS в CHCl_3 , $\lambda = 1064$ нм) производных нафталина **202**–**204**.



Молекула	202	203	204
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	26	32	18
λ_{max} , нм	298	308	312

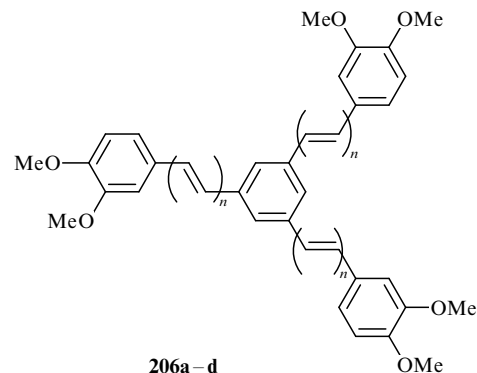
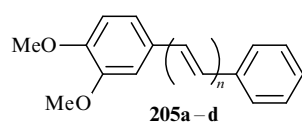
По-видимому, наличием взаимодействия через пространство объясняется и большее значение β молекулы **202** по сравнению с молекулой **204**. Результаты PCA³³⁸ для молекулы **203** показали, что фенильные кольца ориентированы практически параллельно друг другу и развернуты на 62.6° относительно центрального нафталинового фрагмента. Полосы поглощения молекул **202** и **203** смещены в коротковолновую область по сравнению с полосой поглощения молекулы **204**, а их гиперполяризуемости в 1.5–2 раза выше. Таким образом, если в сопряженной системе имеет место перенос электронной плотности через пространство, то это не приводит к сужению диапазона оптической прозрачности, но вызывает рост β .

Октупольные молекулы, имеющие ось симметрии третьего порядка и нулевой дипольный момент, рассмотренные Зиссом с соавт.,^{339, 340} представляют еще один класс соединений, перспективных для дизайна НЛО-материалов. Векторная часть тензора β октупольных молекул равна нулю, а септорная часть остается значимой³⁴¹ и вносит вклад в макроскопические свойства соединения. Одно из преимуществ таких систем — повышение вероятности кристаллизации в нецентросимметричных пространственных группах из-за отсутствия диполь-дипольных взаимодействий.^{342, 343}

В предположении не взаимодействующих заместителей (т.е. когда эффекты D/A-пар аддитивны) можно показать,³⁴⁴ что при переходе от дипольной молекулы к октупольной (с теми же заместителями и π -мостиком) гиперполяризуемость увеличивается в 1.5 раза.

В работе³⁴⁵ сравнивали оптические характеристики *p*-NA и триаминотринитробензола (ТАТБ). Величины β , оцененные как нормы тензоров (уравнение (4), FF/AM1), равны 12.1 и $22.2 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ, а максимумы поглощения приходятся на 4.6 и 5.3 эВ для *p*-NA и ТАТБ соответственно,³⁴⁴ т.е. ТАТБ более оптически прозрачен.

Сравнение оптических характеристик дипольных и октупольных систем авторы исследования³⁴⁶ проводили на примере молекул **205a–d** и **206a–d**.

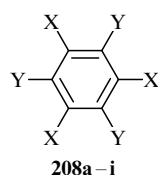
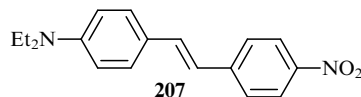


$n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d).

Молекула	205a	205b	205c	205d	206a	206b	206c	206d
$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	18.5	29.0	40.4	52.0	27.4	44.4	58.6	72.0
λ_{max} , нм	391	426	455	480	396	434	458	484

Полученные данные (SOS/INDO/S, оценка β по уравнению (4)) обнаруживают некоторые тенденции, характерные и для одномерных полярных молекул. С увеличением цепи сопряжения растут значения β и λ_{max} . Сравнения соответствующих молекул в сериях **205a–d** и **206a–d** свидетельствуют о более высокой НЛО-активности октупольных систем и указывают на незначительный батохромный сдвиг их полос поглощения.

В работах^{347–351} исследовали оптические и термические свойства октупольных молекул. Данные измерений HRS, экстраполированные к нулевой частоте в рамках трехуровневой модели, и результаты ТГА представлены в табл. 31. В работе³⁴⁷ также сравнивали оптические характеристики ди- (**207**) и октупольных (**208a–i**) молекул.



X = NO₂; Y = *p*-Et₂NC₆H₄–CH=CH (a);
X = OMe; Y = *p*-O₂NC₆H₄–CH=CH (b),
p-[(NC)₂CH]C₆H₄–CH=CH (c);
X = CN; Y = NMe₂–CH=CH (d),
p-Et₂NC₆H₄–CH=CH (e),
p-Ph₂NC₆H₄–CH=CH (f),
p-Bu₂N–(C₆H₄–CH=CH)₂ (g),
p-Hex₂N–(C₆H₄–CH=CH)₂ (h),
p-Et₂NC₆H₄–N=N–C₆H₄–CH=CH-*p* (i).

Таблица 31. Оптические и термические характеристики молекул **207**, **208**.

Молекула	$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	λ_{max} , нм	T_p , °C	Условия эксперимента	
				λ , нм	растворитель
207	43	450	—	1560	CHCl_3
208a	63	428	278	1560	CHCl_3
208b	11	370	305	1560	CHCl_3
208c	35	415	354	1560	CHCl_3
208d	25	389	340	1560	CHCl_3
208e	65	493	390	1560	CHCl_3
208f	124	488	422	1560	CHCl_3
208g	116	499	340	1560	CHCl_3
208h	348	480	—	1064	ТГФ
208i	246	485	—	1064	ТГФ

Значение β октупольных молекул **208** выше, чем их дипольных аналогов **207**. К тому же октупольные молекулы оптически более прозрачны. Как и следовало ожидать, с удлинением цепи сопряжения (молекулы **208d,e,g**) и при переходе к более сильным акцепторам (**208b,c**) гиперполяризуемость растет, а диапазон оптической прозрачности сужается. Интересно, что при замещении Et-групп при атоме азота в соединении **208e** фенильными фрагментами (**208f**) не только повышается термическая стабильность, но и значительно увеличивается β и происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения. Замена фрагмента $\text{CH}=\text{CH}$ (**208h**) на $\text{N}=\text{N}$ (**208i**) приводит к снижению β из-за уменьшения сопряжения π -мостика. Несколько странно, что гиперполяризуемости молекул **208g** и **208h**, отличающихся лишь алкильным фрагментом, различаются в 3 раза. Растворители, использованные в эксперименте, близки по полярности, а приведенные значения, как упоминалось выше, экстраполированы к нулевой частоте. По-видимому, данный результат — свидетельство неадекватности трехуровневой модели экстраполяции экспериментальных данных, полученных при разных длинах волн падающего излучения. Анализ литературных данных показал, что использование двух- и трехуровневых моделей для экстраполяции гиперполяризуемости может привести к неверным результатам.³⁵²

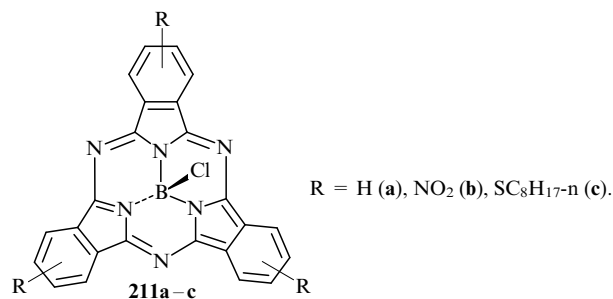
Анализ оптических характеристик молекул **209**, **210** также свидетельствует о сходной зависимости β от строения дипольных и октупольных систем. Молекулы с длинными цепями сопряжения (**209e,f**) характеризуются высокими значениями β и λ_{max} (табл. 32). Сравнение гиперполяризуемостей соединений **209a** и **209b** показало справедливость концепции вспомогательных D/A-групп. Присоединение донора к электроноизбыточному тиюфеновому циклу энергетически более выгодно, чем присоединение акцептора. В молекулах **210a–d** присутствуют σ -фрагменты (CH_2 и CH_2-CH_2), что обуславливает высокую оптическую прозрачность этих соединений ($\lambda_{\text{max}} < 300$ нм), причем использование фрагмента CH_2-CH_2 более выгодно. При сравнении молекул **209c** и **209d**, а также **209e** и **209f** видно, что использование акцепторной сульфогруппы приводит не только к увеличению β , но и к расширению области оптической прозрачности по сравнению с аналогичными молекулами с донорной аминогруппой. В исследовании³⁵⁸, посвя-

Таблица 32. Оптические характеристики октупольных НЛО-активных молекул.

Молекула	$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ	λ_{max} , нм	Метод получения	Ссылки
209a	79	392	Метод SOS в приближении	353
209b	29	437	INDO/CISD при $\lambda = \infty$	
209c	29	387	Измерения HRS (растворитель CHCl_3):	354
209d	30	342	$\lambda = 1060$ нм для 209c,d ;	355
209e	150	407	$\lambda = 1340$ нм для 209e,f	356
209f	250	377		
210a	12.1	269	Расчет FF/AM1	357
210b	16.1	267	в статическом пределе	
210c	17.4	268		
210d	23.4	267		

щенном дизайну 1,3,5-замещенных производных бензола, содержащих акцепторные группы на концах π -сопряженных заместителей, показано, что эти производные обладают оптической прозрачностью в более широком диапазоне (например, для 1,3,5-($p\text{-CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}$)₃-2,4,6-(MeO)₃ C_6H_3 $\lambda_{\text{max}} = 317$ нм, $\beta = 39 \pm 5 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ, измерения HRS в CHCl_3 при $\lambda = 800$ нм).

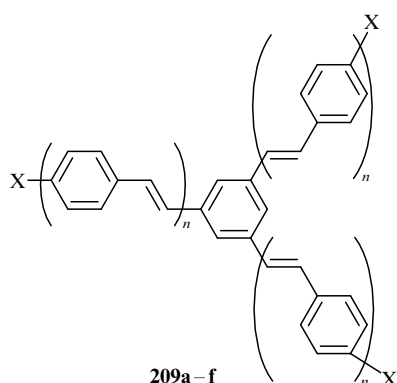
Субфталоцианины также относятся к системам со значительным вкладом недиагональных компонент тензора β и имеют приближительную симметрию C_3 .³⁵⁹ В серии работ^{360–362} исследовали D/A-замещенные и незамещенные субфталоцианины **211**.



Приведенные в табл. 33 результаты (измерения HRS в CHCl_3) получены при использовании различных длин волн падающего излучения, что затрудняет их сравнение. Например, высокие значения β по данным работы³⁶¹ объясняются, по мнению авторов статьи³⁶², вкладом флуоресценции на длине волны второй гармоники и невозможностью выделения ее интенсивности. Несколько неожиданы результаты сопоставления данных для молекулы **211a**, измеренных при $\lambda = 1064$ нм, со значениями β для молекул **211b,c**. Можно было ожидать, что введение заместителей приведет к более высоким значениям гиперполяризуемости, однако представленные данные свидетельствуют об обратном. По-видимому, близость величины λ_{max} к частоте второй гармоники (532 нм) приводит к ее резонансному усилению, что мешает корректному сравнению. Тем не менее из полученных результатов видно, что введение в фенильные группы акцепторных заместителей предпочтительнее.

Таблица 33. Оптические характеристики ($\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ) субфталоцианинов.^{357, 359, 360}

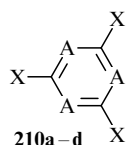
Молекула 211	λ_{max} , нм	β ($\lambda = 1064$ нм)	β ($\lambda = 1340$ нм)	β ($\lambda = 1460$ нм)
a	565	92	296	—
b	586	—	2000	144.3
c	584	—	—	76.5



X = $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-p$ (a), $n = 0$;

X = $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-p$ (b), Hex_2N (c), SO_2Me (d), $n = 1$;

X = Hex_2N (e), SO_2Me (f), $n = 2$.



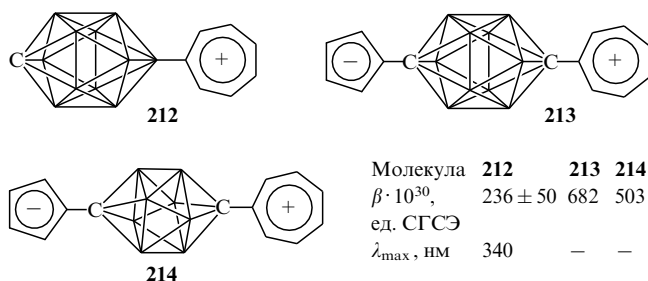
X = $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$: A = CH (a), N (b);

X = $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$: A = CH (c), N (d).

3. клозо-Карбораны

Семейство клозо-карборанов представляет несомненный интерес для нелинейной оптики, так как они термически и химически стабильны.^{363–366} Гиперполяризуемость карборанов начали изучать экспериментально и теоретически только в 1993 г.^{367, 368} Для 12-вершинных *орто*-карборанов, замещенных при атомах углерода нитро- и аминифенильными группами, были получены гиперполяризуемости, соизмеримые с поляризуемостью *p*-НА. Спустя несколько лет Абе с соавт.³⁶⁹ рассчитал оптические свойства боран-карборановой системы $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{2-}$ и получил несколько меньшие, но соизмеримые с *p*-НА значения (табл. 34). Важно отметить, что полоса поглощения исследованных полиэдрических систем находится в УФ-области ($\lambda_{\text{max}} = 260–271$ нм).

Некоторые результаты дальнейших исследований^{370–372} — измерения HRS в хлороформе при $\lambda = 1064$ нм для молекул **212** и расчеты SOS/AM1 ($\hbar\omega = 0.5$ эВ) для молекул **213**, **214** — представлены ниже.



Систематическим теоретическим исследованиям НЛО-свойств NH_2/NO_2 -замещенных 6- и 10-вершинных карборанов посвящены работы^{373–375}. В частности, были получены (CPDFT/6-31 + G*, статический предел, β_{vect} (а.е.) рассчитана по формуле (3)) следующие значения гиперполяризуемости:

Молекула	215	216	217	218	219	220	1
β	683	1154	808	403	3675	677	1745

Для сравнения приведено значение β для *p*-НА, оцененное в том же приближении.

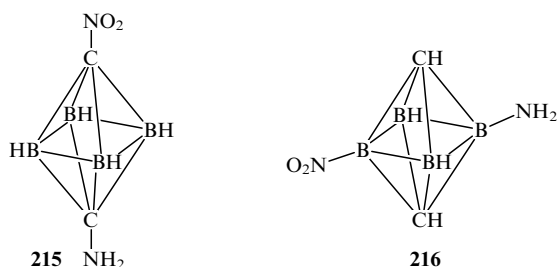
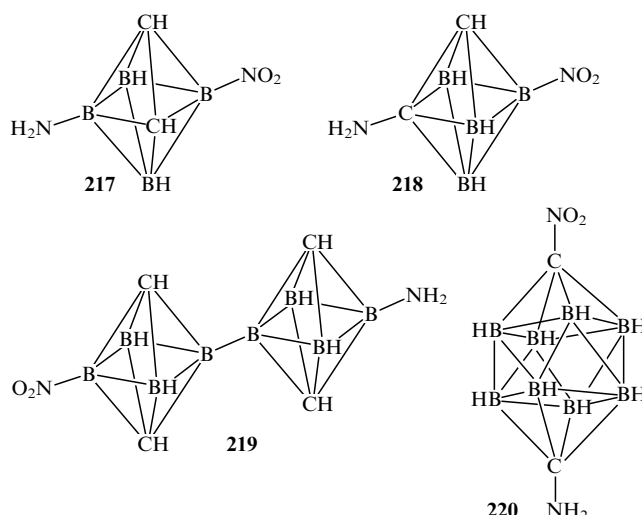


Таблица 34. Оптические характеристики изомеров $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}-o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{2-}$ и *p*-НА.

Соединение	$\beta \cdot 10^{30}$, ед. СГСЭ (HF/6-31G**)	λ_{max} , нм (CIS/6-31G**)
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}-o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{2-}$	3.4	271
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}-m\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{2-}$	3.6	265
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}-p\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{2-}$	3.6	260
<i>p</i> -НА	6.2	374



Из полученных данных видно, что гиперполяризуемости карборанов и *p*-НА соизмеримы. Это указывает на наличие сопряжения между заместителями и карборановым ядром, а также на наличие трехмерной делокализации электронов в карборанах. Об этом также свидетельствуют данные топологического анализа функции распределения электронной плотности (по данным прецизионного PCA)³⁷⁶ и необходимость использования резонансных структур при описании карборанов в рамках концепции трехцентровых связей,³⁷⁷ а результаты расчетов магнитных свойств³⁷⁸ и анализ химических свойств карборанов³⁷⁹ позволяют рассматривать их как ароматические системы. Значительное возрастание β при добавлении в цепь сопряжения второго карборанового ядра (молекулы **216**, **219**) служит еще одним доказательством аналогии между двух- и трехмерной ароматичностью. При сравнении гиперполяризуемостей молекул **215** и **220** странным, на первый взгляд, кажется то, что последняя характеризуется меньшим значением β , хотя включает более «длинный» сопряженный мостик. Это можно объяснить большей ароматичностью молекул 10-вершинных карборанов по сравнению с 6-вершинными.³⁸⁰

Приведенные данные однозначно свидетельствуют, что использование карборанов в качестве строительных блоков сопряженных мостиков приводит, во-первых, к увеличению диапазона оптической прозрачности и, во-вторых, позволяет получать относительно высокие значения гиперполяризуемостей. Принимая во внимание высокую термическую стабильность карборанов, их можно рассматривать как весьма перспективный класс соединений для нелинейной оптики.

V. Конструирование нелинейно-оптических кристаллов

Поиск материалов с высокими значениями кристаллической нелинейной оптической восприимчивости d_{ijk} включает два основных этапа. На первом этапе отбирают наиболее перспективные соединения на основании данных об их молекулярных свойствах. На следующем этапе проводят оценку d_{ijk} с использованием различных теоретических³⁸¹ и экспериментальных^{3, 382} методов.

1. Экспериментальные методы определения нелинейно-оптической восприимчивости кристаллов

Нелинейную оптическую восприимчивость кристаллов измеряют как на монокристаллических образцах, так и на порошках. В первом методе^{383–385} регистрируют интерференцию

(«полосы Мейкера») излучения второй гармоники после прохождения через монокристаллический образец и сравнивают интенсивность в максимумах с эталоном. Данный метод позволяет определить все компоненты тензора восприимчивости. Для измерения конкретной компоненты d_{ijk} используют плоскопараллельные образцы, вырезанные по определенным граням, которые полируют.

В общем случае фазовые скорости падающей волны с частотой ω и вторичной волны (2ω) различны, и интенсивность регистрируемого излучения невелика, однако в большинстве органических кристаллов существуют так называемые направления синхронизма,³ вдоль которых эти скорости одинаковы и интенсивность второй гармоники растет пропорционально квадрату расстояния, пройденного вторичной волной в монокристаллическом образце. Это позволяет повысить точность измерения. При этом невозможно измерить каждую компоненту тензора в отдельности, а измеряют эффективную восприимчивость (d_{eff}). Именно величина эффективной восприимчивости представляет наибольший интерес. Зная показатели преломления, можно приближенно рассчитать направления синхронизма и оценить d_{eff} , если известны компоненты d_{ijk} .

Метод измерения НЛО-восприимчивости в поликристаллических порошках,^{386–388} основанный на сравнении интенсивности излучения второй гармоники после его прохождения через кювету, заполненную образцом, с эталоном, значительно проще, так как нет необходимости в выращивании больших монокристаллов оптического качества, их резке и полировке.

Упомянутые методы подробно описаны в работах^{3, 382}. Отметим их основные достоинства и недостатки с точки зрения использования этих методов для дизайна НЛО-материалов.

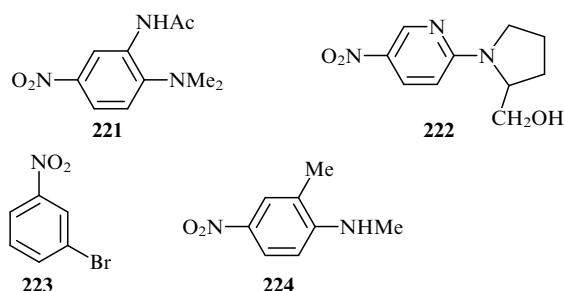
Очевидно, что метод, основанный на получении «полос Мейкера», дает полную информацию об НЛО-свойствах материала. Основной его недостаток — необходимость выращивания и обработки достаточно больших монокристаллов (объемом $\sim 1 \text{ см}^3$) оптического качества, что требует значительных затрат. Поэтому для систематического поиска НЛО-активных материалов данный метод непригоден. Метод порошка значительно проще и позволяет определить, обладает ли кристалл направлениями синхронизма, а также выяснить, насколько он перспективен. К недостаткам метода следует отнести невысокую точность измерения (не более 50%) и отсутствие информации о величинах отдельных компонент тензора НЛО-восприимчивости.

Необходимо отметить, что в общем случае для измерения НЛО-восприимчивости не требуется знания кристаллической структуры. Для наблюдения «полос Мейкера» необходимо знать лишь пространственную группу. Однако данные РСА необходимы, поскольку без знания кристаллической структуры полученную восприимчивость нельзя интерпретировать как свойство конкретного соединения. Это связано, во-первых, с явлением полиморфизма (например, порошок исследуемого вещества может оказаться смесью нескольких полиморфных модификаций), а во-вторых, нередко раство-

ритель входит в кристаллическую структуру, поэтому фактически измеряют НЛО-восприимчивость сольвата.

Теоретические методы оценки восприимчивости основаны на модели ориентированного газа^{48, 49} (см. уравнение (6)), т.е. на приближении аддитивности вкладов молекулярных гиперполяризуемостей в восприимчивость кристалла. Для нахождения компонент тензора НЛО-восприимчивости кристалла d_{ijk} необходимо знание гиперполяризуемостей молекул, факторов локального поля (при отсутствии данных, позволяющих оценить эти факторы, можно воспользоваться приближенной формулой $f_i f_j f_k = 3$)³⁸⁹ и ориентации молекул в элементарной ячейке.

Основное различие используемых методов заключается в степени пренебрежения межмолекулярным взаимодействием. Если основываться на значениях β изолированной молекулы, то использование уравнения (6) означает полное пренебрежение межмолекулярным взаимодействием. В работе⁴⁹ были выведены формулы расчета d_{ijk} для большинства пространственных групп в предположении двумерного характера гиперполяризуемости, т.е. пригодные для молекул, имеющих строение, близкое к плоскому. Если для пространственных групп моноклинной сингонии такие формулы достаточно просты, то для более высокой симметрии кристаллов формулы громоздки. К тому же в некоторых формулах допущены опечатки. Данный метод усовершенствован и представлен в виде программы NLOP.^{50, 390} В этой программе использован полный тензор молекулярной гиперполяризуемости, т.е. с ее помощью можно рассчитывать оптические свойства молекул любого строения, кристаллизующихся в любых пространственных группах. Таким образом, сведена к минимуму возможность возникновения ошибок, связанная с «ручными» вычислениями по формулам из работы⁴⁹ (см., например, статью³⁹¹, в которой компонента d_{xyz} для 2,5-бис(бензилиден)циклопентанона завышена вдвое вследствие опечатки в формуле). Результаты расчетов модельных молекул **221–224**, для которых опубликованы экспериментальные значения d_{ijk} , показали, что в отсутствие в кристаллической структуре сильных межмолекулярных взаимодействий расчет находится в полуколичественном согласии с экспериментом (табл. 35).^{50, 390} Этого, безусловно, достаточно для оценки перспективности дальнейших исследований данного соединения.



В последнее время модель ориентированного газа была усовершенствована за счет использования приближения

Таблица 35. Значения расчетной и экспериментальной НЛО-восприимчивостей ($d_{ij} \cdot 10^9$, ед. СГСЭ) в кристаллах некоторых D/A-замещенных производных бензола.

Молекула	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{25}	Ссылки	Молекула	d_{31}	d_{32}	d_{33}	Ссылки
221						223				
расчет	67.4	16.5	3.1	16.0	50	расчет	0.73	4.83	6.93	50
эксперимент	119 ± 36	12.4 ± 2.4	3.6 ± 4.8	3.6 ± 4.8	392	эксперимент	9.6 ± 1.8	11.0 ± 3.0	19.2 ± 2.4	394
222						224				
расчет	119.2	12.9	1.0	4.5	50	расчет	34.2	4.5	2.2	50
эксперимент	114 ± 26	40 ± 10	—	—	393	эксперимент	31 ± 7	—	6.2 ± 1.4	395

супермолекулы, т.е. в качестве исходных данных для расчета d_{ijk} берутся гиперполяризуемости молекулярных ассоциатов. Это позволяет в некоторой степени (в зависимости от размера и формы ассоциата) учесть влияние окружения молекулы на ее НЛО-свойства.

В серии работ^{396–398} рассмотрены димеры *p*-NA, 2-метил-4-нитроанилина (MNA, **225**) и мочевины (**226**) соответственно. Геометрия Н-связанного димера *p*-NA получена оптимизацией в приближении HF/6-31+G**³⁹⁶; структуры димера MNA (образованного за счет слабого стэкинг-взаимодействия), а также Н-связанного димера мочевины построены по данным РСА.^{399,400} Для молекул **1**, **225** и **226** величины β_z для димеров, полученные в приближении супермолекулы и по аддитивной схеме, соответственно равны $27.6 \cdot 10^{-30}$ и $15.4 \cdot 10^{-30}$ (CPHF/6-31+G**); $10.5 \cdot 10^{-30}$ и $15.3 \cdot 10^{-30}$ (CPHF/6-31G с замороженным остовом); $0.26 \cdot 10^{-30}$ и $0.38 \cdot 10^{-30}$ ед. ГГСЭ (CPHF/DZV).

В предыдущей главе отмечено, что гиперполяризуемость в ассоциатах со стэкинг-взаимодействием между π -системами не подчиняется аддитивной схеме: при расстоянии 3.5 Å между бензольными кольцами димера *p*-NA величины β , найденные в приближении супермолекулы и по аддитивной схеме равны $20.5 \cdot 10^{-30}$ и $24.6 \cdot 10^{-30}$ ед. ГГСЭ соответственно.³²⁷ На примере *p*-NA видно, что в зависимости от строения димера аддитивная схема нарушается по-разному: ленточная структура более выгодна по сравнению с колончатой. Однако в случае мочевины значение β для Н-связанного (ленточного) димера в 1.5 ниже аддитивной оценки. В работах^{177,401,402} рассмотрены кластеры MNA и мочевины большого размера. При исследовании ассоциата мочевины, состоящего из 7 молекул (модель построена по данным РСА), авторы статьи⁴⁰¹ отметили, что аддитивная модель занижает «супермолекулярную» величину НЛО-восприимчивости лишь на 15%. Анализ ассоциатов MNA (по данным РСА) в направлении оси *a*, приблизительно параллельной направлению молекулярного дипольного момента, показал, что аддитивная модель дает «супермолекулярную» величину в 5 раз меньше, а в перпендикулярных направлениях — на 30–50% больше. В среднем аддитивная модель приводит к вдвое меньшей величине.

Как отмечено выше (см. раздел II), основным критерием при выборе метода исследования является требуемая точность. При систематическом отборе перспективных НЛО-соединений достаточно полуколичественной оценки интересующих свойств. В этом случае можно ограничиться или аддитивной схемой в чистом виде, или расчетом небольших ассоциатов в зависимости от наличия в кристаллической структуре коротких межмолекулярных контактов.

2. Способы получения нелинейно-оптических кристаллов

Выше было отмечено, что генерация второй гармоники возможна лишь в нецентросимметричных кристаллах. Следовательно, поиск соединений, кристаллизующихся в таких группах — основная задача дизайна НЛО-материалов. Один из наиболее очевидных путей получения нецентросимметричных кристаллов — использование хиральных молекул. Однако наличие нецентросимметричных пространственных групп — необходимое условие существования НЛО-активности, в то время как достаточным условием является оптимальная относительная ориентация молекул в кристалле, при которой вклады молекулярных гиперполяризуемостей взаимно усиливают друг друга.⁴⁹ К сожалению, часто хиральная кристаллическая упаковка является псевдоцентросимметричной (с двумя независимыми молекулами в асимметрической части элементарной ячейки) или близка к таковой (см., например, работы^{307,403–405}). Основная проблема получения оптимальной кристаллической упаковки заклю-

чается, во-первых, в отсутствии общих подходов к предсказанию кристаллических структур,^{406–408} а во-вторых, в том, что большинство органических соединений кристаллизуются в центросимметричных пространственных группах.^{409,410} Обычно это объясняют диполь-дипольными взаимодействиями, приводящими к антипараллельной ориентации молекулярных дипольных моментов.¹⁶ Однозначного мнения о роли диполь-дипольных взаимодействий в формировании кристаллических структур не сложилось. Одни авторы считают, что вклад этих взаимодействий невелик,^{411,412} другие полагают, что он существен,^{413,414} причем обе точки зрения опираются на статистические исследования кристаллических структур, содержащихся в Кембриджском банке структурных данных (КБСД).⁴¹⁵ Очевидно, если придерживаться последней точки зрения, то для получения нецентросимметричных пространственных групп в кристалле должны проявляться межмолекулярные взаимодействия, способные скомпенсировать «стремление» диполей к антипараллельной ориентации. Даже если предположить, что диполь-дипольные взаимодействия не столь существенны, а центросимметричность большинства кристаллов обусловлена совокупным влиянием множества различных факторов, то и в таком случае необходимо наличие сил, которые могли бы преодолеть стремление кристалла стать центросимметричным. Здесь также следует учитывать, что мы рассматриваем НЛО-активные молекулы, которые обладают высокими дипольными моментами, часто превышающими 10 Д,⁸ и влияние диполь-дипольных взаимодействий выше, чем «среднестатистическое».

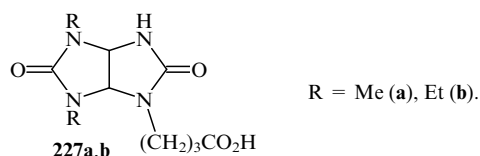
В литературе описаны различные подходы к проблеме получения нецентросимметричных кристаллов, основанные на использовании межмолекулярных взаимодействий, позволяющих скомпенсировать силы, приводящие к центросимметричным структурам. Среди них использование молекул, содержащих фрагменты, склонные к водородному связыванию; выращивание монокристаллов солей, в которых проявляются электростатические взаимодействия; сокристаллизация, приводящая, например, к «разбавлению» структуры и уменьшению диполь-дипольных взаимодействий между молекулами НЛО-активной компоненты. Возможны также комбинации этих способов. Однако основной вопрос заключается в следующем: если в кристаллической структуре есть такие сильные межмолекулярные взаимодействия, то какую упаковку они будут индуцировать? Ответа на данный вопрос пока нет. Полное освещение этой темы потребовало бы написания отдельного обзора. Поэтому здесь приведено лишь несколько характерных примеров и на их основе принята попытка дать оценку этой важной проблемы.

Роль Н-связей как одного из важнейших факторов дизайна кристаллических структур неоднократно освещалась в литературе.^{410,416–422} Сформулированы следующие основные правила образования Н-связей в кристаллической структуре: 1) наиболее активные доноры и акцепторы протонов должны участвовать в Н-связывании; 2) Н-связь предпочтительнее образуется между наиболее эффективными донором и акцептором.

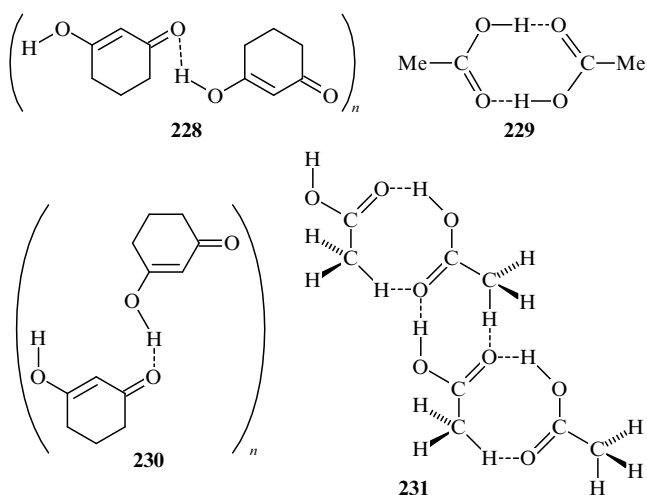
Исследованию кристаллических НЛО-активных соединений посвящено множество работ, в которых подчеркивалась важная роль Н-связей в образовании нецентросимметричной структуры.^{306,307,423–429} Однако такие выводы делались уже после проведения РСА и анализа полученных упаковок. Следует также отметить, что в кристаллах кроме сильных имеют место и слабые межмолекулярные взаимодействия:

§ К сожалению, статистические исследования о распределении центросимметричных и нецентросимметричных пространственных групп специально для сильнополярных соединений не проводили.

ван-дер-ваальсовы или $C-H\cdots X$. В перечисленных выше работах сильные взаимодействия формируют лишь основной мотив кристаллической упаковки, в то время как слабые ответственны за взаимную ориентацию таких мотивов. Если при варьировании заместителей в рядах соединений основной мотив с большой долей вероятности сохраняется, то делать какие-либо прогнозы о влиянии слабых взаимодействий на супрамолекулярную организацию молекул достаточно сложно. Например, анализ кристаллических структур свыше 40 сопряженных молекул, содержащих NH_2/NO_2 -заместители, взятых из КБСД, показал, что можно предполагать агрегацию молекул в одном направлении, где за счет Н-связей формируются полярные цепочки, однако управлять взаимной ориентацией таких цепочек невозможно.⁴³⁰ В работе⁴³¹ исследовали кристаллические структуры соединений **227a,b**, отличающихся лишь заместителем. Обе структуры построены из одинаковых нецентросимметричных Н-связанных слоев, однако в случае соединения **227a** соседние слои упакованы параллельно, а в структуре **227b** они связаны центром симметрии. По данным работы⁴³¹, в кристалле отсутствуют какие-либо специфические взаимодействия, стабилизирующие хиральную упаковку.



Данненберг с соавт.^{432–435} исследовал проблему интерпретации квантово-химических расчетов Н-связанных ассоциатов, образующихся в кристаллических структурах. Основной вопрос здесь — существует ли наиболее энергетически выгодный ассоциат, предсказываемый методами квантовой химии, в реальной структуре данного соединения, т.е. имеют ли такие расчеты предсказательную силу? Ниже приведены Н-ассоциаты (**228–231**), рассмотренные для 1,3-циклогексациона и уксусной кислоты.

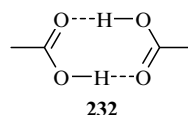


Кристаллическая структура ассоциата **228** построена из молекул, находящихся в енольной форме и имеющих *анти*-конформацию, при этом стабильность изолированной молекулы, по данным квантово-химических расчетов (HF/6-31G** и AM1) уменьшается в ряду кетонная форма > енольная форма/*син*-конформация > енольная форма/*анти*-конформация. Об относительной энергетической выгодности Н-связанных ассоциатов по сравнению с мономером в кетонной форме можно судить по данным расчетов в

Таблица 36. Значения энергии (ккал·моль^{−1}) для ассоциатов **228**, **230** с различным числом молекул (N).

N	Молекула		N	Молекула	
	228	230		228	230
2	1.5	0.1	6	−3.1	−3.0
3	−0.7	−1.4	7	−3.5	−3.3
4	−1.9	−2.2	∞	−5.7	−4.9
5	−2.6	−2.7			

приближении AM1 (табл. 36). Видно, что в Н-связанных цепочках, построенных из *син*- и *анти*-конформеров, необходимо не менее трех молекул, чтобы такая структура стала выгоднее, чем то же число невзаимодействующих изолированных молекул в кетонной форме, а цепочка *анти*-конформеров **228**, наблюдаемая в кристалле, становится наиболее энергетически выгодной только при агрегации не менее шести молекул. Работы^{434, 435} посвящены квантово-химическим расчетам Н-связанных ассоциатов уксусной кислоты (агрегаты **229**, **231**). Моделирование димеров не позволяет объяснить ее кристаллическое строение. Вместо ожидаемого взаимодействия в структуре



одна из Н-связей $C=O\cdots H-O$ замещена на $C=O\cdots H-CH_2$ связь, и в результате основным мотивом кристаллической структуры уксусной кислоты служат Н-связанная цепочка **231**. Только расчет трехмерного кластера, построенного из нескольких цепочек и включающего 36 молекул, показал, что образуемая структура более энергетически выгодна, чем построенная из Н-связанных димеров. Эти данные однозначно свидетельствуют о важности кооперативного эффекта при образовании ассоциатов, т.е. об отсутствии аддитивности энергии при добавлении каждой последующей молекулы к кластеру.

Аналогичные выводы сделаны и при анализе кристаллических упаковок нитроанилинов, мочевины, *m*-бензохинона.^{436–438} Отметим, что описанное выше квантово-химическое моделирование кристаллов проводили только для соединений с известной структурой. Например, карбоновые кислоты, особенности кристаллических упаковок которых впервые подробно рассмотрены Лейзеровичем,⁴³⁹ являются наиболее ярким примером: зная лишь молекулярную структуру, нельзя не только получить какую-либо информацию о трехмерном кристаллическом строении, но даже невозможно судить о способе агрегации молекул в одном измерении.^{410, 440}

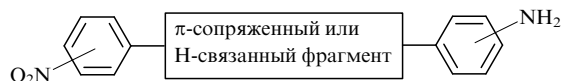
Однако в ряде случаев подход, основанный на методе атом-атомных потенциалов, позволяет установить относительную выгодность центросимметричных и нецентросимметричных димеров. Так, если образование последних предпочтительно, то можно объяснить образование нецентросимметричной кристаллической структуры.^{81, 82}

К сожалению, в целом предсказательная сила методов моделирования кристаллических упаковок невысока. Исследования^{441–444}, посвященные тестированию современных программ предсказания кристаллических структур, показали, что, как правило, среди 5–10 рассчитанных наиболее энергетически выгодных структур присутствует и «правильная», но она занимает далеко не первое место.

Статистический анализ структурной информации, накопленной в КБСД, позволяет выявить некоторые закономерности формирования кристаллов в тех или иных классах

соединений. В серии работ Эттер с соавт. проведены такие исследования для нитроанилинов,⁴⁴⁵ продуктов сокристаллизации фенол–пиридин,⁴⁴⁶ бензойных кислот⁴⁴⁷ с целью поиска соединений, кристаллизующихся в нецентросимметричных пространственных группах.

Среди NH_2/NO_2 -замещенных молекул типа

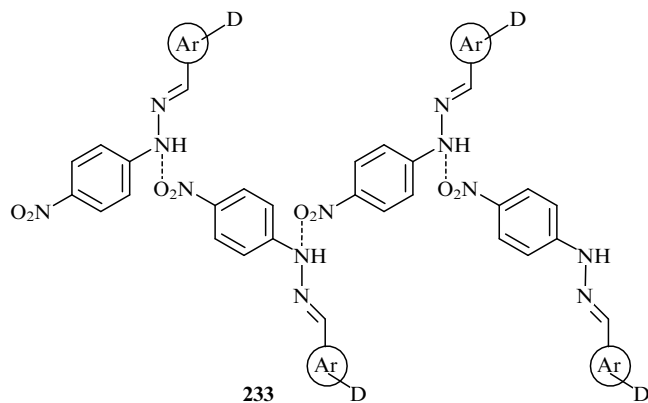


в 46% случаев образуется нецентросимметричная упаковка, в то время как для всех ахиральных соединений, согласно данным КБСД, только в 11% случаев соединение кристаллизуется в нецентросимметричных пространственных группах.⁴⁴⁵ Основным мотивом кристаллических структур NH_2/NO_2 -замещенных соединений являются H-связанные нецентросимметричные цепочки. В работе⁴⁴⁶ для 22 продуктов сокристаллизации фенола и пиридина проводили измерения кристаллической НЛО-восприимчивости методом порошка. Генерация второй гармоники обнаружена для четырех образцов, что составляет 18%, т.е. несколько больше среднестатистического значения. Анализ кристаллических упаковок бензойных кислот показал,⁴⁴⁷ что если в структуре образуется димер **232**, то 98% таких структур являются центросимметричными, если же основным мотивом является H-связанная цепочка, то в 52% случаев реализуется нецентросимметричная кристаллическая упаковка. Вероятность образования цепочек значительно выше для *орто*-замещенных кислот, во-первых, за счет возможности образования внутримолекулярных H-связей, и во-вторых, вследствие стерических эффектов, способствующих выходу группы COOH из плоскости цикла.

Для предотвращения образования центросимметричных димеров в работах^{448, 449} предложено синтезировать сложные эфиры 3-(4-нитрофенил)-2-фенилакриловой кислоты. Соединения, в которых протон замещен на группы *p*-MeO– C_6H_4 и Me, кристаллизуются в нецентросимметричных пространственных группах, причем для Me-производного упаковка близка к оптимальной.

Авторы работ^{450, 451} исследовали производные гидразонов. Из 28 синтезированных соединений 20 кристаллизуются в нецентросимметричных пространственных группах, что установлено на основании измерений НЛО-восприимчивостей в порошке.

Некоторые соединения этого ряда были исследованы методом РСА. Показано, что в подавляющем большинстве случаев реализуется λ -образная нецентросимметричная H-связанная цепочка **233**, хотя причины, обуславливающие образование такой структуры, не совсем ясны.



Частично это объяснено в работах^{306, 307}, посвященных исследованию D– π –A–D'-именов (см. раздел IV). Как и в

случае гидразонов, кристаллические структуры иминов построены из λ -образных цепочек. На основе детального анализа кристаллических упаковок иминов авторы работ^{306, 307} более обоснованно объяснили образование нецентросимметричных пространственных групп. Если отдельная H-связанная цепочка содержит пустоты, то они заполняются молекулами соседних цепочек, что приводит к непараллельному относительному расположению цепочек, а следовательно, исключается возможность антипараллельной центросимметричной упаковки.

Данные РСА других производных гидразонов^{452–456} согласуются с выводами работ^{450, 451}. Интересно, что кристаллические структуры соединений этого ряда подчиняются основному правилу образования H-связей, упомянутому выше. Если группа Ar–D не содержит дополнительных активных центров H-связывания, то всегда возникает межмолекулярная связь $\text{N}–\text{H}\cdots\text{O}(\text{NO})$, однако при введении донорных групп OR система водородных связей меняется; при этом могут реализоваться как нецентросимметричные, так и центросимметричные пространственные группы.

Массе с соавт.^{457–467} исследовал кристаллические структуры солей, состоящих из органического катиона 2-амино-5-нитропиридиния (2A5NP^+) и противоиона (An^-) как органической, так и неорганической природы. При анализе кристаллических структур обнаружена корреляция между кратчайшим расстоянием $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{NH}_2$ и вероятностью реализации нецентросимметричных пространственных групп (табл. 37). Если расстояние превышает 4 Å, то реализуется нецентросимметричная упаковка; в диапазоне значений 3.8–4.0 Å возможно образование как центросимметричных, так и нецентросимметричных структур. По-видимому, объяснение наблюдаемой корреляции уменьшением влияния диполь-дипольных взаимодействий с увеличением расстояния $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{NH}_2$ недостаточно обоснованно, поскольку во всех структурах присутствуют сильные водородные связи, формирующие основной мотив упаковок. Следует также отметить, что предсказать *a priori*, в какую область попадет расстояние $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{NH}_2$ для той или иной структуры, а следовательно, какой будет упаковка, невозможно.

В работах^{468–471} рассмотрены соединения **234–237**, в которых только при определенных длинах алкильной цепи реализуется нецентросимметричная упаковка. Авторы выделили три основных вклада в энергию решетки: H-связи, диполь-дипольные и дисперсионные взаимодействия.

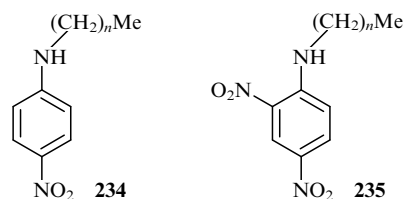
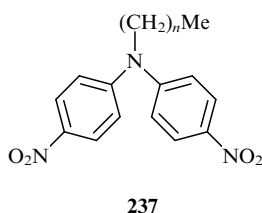
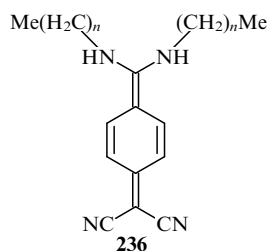


Таблица 37. Корреляция между кратчайшим расстоянием $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{NH}_2$ (r) и вероятностью реализации нецентросимметричных пространственных групп в структурах $2\text{A5NP}^+ \cdot \text{An}^-$.

An^-	r , Å	Пр. гр.	An^-	r , Å	Пр. гр.
HSO_4^-	3.454	<i>Pbca</i>	Cl^-	4.702	<i>P2_1</i>
InCl_6^{3-}	3.465	<i>P2_1/a</i>	Br^-	4.807	<i>P2_1</i>
BF_4^-	3.528	<i>P2_1/n</i>	H_2PO_4^-	6.747	<i>Pna2_1</i>
H_2PO_3^-	3.809	<i>C2/c</i>	H_2AsO_4^-	6.941	<i>Pna2_1</i>
I^-	3.955	<i>P2_1/a</i>	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3.896	<i>P2_1/nb</i>
Br^-	4.029	<i>P2_1/a</i>	$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	3.949	<i>P2_12_12_1</i>
$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	3.956	<i>P2_1/n</i>	$[(\text{HO})_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}]^-$	7.070	<i>P2_12_12_1</i>



Для динитропроизводных вследствие образования внутримолекулярной Н-связи в энергию решетки вносят вклад только диполь-дипольные и дисперсионные взаимодействия. По данным расчетов атом-атомных потенциалов, с увеличением длины алкильной цепи дисперсионная энергия возрастает, а диполь-дипольная уменьшается из-за увеличения размера молекулы. Авторы установили, что в случае образования нецентросимметричной структуры достигается «баланс» между этими взаимодействиями. Однако, если тот факт, что диполь-дипольные взаимодействия индуцируют центросимметричную упаковку молекул, очевиден, то какую упаковку индуцируют дисперсионные взаимодействия? Если — нецентросимметричную, то не вполне ясно, почему при переходе через точку «баланса» и дальнейшем удлинении алкильной цепи соединения кристаллизуются в центросимметричных пространственных группах. Как отмечено выше, влияние дисперсионных сил на упаковку молекул в кристалле невозможно прогнозировать, и, по-видимому, в этом заключается одна из причин непредсказуемости кристаллической структуры.

Еще один подход — использование явления полиморфизма^{472, 473} и поиск условий для выращивания модификации, кристаллизующейся в нецентросимметричной пространственной группе. В работах^{474, 475} на основе материала КБСД исследовали наиболее распространенные полиморфные центросимметричные — нецентросимметричные пары ($P2_1/c - P2_12_12_1$; $P2_1/c - P2_1$; $P2_1/c - Pc$; $P2_1/c - Pna2_1$). По результатам исследований сделаны некоторые общие выводы. Обычно в парах, где нецентросимметричная пространственная группа является хиральной, за счет прочных межмолекулярных взаимодействий образуются хиральные фрагменты (слои, цепочки). Полиморфизм таких соединений связан с различной взаимной ориентацией этих фрагментов и, как отмечено выше, обусловлен слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Такие полиморфные модификации часто являются сопутствующими, т.е. получаются в одинаковых условиях (растворитель, температура, концентрация). Тем не менее даже столь детальный анализ не позволяет полностью ответить на наиболее важный вопрос: как можно получить нецентросимметричную модификацию? К тому же достаточно часто две (или более) полиморфные формы являются центросимметричными.^{476, 477}

По-видимому, одним из наиболее обоснованных подходов к дизайну нецентросимметричных кристаллов является подход, предложенный Лейзеровичем и Лахавом,^{478, 479} основанный на использовании следовых количеств добавок, которые ингибируют рост той или иной полиморфной модификации. Этот подход основан на предположении, что в растворе присутствуют зародыши всех возможных модификаций, однако кристалл вырастает из наиболее устойчивого зародыша. Если в раствор ввести небольшое количество вещества, способного взаимодействовать с наиболее быстро растущими гранями монокристалла определенного полиморфа и таким образом тормозить его рост, то это увеличит вероятность образования других модификаций.

VI. Заключение

Выбор оптимального пути конструирования НЛО-материалов базируется на знании и эффективном использовании современных методов исследования структуры и НЛО-свойств соединений.

Очевидно, что комбинаторный поиск новых материалов путем синтеза и последующего измерения свойств (например, методом порошка) вряд ли оптимален. В этом случае мы минуем стадию оценки молекулярной гиперполяризуемости (которая не представляет практического интереса), однако данный способ требует значительных затрат времени и реактивов. К тому же метод порошка дает лишь эффективное значение НЛО-восприимчивости и не позволяет анализировать причины, приводящие к данной величине, а следовательно, не дает информации, необходимой для дальнейшего целенаправленного поиска.

Проблему конструирования эффективных НЛО-материалов наиболее удобно и логично рассматривать как два последовательных этапа: молекулярный и кристаллический.

Несмотря на высокий уровень развития экспериментальных методов измерения НЛО-свойств молекул в растворах, основная проблема невысокой точности получаемых данных связана с тем, что объектом измерения является не изолированная молекула, а продукт ее взаимодействия с молекулами растворителя, точное строение которого неизвестно. В зависимости от растворителя гиперполяризуемость молекулы может варьировать в довольно широком диапазоне, различаясь в несколько раз. Эксперименты в газовой фазе более точны, однако большинство органических соединений разлагается до перехода в газовую фазу. Проблемы, связанные с разными способами представления экспериментальных данных (см. формулы (3), (4)) и с использованием различных значений стандартов, затрудняют сравнительный анализ результатов, полученных разными исследователями. Однако если для серии соединений эксперименты выполнены одной научной группой, то полученные данные можно анализировать на полуколичественном уровне. При этом достаточно часто данные для вновь исследуемых соединений сравнивают с данными измерений уже изученных веществ, выполненных в тех же условиях. С учетом этого обстоятельства, а также на основе сравнительного анализа экспериментальных результатов и теоретических расчетов гиперполяризуемостей молекул в настоящей работе сопоставлены НЛО-свойства достаточно большого ряда соединений. Литературные данные, касающиеся сравнения результатов расчета и эксперимента, свидетельствуют как минимум об их полуколичественном согласии. Для систематических исследований НЛО-свойств молекул оптимальными являются расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов, таких как B3LYP и B97.

При подходе к молекулярному дизайну следует различать цвиттер-ионные молекулы и молекулы в нейтральной форме (для которых вклад в основное состояние цвиттер-ионной формы невелик). Если схематично представить зависимость гиперполяризуемости от степени смешения нейтральной (ψ_{vB}) и цвиттер-ионной (ψ_{CT}) форм (рис. 10), то цвиттер-ионы оказываются в правой части графика (в области отрицательных значений β), а нейтральные молекулы — в левой. Гиперполяризуемость последних зависит от следующих основных характеристик: силы D/A-групп, энергетического порога делокализации электронов (ароматичности) π -системы, ее длины и электронодефицитных (избыточных) свойств. Все эти характеристики определяют степень делокализации электронов в D- π -A-молекуле в целом. Большинство НЛО-молекул в нейтральной форме попадают в область левее максимума. Таким образом, становятся

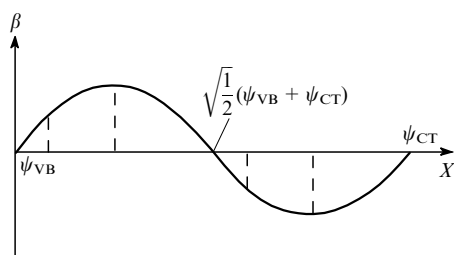


Рис. 10. Зависимость гиперполяризуемости от различных факторов (X).

X — увеличение силы D/A-групп, удлинение цепи сопряжения, уменьшение ароматичности π -системы, увеличение электронодефицитных (избыточных) свойств π -системы со стороны акцептора (донора).

понятны пути конструирования молекул с оптимальной структурой.

В случае цвиттер-ионных молекул, большинство которых содержит ароматические D/A-группы и которые находятся в области левее отрицательного максимума, наоборот, следует стремиться к уменьшению сопряжения между ароматическими D/A-группами для стабилизации цвиттер-ионной формы.

На основе приведенного в данном обзоре материала можно заключить, что проблема поиска оптимального строения молекул с высокими гиперполяризуемостями в значительной степени решена.

Однако существует ряд требований, которым должны удовлетворять НЛО-материалы: оптическая прозрачность (отсутствие резонансного поглощения в области второй гармоники), термическая и химическая стабильность, устойчивость к лазерному излучению, возможность получения больших (до 1 см^3) монокристаллов оптического качества. Первые два свойства можно оценить уже на молекулярном уровне (см. раздел IV). К сожалению, оказывается, что шаги, которые ведут к увеличению гиперполяризуемости, приводят, как правило, к сужению диапазона оптической прозрачности и снижению стабильности соединения. Таким образом, в настоящий момент основные усилия исследователей направлены на поиск «золотой середины», т.е. соединений, обладающих необходимыми оптическими и термическими свойствами, с одной стороны, и относительно высокой гиперполяризуемостью — с другой.

При переходе к конструированию кристаллических материалов, обладающих НЛО-свойствами, основная задача состоит в получении нецентросимметричных кристаллов с оптимальной упаковкой. Однозначную информацию о кристаллической структуре дает лишь РСА, и, таким образом, дизайн НЛО-активных кристаллов сводится к методу «проб и ошибок». Использование методов теоретического моделирования кристаллической структуры может лишь отчасти предоставить необходимую информацию.

Огромный массив структурной информации, собранной в КБСД, позволяет анализировать закономерности упаковок в рядах родственных соединений и делать вероятностные прогнозы. Если в дополнение к этому использовать современную базу компьютерных программ моделирования кристаллических структур, а также анализировать результаты квантово-химических расчетов молекулярных ассоциатов, то в совокупности это может позволить сократить количество проб в методе «проб и ошибок» и таким образом уменьшить относительную долю ошибок.

На наш взгляд, оптимальный путь поиска и конструирования НЛО-материалов должен включать следующие стадии.

1. Выбор молекул и оценка их гиперполяризуемостей с помощью квантово-химических расчетов. При выборе объек-

тов исследования необходимо основываться на литературных данных о связи строения молекулы с ее оптическими и термическими свойствами, а также о возможности кристаллизации в нецентросимметричных пространственных группах. На данном этапе может быть полезно провести моделирование кристаллической упаковки и проанализировать данные КБСД по сходным соединениям.

2. Синтез и выращивание монокристаллов для РСА. Проведение РСА, выявление закономерностей строения кристаллов и поиск возможностей получения нецентросимметричной структуры. На этом этапе также можно воспользоваться программами моделирования кристаллических упаковок, что может быть полезно для объяснения результатов РСА. Точность полученных данных РСА дает косвенную информацию о возможности выращивания монокристаллов оптического качества.

3. Применение модели ориентированного газа (можно также воспользоваться методами, основанными на приближении супермолекулы) для оценки компонент тензора НЛО-восприимчивости d_{ijk} , с помощью, например, программы NLOP. Полученные результаты можно дополнить данными измерений восприимчивости методом порошка, который также позволяет определять наличие направлений синхронизма и дает информацию об устойчивости материала к лазерному излучению.

4. Отбор соединений (на основе результатов перечисленных выше исследований), для которых выращивают монокристаллы оптического качества и измеряют НЛО-восприимчивости методом «полос Мейкера» и вдоль направлений синхронизма. На основании полученных данных можно сделать выводы о возможности использования изученных материалов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-07-90322 и № 03-03-32716), Государственной программы поддержки ведущих научных школ (НШ-1060.2003.3) и NASA Alliance for Nonlinear Optics (NAG5 6532).

Литература

1. С.А.Ахманов, Р.В.Хохлов. *Проблемы нелинейной оптики*. ВИНТИ, Москва, 1964
2. Н.Бломберген. *Нелинейная оптика*. Мир, Москва, 1966
3. Л.Г.Коренева, В.Ф.Золн, Б.Л.Давыдов. *Нелинейная оптика молекулярных кристаллов*. Наука, Москва, 1985
4. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*. (Под ред. Д.С.Шемлы, Ж.Зисса). Мир, Москва, 1989
5. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*. (Ed. J.Zyss). Academic Press, New York, 1994
6. B.J.Coe. *Chem. Eur. J.*, **5**, 2464 (1999)
7. J.A.Delaire, K.Nakatani. *Chem. Rev.*, **100**, 1817 (2000)
8. F.Würthner, R.Wortmann, K.Meerholz. *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 17 (2002)
9. K.Clays, K.Wostyn, A.Persoons. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 557 (2002)
10. F.Kajzar, K.-S.Lee, A.K.-Y.Jen. *Adv. Polym. Sci.*, **161**, 1 (2003)
11. Б.Л.Давыдов, Л.Д.Деркачева, В.В.Дунина, М.Е.Жаботинский, В.Ф.Золн, Л.Г.Коренева, М.А.Самохина. *Письма в ЖЭТФ*, **12** (1), 24 (1970)
12. Б.Л.Давыдов, Л.Д.Деркачева, В.В.Дунина, М.Е.Жаботинский, В.Ф.Золн, Л.Г.Коренева, М.А.Самохина. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 503 (1971)
13. Б.Л.Давыдов, В.В.Дунина, В.Ф.Золн, Л.Г.Коренева. *Оптика и спектроскопия*, **34**, 267 (1973)
14. J.R.Gott. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **4**, 116 (1971)
15. J.Jerphagnon. *IEEE J. Quantum Electron.*, **7**, 42 (1971)
16. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. (Eds H.S.Nalwa, S.Miyata). CRC Press, Boca Raton, FL, 1997
17. J.J.Wolff, R.Wortmann. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 121 (1999)
18. L.Dalton. *Adv. Polym. Sci.*, **158**, 1 (2002)
19. I.Ledoux, J.Zyss. *Comptes Rendus Physique*, **3**, 407 (2002)
20. K.Clays. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **12**, 475 (2003)

21. *Nonlinear Optical Responses of Molecules, Solids and Liquids: Methods and Applications*. (Ed. M.G.Papadopoulos). Research Signpost, Trivandrum, India, 2003
22. G.de la Torre, P.Vazquez, F.Agullo-Lopez, T.Torres. *Chem. Rev.*, **104**, 3723 (2004)
23. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Nonlinear Optical Materials. Vol. 9*. (Ed. H.S.Nalwa). Academic Press, San Diego, CA, 2000
24. D.Pugh. *Chem. Model.*, **2**, 294 (2002)
25. F.L.Gu, Y.Aoki, A.Imamura, D.M.Bishop, B.Kirtman. *Mol. Phys.*, **101**, 1487 (2003)
26. S.Ohnishi, F.L.Gu, K.Naka, A.Imamura, B.Kirtman, Y.Aoki. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8478 (2004)
27. J.-I.Iwata, K.Yabana, G.F.Bertsch. *J. Comput. Methods Sci. Eng.*, **4**, 461 (2004)
28. Y.Kawabe, H.Ikeda, T.Sakai, R.Kawasaki. *J. Mater. Chem.*, **2**, 1025 (1992)
29. F.Meyers, J.L.Bredas. *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 1595 (1992)
30. C.B.Gorman, G.H.J.Van Doremaele, S.R.Marder. In *Molecular and Biomolecular Electronics; Advances in Chemistry Series, Vol. 240*. (Ed. R.R.Birge). American Chemical Society, Washington, DC, 1994. P. 179
31. T.Verbiest, S.Houbrechts, M.Kauranen, K.Clays, A.Persoons. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2175 (1997)
32. Y.Luo, K.Ruud, P.Norman, D.Jonsson, H.Ågren. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1710 (1998)
33. W.B.Davis, M.R.Wasielewski, M.A.Ratner. *Int. J. Quantum Chem.*, **72**, 463 (1999)
34. R.E.Martin, F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1350 (1999)
35. V.Alain, S.Redoglia, M.Blanchard-Desce, S.Lebus, K.Lukaszuk, R.Wortmann, U.Gubler, C.Bosshard, P.Günter. *Chem. Phys.*, **245**, 51 (1999)
36. D.Jacquemin, D.Beljonne, B.Champagne, V.Geskin, J.-L.Brédas, J.-M.André. *J. Chem. Phys.*, **115**, 6766 (2001)
37. Б.Л.Давыдов, С.Г.Котовщиков, В.А.Нефедов. *Квантовая электроника*, **4**, 214 (1977)
38. Р.В.Визгер, Б.Л.Давыдов, С.Г.Котовщиков, М.П.Стародубцева. *Квантовая электроника*, **9**, 380 (1977)
39. D.R.Kanis, M.A.Ratner, T.J.Marks. *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994)
40. S.R.Marder, C.B.Gorman, F.Meyers, J.W.Perry, G.Bourhill, J.-L.Brédas, B.M.Pierce. *Science*, **265**, 632 (1994)
41. M.Lequan, R.M.Lequan, K.C.Ching, M.Barzoukas, A.Fort, H.Lahoucine, G.Bravic, D.Chasseau, J.Gaultier. *J. Mater. Chem.*, **2**, 719 (1992)
42. S.R.Marder, B.Kippelen, A.K.-Y.Jen, N.Peyghambarian. *Nature (London)*, **388**, 845 (1997)
43. I.Asselberghs, K.Clays, A.Persoons, M.D.Ward, J.McCleverty. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2831 (2004)
44. J.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, P.S.Pershan. *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962)
45. N.Bloembergen, P.S.Pershan. *Phys. Rev.*, **128**, 606 (1962)
46. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*. (Eds M.G.Kuzyk, C.W.Dirk). Marcel Dekker, New York, 1998
47. А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
48. J.L.Oudar, J.Zyss. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **26**, 2016 (1982)
49. J.Zyss, J.L.Oudar. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **26**, 2028 (1982)
50. T.V.Timofeeva, K.Yu.Suponitsky, B.H.Cardelino, R.D.Clark. *Proc. SPIE*, **2812**, 201 (1999)
51. M.P.Cifuentes, M.G.Humphrey. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 3968 (2004)
52. B.J.Coe. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 9*. (Eds J.A.McCleverty, T.J.Meyer). Elsevier; Pergamon, Oxford, 2004. P. 621
53. B.F.Levine, G.C.Bethea. *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 445 (1974)
54. B.F.Levine, G.C.Bethea. *J. Chem. Phys.*, **60**, 3856 (1974)
55. B.F.Levine, G.C.Bethea. *J. Chem. Phys.*, **63**, 2666 (1974)
56. J.P.Hermann, D.Ricard, J.Ducuing. *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 178 (1973)
57. B.F.Levine, G.C.Bethea. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2429 (1976)
58. B.F.Levine, G.C.Bethea. *J. Chem. Phys.*, **69**, 5240 (1978)
59. J.L.Oudar. *Chem. Phys.*, **67**, 446 (1977)
60. R.W.Terhune, P.D.Maker, C.M.Savage. *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 681 (1965)
61. K.Clays, A.Persoons. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2980 (1991)
62. K.Clays, A.Persoons. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3285 (1992)
63. K.Clays, E.Hendrickx, T.Verbiest, A.Persoons. *Adv. Mater.*, **10**, 643 (1998)
64. E.Hendrickx, K.Clays, A.Persoons, C.Dehu, J.L.Bredas. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3547 (1995)
65. P.Kaatz, E.Donley, D.P.Shelton. *J. Chem. Phys.*, **108**, 849 (1998)
66. F.L.Huyskens, P.L.Huyskens, A.P.Persoons. *J. Mol. Struct.*, **448**, 161 (1998)
67. F.L.Huyskens, P.L.Huyskens, A.P.Persoons. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8161 (1998)
68. D.P.Shelton, J.E.Rice. *Chem. Rev.*, **94**, 3 (1994)
69. H.A.Kurtz, D.S.Dudis. In *Reviews in Computational Chemistry. Vol. 12*. (Eds K.B.Lipkowitz, D.B.Boyd). Wiley-VCH, New York, 1998. P. 241
70. *Nonlinear Optical Materials. Theory and Modeling*. (Eds S.P.Karna, A.T.Yeates). American Chemical Society, Washington, DC, 1996
71. J.Zyss. *J. Chem. Phys.*, **70**, 3333 (1979)
72. J.Zyss. *J. Chem. Phys.*, **70**, 3341 (1979)
73. J.Zyss. *J. Chem. Phys.*, **71**, 909 (1979)
74. J.L.Oudar, D.S.Chemla. *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977)
75. H.A.Kurtz, J.P.J.Stewart, K.M.Deiter. *J. Comput. Chem.*, **11**, 82 (1990)
76. N.Matsuzawa, D.A.Dixon. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6232 (1992)
77. N.Matsuzawa, D.A.Dixon. *Int. J. Quantum Chem.*, **44**, 497 (1992)
78. L.-T.Cheng, W.Tam, S.H.Stevenson, G.R.Meredith, G.Rikken, S.R.Marder. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10631 (1991)
79. L.-T.Cheng, W.Tam, S.R.Marder, A.E.Stiegman, G.Rikken, C.W.Spangler. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10643 (1991)
80. B.H.Cardelino, C.E.Moore, R.E.Stickel. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8645 (1991)
81. M.Yu.Antipin, T.A.Barr, B.H.Cardelino, R.D.Clark, C.E.Moore, T.Myers, B.Penn, M.Romero, M.Sanghadasa, T.V.Timofeeva. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2770 (1997)
82. M.Yu.Antipin, T.V.Timofeeva, R.D.Clark, V.N.Nesterov, M.Sanghadasa, T.A.Barr, B.Penn, L.Romero, M.Romero. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7222 (1998)
83. M.Yu.Antipin, R.D.Clark, V.N.Nesterov, M.Sanghadasa, T.V.Timofeeva, K.A.Lyssenko. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **313**, 85 (1998)
84. B.J.Orr, G.F.Ward. *Mol. Phys.*, **20**, 513 (1971)
85. S.J.Lalama, A.F.Garito. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **20**, 1179 (1979)
86. J.A.Morrell, A.C.Albrecht. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 46 (1979)
87. A.Dulic, C.Sauteret. *J. Chem. Phys.*, **69**, 3453 (1978)
88. V.J.Docherty, D.Pugh, J.O.Morley. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**, 1179 (1985)
89. S.Allen, J.O.Morley, D.Pugh, V.J.Docherty. *Proc. SPIE*, **682**, 20 (1986)
90. J.O.Morley, P.Pavlidis, D.Pugh. *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 7 (1992)
91. D.Li, T.J.Marks, M.A.Ratner. *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 370 (1986)
92. D.Li, T.J.Marks, M.A.Ratner. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4325 (1992)
93. D.R.Kanis, T.J.Marks, M.A.Ratner. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. B*, **6**, 317 (1994)
94. D.R.Kanis, T.J.Marks, M.A.Ratner. *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 61 (1992)
95. J.Ridley, M.C.Zerner. *Theor. Chim. Acta*, **32**, 111 (1973)
96. A.D.Bacon, M.C.Zerner. *Theor. Chim. Acta*, **53**, 21 (1979)
97. W.P.Anderson, W.D.Edwards, M.C.Zerner. *Inorg. Chem.*, **25**, 2728 (1986)
98. M.Kotzian, N.Rösch, H.Schröder, M.C.Zerner. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7687 (1989)
99. H.Sekino, R.J.Bartlett. *J. Chem. Phys.*, **85**, 976 (1986)
100. S.P.Karna, M.Dupuis. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 201 (1990)
101. S.P.Karna, M.Dupuis. *J. Comput. Chem.*, **12**, 487 (1991)
102. H.Sekino, R.J.Bartlett. *J. Chem. Phys.*, **98**, 3022 (1993)
103. J.E.Rice, R.D.Amos, S.Colwell, N.C.Handy, J.Sanz. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8828 (1990)
104. J.E.Rice, N.C.Handy. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4959 (1991)
105. N.C.Handy, J.E.Rice. *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 91 (1992)

106. K.Sasagane, F.Aiga, R.Itoh. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3738 (1993)
107. F.Aiga, K.Sasagane, R.Itoh. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3779 (1993)
108. F.Aiga, R.Itoh. *Chem. Phys. Lett.*, **251**, 372 (1996)
109. T.Kobayashi, K.Sasagane, F.Aiga, K.Yamaguchi. *J. Chem. Phys.*, **110**, 11720 (1999)
110. B.L.Hammond, J.E.Rice. *J. Chem. Phys.*, **97**, 1138 (1992)
111. C.Hättig, O.Christiansen, H.Koch, P.Jørgensen. *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 428 (1997)
112. J.Gauss, O.Christiansen, J.F.Stanton. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 117 (1998)
113. J.Dudley, J.Ward. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4673 (1985)
114. M.Jaszunski, P.Jørgensen, H.Jørgen. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 293 (1992)
115. D.M.Bishop, B.Kirtman. *J. Chem. Phys.*, **95**, 2646 (1991)
116. O.Christiansen, J.Gauss, J.F.Stanton. *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 147 (1999)
117. H.Reis, M.G.Papadopoulos, A.Avrampoulos. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 3907 (2003)
118. A.Rizzo, S.Coriani, B.Fernandez, O.Christiansen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2884 (2002)
119. J.F.Ward, C.K.Miller. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **19**, 826 (1979)
120. M.Stähelin, C.R.Moylan, D.M.Burland, A.Willetts, J.E.Rice, D.P.Shelton, E.A.Donley. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5595 (1993)
121. D.M.Bishop, F.L.Gu, S.M.Cybulski. *J. Chem. Phys.*, **109**, 8407 (1998)
122. D.A.Roberts. *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 2057 (1992)
123. M.Torrent-Sucarrat, M.Sola, M.Duran, J.M.Luis, B.Kirtman. *J. Chem. Phys.*, **118**, 711 (2003)
124. D.M.Bishop. *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 343 (1990)
125. K.Ruud, P.O.Astrand, P.R.Taylor. *J. Comput. Methods Sci. Eng.*, **3**, 7 (2003)
126. B.Champagne, J.M.Luis, M.Duran, J.L.Andres, B.Kirtman. *J. Chem. Phys.*, **112**, 1011 (2000)
127. B.Beck, U.-W.Grumbt. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 664 (1998)
128. W.Koch, M.C.Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. (2nd Ed.) Wiley-VCH, Weinheim; New York, 2002
129. S.J.A.van Gisbergen, J.G.Snijders, E.-J.Baerends. *J. Chem. Phys.*, **109**, 10657 (1998)
130. A.J.Cohen, N.C.Handy, D.J.Tozer. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 391 (1999)
131. B.Champagne, E.A.Perpete, D.Jacquemin, S.J.A.van Gisbergen, E.-J.Baerends, C.Soubra-Ghaoui, K.A.Robins, B.Kirtman. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4755 (2000)
132. M.Grüning, O.V.Gritsenko, S.J.A.van Gisbergen, E.-J.Baerends. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9591 (2002)
133. J.B.Foresman, A.Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. (2nd Ed.). Gaussian Inc., Pittsburg, 1996
134. J.Guan, P.Duffy, J.T.Carter, D.P.Chong, K.C.Casida, M.E.Casida, M.Wrinn. *J. Chem. Phys.*, **98**, 4753 (1993)
135. D.A.Dixon, N.Matsuzawa. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3967 (1994)
136. H.H.Heinze, F.D.Sala, A.Görling. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9624 (2002)
137. R.-J.Sa, K.-C.Wu, C.-S.Lin, P.Liu, C.-Y.Mang. *Chin. J. Chem.*, **21**, 377 (2003)
138. H.Reis, M.G.Papadopoulos, I.Boustani. *Int. J. Quantum Chem.*, **78**, 131 (2000)
139. J.J.Wolff, D.Längle, D.Hillenbrand, R.Wortmann, R.Matschiner, C.Glania, P.Krämer. *Adv. Mater.*, **9**, 138 (1997)
140. J.J.Wolff, F.Siegler, R.Matschiner, R.Wortmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1436 (2000)
141. S.R.Marder, D.N.Beratan, L.-T.Cheng. *Science*, **252**, 103 (1991)
142. G.Bourhill, J.-L.Bredas, L.-T.Cheng, S.R.Marder, F.Meyers, J.W.Perry, B.G.Tiemann. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2619 (1994)
143. S.R.Marder, C.Gorman, B.Tiemann, L.-T.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3006 (1993)
144. F.Meyers, S.R.Marder, B.M.Pierce, J.-L.Bredas. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10703 (1994)
145. B.Kippelen, F.Meyers, N.Peyghambarian, S.R.Marder. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4559 (1997)
146. C.Gorman, S.R.Marder. *Chem. Mater.*, **7**, 215 (1995)
147. H.Lee, S.-Y.An, M.Cho. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4992 (1999)
148. W.Zhu, Y.Jiang. *J. Mol. Struct.*, **496**, 67 (2000)
149. W.Zhu, Y.Jiang. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4169 (1999)
150. W.Zhu, Y.Jiang. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 47 (2000)
151. D.Lu, G.Chen, J.W.Perry, W.A.Goddard III. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10679 (1994)
152. S.Hahn, D.Kim, M.Cho. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8221 (1999)
153. Y.-K.Lee, S.-J.Jeon, M.Cho. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10921 (1998)
154. M.Cho, H.-S.Kim, S.-J.Jeon. *J. Chem. Phys.*, **108**, 7114 (1998)
155. M.Cho. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4712 (1999)
156. M.Cho, S.-Y.An, H.Lee, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9165 (2002)
157. M.Barzoukas, C.Rusner, A.Fort, M.Blanchard-Desce. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 531 (1996)
158. M.Barzoukas, A.Fort, M.Blanchard-Desce. *New J. Chem.*, **21**, 309 (1997)
159. M.Blanchard-Desce, M.Barzoukas. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 302 (1998)
160. M.Barzoukas, M.Blanchard-Desce. In *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy. Vol. 13*. (Ed. S.H.Lin). World Scientific, Singapore, 2001. P. 261
161. D.Laage, W.H.Thompson, M.Blanchard-Desce, J.T.Hynes. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6032 (2003)
162. S.M.Bachrach. In *Reviews in Computational Chemistry. Vol. 5*. (Eds K.B.Lipkowitz, D.B.Boyd). Wiley-VCH, New York, 1994. P. 171
163. X.L.Gao, J.K.Feng, C.C.Sun. *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 1747 (1992)
164. J.O.Morley. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3009 (1991)
165. J.O.Morley, V.J.Docherty, D.Pugh. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1351 (1987)
166. J.O.Morley. *Int. J. Quantum Chem.*, **46**, 19 (1993)
167. I.D.L.Albert, D.Pugh, J.O.Morley. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2617 (1994)
168. I.D.L.Albert, J.O.Morley, D.Pugh. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1763 (1997)
169. B.Champagne, D.Jacquemin, J.-M.Andre. *Proc. SPIE*, **2527**, 71 (1995)
170. B.Champagne, D.Jacquemin, J.-M.Andre, B.Kirtman. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3158 (1997)
171. D.Jacquemin, X.Assfeld, E.A.Perpete. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **710**, 13 (2004)
172. D.Jacquemin, B.Champagne, J.-M.Andre. *Synth. Met.*, **101**, 490 (1999)
173. D.Jacquemin, B.Champagne, J.-M.Andre. *Synth. Met.*, **80**, 205 (1996)
174. D.Jacquemin, B.Champagne, B.Kirtman. *J. Chem. Phys.*, **107**, 5076 (1997)
175. D.Jacquemin, B.Champagne, J.-M.Andre. *Int. J. Quantum Chem.*, **65**, 679 (1997)
176. B.Champagne. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 57 (1996)
177. F.Castet, B.Champagne. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1366 (2001)
178. C.A.van Walree, O.Franssen, A.W.Marsman, M.C.Flipse, L.W.Jenneskens. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799 (1997)
179. T.Tsunekawa, T.Gotoh, H.Mataki, T.Kondoh, S.Fukuda, M.Iwamoto. *Proc. SPIE*, **1337**, 272 (1990)
180. T.Tsunekawa, T.Gotoh, M.Iwamoto. *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 353 (1990)
181. T.Tsunekawa, K.Yamaguchi. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10268 (1992)
182. T.Tsunekawa, K.Yamaguchi. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 533 (1992)
183. D.Jacquemin, E.A.Perpete, B.Champagne. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 432 (2002)
184. D.Jacquemin, O.Quinet, B.Champagne, J.-M.Andre. *J. Chem. Phys.*, **120**, 9401 (2004)
185. D.Jacquemin. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 500 (2004)
186. D.Jacquemin. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 9260 (2004)
187. M.Blanchard-Desce, J.-M.Lehn, M.Barzoukas, I.Ledoux, J.Zyss. *Chem. Phys.*, **181**, 281 (1994)
188. K.J.Drost, A.K.-Y.Jen, V.P.Rao. *Chem. Tech.*, 16 (1995)
189. B.Illien, P.Jehan, A.Bortel, I.Darchen, I.Ledoux, J.Zyss, P.LeMagueres, L.Ouahab. *New J. Chem.*, **22**, 633 (1998)
190. J.Garin, J.Orduna, R.Andreu. *Recent Res. Dev. Org. Chem.*, **5**, 77 (2001)
191. A.E.Asato, R.S.H.Liu, V.P.Rao, Y.M.Cai. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 419 (1996)
192. P.G.Lacroix, I.Malfant, G.Iftime, A.C.Razus, K.Nakatani, J.A.Delaire. *Chem. — Eur. J.*, 2599 (2000)

193. S.Zhang, G.Zhou, Z.Yang, A.Qin, P.Wang, C.Ye. *Synth. Met.*, **137**, 1545 (2003)
194. S.Millefiori, A.Alparone. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **431**, 59 (1998)
195. K.Kamada, M.Ueda, H.Nagao, K.Tawa, T.Sugino, Y.Shmizu, K.Ohta. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4723 (2000)
196. B.Jasnik, B.Schimmelpfennig, P.Norman, P.Macac, H.Ågren, K.Ohta. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **633**, 237 (2003)
197. F.Fringuelli, G.Marino, A.Taticchi, G.Grandolini. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 332 (1974)
198. A.T.Balaban, D.C.Oniciu, A.R.Katritzky. *Chem. Rev.*, **104**, 2777 (2004)
199. V.Keshari, W.M.K.Wijekoon, P.N.Prasad, S.Karna. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9045 (1995)
200. A.R.Katritzky, V.Feygelman, G.Musumarra, P.Barczynski, M.Szafran. *J. Prakt. Chem.*, 870 (1990)
201. V.P.Rao, A.K.-Y.Jen, K.Y.Wong, K.Drost, R.M.Mininni. *Proc. SPIE*, **1775**, 32 (1992)
202. A.K.-Y.Jen, V.P.Rao, K.Y.Wong, K.Drost. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 90 (1993)
203. V.P.Rao, A.K.-Y.Jen, K.Y.Wong, K.Drost. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1118 (1993)
204. V.P.Rao, A.K.-Y.Jen, K.Y.Wong, K.Drost. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1747 (1993)
205. A.K.-Y.Jen, Y.Cai, P.V.Bedworth, S.R.Marder. *Adv. Mater.*, **9**, 132 (1997)
206. C.W.Dirk, H.E.Katz, M.L.Schilling, L.A.King. *Chem. Mater.*, **2**, 700 (1990)
207. R.D.Miller, V.Y.Lee, C.R.Moylan. *Chem. Mater.*, **6**, 1023 (1994)
208. S.-S.P.Chou, G.-T.Hsu, H.-C.Lin. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2157 (1999)
209. S.-S.P.Chou, Y.-H.Yeh. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1309 (2001)
210. I.D.L.Albert, T.J.Marks, M.A.Ratner. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6575 (1997)
211. V.P.Rao, A.K.-Y.Jen, J.Chandrasekhar, I.N.N.Namboothiri, A.Rathna. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12443 (1996)
212. E.M.Breitung, C.-F.Shu, R.J.McMahon. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1154 (2000)
213. A.R.Katritzky, P.Barczynski, G.Musumarra, D.Pisano, M.Szafran. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7 (1989)
214. A.R.Katritzky, V.Feygelman, G.Musumarra, P.Barczynski, M.Szafran. *J. Prakt. Chem.*, 853 (1990)
215. T.L.Gilchrist. *Heterocyclic Chemistry*. Wiley, New York, 1985
216. C.R.Moylan, B.J.McNelis, L.C.Nathan, M.A.Marques, E.L.Hermstad, B.A.Brichler. *J. Org. Chem.*, **69**, 8239 (2004)
217. А.Ф.Пожарский. *Теоретические основы химии гетероциклов*. Химия, Москва, 1985
218. K.Jug, S.Chiodo, F.Janetzko. *Chem. Phys.*, **287**, 161 (2003)
219. B.J.Coe, J.A.Harris, I.Asselberghs, K.Clays, G.Olbrechts, A.Persoons, J.T.Hupp, R.Johnson, S.Coles, M.Hursthouse, K.Nakatani. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 110 (2002)
220. B.J.Coe, J.A.Harris, I.Asselberghs, K.Wostyn, K.Clays, A.Persoons, B.S.Brunschwig, S.Coles, T.Gelbrich, M.E.Light, M.Hursthouse, K.Nakatani. *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 347 (2003)
221. K.Clays, B.J.Coe. *Chem. Mater.*, **15**, 642 (2003)
222. L.Cristian, I.Sasaki, P.G.Lacroix, B.Donnadieu, I.Asselberghs, K.Clays, A.C.Razus. *Chem. Mater.*, **16**, 3543 (2004)
223. S.DiBella, I.Fragala, M.A.Ratner, T.J.Marks. *Chem. Mater.*, **7**, 400 (1995)
224. C.A.Daul, I.Ciofini, V.Weber. *Int. J. Quantum Chem.*, **91**, 297 (2003)
225. S.Maiorana, A.Papagni, E.Licandro, R.Annunziata, P.Paravidino, D.Perdicchia, C.Giannini, M.Bencini, K.Clays, A.Persoons. *Tetrahedron*, **59**, 6481 (2003)
226. B.Champagne, J.-M.Andre, E.Botek, E.Licandro, S.Maiorana, A.Bossi, K.Clays, A.Persoons. *ChemPhysChem*, **5**, 1438 (2004)
227. R.Andreu, J.Garin, J.Orduna, R.Alcala, B.Villacampa. *Org. Lett.*, **5**, 3143 (2003)
228. R.Andreu, M.A.Cerdan, J.Garin, J.Orduna. *Arkivoc*, **IV**, 32 (2004)
229. J.Diaz, A.Dobarro, B.Villacampa, D.Velasco. *Chem. Mater.*, **13**, 2528 (2001)
230. J.Diaz, B.Villacampa, F.Lopez-Calahorra, D.Velasco. *Chem. Mater.*, **14**, 2240 (2002)
231. L.Xiang, Y.-G.Liu, A.-G.Jiang, D.-Y.Huang. *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 167 (2001)
232. L.Han, M.-Z.Hue, L.Xiang, H.-B.Qian, Y.-G.Liu. *Opt. Mater.*, **27**, 235 (2004)
233. K.V.Katti, K.Raghuraman, N.Pillarsetty, S.R.Karra, R.J.Gulotty, M.A.Chartier, C.A.Langhoff. *Chem. Mater.*, **14**, 2436 (2002)
234. P.Calaminici, K.Jug, A.M.Köster, C.Arbez-Gindre, G.Screttas. *J. Comput. Chem.*, **23**, 291 (2002)
235. R.Spreiter, C.Bosshard, G.Knöpfler, P.Günter, R.R.Tykwinski, M.Schreiber, F.Diederich. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 29 (1998)
236. C.Lambert, G.Noll, M.Zabel, F.Hampel, E.Schmälzlin, C.Bräuchle, K.Meerholz. *Chem. — Eur. J.*, **9**, 4232 (2003)
237. I.D.L.Albert, J.O.Morley, D.Pugh. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8024 (1995)
238. H.Pan, X.Gao, Y.Zhang, P.N.Prasad, B.Reinhardt, R.Kannan. *Chem. Mater.*, **7**, 816 (1995)
239. B.F.Levine, C.G.Bethea, E.Wasserman, L.Leenders. *J. Chem. Phys.*, **68**, 5042 (1978)
240. P.G.Lacroix, J.-C.Daran, P.Cassoux. *New J. Chem.*, **22**, 1085 (1998)
241. J.G.Dawber, S.Etemad, M.A.Beckett. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3725 (1990)
242. J.O.Morley, R.M.Morley, R.Docherty, M.H.Charlton. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10192 (1997)
243. J.Catalan, P.Perez, J.Elguero, W.Meutermans. *Chem. Ber.*, **126**, 2445 (1993)
244. J.Catalan, E.Mena, W.Meutermans, J.Elguero. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3615 (1992)
245. A.Fort, C.Runser, M.Barzoukas, C.Combellas, C.Suba, A.Thiebault. *Proc. SPIE*, **2285**, 2 (1994)
246. A.Boeglin, A.Fort, L.Mager, C.Combellas, A.Thiebault, V.Rodriguez. *Chem. Phys.*, **282**, 353 (2002)
247. I.D.L.Albert, T.J.Marks, M.A.Ratner. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9714 (1996)
248. J.O.Morley. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1853 (1994)
249. J.Abe, Y.Shirai. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4705 (1996)
250. J.Abe, Y.Shirai, N.Nemoto, F.Miyata, Y.Nagase. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 576 (1997)
251. J.Abe, Y.Shirai, N.Nemoto, F.Miyata, Y.Nagase. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1910 (1997)
252. I.D.L.Albert, T.J.Marks, M.A.Ratner. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3155 (1997)
253. I.D.L.Albert, T.J.Marks, M.A.Ratner. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11174 (1998)
254. R.Zaleśny, W.Bartkowiak, S.Styrcz, J.Leszczynski. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4032 (2002)
255. B.A.S.Mendis, K.M.N.de Silva. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **678**, 31 (2004)
256. W.Bartkowiak, J.Lipinski. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5236 (1998)
257. P.Gangopadhyay, M.Ravi, T.P.Radhakrishnan. *Indian J. Chem., Sect. A*, **39**, 106 (2000)
258. R.Allmann. *Z. Kristallogr.*, **128**, 115 (1969)
259. P.Milart, K.Stadnicka. *Eur. J. Org. Chem.*, 2337 (2001)
260. K.Stadnicka, P.Milart, A.Olech, P.K.Olszewski. *J. Mol. Struct.*, **604**, 9 (2002)
261. M.Barzoukas, A.Fort, G.Klein, A.Boeglin, C.Serbutoviez, L.Oswald, J.F.Nicoud. *Chem. Phys.*, **153**, 457 (1991)
262. M.Barzoukas, A.Fort, G.Klein, A.Boeglin, C.Serbutoviez, L.Oswald, J.F.Nicoud. *Chem. Phys.*, **164**, 395 (1992)
263. C.A.van Walree, A.W.Maarsman, A.W.Marsman, M.C.Flipse, L.W.Jenneskens, W.J.J.Smeets, A.J.Spek. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 809 (1997)
264. O.Y.Borbulevich, R.D.Clark, A.Romero, L.Tan, M.Yu.Antipin, V.N.Nesterov, B.H.Cardelino, C.Moore, M.Sanghadasa, T.V.Timofeeva. *J. Mol. Struct.*, **604**, 73 (2002)
265. M.Ravi, T.P.Radhakrishnan. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17624 (1995)
266. M.Ravi, S.Cohen, I.Agranat, T.P.Radhakrishnan. *Struct. Chem.*, **7**, 225 (1996)
267. M.Ravi, D.N.Rao, S.Cohen, I.Agranat, T.P.Radhakrishnan. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1119 (1996)
268. M.Ravi, D.N.Rao, S.Cohen, I.Agranat, T.P.Radhakrishnan. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1853 (1996)
269. M.Ravi, P.Gangopadhyay, D.N.Rao, S.Cohen, I.Agranat, T.P.Radhakrishnan. *Chem. Mater.*, **10**, 2371 (1998)
270. J.L.Rao, K.Bhanuprakash. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **458**, 269 (1999)

271. A.J.Kay, A.D.Woolhouse, G.J.Gainsford, T.G.Haskell, T.H.Barnes, I.T.McKinnie, C.P.Wyss. *J. Mater. Chem.*, **11**, 996 (2001)
272. A.J.Kay, A.D.Woolhouse, G.J.Gainsford, T.G.Haskell, C.P.Wyss, S.M.Giffin, I.T.McKinnie, T.H.Barnes. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2271 (2001)
273. C.J.Wyss, G.J.Smith, A.D.Woolhouse, A.J.Kay, W.J.Wadsworth, I.T.McKinnie, T.G.Haskell. *Opt. Mater.*, **16**, 341 (2001)
274. C.R.Moylan, R.D.Miller, R.J.Twieg, K.M.Betterton, V.Y.Lee, T.J.Matray, C.Nguyen. *Chem. Mater.*, **5**, 1499 (1993)
275. C.R.Moylan, C.A.Walsh. *Nonlinear Opt.*, **6**, 113 (1993)
276. R.D.Miller, C.R.Moylan, O.Reiser, C.A.Walsh. *Chem. Mater.*, **5**, 625 (1993)
277. C.R.Moylan. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13513 (1994)
278. M.Blanchard-Desce, V.Alain, P.V.Bedworth, S.R.Marder, A.Fort, C.Runser, M.Barzoukas, S.Lebus, R.Wortmann. *Chem. — Eur. J.*, **3**, 1091 (1997)
279. J.K.Feng, X.Y.Sun, A.M.Ren, K.Q.Yu, C.C.Sun. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **489**, 247 (1999)
280. J.X.Jhang, P.Dubois, R.Jerome. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1209 (1997)
281. D.dos Santos, T.Kogej, J.L.Bredas, C.Boutton, E.Hendrix, S.Houbrechts, K.Clays, A.Persoons, J.X.Jhang, P.Dubois, R.Jerome. *J. Mol. Struct.*, **521**, 221 (2000)
282. R.D.Miller, J.Michl. *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989)
283. G.Mignani, A.Krämer, G.Puccetti, I.Ledoux, G.Soula, J.Zyss, R.Meyrueix. *Organometallics*, **9**, 2640 (1990)
284. P.F.van Hutten, G.Hadziioannou, R.Bursi, D.Feil. *J. Phys. Chem.*, **100**, 85 (1996)
285. R.Sudharsanam, S.Chandrasekaran, P.K.Das. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2904 (2002)
286. K.D.Singer, H.E.Katz, J.E.Sohn, C.W.Dirk, L.A.King, H.M.Gordon. *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 1339 (1989)
287. C.-F.Shu, Y.-C.Shu, Z.-H.Gong, S.-M.Peng, G.-H.Lee, A.K.-Y.Jen. *Chem. Mater.*, **10**, 3284 (1998)
288. Y.-C.Shu, Z.-H.Gong, C.-F.Shu, E.M.Breitung, R.J.McMahon, G.-H.Lee, A.K.-Y.Jen. *Chem. Mater.*, **11**, 1628 (1999)
289. C.Zhang, A.S.Ren, F.Wang, J.Zhu, L.R.Dalton, J.N.Woodford, C.H.Wang. *Chem. Mater.*, **11**, 1966 (1999)
290. J.Luo, J.Hua, J.Qin, J.Cheng, Y.Shen, Z.Lu, P.Wang, C.Ye. *Chem. Commun.*, 171 (2001)
291. J.Hua, J.Luo, J.Qin, Y.Shen, Y.Zhang, Z.Lu. *J. Mater. Chem.*, **12**, 863 (2002)
292. A.-G.Jiang, Y.-G.Liu, D.-Y.Huang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **499**, 203 (2000)
293. G.Barbarella, O.Pudova, C.Arbizzani, M.Mastrapostino, A.Bongini. *J. Org. Chem.*, **63**, 1742 (1998)
294. Z.-Y.Hu, A.Fort, M.Barzoukas, A.K.-Y.Jen, S.Barlow, S.R.Marder. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8626 (2004)
295. R.J.Twieg, K.M.Betterton, D.M.Burland, V.Y.Lee, R.D.Miller, C.R.Moylan, W.Volsken, C.A.Walsh. *Proc. SPIE*, **2025**, 94 (1993)
296. R.D.Miller, K.M.Betterton, D.M.Burland, V.Y.Lee, C.R.Moylan, R.J.Twieg, C.A.Walsh, W.Volsken. *Proc. SPIE*, **2042**, 354 (1994)
297. C.R.Moylan, R.J.Twieg, V.Y.Lee, S.A.Swanson, K.M.Betterton, R.D.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12599 (1993)
298. R.J.Twieg, D.M.Burland, J.Hedrick, V.Y.Lee, R.D.Miller, C.R.Moylan, C.M.Seymour, W.Volsken, C.A.Walsh. *Proc. SPIE*, **2143**, 2 (1994)
299. C.R.Moylan, R.J.Twieg, V.Y.Lee, R.D.Miller, W.Volsken, J.I.Thackara, C.A.Walsh. *Proc. SPIE*, **2285**, 17 (1994)
300. M.Matsui, M.Suzuki, M.Hayashi, K.Funabiki, Y.Ishigure, Y.Doke, H.Shiozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 607 (2003)
301. C.Cai, I.Liakatas, M.-S.Wong, M.Bosch, C.Bosshard, P.Günter, S.Concilio, N.Tirelli, U.W.Suter. *Org. Lett.*, **1**, 1847 (1999)
302. B.K.Spraul, S.Suresh, T.Sassa, M.A.Herranz, L.Echegoyen, T.Wada, D.Perahia, D.W.Smith Jr. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3253 (2004)
303. X.Wu, J.Wu, Y.Liu, A.K.-Y.Jen. *Chem. Commun.*, 2391 (1999)
304. J.Hua, W.Zhang, Z.Li, J.Qin, Y.Shen, Y.Zhang, Z.Lu. *Chem. Lett.*, 232 (2002)
305. A.Papagni, S.Maiorana, P.Del Buttero, D.Perdicchia, F.Cariati, E.Cariati, W.Marcoll. *Eur. J. Org. Chem.*, 1380 (2002)
306. V.V.Nesterov, M.Yu.Antipin, V.N.Nesterov, B.G.Penn, D.O.Frazier, T.V.Timofeeva. *Cryst. Growth Des.*, **4**, 521 (2004)
307. V.V.Nesterov, M.Yu.Antipin, V.N.Nesterov, C.E.Moore, B.H.Cardelino, T.V.Timofeeva. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8531 (2004)
308. T.V.Timofeeva, G.H.Kuhn, V.V.Nesterov, V.N.Nesterov, D.O.Frazier, B.G.Penn, M.Yu.Antipin. *Cryst. Growth Des.*, **3**, 383 (2003)
309. V.N.Nesterov, N.G.Montoya, M.Yu.Antipin, M.Sanghadasa, R.D.Clark, T.V.Timofeeva. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, o72 (2002)
310. Л.А.Четкина, И.М.Гельфанд, С.Л.Гинзбург, М.Г.Нейгауз, Б.П.Беспалов, А.В.Дзябченко. *Кристаллография*, **28**, 470 (1983)
311. Л.А.Четкина, Г.Н.Куров, Л.Л.Дмитриева, А.Н.Соболев. *Кристаллография*, **36**, 499 (1991)
312. M.Tomonari, N.Ookubo. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **451**, 179 (1998)
313. H.S.Nalwa, T.Watanabe, S.Miyata. *Adv. Mater.*, **7**, 754 (1995)
314. R.Wortmann, S.Lebus-Henn, H.Reis, M.G.Papadopoulos. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **633**, 217 (2003)
315. C.R.Moylan, S.Ermer, S.M.Lovejoy, I.-H.McComb, D.S.Leung, R.Wortmann, P.Krdmer, R.J.Twieg. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12950 (1996)
316. Yo.Liu, Yi.Liu, D.Zhang, H.Hu, C.Liu. *J. Mol. Struct.*, **570**, 43 (2001)
317. Yo.Liu, Yi.Liu, X.Zhao, C.Liu. *Int. J. Quantum Chem.*, **82**, 65 (2001)
318. S.-S.P.Chou, C.-Y.Yu. *Synth. Met.*, **142**, 259 (2004)
319. W.Wu, C.Ye, D.Wang. *Arxivoc*, **II**, 59 (2003)
320. M.Yang, B.Champagne. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 3942 (2003)
321. P.Wang, P.Zhu, W.Wu, H.Kang, C.Ye. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3519 (1999)
322. R.Sudharsanam, S.Chandrasekaran, P.Das. *J. Mol. Struct.*, **645**, 51 (2003)
323. A.Datta, S.K.Pati. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 320 (2004)
324. E.Kelderman, L.Derhaeg, G.J.T.Heesink, W.Verboom, J.F.J.Engbersen, N.F.van Hulst, A.Persoons, D.N.Reinhoudt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1075 (1992)
325. E.Kelderman, G.J.T.Heesink, L.Derhaeg, T.Verbiest, P.T.A.Klaase, W.Verboom, J.F.J.Engbersen, N.F.van Hulst, K.Clays, A.Persoons, D.N.Reinhoudt. *Adv. Mater.*, **5**, 925 (1993)
326. E.Brouyere, A.Persoons, J.L.Bredas. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4142 (1997)
327. S.Di Bella, M.A.Ratner, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5842 (1992)
328. S.Di Bella, G.Lanza, I.Fragala, S.Yitzchaik, M.A.Ratner, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3003 (1997)
329. M.Nakano, S.Yamada, M.Takahata, K.Yamaguchi. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4157 (2003)
330. G.Y.Lu, W.Song, M.H.Liu, F.Liu, C.M.Jin. *Chin. J. Chem.*, **19**, 612 (2001)
331. C.M.Jin, M.Z.Gui, G.Y.Lu, X.Guo, H.Zhang, X.You. *Chin. J. Chem.*, **21**, 105 (2003)
332. J.Zyss, I.Ledoux, S.Volkov, V.Chernyak, S.Mukamel, G.P.Bartholomew, G.C.Bazan. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11956 (2000)
333. G.P.Bartholomew, G.C.Bazan. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5183 (2002)
334. G.P.Bartholomew, I.Ledoux, S.Mukamel, G.C.Bazan, J.Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13480 (2002)
335. И.В.Федянин, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин. В кн. *III Национальная кристаллохимическая конференция. (Тезисы докладов)*. Черноголовка, 2003. С. 249
336. K.A.Lyssenkov, M.Yu.Antipin, D.Yu.Antonov. *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 817 (2003)
337. I.V.Fedyanin, K.A.Lyssenkov, N.V.Vorontsova, V.I.Rozenberg, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 15 (2003)
338. A.Bahl, W.Grahn, S.Stadler, F.Feiner, G.Bourhill, C.Bräuchle, A.Reisner, P.G.Jones. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1485 (1995)
339. J.Zyss, I.Ledoux. *Chem. Rev.*, **94**, 77 (1994)
340. J.Zyss. *Nonlinear Opt.*, **1**, 3 (1991)
341. S.Brasselet, J.Zyss. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **7**, 397 (1998)
342. R.Boese, G.R.Desiraju, R.K.R.Jetti, M.T.Kirchner, I.Ledoux, V.R.Thalladi, J.Zyss. *Struct. Chem.*, **13**, 321 (2002)
343. J.Zyss, I.Ledoux, H.-C.Weiss, D.Bläser, R.Boese, P.K.Thallapally, V.R.Thalladi, G.R.Desiraju. *Chem. Mater.*, **15**, 3063 (2003)
344. M.Joffe, D.Yaron, R.J.Silbey, J.Zyss. *J. Chem. Phys.*, **97**, 5607 (1992)

345. J.-L.Bredas, F.Meyers, B.Pierce, J.Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4928 (1992)
346. C.Andraud, T.Zabulon, A.Collet, J.Zyss. *Chem. Phys.*, **245**, 243 (1999)
347. B.R.Cho, S.J.Lee, S.H.Lee, K.W.Son, Y.H.Kim, J.-Y.Doo, G.J.Lee, T.I.Kang, Y.K.Lee, M.Cho, S.-J.Jeon. *Chem. Mater.*, **13**, 1438 (2001)
348. B.R.Cho, Y.H.Kim, K.W.Son, C.Khalil, Y.Ho.Kim, S.-J.Jeon. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 1253 (2002)
349. B.R.Cho, S.B.Park, S.J.Lee, K.H.Son, S.H.Lee, M.-J.Lee, J.Yoo, M.Cho, S.-J.Jeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6421 (2001)
350. B.R.Cho, C.Khalil, H.J.Oh, K.H.Son, S.-J.Jeon. *Org. Lett.*, **4**, 1703 (2002)
351. M.J.Lee, M.Piao, M.-Y.Jeong, S.H.Lee, K.M.Kang, S.-J.Jeon, T.G.Lim, B.R.Cho. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1030 (2003)
352. S.Di Bella. *New J. Chem.*, **26**, 495 (2002)
353. X.-J.Liu, J.-K.Feng, A.-M.Ren, X.Zhou, G.Zhang. *Chin. J. Chem.*, **21**, 1015 (2003)
354. J.Brunel, I.Ledoux, J.Zyss, M.Blanchard-Desce. *Chem. Commun.*, 923 (2001)
355. J.Brunel, A.Jutand, I.Ledoux, J.Zyss, M.Blanchard-Desce. *Synth. Met.*, **124**, 195 (2001)
356. J.Brunel, O.Mongin, A.Jutand, I.Ledoux, J.Zyss, M.Blanchard-Desce. *Chem. Mater.*, **15**, 4139 (2003)
357. J.L.Rao, K.Bhanuprakash. *Synth. Met.*, **132**, 315 (2003)
358. G.Hennrich, I.Asselberghs, K.Clays, A.Persoons. *J. Org. Chem.*, **69**, 5077 (2004)
359. E.M.Maya, E.M.Garcia-Frutos, P.Vazquez, T.Torres, G.Martin, G.Rojo, F.Agullo-Lopez, R.H.Gonzalez-Jonte, V.R.Ferro, J.M.Garcia de la Vega, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2110 (2003)
360. G.Martin, G.Rojo, F.Agullo-Lopez, V.R.Ferro, J.M.Garcia de la Vega, M.V.Martinez-Diaz, T.Torres, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13139 (2002)
361. A.Sastre, T.Torres, M.A.Diaz-Garcia, F.Agullo-Lopez, C.Dhenaut, S.Brasslet, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2746 (1996)
362. B.del Rey, U.Keller, T.Torres, G.Rojo, F.Agullo-Lopez, F.Nonell, C.Marti, S.Brasslet, I.Ledoux, J.Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12808 (1998)
363. R.E.Williams. *Chem. Rev.*, **92**, 177 (1992)
364. J.Plešek. *Chem. Rev.*, **92**, 269 (1992)
365. P.H.Граймс. *Карбораны*. Мир, Москва, 1974
366. R.N.Grimes. *Coord. Chem. Rev.*, **200–202**, 773 (2000)
367. D.M.Murphy, D.M.P.Mingos, J.M.Forward. *J. Mater. Chem.*, **3**, 67 (1993)
368. D.M.Murphy, D.M.P.Mingos, J.L.Haggitt, H.R.Powell, S.A.Westcott, T.B.Marder, N.J.Taylor, D.R.Kanis. *J. Mater. Chem.*, **3**, 139 (1993)
369. J.Abe, N.Nemoto, Y.Nagase, Y.Shirai, T.Iyoda. *Inorg. Chem.*, **38**, 172 (1998)
370. B.Grüner, Z.Janoušek, B.T.King, J.N.Woodford, C.H.Wang, V.Všetečka, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3122 (1999)
371. D.G.Allis, J.T.Spencer. *J. Organomet. Chem.*, **614–615**, 309 (2000)
372. D.G.Allis, J.T.Spencer. *Inorg. Chem.*, **40**, 3373 (2001)
373. K.Yu.Suponitsky, T.V.Timofeeva, M.Yu.Antipin. In *Imeboron XI International Conference on Boron Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2002. P. 154
374. K.Yu.Suponitsky, T.V.Timofeeva. *Cent. Eur. J. Chem.*, **1**, 1 (2003)
375. K.Yu.Suponitsky, T.V.Timofeeva. *J. Comput. Methods Sci. Eng.*, **4**, 411 (2004)
376. R.W.F.Bader, D.A.Legare. *Can. J. Chem.*, **70**, 657 (1992)
377. I.R.Epstein, W.N.Lipscomb. *Inorg. Chem.*, **10**, 1921 (1971)
378. P.v.R.Schleyer, K.Najafian. *Inorg. Chem.*, **37**, 3454 (1998)
379. V.I.Bregadze. *Chem. Rev.*, **92**, 209 (1992)
380. E.L.Muttetries, W.H.Knoth. *Polyhedral Boranes*. Marcel Dekker, New York, 1968
381. B.Champagne, D.M.Bishop. In *Advances in Chemical Physics*. Vol. 126. (Eds I.Prigogine, S.A.Rice). Wiley, New York, 2003. P. 41
382. S.K.Kurtz. In *Quantum Electronics: a Treatise. Vol. I. Part A*. (Eds H.Rabin, C.L.Tang). Academic Press, New York, 1975. P. 209
383. P.D.Maker, R.W.Terhune, M.Nisenoff, C.M.Savage. *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 21 (1962)
384. J.Jerphagnon, S.K.Kurtz. *J. Appl. Phys.*, **41**, 1667 (1970)
385. J.Jerphagnon, S.K.Kurtz. *Phys. Rev. B: Solid State*, **1**, 1739 (1970)
386. S.K.Kurtz, T.T.Perry. *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798 (1968)
387. A.Graja. *Phys. Status Solidi*, **27**, k93 (1968)
388. А.А.Филимонов, В.С.Суворов, И.С.Рез. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **56**, 1519 (1969)
389. M.Barzoukas, D.Josse, P.Femaux, J.Zyss, J.F.Nicoud, J.O.Morley. *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 977 (1987)
390. K.Yu.Suponitsky, B.H.Cardelino, M.Yu.Antipin, T.V.Timofeeva. In *The XIX Austin Symposium on Molecular Structure. (Abstracts of Reports)*. Austin, USA, 2002. P. 62
391. A.V.Yakimanski, U.Kolb, G.N.Matveeva, I.G.Voigt-Martin, A.V.Tenkovtsev. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **53**, 603 (1997)
392. P.Kerkoc, M.Zgonik, K.Sutter, C.Bosshard, P.Gunter. *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 313 (1990)
393. K.Sutter, C.Bosshard, P.Günter. *Ferroelectrics*, **92**, 395 (1989)
394. A.Carenco, J.Jerphagnon, A.Perigaud. *J. Chem. Phys.*, **66**, 3806 (1977)
395. K.Sutter, C.Bosshard, M.Ehrensperger, P.Günter, R.J.Twieg. *J. Quantum Electron.*, **24**, 2362 (1988)
396. V.Moliner, P.Escribano, E.Peris. *New J. Chem.*, **22**, 387 (1998)
397. T.Hamada. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8777 (1996)
398. J.Perez, M.Dupuis. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6525 (1991)
399. G.F.Lipscomb, A.F.Garito, R.S.Narang. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1509 (1981)
400. J.E.Worsham, H.A.Levy, S.W.Peterson. *Acta Crystallogr.*, **10**, 319 (1957)
401. K.Wu, J.G.Snijders, C.Lin. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8954 (2002)
402. M.Guillaume, E.Botek, B.Champagne, F.Castet, L.Ducasse. *Int. J. Quantum Chem.*, **90**, 1378 (2002)
403. М.В.Макаров, В.П.Дядченко, К.Ю.Супонийский, Д.А.Леменовский, М.Ю.Антипин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1864 (2004)
404. T.V.Timofeeva, V.N.Nesterov, F.M.Dolgushin, Y.V.Zubavichus, J.T.Goldshtein, D.M.Sammeth, R.D.Clark, B.Penn, M.Yu.Antipin. *Cryst. Eng.*, **3**, 263 (2001)
405. T.V.Timofeeva, V.N.Nesterov, R.D.Clark, B.Penn, D.Frazier, M.Yu.Antipin. *J. Mol. Struct.*, **647**, 181 (2003)
406. A.Gavezzotti. *Acc. Chem. Res.*, **27**, 309 (1994)
407. J.D.Dunitz. *Chem. Commun.*, 545 (2003)
408. N.Blagden, R.J.Davey. *Cryst. Growth Des.*, **3**, 873 (2003)
409. C.P.Brock, J.D.Dunitz. *Chem. Mater.*, **6**, 1118 (1994)
410. G.Desiraju. *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press, New York, 1999
411. A.Gavezzotti. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4319 (1990)
412. J.K.Whitesell, R.E.Davis, L.L.Saunders, R.J.Wilson, J.P.Feagins. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3267 (1991)
413. F.H.Allen, C.A.Baillam, J.P.M.Lommerse, P.R.Raithby. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 320 (1998)
414. S.Lee, A.B.Mallik, D.C.Fredrickson. *Cryst. Growth Des.*, **4**, 279 (2004)
415. F.N.Allen, O.Kennard. *Chem. Des. Auto. News*, **8**, 31 (1993)
416. M.C.Etter. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 120 (1990)
417. M.C.Etter. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4601 (1991)
418. E.Fan, C.Vicent, S.J.Geib, A.D.Hamilton. *Chem. Mater.*, **6**, 1113 (1994)
419. J.Bernstein, M.C.Etter, L.Leiserowitz. In *Structure Correlation*. Vol. 2. (Eds H.-B.Bürgi, J.D.Dunitz). VCH, New York, 1994. P. 431
420. Л.Н.Кулешова, М.Ю.Антипин. *Успехи химии*, **68**, 3 (1999)
421. A.Gavezzotti. *J. Mol. Struct.*, **615**, 5 (2002)
422. A.Angeloni, P.C.Crawford, A.G.Orpen, T.J.Podesta, B.J.Shore. *Chem. — Eur. J.*, **10**, 3783 (2004)
423. C.Serbutovics, J.Nicoud, J.Fischer, I.Ledoux, J.Zyss. *Chem. Mater.*, **6**, 1358 (1994)
424. M.Kato, K.Kobayashi, M.Okunaka, N.Sugita, M.Kiguchi, Y.Taniguchi. *J. Mol. Struct.*, **471**, 139 (1998)
425. A.Goeta, C.C.Wilson, J.C.Autino, J.Ellena, G.Punte. *Chem. Mater.*, **12**, 3342 (2000)
426. M.Ohkita, T.Suzuki, K.Nakatani, T.Tsuji. *Chem. Lett.*, 988 (2001)

427. M.K.Marchewka, J.Baran, A.Pietraszko, A.Haznar, S.Debrus, H.Ratajczak. *Solid State Sci.*, **5**, 509 (2003)
428. M.K.Marchewka, J.Janczak, S.Debrus, J.Baran, H.Ratajczak. *Solid State Sci.*, **5**, 643 (2003)
429. M.K.Marchewka, S.Debrus, H.Ratajczak. *Cryst. Growth Des.*, **3**, 587 (2003)
430. T.W.Panunto, Z.Urbanczyk-Lipkowska, R.Johnson, M.C.Etter. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7786 (1987)
431. K.A.Lyssenkov, D.G.Golovanov, A.N.Kravchenko, I.E.Chikunov, O.V.Lebedev, N.N.Makhova. *Mendelev Commun.*, 105 (2004)
432. L.Turi, J.J.Dannenberg. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5819 (1992)
433. L.Turi, J.J.Dannenberg. *Chem. Mater.*, **6**, 1313 (1994)
434. L.Turi, J.J.Dannenberg. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12197 (1993)
435. L.Turi, J.J.Dannenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8714 (1994)
436. L.Turi, J.J.Dannenberg. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9638 (1996)
437. A.Masunov, J.J.Dannenberg. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 806 (2000)
438. J.J.Dannenberg. *J. Mol. Struct.*, **615**, 219 (2002)
439. L.Leiserowitz. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 775 (1976)
440. T.Beyer, S.L.Price. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2647 (2000)
441. J.P.M.Lommerse, W.D.S.Motherwell, H.L.Ammon, J.D.Dunitz, A.Gavezzotti, D.W.M.Hofmann, F.J.J.Leusen, W.T.M.Mooij, S.L.Price, B.Schweizer, M.U.Schmidt, B.P.van Eijck, P.Verwer, D.E.Williams. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **56**, 697 (2000)
442. W.D.S.Motherwell, H.L.Ammon, J.D.Dunitz, A.Dzyabchenko, P.Erk, A.Gavezzotti, D.W.M.Hofmann, F.J.J.Leusen, J.P.M.Lommerse, W.T.M.Mooij, S.L.Price, H.Scheraga, B.Schweizer, M.U.Schmidt, B.P.van Eijck, P.Verwer, D.E.Williams. *Acta Crystallogr.*, **58**, 647 (2002)
443. J.A.Chisholm. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **60**, s62 (2004)
444. G.M.Day, S.Motherwell. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **60**, s63 (2004)
445. M.C.Etter, K.-S.Huang. *Chem. Mater.*, **4**, 824 (1992)
446. K.-S.Huang, D.Britton, M.C.Etter, S.R.Byrn. *J. Mater. Chem.*, **7**, 713 (1997)
447. G.M.Frankenbach, M.C.Etter. *Chem. Mater.*, **4**, 272 (1992)
448. B.Tinant, R.Touillaux, J.P.Declercq, M.van Meerssche, G.Leroy, J.Weiler. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92**, 865 (1983)
449. Л.Н.Кулешова, В.Н.Хрусталева, К.Ю.Супоницкий, М.Ю.Антипин, Д.В.Гусев, Е.С.Бобрикова. *Кристаллография*, **47**, 1031 (2002)
450. C.Serbutoviez, C.Bosshard, G.Knopfle, P.Wyss, P.Pretre, P.Gunter, K.Schenk, E.Solari, G.Chapuis. *Chem. Mater.*, **7**, 1198 (1995)
451. M.Wong, V.Gramlich, C.Bosshard, P.Gunter. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2021 (1997)
452. I.Liakatas, M.Wong, V.Gramlich, C.Bosshard, P.Gunter. *Adv. Mater.*, **10**, 777 (1998)
453. Л.Н.Кулешова, М.Ю.Антипин, В.Н.Хрусталева, Д.В.Гусев, Г.В.Гринцелев-Князев, Е.С.Бобрикова. *Кристаллография*, **48**, 645 (2003)
454. C.Glidewell, J.N.Low, J.M.S.Skakle, J.L.Wardell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **59**, o98 (2003)
455. S.Shan, D.-J.Xu, J.-Y.Wu, M.Y.Chiang. *Acta Crystallogr. Sect. E*, **59**, o342 (2003)
456. C.Glidewell, J.N.Low, J.M.S.Skakle, J.L.Wardell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **60**, o19 (2004)
457. R.Masse, J.Zyss. *Mol. Eng.*, **1**, 141 (1991)
458. M.Bagieu-Beucher, R.Masse, D.Tranqui. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606**, 59 (1991)
459. J.Pécaut, J.-P.Lévy, R.Masse. *J. Mater. Chem.*, **3**, 999 (1993)
460. J.Pécaut, Y.LeFur, R.Masse. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 535 (1993)
461. J.Pécaut, R.Masse. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 277 (1993)
462. J.Pécaut, J.-P.Lévy. *Z. Kristallogr.*, **208**, 235 (1993)
463. J.Zyss, R.Masse, M.Bagieu-Beucher, J.-P.Lévy. *Adv. Mater.*, **5**, 120 (1993)
464. R.Masse, M.Bagieu-Beucher, J.Pécaut, J.-P.Lévy, J.Zyss. *Nonlinear Opt.*, **5**, 413 (1993)
465. J.Pécaut, R.Masse. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1851 (1994)
466. Y.LeFur, M.Bagieu-Beucher, R.Masse, J.-F.Nicoud, J.-P.Lévy. *Chem. Mater.*, **8**, 68 (1996)
467. N.Horiuchi, F.Lefauchaux, A.Ibanez, D.Josse, J.Zyss. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 1830 (2002)
468. P.Gangopadhyay, S.V.Rao, D.N.Rao, T.P.Radhakrishnan. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1699 (1999)
469. P.Gangopadhyay, S.Sharma, A.J.Rao, D.N.Rao, S.Cohen, I.Agranat, T.P.Radhakrishnan. *Chem. Mater.*, **11**, 466 (1999)
470. P.Gangopadhyay, T.P.Radhakrishnan. *Chem. Mater.*, **12**, 3362 (2000)
471. P.Gangopadhyay, N.K.M.N.Srinivas, D.N.Rao, T.P.Radhakrishnan. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **21**, 55 (2002)
472. J.Bernstein. *Polymorphism in Molecular Crystals*. Oxford University Press, New York, 2002
473. A.Gavezzotti. *Cryst. Eng. Commun.*, **4**, 343 (2002)
474. Л.Н.Кулешова, М.Ю.Антипин. *Кристаллография*, **47**, 303 (2002)
475. Л.Н.Кулешова, М.Ю.Антипин. *Кристаллография*, **48**, 293 (2003)
476. К.Ю.Супоницкий, Д.В.Гусев, Л.Н.Кулешова, М.Ю.Антипин. *Кристаллография*, **47**, 667 (2002)
477. Л.Н.Кулешова, Б.Б.Аверкиев, Д.В.Гусев, К.Ю.Супоницкий, М.Ю.Антипин. *Кристаллография*, **49**, 886 (2004)
478. I.Weissbuch, R.Popovitz-Biro, M.Lahav, L.Leiserowitz. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 115 (1995)
479. I.Weissbuch, M.Lahav, L.Leiserowitz. *Cryst. Growth Des.*, **3**, 125 (2003)

MOLECULAR AND CRYSTAL DESIGN OF NONLINEAR OPTICAL ORGANIC MATERIALS

K.Yu.Suponitsky, T.V.Timofeeva, M.Yu.Antipin

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135-5085

Department of Chemistry, New Mexico Highlands University

87701 Las Vegas, USA, Fax +1(505)454-3202

The results of theoretical and experimental studies on the second-order molecular and crystal nonlinear optical susceptibility in organic compounds are summarised and critically assessed. The brief characterisation of such methods is given and their advantages and pitfalls are discussed in the light of the utilisation of these methods for the systematic search for effective nonlinear materials. The detailed discussion is presented on the results obtained and unsolved problems in the field of search for the effective NLO materials, and the route of their design that the authors consider optimum is proposed.

Bibliography — 479 references.

Received 24th August 2005