

具有大分子第一超极化率的 有机发色团的从头算研究

谢唯佳, 赵波, 周志华

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

[摘要] 用 HF/6-31G 方法对设计的 14 种 D- π -A 共轭分子进行了几何优化, 然后用含时 Hartree-Fock(TDHF) 方法计算了这些分子的第一超极化率 β , 并讨论了分子的第一超极化率与分子结构之间的关系. 结果表明, 具有高度离域的共轭体系及强的吸电子和供电子基团导致分子具有大的第一超极化率.

[关键词] 二阶非线性光学, 从头算, 第一超极化率

[中图分类号] O623.61, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2005)04-0060-04

Ab Initio Study on Organic NLO Chromophores with Large Molecular First Hyperpolarizabilities

Xie Weijia, Zhao Bo, Zhou Zhihua

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

Abstract The HF/6-31G calculations are conducted to optimize the molecular structures of 14 D- π -A conjugated molecules. The static electronic first hyperpolarizabilities(β) of these molecules are computed with the time-dependent Hartree-Fock(TDHF) method and the relationship between the β values and molecular structures is discussed. Results indicate that molecule units containing highly delocalized conjugated system and strong electron acceptor and electron donor lead to molecules' large molecular first hyperpolarizabilities.

Key words second-order nonlinearity optical, ab initio, first hyperpolarizabilities

0 引言

在光电子技术的研究中, 非线性光学材料的应用已经变得越来越广泛^[1]. 与传统的无机材料相比, 有机非线性光学材料除了在响应速度、介电常数等方面具有自身的优势, 更重要的是该类材料往往体现出更加优良的非线性光学性质^[2]. 具有优良的非线性光学性质的前提是化合物要具有大的分子第一超极化率 β , 因此寻求具有大的分子第一超极化率的有机发色团引起了人们极大的兴趣^[3]. 另外, 近年来, 有机非线性光学发色团与半导体掺杂、LB 膜自组装等方面相结合, 对材料非线性光学性质的提高以及晶体非中心对称结构的形成有一定的贡献^[4], 因此形成了一些非常热门的研究方向. 有机分子中, 具有长共轭链结构以及在其两端分别取代强吸电和供电基团的分子是作为提高化合物分子第一超极化率的首选结构^[5, 6]. 本文对一系列含有强供电和吸电基团的长共轭链化合物分子进行了结构优化和非线性从头计算, 从微观结构上进行理论探讨.

1 计算方法

受均匀静电场微扰的分子, 其分子极化率和超极化率张量与外场能量的关系可用下式表示:

收稿日期: 2005-05-10.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金资助项目(BK2005118).

作者简介: 谢唯佳, 1981—, 硕士研究生, 主要从事物理化学的学习与研究. E-mail: shenry1202x@126.com

通讯联系人: 赵波, 1969—, 副教授, 主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: zhaobo@njnu.edu.cn

$$E = E^{(0)} - \mu_i^{(0)} - \frac{1}{2}\alpha_{ij}F_iF_j - \frac{1}{6}\beta_{ijk}F_iF_jF_k - \frac{1}{24}\gamma_{ijkl}F_iF_jF_kF_l - \dots \quad (1)$$

其中 $E^{(0)}$ 为分子未受微扰的能量 $\mu^{(0)}$ 为分子的永久偶极矩 F_i 是外电场在 i 方向的分量 α 为线性极化率张量 β 和 γ 分别是分子的第一和第二超极化率张量. 这样 β 就可以表示成 E 对 F 的微分形式:

$$\beta_{ijk} = \frac{-\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \quad (2)$$

为了能与实验值比较, 用下式将 β_{ijk} 转化为 β_{vec} :

$$\beta_{vec} = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (3)$$

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jjj}) \quad (i = x, y, z) \quad (4)$$

包含有限场微扰项的分子哈密顿算符可表为:

$$\hat{H} = H_0 + \sum_{i=1}^n r_i \cdot F \quad (5)$$

H_0 是没有受到微扰的分子哈密顿算符, $\sum_{i=1}^n r_i \cdot F$ 是外加电场对分子的微扰项.

用 Gaussian03 软件包中的 RHF^[7] 方法, 以 6-31G 为基组, 分别对 14 种化合物分子(如表 1 所示)进行几何优化. 以含时 Hartree-Fock(TDHF)的方法, 用 Gamess^[8] 软件包对这些化合物分子的二阶非线性光学性质进行了理论计算研究.

2 结果与讨论

本文设计了 14 种分子, 结构和相应的编号如表 1 和图 1, 其中 1 ~ 8 号分子是母体分子(a): 反-1, 2-二苯乙烯的苯环双取代衍生产物, 9 ~ 14 号分子是母体分子(b): 反-1, 4-二苯基二烯的苯环双取代衍生产物(母体分子如图 1 所示). 从计算结果来看, 所有分子都具有很大的 β 值. 分子 β 值的大小是由分子内的电荷转移(ICT)的程度决定的^[6, 9]. 分子的大共轭体系为电荷转移提供了非常理想的共轭桥式结构. 从分子结构优化的结果来看, 这 14 个分子都是共面性较好的大共轭体系. 以两个母体分子(a)和分子(b)为例, 这两个分子特别是分子(b)的共面性相当好. 这与所有分子在 Z 轴上的 β 值分量都相当小是相对应的(见表 1). β_z 很小, 说明分子内的电荷转移绝大部分集中在 XY 平面内. 由此可见, 整个分子共轭结构和共面程度是影响分子二阶非线性光学性质的因素之一. 然而具有较好的共轭结构和共面程度只是为分子内电荷转移(ICT)提供了一个可靠的前提条件, 因此上述两点还不足以完全决定分子 β 值的大小. 通过观察这 14

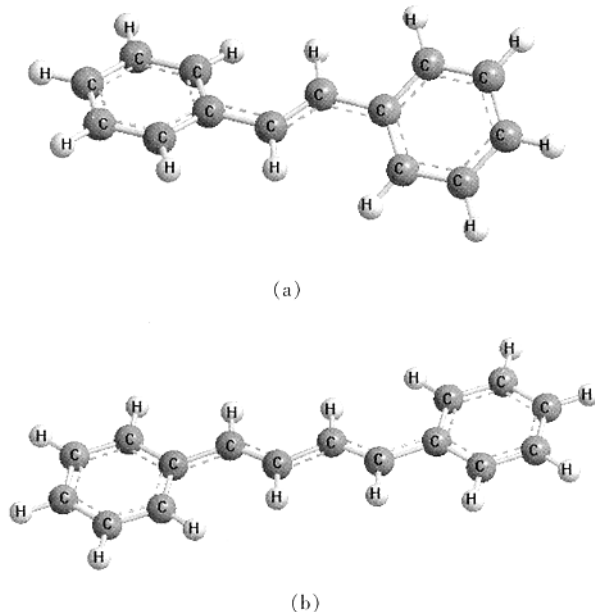


图 1 优化后化合物母体分子的结构

个分子的结构不难发现,所有分子的两端都被取代了强吸电和供电基团,正是因为这些强推拉电子基团的取代才最终实现了整个分子内强烈的电荷转移.由此可见,在具有大共轭结构的体系中,供电和吸电基团在分子两端的取代才是决定分子内电荷转移的关键因素,即直接决定了分子 β 值的大小.这也在理论上为分子的设计提供了依据^[10].

在大共轭体系中,共轭链的长短和整个分子共面性的程度都是影响分子共轭程度的因素^[11].本文所选的分子就是分别从这两个方面来讨论分子共轭程度对 β 值大小影响的情况.图1中的两个母体分子具有相似的结构,所不同的是两个苯环之间的双键数目不同,即共轭链的长短不一样.在每个母体分子的两个苯环上分别取代上相同的基团就得到了表1中几组成对的结构相似的分子,具体来说就是分子1~9、2~10、3~11、4~12、5~13、6~14.对于这6对分子,其 β 值都是无一例外的后者大于前者.因此不难得出结论:在取代基团相同的情况下,分子的共轭链增长有利于分子 β 值的增大.然而从非线性材料的应用方面考虑,共轭范围并不是越大越好,由于共轭链增加时,分子的最大吸收峰红移,这会影响材料的透光性.因此我们在进行分子设计时需要综合考虑非线性光学系数的大小和材料透光性好坏这对矛盾.再对比取代不同基团的分子1~3、5~7、9~11、13~15、10~12、14;从分子结构上来看,每组后两个分子中由于多了一个苯环,使得整个分子的共轭范围增大了,但是分子的 β 值除了5号分子有略微的增大外却都小于第一个分子.这表面上与前面提出的结论不太吻合,其实不然,从分子优化的结果可以看出,对于每组后两个分子来说,两个相邻的苯环是不可能共面的,都存在一定的二面角,以13号分子为例(见图2).正是这种共面性的降低破坏了整个分子的共轭程度,导致了分子 β 值的下降.

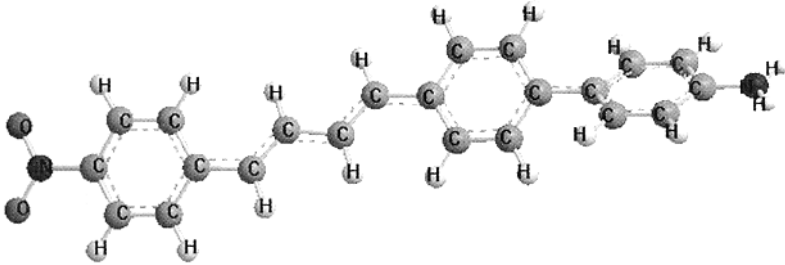


图2 13号化合物分子优化的结构

表1 所讨论分子的结构和 β 值($\times 10^{-30}$ esu)计算结果*

compound	R_1	R_2	β_x	β_y	β_z	β_{vec}
1	NH ₂	NO ₂	154.93	4.89	0.60	155.01
2	N(CH ₃) ₂	NO ₂	-189.05	-4.58	0.54	189.11
3	NH ₂	PhNO ₂	150.35	2.42	0.20	150.37
4	N(CH ₃) ₂	PhNO ₂	175.86	2.48	0.25	175.87
5	PhNH ₂	NO ₂	-167.98	-2.64	1.04	168.01
6	PhN(CH ₃) ₂	NO ₂	-188.80	-1.95	1.15	188.82
7	NH ₂	CH=C ₅ H ₄	116.80	2.24	-0.58	116.82
8	N(CH ₃) ₂	CH=C ₅ H ₄	-139.99	1.45	0.85	140.00
9	NH ₂	NO ₂	294.03	9.00	-0.36	294.17
10	N(CH ₃) ₂	NO ₂	296.61	-9.08	0	296.75
11	NH ₂	PhNO ₂	-217.44	-3.84	-0.99	217.48
12	N(CH ₃) ₂	PhNO ₂	-251.14	-3.73	-0.78	251.17
13	PhNH ₂	NO ₂	252.60	5.28	0.99	252.65
14	PhN(CH ₃) ₂	NO ₂	-277.04	3.75	-1.04	277.07

* 注:化合物1~8是母体分子(a)的双取代衍生产物,化合物9~14是母体分子(b)的双取代衍生产物.

前文已经指出,正是由于在母体分子(a)和(b)的两端分别取代上了吸电和供电基团,使得该类具有大共轭体系的分子内的电荷转移(ICT)大大的增强,导致了分子 β 值的增大.分别对比表1中1~2、3~4、5~6、7~8、9~10、11~12、13~14几组分子很容易发现其 β 值都是后者大于前者,很显然每组分子中供电基团的供电能力 $-N(CH_3)_2 > -NH_2$; $-PhN(CH_3)_2 > -PhNH_2$. 同样,当取代的供电基团相同而吸电基团不同时,分子的 β 值 $1 > 7$ 、 $2 > 8$,这是与基团吸电性能 $-NO_2 > -CH=C_5H_4$ 相对应的.无论是吸电基团还是供电基团的增强都有利于 ICT 的增强,即导致分子 β 值的增大.而当取代基中含有苯环的时

候,都是苯环取代在供电基团一边时,分子的 β 值较大(β 值 $5 > 3$; $6 > 4$; $13 > 11$; $14 > 12$)这是由于苯环本身就具有较强的供电能力,取代在供电基团的一边,能够更加有效的增加分子内的电荷转移和分子的第一超极化率(β)。

3 结论

两端取代了供电和吸电基团的大共轭芳香化合物体系的分子第一超极化率的大小是由分子内供电和吸电基团之间电荷传递的效率所决定的^[5,12]。本文通过对所设计的14种化合物分子进行理论计算,从分子共轭范围、共面性、取代基团的性质与分子第一超极化率之间的关系进行了探讨。结果表明,单从增大分子 β 值的角度考虑,分子具有大的共轭范围、较好的共面性质以及取代有利于分子内电荷转移的强吸电和供电基团,都能有效的增大分子第一超极化率,是实验选取具有较大分子第一超极化率有机发色团的优良结构。

[参考文献]

- [1] Chemla D S, Zyss J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals[M]. New York : Academic Press , 1987.
- [2] Duan X M , Konami H , Okoda S , *et al.* Second-order hyperpolarizabilities of stilbazolium cations studied by semiempirical calculation[J]. J Phys Chem , 1996 , 100(45) : 17780—17785.
- [3] Katz H E , Singer K D , Sohn J E. Greatly enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in doner-acceptor organic molecules[J]. J Am Chem Soc , 1987 , 109(21) : 6561—6563.
- [4] Hann R A. Organic Material for Nonlinear Optics[M]. London : Royal Society of Chemistry , 1989.
- [5] Zhao B , Lu W Q , Zhou Z H , *et al.* The important role of the bromo group in improving the properties of organic nonlinear optical materials[J]. Journal of Materials Chem , 2000 , 10(3) : 1513—1517.
- [6] Zyss J. Hyperpolarizabilities of substituted conjugated molecules III study of a family of donor-acceptor disubstituted phenyl-polyenes[J]. J Chem Phys , 1979 , 71(2) : 909—916.
- [7] Jacquemin D , Perpete E A , Andre J M. Theoretical study of the longitudinal first hyperpolarizability of polysilaacetylene[J]. J Chem Phys , 2004 , 120(21) : 10317—10327.
- [8] Schmidt M W , Baldridge K K , Boatz J A. General atomic and molecular electronic structure system[J]. J Comput Chem , 1993 , 14(11) : 1347—1363.
- [9] Amila K J , Nalin de Silva K M. Are donor-acceptor self organized aromatic systems NLO(Non - Linear Optical) active ? [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem) , 2004 , 686(1—3) : 131—136.
- [10] Lee J Y , Kim K S. Intramolecular charge transfer of π -conjugated push-pull systems in terms of polarizability and electronegativity[J]. J Chem Phys , 2001 , 115(20) : 9484—9489.
- [11] Christoph L , Stefan S , Grant B. Polarized π -electron systems in a chemically generated electric field : second-order nonlinear optical properties of ammonium/borate[J]. Zwitterions Communications , 1996 , 89(1) : 644—646.
- [12] Thierry V , Sven V E , Marti K. Strong enhancement of nonlinear optical properties through supramolecular chirality[J]. Science , 1998 , 282(3) : 913—915.

[责任编辑:孙德泉]