

给体-受体共轭型希夫碱的 分子第一超极化率的理论研究

王娟娟¹, 朱小蕾^{2,3}, 陈凯¹, 赵波¹, 周志华¹

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院 210097, 江苏, 南京)

(2. 南京工业大学化学化工学院 210009, 江苏, 南京)

(3. 南京大学配位化学国家重点实验室 210093, 江苏, 南京)

[摘要] 采用 HF/6-31G(d)//TDHF/6-31G(d)方法研究了给体-受体共轭型希夫碱的几何结构和分子的第一超极化率,并与可利用的实验结果进行了比较.研究表明,这类希夫碱具有非平面的结构.另一方面,吸电子基和供电子基的种类,分子的共轭程度,基态与激发态之间的分子内电荷转移及 HOMO-LUMO 能隙对希夫碱分子的第一超极化率有明显的影响.

[关键词] 希夫碱, TDHF, 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)04-0064-06

A Theoretical Investigation of Molecular First-Order Hyperpolarizability of Donor-Acceptor Conjugated Schiff Bases

Wang Juanjuan¹, Zhu Xiaolei^{2,3}, Chen Kai¹, Zhao Bo¹, Zhou Zhihua¹

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

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, 210009, Nanjing, China)

(3. State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, 210093, Nanjing, China)

Abstract The geometrical structures and molecular first-order hyperpolarizabilities of donor-acceptor conjugated Schiff bases are investigated with HF/6-31G(d)//TDHF/6-31G(d) method and compared with available experimental results. Results indicate that on the one hand, these Schiff bases have non-planar structures, and that on the other hand, the type of donor-acceptor substituents, degree of molecular conjugation, degree of intramolecular charge transfer between ground and excited states and HOMO-LUMO energy gap have significant effects on molecular first-order hyperpolarizability.

Key words schiff base, TDHF, ab initio calculation, first-order hyperpolarizability

0 引言

随着光电子技术的迅速发展,对新型的光电材料研究方兴未艾.非线性光学(NLO)材料是激光技术的物质基础,而有机非线性光学材料具有易于修饰加工、较好的光敏特性、超快光学响应、高的光学损伤阈值等优点,已成为人们理论和应用研究的热点^[1-14].有机非线性光学材料的种类繁多,其中希夫碱类化合物具有很强的倍频效应,而其光吸收截止波长却较短,是一类比较理想的倍频材料.

通过理论计算,在分子水平上对分子的非线性光学性质进行研究和预测已经成为非线性光学材料研究的一个重要环节.探索体系具有较大的非线性光学系数的微观机制对于设计和合成性能优良的非线性光学材料具有重要的指导意义.目前,有机分子 NLO 性质的理论研究大多采用的是半经验的 CNDO、INDO、PM3 和 AM1 等方法^[1-3]而精确的从头算(ab initio)方法采用的相对较少.本文用 HF/6-31G(d)//

收稿日期:2005-06-12.

基金项目:南京市人事局项目(2004103TSNB443),江苏省科技厅自然科学基金资助项目(BK2005118).

作者简介:王娟娟,女,1980—,硕士研究生,主要从事非线性材料理论计算的学习与研究. E-mail: Mafioso_wang@126.com

通讯联系人:朱小蕾,女,1958—,教授,博士,主要从事分子模拟的教学与研究. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

TDHF/6-31G(d)方法计算了一系列给体-受体共轭型希夫碱的分子几何结构和分子第一超极化率,并探讨了分子结构、取代基种类、电荷转移、能隙等对希夫碱分子的第一超极化率的影响,为合成性能优良的希夫碱类的非线性光学材料提供理论依据。

1 计算方法

我们采用的是含时的CPHF(即TDHF)方法^[9]计算分子的非线性光学性质,此时的分子的哈密顿算符为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^n r_i \cdot F \quad (1)$$

其中 \hat{H}_0 为没加微扰的分子哈密顿算符($-r \cdot F$)则是外部均匀基频电场与分子的相互作用项。在均匀的静电场中,分子体系的能量按泰勒级数展开为:

$$E(F) = E(0) - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (2)$$

其中 $E(0)$ 是无电场作用时的能量, F_i 是外加电场的分量, μ_i 是偶极矩矢量的分量, α_{ij} 是极化率张量的分量, β_{ijk} 是第一超极化率的分量, γ_{ijkl} 是第二超极化率的分量。 α_{ij} 、 β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 可分别用下面的公式计算:

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right|_{F=0} \quad (3)$$

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0} \quad (4)$$

$$\gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0} \quad (5)$$

CPHF方法是利用解析微分的方法求得以上各阶导数在HF水平上的解。根据下式可以计算 α 、 β 和 γ 的平均值:^[10,11]

$$\alpha = \sum_i \alpha_{ii} / 3 \quad (6)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (8)$$

本文首先用HF/6-31G(d)方法对研究的分子进行全结构优化,并通过频率分析判断优化的结构是否为真实的结构。然后利用TDHF/6-31G(d)方法计算了分子的第一超极化率。

2 结果与讨论

2.1 方法的可靠性

为了考察HF/6-31G(d)/TDHF/6-31G(d)方法的可靠性,我们选取了文献[12]中大小不同的13个共轭分子(结构如图1)。首先用HF/6-31G(d)^[15]方法优化这些分子的结构。通过频率分析判断优化的构型是否为真实的结构。然后用TDHF/6-31G(d)^[16]方法计算了这些分子的偶极矩 μ 、极化率 α 、第一超极化率 β 和第二超极化率 γ 。将计算结果与实验值对比见图2。所有分子的测量值和计算值都为外场频率为零时的分子静态极化率和非线性极化率。由图2可以看出4个重要的物理量 μ 、 α 、 β 、 γ 的计算值与实验值有较好的线性关系,说明万方数据

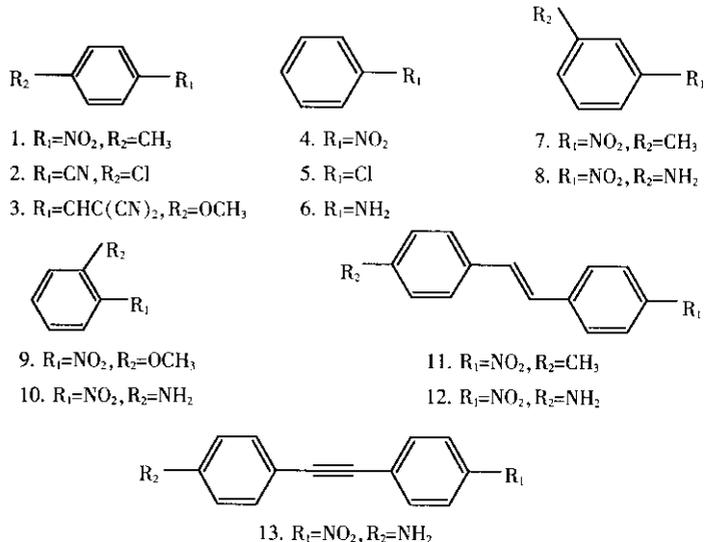


图1 进行比较计算的分子结构

HF/6-31G(d)//TDHF/6-31G(d)方法对分子的非线性光学性质有很好的预测作用.

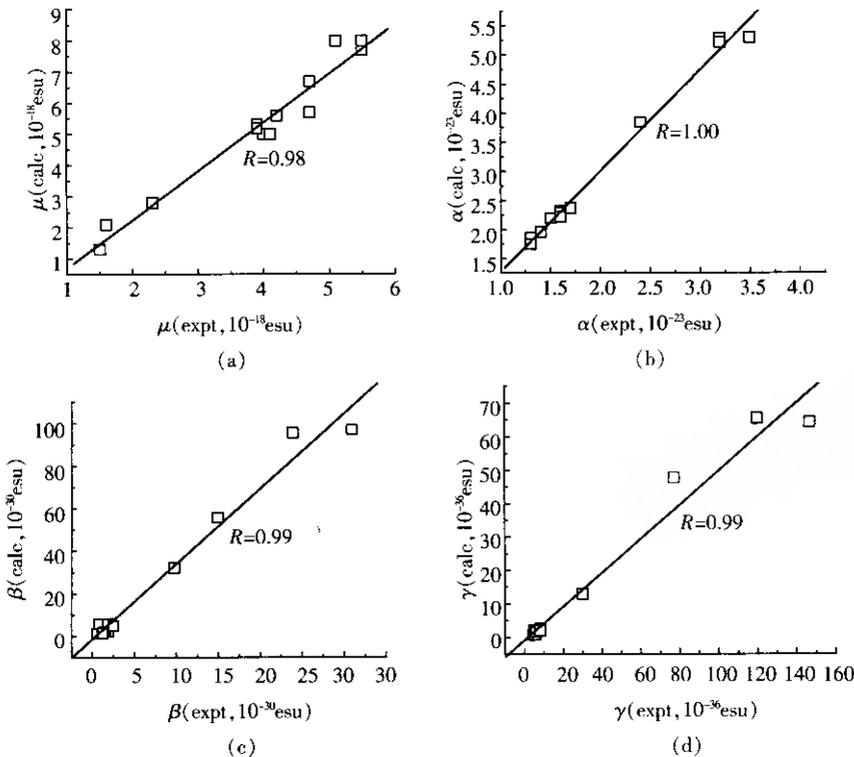
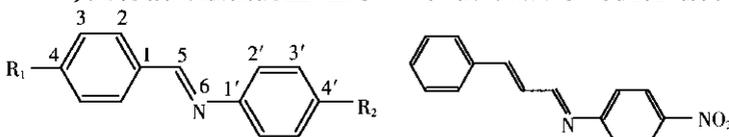


图2 物理量(a) μ ; (b) α ; (c) β ; (d) γ 的计算值与实验值的相关

2.2 几何结构特征

本文选用了文献 [13] 中的4个希夫碱分子及我们设计的19个希夫碱分子作为研究对象. 这类希夫碱是对位取代苯甲醛与对位取代苯胺缩合而成的. 它们大部分具有图3(a)所显示的母体分子结构. 众所周知, 有机分子材料的第一超极化率 β 对于分子的几何构型是非常敏感的, 所以, 寻找希夫碱分子真实的几何构型是至关重要的. 在进行结构优化时, 每个分子的起始结构分别设置为两个苯环夹角(后面简称为二面角 τ) 为 0° 和 90° , 然后进行全结构优化, 最终得到了同样的优化结构. 在此基础上进行频率分析, 保证优化的结构是真实的结构. 对于希夫碱2, 我们考察了能量随二面角的变化情况. 图4表明, 希夫碱2的优化结构(二面角 $\tau = 43.7^\circ$) 具有相对最低能量. 基于23个希夫碱分子的优化结构, 我们发现, 给体-受体共



(a) 希夫碱母体的分子结构

(b) 希夫碱5

- | | |
|-----------------------------|--|
| 1 $R_1=H, R_2=H$ | 15 $R_1=SO_2-CF_3, R_2=NHCH_3$ |
| 2 $R_1=NO_2, R_2=Cl$ | 16 $R_1=SO_2-CF_3, R_2=NHCOCH_3$ |
| 3 $R_1=NO_2, R_2=Br$ | |
| 4 $R_1=OCH_3, R_2=NO_2$ | 17 $R_1=NO_2, R_2=$  |
| 5 见图3(b) | 18 $R_1=SO_2-DF_3, R_2=$  |
| 6 $R_1=NO_2, R_2=NH_2$ | |
| 7 $R_1=NO_2, R_2=NHCH_3$ | |
| 8 $R_1=NO_2, R_2=OMe$ | |
| 9 $R_1=NO_2, R_2=NHCOCH_3$ | |
| 10 $R_1=CN, R_2=OMe$ | 19 $R_1=SO_2-CF_3, R_2=OH$ |
| 11 $R_1=CN, R_2=NHCH_3$ | 20 $R_1=NHCH_3, R_2=NO_2$ |
| 12 $R_1=CN, R_2=NHCOCH_3$ | 21 $R_1=NHCH_3, R_2=CF_3$ |
| 13 $R_1=CF_3, R_2=NHCH_3$ | 22 $R_1=NO_2, R_2=NO_2$ |
| 14 $R_1=CF_3, R_2=NHCOCH_3$ | 23 $R_1=NHCH_3, R_2=NHCH_3$ |

图3 希夫碱的分子结构

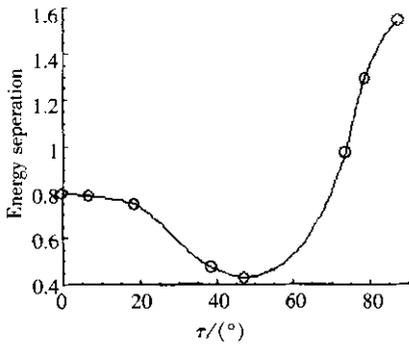


图4 体系的相对能量与二面角的关系

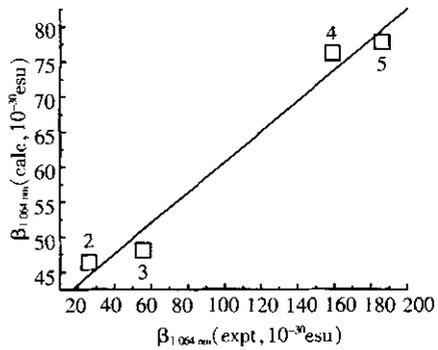


图5 第一超极化率的计算值与实验值的相关

轭型希夫碱分子具有非平面的结构, 它们的二面角约为 $31.2^\circ \sim 51.0^\circ$. 尽管两个苯环不共面, 但二面角不太大, 体系中的电子还是离域的, 这可以通过原子间的键级来证实. 在优化的结构中, C_5-N_6 的键级为 $1.80 \sim 1.85$. 从这些结果不难看出, C_5-N_6 键与两个苯环是共轭的. 体系中电子的离域是这些希夫碱分子具有较大 β 值的重要因素.

2.3 分子的第一超极化率

邓卫、钱鹰等^[13] 用溶致变色方法测算的几个给体-受体共轭型希夫碱的分子第一超极化率列在表1中, 入射激光频率 ω 为 1.064 nm . 用 HF/6-31G(d)//TDHF/6-31G(d) 方法计算的这些分子的第一超极化率也列在表1中. 从表1和图5可以看出, 实验的 $\beta_{xxx}^{\text{expt}}$ 与计算的 β^{calc} 有较好的线性关系, 相关系数为 0.99. 这不仅说明采用 HF/6-31G(d)//TDHF/6-31G(d) 方法得到的分子第一超极化率的计算结果与实验结果一致性较好, 而且对于我们设计的给体-受体共轭型希夫碱分子的第一超极化率的预测结果也是可靠的.

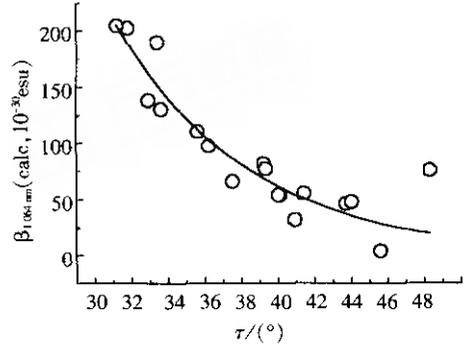


图6 第一超极化率与二面角的关系

通过分析表1中的计算数据, 我们可以得到如下结果及分子设计思想:

(1) 如果 R_1 和 R_2 均为吸电子基(如希夫碱22, R_1 和 R_2 都为 $-NO_2$) 或 R_1 和 R_2 均为斥电子基(如希夫碱23, R_1 和 R_2 都为 $-NHCH_3$) 时, 它们的 β^{calc} 与希夫碱分子母体的 β^{calc} 接近, 说明此时 R_1 和 R_2 对希夫碱的 β 的贡献抵消了, 这样的化学修饰不利于增加希夫碱的 β . 若 R_1 为强吸电子基, 且能参与苯环的共轭, 对 β 贡献较大, R_2 的斥电子性强有利于 β 的增大. 当交换吸电子基 R_1 和斥电子基 R_2 位置时 β 值变化不太大(如希夫碱7及20或希夫碱13与21). 值得注意的是, 左端接吸电子基, 右端接斥电子基时, 分子的偶极矩相对较小, 有利于形成非中心对称的晶体.

(2) 如前所述, 电子的离域对希夫碱分子具有较大的 β 起了重要的作用. 如果用希夫碱分子的 β^{calc} 对分子的二面角 τ 作图(图6), 可以发现 β^{calc} 随二面角的减小而增加, 这与普通的 D- π -A 有机共轭分子的变化规律是一致的.

(3) 对于我们研究的给体-受体共轭型希夫碱, 每个分子中都存在 $-C=N-$ 基团, 这个高度极化的基团的存在使得希夫碱体系中电荷转移的情况变得较为复杂. 表2列出了希夫碱分子的基态与激发态的电荷的差值(已将每个分子分为几个部分, 依次为 R_1, Ph_1, CN, Ph_2, R_2). 结果表明, $-C=N-$ 基团是主要的电荷接受体, R_1 为很弱的电荷接受体, Ph_2 为主要的电子给予体, Ph_1 基本上为弱的电子给予体, R_2

表1 希夫碱的偶极矩 (10^{-18} esu), 第一超极化率 (10^{-30} esu) 和二面角 ($^\circ$)

No	μ	β_0^{calc}	$\beta_{1064 \text{ nm}}^{\text{calc}}$	$\beta_{1064 \text{ nm}}^{\text{expt}}$	τ
1	1.7	4.0	4.1		45.6
2	3.2	30.7	46.4	26.0	43.7
3	3.2	31.5	48.1	55.6	44.0
4	7.9	55.2	76.2	159.2	45.8
5	7.9	53.8	77.8	186.4	48.3
6	7.0	71.3	111.0		51.0
7	7.6	87.8	139.0		35.6
8	5.3	35.7	55.5		32.9
9	8.0	51.5	81.8		41.4
10	6.1	35.5	54.5		39.2
11	7.1	62.6	98.0		40.1
12	7.6	34.0	54.2		36.2
13	4.9	42.8	66.1		40.0
14	6.1	19.8	32.5		37.5
15	8.3	82.9	131.0		40.9
16	8.4	48.7	77.4		33.6
17	8.6	124.0	203.0		39.3
18	9.5	126.0	205.0		31.8
19	10.8	117.0	190.0		31.2
20	9.7	83.8	129.8		
21	6.9	49.1	75.3		
22	1.7	6.5	8.5		
23	2.5	10.4	14.6		

为很弱的电子给予体. 显然, 希夫碱母体(希夫碱1)的 β^{calc} 很小. 表2中的计算结果表明, R_1 和 R_2 的存在使得希夫碱分子的 β^{calc} 明显增大, 即使 R_1 和 R_2 分别为很弱的电荷接受体和很弱的电荷给予体, 它们对希夫碱分子的 β^{calc} 的增加仍起了很大的作用. 这说明 R_1 和 R_2 对体系的电荷转移起了很微妙的作用. 总体来说, 电荷由两个苯环几乎沿相反方向转移到 $-C=N-$ 基团. 有趣的是, 如果将希夫碱分子的 β^{calc} 对 $-C=N-$ 基团上的电荷转移量 Δq 作图(图7), β^{calc} 与 Δq 成反比的关系, 相关系数为 -0.91 . 这与通常所说的D- π -A分子的电荷转移情况刚好相反, 因为我们研究的给体-受体共轭型希夫碱分子中包含了高度极化的且强烈吸电子的 $-C=N-$ 基团.

表2 基态和激发态之间的分子内电荷转移

No.	R_1	Ph_1	CN	Ph_2	R_2
1	0.000 0	-0.012 2	0.093 0	-0.079 8	0.000 0
2	0.007 3	-0.025 2	0.088 8	-0.062 2	-0.008 7
3	0.007 5	-0.025 0	0.089 8	-0.060 2	-0.012 1
4	0.020 9	-0.024 5	0.091 9	-0.074 3	-0.011 8
5	0.005 2	-0.031 5	0.082 7	-0.052 8	-0.003 6
7	0.004 6	-0.034 3	0.080 7	-0.046 3	-0.004 7
8	0.006 7	-0.025 7	0.086 3	-0.060 1	-0.007 2
9	0.006 3	-0.029 0	0.086 3	-0.056 3	-0.007 0
10	0.007 1	-0.030 9	0.087 4	-0.058 3	-0.005 3
11	0.006 4	-0.033 6	0.084 9	-0.051 8	-0.005 9
12	0.007 4	-0.029 9	0.087 8	-0.064 8	-0.007 5
13	0.000 3	-0.024 7	0.086 3	-0.055 7	-0.006 3
14	0.010 2	-0.028 0	0.088 9	-0.060 4	-0.008 1
15	-0.000 9	-0.027 0	0.078 7	-0.046 0	-0.004 8
16	0.000 7	-0.023 3	0.083 8	-0.054 6	-0.006 6
17	-0.065 5	0.031 4	0.046 2	-0.022 0	0.006 8
18	-0.010 7	0.038 4	0.059 7	-0.076 2	-0.000 1
19	-0.009 7	0.042 4	0.064 0	-0.092 4	-0.011 9

(4) 理想的有机非线性光学材料不仅要有较大的微观和宏观非线性极化率, 而且要求材料有较好的透明性. 我们发现所有计算分子的前线轨道的能差与分子的第一超极化率 β 之间有明显的反比关系(如图8所示). 显然, ΔE 的减小对增加分子第一超极化率 β 有利, 但会引起紫外可见吸收光谱的红移, 降低了材料的透明性. 在实际应用中, 一般要求倍频材料的最大吸收波长避开通常激光器基频波长1064 nm的倍频532 nm附近, 具体地要求分子的最大吸收在200 ~ 400 nm之间. 虽然电子从HOMO轨道跃迁到LUMO轨道后电子组态会发生变化, 但这种变化对轨道能影响不是很大, 可以简单的用前线轨道的能差简单估计分子的最大吸收波长 λ_{max} ^[17]. 计算发现, 我们研究的这些希夫碱中分子的前线轨道能差都在8.4 ~ 10.4 eV之间, 由此可以推断这些分子的最大吸收波长都小于可见光, 即它们的透光性较好.

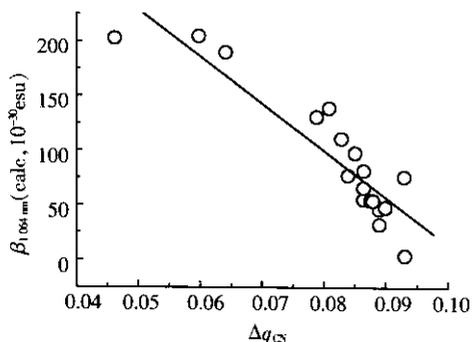


图7 第一超极化率与分子内电荷转移量的相关

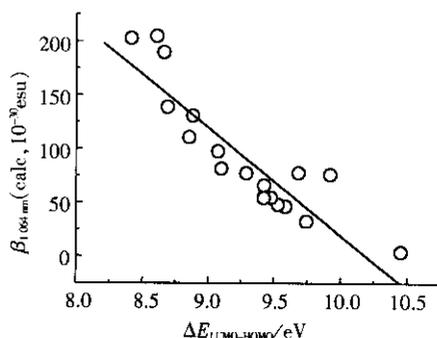


图8 第一超极化率与能隙的相关

3 结论

我们利用 HF/6-31G(d)//TDHF/6-31G(d) 计算方法获得了 23 个给体-受体共轭型希夫碱的优化结构和微观第一超极化率. 结果表明, 我们研究的希夫碱具有非平面的结构. 通过分析, 探讨了取代基的种类, 体系的共轭程度, 分子内电荷转移程度及能隙对这类希夫碱的分子的第一超极化率的影响. 在此基础上, 对这类希夫碱提出了分子设计思想.

[参考文献]

- [1] 周为群, 曹阳. 香豆素衍生物分子二阶非线性光学效应理论研究[J]. 化学物理学报, 1998, 11(2): 105—108.
- [2] 封继康, 王海船. 偶氮系列分子二阶非线性光学性质的理论研究[J]. 高等化学学报, 1996, 14(4): 596—600.
- [3] 范卓文, 孙志忠, 崔瑞海. 苯并噻二嗪衍生物电子结构和非线性光学性质的研究[J]. 分子科学学报, 2002, 18(4): 216—219.
- [4] 张锁素, 封继康, 任爱民, 等. 苯并五元杂环系列分子的结构与非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(9): 1772—1775.
- [5] 张振江, 周为群. 几类杂环化合物的非线性光学性能的理论研究[J]. 苏州大学学报: 自然科学, 1999, 15(4): 93—96.
- [6] Wang Peng, Ye Cheng. Large negative hyperpolarizability(β) of the protonated Schiff base of the azulenec retinal analogues [J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(10): 831—835.
- [7] Balakina M Y, Li J, Geskin V M. Nonlinear optical response in acceptor-substituted carotenoids: a theoretical study[J]. Journal of Chemistry Physics, 2000, 113(21): 9598—9609.
- [8] Jalai-Heravi M, Khandar A A, Sheikshoae I. A theoretical investigation of the structure, electronic properties and second-order nonlinearity of some azo Schiff base ligands and their monoanions[J]. Spectrochimica Acta Part A, 1999, 55(12): 2537—2544.
- [9] Selino H, Bartlett R J. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules[J]. J Chem Phys, 1986, 85(2): 976—989.
- [10] 王传明, 卑凤利. 2-苯基苯并咪唑衍生物非线性光学性质的从头算研究[J]. 分子科学学报, 2004, 20(2): 34—40.
- [11] Kurtz H A. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules[J]. J Comp Chem, 1990, 11(1): 82—87.
- [12] Matsuzawa N, Dixon D A. Semiempirical calculation of hyperpolarizability for donor-acceptor molecules: comparison to experiment[J]. J Phys Chem, 1992, 96(15): 6232—6234.
- [13] 邓卫, 钱鹰. Schiff 碱化合物的分子二阶非线性极化率[J]. 功能材料, 2001, 32(3): 321—324.
- [14] 叶成 [法] 习斯 J. 分子非线性光学理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [15] Frisch M J, Trucks G W. Gaussian 03, Revision B. 05[CP]. USA: Gaussian Inc Pittsburgh PA, 2003.
- [16] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A. Montgomery[J]. J Comput Chem, 1993, 14(7): 1347—1349.
- [17] Ana I. de Lucas, Nazario Martin. The first tetrathiafulvalene derivatives exhibiting second-order NLO properties[J]. Tetrahedron, 1998, 54(19): 4655—4662.

[责任编辑: 孙德泉]