

1,2,3,4 - 四氢喹唑啉衍生物 的第一超极化率的理论研究

王娟娟^{1,4}, 朱小蕾^{2,3}, 陈凯⁴

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

(2. 南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

(3. 南京大学配位化学国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

(4. 南京晓庄学院化学系, 江苏 南京 210017)

[摘要] 用 HF/6-31G(d) 方法优化了 1,2,3,4-四氢喹唑啉 (THQ) 衍生物的结构, 并进行了频率分析以保证优化的结构是稳定的. 利用 CPHF/6-31G(d) 方法计算了分子的第一超极化率 β . 通过计算考察和分析了外场频率、苯环上取代基的位置、分子内的电荷转移量、HOMO-LUMO 的能隙对分子第一超极化率的影响. 结果表明, THQ 的 6 位取代衍生物有相对较大的第一超极化率. 本文设计的大部分 THQ 衍生物分子具有较大的 β_0/λ_{\max} , 它们是热稳定性好、透光性好的二阶 NLO 材料.

[关键词] 1,2,3,4 - 四氢喹唑啉衍生物, TDHF, 非线性光学, 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(2006)02-0066-07

Theoretical Research of Molecular First-Order Hyperpolarizability of Derivatives of 1,2,3,4-Tetrahydroquiazoline

Wang Juanjuan¹, Zhu Xiaolei^{2,3}, Chen Kai⁴

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

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

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

(4. Department of Chemistry, Nanjing Xiaozhuang College, Nanjing 210017, China)

Abstract: The structures of the derivatives of 1,2,3,4 - tetrahydroquiazoline (THQ) are optimized at the HF/6 - 31G(d) level. Vibrational frequency analysis is performed at the same level to ensure that the optimized geometry is stable. Their first - order hyperpolarizability β is computed using CPHF/6 - 31G (d) method. The frequency of applied field, the position and kind of donor - acceptor substituent on benzene, degree of intramolecular charge transfer between ground and excited states, and HOMO - LUMO energy gap have significant effects on molecular first - order hyperpolarizability. Results demonstrate that the electronic withdrawing substituent attached to 6 position benzene ring is favorable for increasing the first hyperpolarizabilities of THQ derivatives. Most THQ derivatives designed in this work have large β_0/λ_{\max} and they are thermally stable and visible - transparent second order NLO materials.

Key words: 1,2,3,4-tetrahydroquiazoline derivative, TDHF, nonlinear optics, first-order hyperpolarizability

0 引言

在过去的几十年中, 有机非线性光学(NLO)材料得到了很大的发展. 因为有机 NLO 材料具有 NLO 系

收稿日期: 2005-11-20.

基金项目: 南京市人事局资助项目(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, 主要从事分子模拟的教学与研究. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

数大、光学响应速度快、可进行分子设计等优点,已成为理论和实验工作者研究的热点^[1-14]。大量研究工作表明,如果物质的分子结构和晶体结构具有非对称中心,则表现出二阶非线性光学性质。通常具有 D- π -A 结构的分子满足此要求。所以非线性光学理论研究主要集中在设计不同的共轭体系和引入多种不同性质取代基后分子结构与 NLO 性质的关系。另一方面,有效的二阶 NLO 材料不仅要求有较强的 NLO 响应,而且要求有很好的热、光稳定性。在 NLO 体系中引入杂环可以提高这些分子的稳定性,并增强 NLO 性质。

本文研究的体系是苯并六元杂环体系,即 1,2,3,4-四氢喹唑啉分子的衍生物。这类化合物本身具有非中心对称结构,且具有较大的共轭体系,通过修饰芳环部分的取代基种类和基团的位置能改善目标化合物的微观和宏观二阶非线性光学响应及透光性能。本文主要从理论上对该类化合物的二阶非线性光学性质进行研究,为实验工作者提供理论依据。相关的实验工作正在进行中。

1 计算方法

非线性光学现象是指在强电场的作用下,介质的诱导极化强度 \mathbf{p} 与施加的外电场 \mathbf{E} 不再满足线性关系,在微观上,这可以表示成:

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} + \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (1)$$

式中 \mathbf{E} 为施加的电场强度; $\boldsymbol{\mu}$ 是分子的永久偶极矩; $\boldsymbol{\alpha}$ 为极化率; $\boldsymbol{\beta}$ 、 $\boldsymbol{\gamma}$ 为第一、第二超极化率(或张量)。

对态求和(SOS)法^[15]和有限场(FF)法^[6]是计算分子非线性光学性质常用的方法。本文采用偶合有限场(FF)法—CPHF方法^[6](又称偶合-微扰 Hartree-Fock 方法)计算分子的第一超极化率。这种方法的特点是将外部电场 \mathbf{E} 与分子中电荷(电子、原子核)的相互作用项直接加到哈密顿算符中去,此时分子的哈密顿算符为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

其中 \hat{H}_0 为没加微扰的分子哈密顿算符, $(-r \cdot \mathbf{E})$ 则是外部均匀基频电场与分子的相互作用项。在偶合 FF 或 CPHF 公式中,超极化率可通过 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{E})$ 对 \mathbf{E} 微分,按 Hellman-Feynman 理论来求得:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{E})_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{j \geq k} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{6} \sum_{j \geq k \geq l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (3)$$

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right|_{E=0}; \quad \beta_{ijk} = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0}; \quad \gamma_{ijkl} = \left. \frac{1}{3} \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{E=0} \quad (4)$$

根据下式求出平均值 β_{tot} ^[7,8]:

$$\beta_i = \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}), (i, k = x, y, z) \quad (5)$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (6)$$

本文首先用 HF/6-31G(d) 方法^[16]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 CPHF/6-31G(d) 方法^[16]计算了分子的非线性光学性质。

2 结果与讨论

2.1 目标分子的选择和几何构型

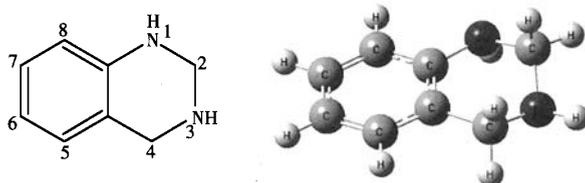


图1 母体(THQ)结构

分子母体 1,2,3,4-四氢喹唑啉(1,2,3,4-tetrahydroquinazoline, THQ)(如图1)的优化结果表明,杂环上 N1 和 C4 与苯环共面,杂环上其余原子与苯环不共面。从电子光谱来看,它的最大吸收波长在 200 nm

附近,截止吸收波长在 250 nm 以下,透光性较好.从分子结构上看,THQ 属于 C_1 点群,本身具有非中心对称结构.计算基态分子的电荷分布表明,负电荷主要集中在 N1 和 N3 上.由于 THQ 的杂环部分是富电子环,因而应该在苯环上连接吸电子基,以期达到增大体系 β 值的目的.

表 1 列出了在 THQ 的苯环上连接硝基和醛基时的 β 值.由表 1 可知,取代基种类和位置对体系的 β 值有明显的影响.初步的计算结果表明,在苯环的四个取代位置中,6 位吸电子基对 β 的贡献最大.鉴于上述情况,本文设计了两类苯并六元杂环的衍生物,系列 I 是在母体 THQ 的 6 位引入吸电子取代基的体系(见图 2)、系列 II 是在母体 THQ 的 6 位与吸电子取代基之间插入了苯乙烯基的体系(见图 3).我们用 HF/6-31G(d) 方法对这两类体系进行了全结构优化,并进行了频率分析,确证优化的结构是稳定的结构.系列 I 分子中,杂环上的 N1 和 C4 与苯环共面,其余原子与苯环不共面,这与母体 THQ 的结构类似,即在 THQ 的苯环的 6 位引入吸电子取代基后,体系的几何结构没有大的变化.对系列 II 分子来说,在系列 I 分子的基础上插入苯乙烯后,对苯并杂环部分的结构影响不大.两个苯环的二面角在 $38 - 45^\circ$ 之间.

表 1 取代基对 β 的影响

| 基团种类 | 位置 | β_{tot} |
|-----------------|----|---------------|
| NO ₂ | 5 | 3.59 |
| NO ₂ | 6 | 15.69 |
| NO ₂ | 7 | 7.62 |
| NO ₂ | 8 | 6.33 |
| CHO | 5 | 6.11 |
| CHO | 6 | 13.58 |
| CHO | 7 | 7.88 |
| CHO | 8 | 3.42 |



图 2 系列 I 分子结构

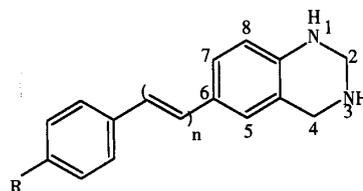


图 3 系列 II 分子结构

2.2 系列 I 和系列 II 的第一超极化率

2.2.1 外场频率的影响

实验测量如电场诱导二次谐波(EFISH)、超瑞利散射(HRS)得到的超极化率都是含频的,需要通过一定的模型(如双能级模型)近似得到静态的超极化率.不同频率的光场对非线性光学过程有不同的极化效应,共振增强可以得到极大的超极化率.但不利的是,这时分子的吸收也很大,造成材料的损耗也很大.所以,理论上研究超极化率色散效应,同时与实验结果直接比较和修正静态超极化率以及讨论“透明性”问题,对于有机分子非线性光学材料实验研究和实际应用是非常重要的.然而,超极化率的色散效应是非常复杂的.

Shelton 和 Bishop^[10] 根据外场频率下的超极化率实验数据提出了各种不同非线性过程的静态超极化率与外场频率条件下的超极化率之间的经验关系式.对第一超极化率平均值 β_{tot} 可表示为:

$$\beta_{tot}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) = (A\omega_i^2 + 1)\beta_{tot}^0(0; 0, 0) \quad (7)$$

其中 $\omega_i^2 = 2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_1\omega_2)$. 对某个分子来说, A 是常数. (7) 式只在低外场频率的条件下成立.对二次谐波振荡过程(SHG)来说, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. 因而, (7) 式可表示为:

$$\beta_{tot}(-2\omega; \omega, \omega) = (6A\omega^2 + 1)\beta_{tot}^0(0; 0, 0) \quad (8)$$

从(8)式可以看出, β_{tot} (esu) 值与外场频率 ω (a. u.) 之间为二次函数关系.

我们详细研究了系列 I 和 II 中的两个母体分子(即 I-1、II-1)在不同频率下的 β_{tot} 值,得到了它们的色散关系.

对于分子 I-1,在外场频率较低时, β_{tot} 是 ω 的二次曲线,拟合曲线方程为:

$$\beta_{tot} = 2.56 - 26.54\omega + 531.11\omega^2.$$

I-1 分子中 β_{zz} 是对分子的 β_{tot} 贡献最大的分量. β_{zz} 与外场频率 ω 的关系也可以拟合为二次曲线,方程为:

$$\beta_{zz} = 0.36 - 0.21\omega + 13.42\omega^2.$$

需要指出的是,如果外场频率进一步增大,这种曲线关系就不存在了,在频率 ω 为 0.11 a. u. (即入射波长为 415 nm) 时,出现了共振吸收,该频率下的 β_{tot} 值变得异常地大且贡献最大分量由 β_{zz} 变成 β_{xxx} . 在通

常条件下,人们总是希望获得蓝光附近的倍频光,这就要求入射光在1000 nm附近,如常用的入射激光波长为1064 nm和1907 nm,这样的共振吸收对实际应用不会产生影响。

对于分子 II-1,它的色散关系与 I-1 相比略有不同. 在低外场频率条件下, β_{tot} 与外场频率还是大致成二次曲线的关系:

$$\beta_{\text{tot}} = 26.33 - 1401.24\omega + 29730.43\omega^2.$$

在 ω 为 0.09 a. u. (即入射波长为 507 nm) 时出现共振吸收, β_{tot} 突然增大, 且对 β_{tot} 贡献最大的分量 β_{zz} 在相同频率处也出现了突变, 不仅在数值上发生很大变化, 而且符号相反. 同样地, 在实际应用中, 这样共振吸收对获得较好的倍频激光没有影响。

总的来说, 第一超极化率 β_{tot} 随着外场频率的增大都会增大, 一般会在最大吸收波长频率的两倍处出现共振吸收, 这时的第一超极化率失去了比较的意义, 在实验测量中要尽量避免. 而且随着共轭体系的增大, 共振吸收的频率会减小, 这是因为随着分子共轭体系的增大, 分子的最大吸收波长增大。

2.2.2 取代基的影响

不同的取代基的吸电子基能力或推电子基能力是不同的, 对 NLO 分子的共轭 π 体系的电子离域的影响也不同. 取代基的取代效应是由于取代基的诱导效应和共振之间的相互作用引起的, 这种作用可用 Hammett 常数 $\sigma^{[11]}$ 来定量地表示. 系列 I 和系列 II 分子的 $\sum \sigma$ 定义为:

$$\sum \sigma = \sigma_{\text{R}} - \sigma_{\text{H}} \quad (9)$$

其中, σ_{R} 为苯环上取代基的取代常数, σ_{H} 为杂环部分的取代常数. 由于文献中没有 σ_{H} 的数值, 后面将会看到, 在苯并杂环衍生物体系中, 杂环对分子第一超极化率的贡献主要是 N1 原子的贡献, 所以我们近似用 $-\text{NH}_2$ 的取代常数 (-0.57) 代替 σ_{H} .

对于系列 I, 如表 2 所示, 我们设计了 13 个 6 位取代的化合物. 引入取代基后, 分子的几何结构并没有发生很大变化. 在杂环上只有 C9-N1 键长发生了变化, 其变化范围为 0.1389-0.1421 nm, 其余键长的改变在 0.004 nm 左右. 可见 N1 原子受取代基的取代作用影响是比较大的. 我们用系列 I 分子的 $\sum \sigma$ 对偶极矩 μ 和 β_{tot}^0 作图, 见图 4、5 中 series I, $\sum \sigma$ 与 μ 和 β 有近似的线性关系 (线性相关系数分别为 0.97 和 0.78), 显然, 能用 $\sum \sigma$ 常数较好地预测该系列分子的偶极矩和第一超极化率的相对大小. 从表 2 可看出, 取代基种类对第一超极化率 β 的贡献的大小顺序为 $-\text{NO}_2 > -\text{CHO} > -\text{COCH}_3 > -\text{COOH} > -\text{CONH}_2 > -\text{CN} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F}$, 这与基团的吸电子顺序略有不同, 且能与分子共轭的基团对 β 值的贡献较大, 分子 I-12, I-13 就是明显的例证.

表 2 系列 I 分子的物理性质

| No. | R | $\mu/$ (debye) | $\beta_{\text{tot}}^0/$ (10^{-30} esu) | σ_{R} | $\Delta E/$ (eV) | Δq | | $\lambda_{\text{max}}(f)^a/$ (nm) | $\beta_{\text{tot}}^0/\lambda_{\text{max}}/$ (10^{-30} esu/nm) |
|-----|---|-------------------|--|---------------------|---------------------|------------|----------|--------------------------------------|--|
| | | | | | | R | N1 | | |
| 1 | H | 1.34 | 2.33 | | 12.08 | 0.000 0 | 0.008 0 | 235.0(0.80) | 0.01 |
| 2 | F | 2.56 | 1.35 | 0.15 | 11.86 | -0.019 0 | 0.051 0 | 236.3(0.77) | 0.01 |
| 3 | Cl | 3.18 | 1.48 | 0.24 | 11.80 | 0.001 2 | 0.024 4 | | |
| 4 | Br | 3.20 | 1.09 | 0.26 | 11.78 | 0.011 0 | 0.0217 | | |
| 5 | COOH | 3.96 | 11.17 | 0.44 | 11.29 | 0.031 4 | -0.038 3 | 247.5(0.53) | 0.05 |
| 6 | CF ₃ | 4.11 | 2.13 | 0.53 | 12.05 | 0.037 0 | 0.004 2 | 236.7(0.69) | 0.01 |
| 7 | CN | 6.35 | 7.72 | 0.70 | 11.37 | 0.009 8 | -0.019 8 | 243.3(0.68) | 0.03 |
| 8 | CONH ₂ | 5.24 | 7.90 | | 11.45 | 0.026 7 | -0.014 2 | 244.7(0.54) | 0.03 |
| 9 | COMe | 4.95 | 12.38 | 0.47 | 11.10 | 0.048 3 | -0.032 0 | 246.0(0.51) | 0.05 |
| 10 | CHO | 5.30 | 13.58 | | 11.02 | 0.051 6 | -0.033 3 | 258.8(0.91) | 0.05 |
| 11 | NO ₂ | 7.05 | 15.69 | 0.81 | 10.74 | 0.035 6 | -0.042 6 | 232.5(0.53) | 0.07 |
| 12 |  | 8.00 | 42.98 | | 9.47 | | | 411.8(0.64) | 0.10 |
| 13 |  | 1.69 | 3.75 | | 11.07 | | | 286.9(0.26) | 0.01 |

^a f 为吸收强度

对于系列 II,该系列是在系列 I 的基础上加了苯乙烯基,增大了分子的共轭体系.因而,它的第一超极化率值比体系 I 有了明显的增大.将它们的偶极矩和第一超极化率对 $\sum\sigma$ 作图,有较好的线性关系(如图 4 和图 5 中的 series II 所示),因而可以用 $\sum\sigma$ 来预测它们的偶极矩和第一超极化率的相对大小.

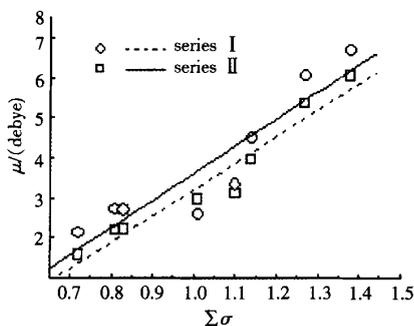


图 4 $\sum\sigma$ 与 μ 计算值的关系

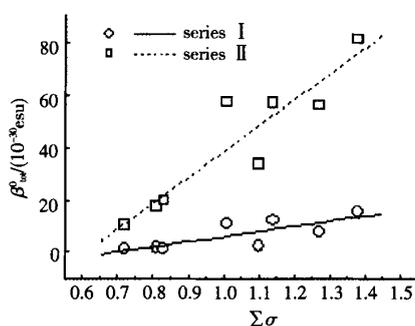


图 5 $\sum\sigma$ 与 β_{ω}^0 计算值的关系

2.2.3 共轭链长的影响

如前所述,系列 II 是在系列 I 的基础上增加一个苯乙烯基得到的.与系列 I 相比,系列 II 的 β 值有明显的增大,增幅最大的在 80% 以上.以分子 II-11(6-((E)-2-(4-硝基苯)乙烯基)-1,2,3,4-四氢喹啉)为例进行分析. II-12—II-15 分子是在分子 II-11 的基础上依次增加一个共轭双键得到的.若用 β_{tot}^0 对分子 II-11—II-15 的双键数作图可得图 6.由图 6 可以看出,随着共轭链长(即双键个数)的增加, β_{tot}^0 值迅速增大,当 $n=5$ 时, β_{tot}^0 值不再增加.由表 3 可知,随着 n 的增加, β_{tot}^0 值的增幅很大,但它们的偶极矩值的增幅并不大,变化范围为 7.69—8.51,这对分子堆砌成非中心对称的晶体是有利的.

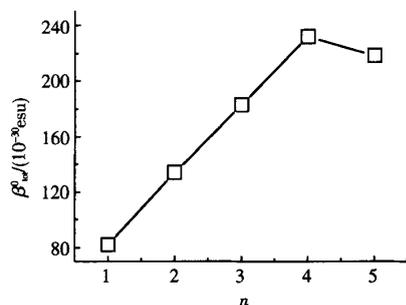


图 6 β_{ω}^0 值与共轭链长 n 的关系

表 3 系列 II 分子的物理性质

| No. | R | n | $\mu/$ (debye) | $\beta_{tot}^0/$ (10^{-30} esu) | σ_R | $\Delta E/$ (eV) | Δq N1 | $\lambda_{max}(f)^a/$ (nm) | $\beta_{tot}^0/\lambda_{max}/$ (10^{-30} esu/nm) |
|-----|-------------------|-----|-------------------|---------------------------------------|------------|---------------------|------------------|-------------------------------|--|
| 1 | H | 1 | 1.57 | 17.03 | | 9.85 | -0.006 8 | 319.6(1.01) | 0.05 |
| 2 | F | 1 | 3.13 | 10.33 | 0.15 | 9.90 | -0.006 9 | 323.3(0.84) | 0.03 |
| 3 | Cl | 1 | 3.72 | 17.35 | 0.24 | 9.71 | -0.007 4 | | |
| 4 | Br | 1 | 3.69 | 19.75 | 0.26 | 9.68 | -0.007 9 | | |
| 5 | COOH | 1 | 3.58 | 57.34 | 0.44 | 9.36 | -0.009 3 | 337.2(1.35) | 0.17 |
| 6 | CF ₃ | 1 | 4.32 | 33.74 | 0.53 | 9.63 | -0.008 8 | 325.5(1.13) | 0.10 |
| 7 | CN | 1 | 7.05 | 56.05 | 0.70 | 9.33 | -0.009 8 | 334.7(1.36) | 0.17 |
| 8 | CONH ₂ | 1 | 4.57 | 45.85 | | 9.49 | -0.008 8 | 331.7(1.35) | 0.14 |
| 9 | COMe | 1 | 5.48 | 57.06 | 0.47 | 9.33 | -0.008 6 | 335.5(1.38) | 0.17 |
| 10 | CHO | 1 | 5.52 | 63.84 | | 9.22 | -0.009 1 | 339.1(1.39) | 0.19 |
| 11 | NO ₂ | 1 | 7.69 | 81.34 | 0.81 | 9.00 | -0.010 9 | 379.6(0.94) | 0.21 |
| 12 | NO ₂ | 2 | 7.80 | 134.16 | | 8.57 | | 394.1(1.29) | 0.34 |
| 13 | NO ₂ | 3 | 8.22 | 183.13 | | 8.24 | | 403.3(1.65) | 0.45 |
| 14 | NO ₂ | 4 | 8.38 | 232.05 | | 8.02 | | 410.5(2.03) | 0.57 |
| 15 | NO ₂ | 5 | 8.51 | 218.39 | | 7.86 | | 416.1(2.44) | 0.52 |

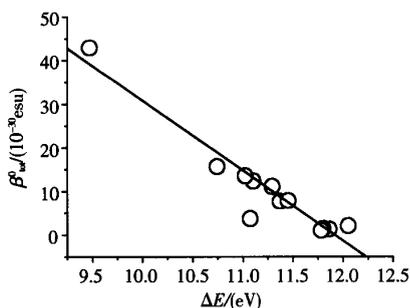
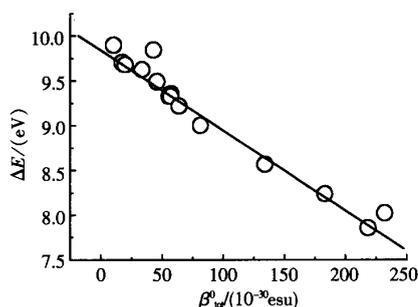
^a f 为吸收强度

2.2.4 分子的透光性及前线轨道能差的影响

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.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 1 064 nm 的倍频 532 nm,具体要求分子的最大吸收在 200—400 nm 之间.然而,取代基的引入、共轭链长的增加都会导致分子的最大

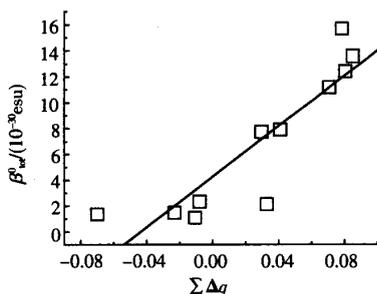
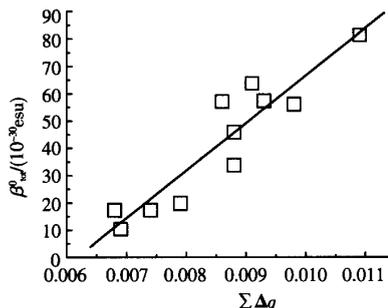
的吸收波长变长. 由于 ZINDO/S 预测分子的电子光谱较准确, 我们根据优化的分子的结构计算了分子的最大吸收波长, 并根据尿素的实验电子光谱^[17]进行了校正, 具体数值列在表2和表3中. 显然, 取代基的吸电子性越强、分子共轭链长越长, 分子最大吸收波长红移的程度越大. 由于本文研究的大部分分子的最大吸收波长位于400 nm以下, 说明这些分子制成的材料能满足二阶非线性光学材料对透光性的要求, 是一类很有应用前景的二阶非线性光学材料.

为了获得分子较大的第一超极化率, 同时物质的透光性也较好, 我们考察了 $\beta_{\text{tot}}^0/\lambda_{\text{max}}$ 比值. 由表2和表3的 $\beta_{\text{tot}}^0/\lambda_{\text{max}}$ 值可以看出, 适当地增大共轭体系, 有利于 $\beta_{\text{tot}}^0/\lambda_{\text{max}}$ 的增加. 显然, II-5—II-11体系是较理想的二阶非线性光学材料. 在 II-11分子的基础上, 若将杂环部分换成胺基, β_{tot}^0 为 97.0×10^{-30} esu, 最大吸收波长为382.8 nm, $\beta_{\text{tot}}^0/\lambda_{\text{max}}$ 为 0.25×10^{-30} esu/nm, 两者的 $\beta_{\text{tot}}^0/\lambda_{\text{max}}$ 值相近. 然而, 本工作研究的苯并杂环体系的结构特点是杂环中的N1和N3上有氢原子, 分子之间能形成氢键, 不仅有利于分子堆砌成非中心对称的晶体, 而且有利于提高材料的热稳定性. 另外我们发现, 分子的前线轨道的能差 ΔE 值与分子的第一超极化率 β_{tot}^0 值成明显的反比关系(图7和图8). 这说明可通过调节基团的种类降低 ΔE , 提高 β 值.

图7 系列 I 分子 β_{tot}^0 与能隙的关系图8 系列 II 分子 β_{tot}^0 与能隙的关系

2.2.5 分子内电荷转移的影响

为了考察分子内的电荷转移对分子的第一超极化率 β 的影响, 我们计算了两类体系分子的第一激发态的优化的结构和电荷分布. 体系 I 分子中6位的取代基是吸电子基团, 而苯并六元杂环上的N1原子是主要的供电子原子(见表2). 吸电子基上的电荷转移量与N1原子上的电荷转移量相减得到分子内电荷转移总量 $\sum \Delta q$, 其与 β_{tot}^0 值成正比(如图9所示), 线性相关系数为0.89. 图9说明, N1原子失电子越多、吸电子基得电子的能力越强, 分子的第一超极化率就越大. 系列 II 分子的吸电子基团与苯并六元杂环之间增加了苯乙烯基, 电荷转移的途径变长. 我们发现系列 II 分子的 β_{tot}^0 值与N1原子上的电荷转移量成近似的线性关系(如图10所示), 线性相关系数为0.93. 这说明共轭体系扩大后, 体系中的电荷转移情况发生了明显的变化.

图9 $\sum \Delta q$ 与 β_{tot}^0 (体系 I) 的关系图10 $\sum \Delta q$ 与 β_{tot}^0 (体系 II) 的关系

3 结论

我们用 HF/6-31G(d) 方法设计并优化了两类 1,2,3,4-四氢喹唑啉衍生物的结构, 通过振动频率分析考察了优化结构的真实性. 另一方面, 我们计算和分析了外场频率、苯环上取代基的位置、分子内的电荷

转移量、前线轨道的能隙等对分子第一超极化率的影响. 结论如下:

- (1) 苯并杂环体系的第一超极化率的起源类似于传统的 $D-\pi-A$ 体系;
- (2) 在苯并杂环中的苯环上的 6 位引入强吸电子基(尤其是能与苯环共轭的吸电子基), 可以明显地增加分子的第一超极化率;
- (3) 适当地增大 1,2,3,4-四氢喹啉衍生物的共轭体系有利于提高 β_0/λ_{\max} 值;
- (4) 尽管苯并杂环体系中杂环的作用等价于胺基的作用, 但是杂环上两个氮上的氢原子可以形成分子间氢键, 有利于分子堆砌成非中心对称的晶体, 并提高材料的热稳定性.

[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] 张锁秦, 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: 自然科学版, 1999, 15(4): 93-96.
- [6] Selino H, Bartlett R J. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules[J]. J Chem Phys, 1986, 85(2): 976-989.
- [7] 王传明, 卓凤利. 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.
- [8] Kurtz H A. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules[J]. J Comp Chem, 1990, 11(1): 82-87.
- [9] David R K, Mark A R. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspect[J]. Chem Rev, 1994, 94(1): 195-242.
- [10] David M B. Dispersion formula for the average first hyperpolarizability β [J]. J Chem Phys, 1991, 95(7): 5489.
- [11] March J. Advanced Organic Chemistry[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1985: 244.
- [12] Amir K, Mark A I. NLO properties of metallabenzene-bases chromophores: a time-dependent density functional study[J]. J Phys Chem A, 2005, 109(24): 5454-5462.
- [13] Abraham U. Calculations of dipole moments, optical spectra, and second-order hyperpolarizability coefficients of some mono- and disubstituted stilbene models for the design of nonlinear optical materials[J]. J Phys Chem, 1988, 92(8): 2385-2390.
- [14] Ana I de Lucas, Nazario Martin. The first tetrathiafulvalene derivatives exhibiting second-order NLO properties[J]. Tetrahedron, 1998, 54(19): 4655-4662.
- [15] DeQuan L, Mark A R, Tobin J M. Molecular and macromolecular nonlinear optical materials. Probing architecture/electronic structure/frequency doubling relationships via an SCF-LCAO MECI π electron formalism[J]. J Am Chem Soc, 1988, 110(6): 1707-1715.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B. 05[CP/CD]. USA: Gaussian Inc Pittsburgh PA, 2003.
- [17] Zhu X L, You X Z, Zhang Y. A novel approach to calculation of the second-order nonlinear optical susceptibilities of organic crystals based on energy band theory[J]. Chem Phys, 2000, 254(1): 287-296.

[责任编辑: 丁蓉]