

氮蒽衍生物的分子第一超极化率的理论研究

邵志雅, 朱小蕾, 钱 旭

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 用 HF/6-31G(d)//CPHF/6-31G(d) 方法获得了氮蒽衍生物分子的优化结构和分子第一超极化率. 结果表明, 在氮蒽的 4 位取代推电子基, 11 位取代吸电子基而得到的衍生物有相对较大的第一超极化率. 苯环上取代基的种类、HOMO-LUMO 的能隙及 N_1 原子上的孤对电子对分子第一超极化率都有较大的影响. 另一方面, 设计的氮蒽衍生物具有较好的透光性和热稳定性, 是一类具有潜在的应用价值的非线性光学材料.

[关键词] 氮蒽衍生物, HF, 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(2008)02-0080-07

Theoretical Study on Molecular First-order Hyperpolarizabilities of Acridine Derivatives

Shao Zh iya Zhu X iao lei Q ian Xu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract The structures of acridine derivatives are optimized at the HF/6-31G(d) level. The first hyperpolarizabilities of these molecules are calculated at the CPHF/6-31G(d) level. It is found that the electron-donor substituents attached to 4-position on benzene ring and the electron-acceptor substituents attached to 11-position on another benzene ring is favorable for increasing the first hyperpolarizabilities of acridine derivatives. The results demonstrate that the kinds of donor-acceptor substituents on benzene, HOMO-LUMO energy gap and lone-pair electrons of N_1 atom have significant effects on molecular first-order hyperpolarizability. On the other hand, the acridine derivatives are new NLO materials with good visible-transparent and thermal stability.

Key words acridine derivative, HF, nonlinear optics, first hyperpolarizability

非线性光学 (NLO) 是现代光学的一个新领域, 其中有机 NLO 材料具有非线性光学系数大、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广泛研究的热点^[1-12]. 生色团分子的非线性光学响应、光吸收、热稳定性等性质直接影响到材料的宏观性能. 有机二阶非线性光学生色团的分子设计主要是以电荷转移理论和双能级模型为基础, 主要研究具有 D- π -A 型结构的有机化合物^[4]. 不同的有机化合物有不同的共轭桥, 不同的共轭桥影响体系的离域程度. 分子内电荷转移效率是决定生色团非线性光学性质的基本因素, 而分子内电荷转移一般是通过在 π 共轭桥的两端分别接上给体、受体基团实现的. 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^[13-15]. 但是同时也要考虑到分子的热稳定性和透光性.

本文根据上述的要求, 选择了氮蒽分子 (图 1) 作为母体, 该化合物的衍生物已有实验研究的报道^[16]. 氮蒽分子的衍生物本身具有非中心对称结构, 氮蒽是一个大的共轭体系, 在其两端加上吸电子基和推电子基, 能

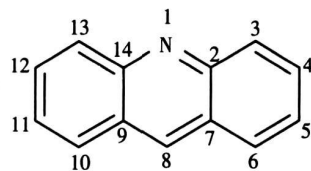


图 1 母体氮蒽的分子结构

Fig.1 The structure of acridine

收稿日期: 2007-08-12

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金 (BK2005118) 资助项目.

通讯联系人: 朱小蕾, 教授, 博士, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xkhu@njut.edu.cn

达到增大 β 值的目的. 从电子光谱来看, 它的最大吸收波长在 243.5 nm 附近, 透光性好. 而且在共轭体系中存在杂原子 N, 有利于热稳定性的提高. 本研究工作表明, 氮蒽衍生物分子的共面性较好, 具有较大的第一超极化率 β 值, 而且透光性较好, 是具有应用前景的非线性光学材料.

1 计算方法

在强光作用下, 非线性光学物质的能量可按泰勒级数展开:

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

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 是偶极矩向量的分量; α_{ij} 是极化率张量的分量; β_{ijk} 是第一超极化率张量的分量; γ_{ijkl} 是第二极化率张量的分量.

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right|_{F=0}, \quad \beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0}, \quad \gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0} \tag{2}$$

而利用公式 (2) 可得到第一超极化率 β 的平均值:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}, \tag{3}$$

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

我们利用 HF/6-31G(d)^[17] 方法对氮蒽体系衍生物进行了全结构优化, 通过频率分析证实了优化的结构的稳定性. 然后利用 CPHF/6-31G(d) 方法^[17] 计算了体系的非线性光学性质, 并进行了自然键轨道 (NBO) 分析.

2 结果与讨论

2.1 氮蒽衍生物的选择

本文研究的 D- π -A 型体系, 即把氮蒽分子作为 π 共轭桥, 在其两边分别加上不同的吸电子基和推电子基. 由于氮蒽分子可供取代的位置比较多, 所以我们首先把氨基和硝基放在体系的不同位置计算 β 值, 以便找出最适合的取代位置. 由表 1 可以看出, 取代基的位置不同, 体系的 β 值有明显的变化. 初步计算结果表明, 在氮蒽母体分子的 4 位接推电子基、11 位接吸电子基对 β 值的贡献最大.

鉴于上述情况, 本文设计了 4 类氮蒽衍生物 (如图 2). 系列 1 是在氮蒽母体的 11 位固定硝基, 在 4 位引入一系列不同的推电子基 (R_1), 系列 2 是在氮蒽母体的 4 位固定氨基, 在 11 位引入一系列不同的吸电子基 (R_2), 系列 3 是把氮蒽母体的 8 号位的碳变成氮后, 在 11 位固定硝基, 在 4 位引入一系列不同的推电子基 (R_1), 系列 4 是把氮蒽母体的 8 号位的碳变成氮后, 在母体的 4 位固定氨基, 在 11 位引入一系列不同的吸电子基 (R_2).

2.2 电子光谱

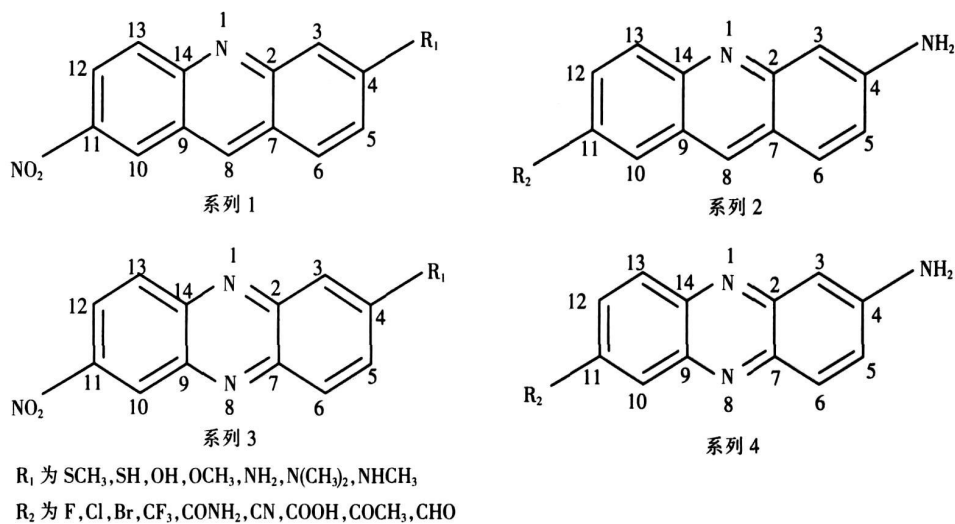
由于 ZNDO/S 预测分子的电子光谱较准确, 我们在 hyperchem 软件中, 用 ZNDO/S 方法计算了体系的分子电子光谱, 并进行了相应的校正^[18]. 体系的最大吸收波长分别列在表 2 和表 3 中. 显然, 取代基的推、吸电子性能越强, β/λ_{max} 越大, 分子最大吸收波长红移的程度越大.

系列 3 和系列 4 分子是在系列 1 和系列 2 分子的基础上把 8 号碳换成了氮, 由表中数据可见, 最大吸收波长蓝移, 但是蓝移程度不太大.

表 1 取代基的位置对体系 β 值的影响

Table 1 The effect of substituent position on β

NH ₂ 位置	NO ₂ 位置	$\beta (10^{-30} \text{ esu})$
3	10	19.61
3	11	27.05
3	12	25.74
3	13	15.17
4	10	30.42
4	11	54.81
4	12	30.31
4	13	28.81
5	10	31.40
5	11	24.50
5	12	29.74
5	13	23.65
6	10	12.52
6	11	24.62
6	12	16.15
6	13	8.91



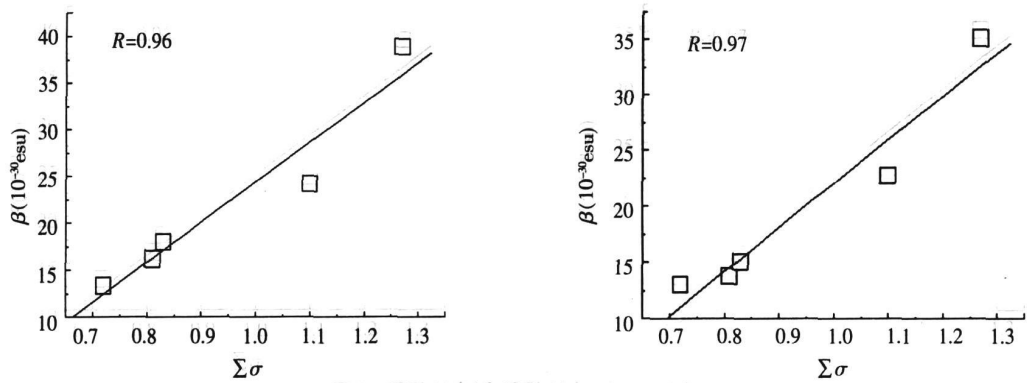


图3 系列 2(左)和系列 4(右)的 $\Sigma \sigma$ - β 关系

Fig.3 Plot of β against $\Sigma \sigma$ for the molecules of Series 2(left) and Series 4(right)

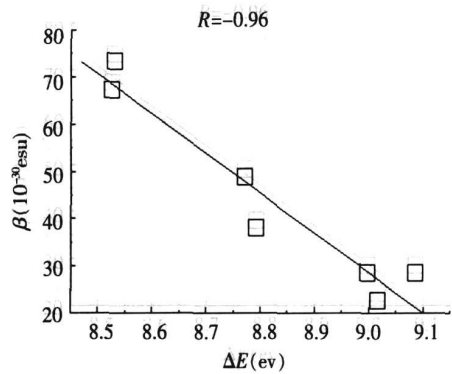


图4 系列 3 分子的 ΔE - β 值关系

Fig.4 Plot of β against ΔE for the molecules of Series 3

ΔE 成线性相关, 相关系数为 -0.96 , 即随着能隙 ΔE 的减小, β 值逐渐增大. 从表 4 表 5 及表 7 的数据也可以看出, 随着 ΔE 的减小, 其它系列分子的 β 值有逐渐增大的趋势.

表 4 系列 1 分子的物理性质

Table 4 Physical properties of the molecules of Series 1

R	μ	β	ΔE	$\Delta q(\text{NO}_2)$	$\Delta q(\text{R})$	$\Delta q(\text{N})$	Δq	ΔE_{NBO}
SCH ₃	5.33	27.07	8.95	0.0276	-0.0127	0.0591	0.0914	66.47
SH	5.15	34.95	8.96	0.0262	0.0180	0.0527	0.1064	66.35
OH	5.63	35.74	9.07	0.0328	-0.0153	0.0755	0.2079	66.23
OCH ₃	7.65	44.17	8.82	0.0325	-0.0101	0.0744	0.2150	70.02
NH ₂	7.87	54.81	8.85	0.0352	-0.0086	0.0796	0.2523	68.26
N(CH ₃) ₂	7.46	58.93	8.90	0.0332	-0.0138	0.0740	0.2508	66.43
NHCH ₃	8.49	71.48	8.65	0.0323	0.0087	0.0719	0.2865	48.02

(注: Δq 为激发态与基态间的电荷之差, μ 的单位为 Debye, β 的单位为 10^{-30} esu , ΔE 的单位为 eV, 下同.)

表 5 系列 2 分子的物理性质

Table 5 Physical properties of the molecules of Series 2

R	μ	β	$\Sigma \sigma$	ΔE	$\Delta q(\text{R})$	$\Delta q(\text{NH}_2)$	$\Delta q(\text{N})$	Δq	ΔE_{NBO}
F	3.50	13.33	0.72	8.98	0.0037	-0.0033	0.0648	0.1806	60.06
Cl	4.19	16.15	0.81	8.98				0.2549	62.46
Br	4.22	17.96	0.83	8.96				0.2847	62.64
CF ₃	5.17	24.14	1.1	9.09	0.0082	-0.0053	0.0764	0.2897	64.08
CONH ₂	3.14	35.23		8.97	0.0089	-0.0067	0.0761	0.3003	66.19
CN	7.30	38.84	1.27	8.90	0.0065	-0.0067	0.0770	0.3075	66.33
COOH	3.43	42.64	1.01	8.96	0.0100	-0.0068	0.0786	0.3241	67.51
COCH ₃	3.54	44.64	1.04	8.90	0.0041	-0.0071	0.0761	0.1806	65.03
CHO	4.50	48.67		8.83	-0.0017	-0.0073	0.0770	0.2549	

表 6 系列 3 分子的物理性质

Table 6 Physical properties of the molecules of Series 3

R	μ	β	ΔE	$\Delta q(\text{NO}_2)$	$\Delta q(\text{R})$	$\Delta q(\text{N1})$	$\Delta q(\text{N8})$	Δq	ΔE_{NBO} (总)
SCH ₃	5.36	22.57	9.02	0.0150	0.0156	0.0167	-0.0387	0.0128	127.56
OH	6.34	28.53	9.09	0.0285	-0.0094	0.0434	-0.0075	0.0832	128.11
SH	4.94	28.59	9.00	0.0151	0.0320	0.0212	-0.0417	0.0111	62.15
OCH ₃	7.40	37.96	8.79	0.0191	0.0190	0.0340	-0.0482	0.1575	103.15
NH ₂	8.22	48.79	8.77	0.0223	0.0144	0.0412	-0.0554	0.1891	199.12
NHCH ₃	8.89	67.06	8.53	0.0225	0.0261	0.0421	-0.0616	0.2133	102.39
N(CH ₃) ₂	9.05	73.28	8.53	0.0231	0.0260	0.0413	-0.0556	0.2872	190.44

表 7 系列 4 分子的物理性质

Table 7 Physical properties of the molecules of Series 4

R	μ	β	$\Sigma\sigma$	ΔE	$\Delta q(\text{R})$	$\Delta q(\text{NH}_2)$	$\Delta q(\text{N1})$	$\Delta q(\text{N8})$	Δq	ΔE_{NBO} (总)
F	3.64	13.04	0.72	8.86	-0.0032	0.0188	0.0271	-0.0338	0.0710	100.25
Cl	4.29	13.78	0.81	8.85	-0.0062	0.0177	0.0324	-0.0401	0.1259	101.11
Br	4.28	15.03	0.83	8.83					0.1417	101.16
CF ₃	5.32	22.67	1.1	8.96	-0.0025	0.0174	0.0367	-0.0487	0.1677	102.47
CONH ₂	5.30	31.65		8.86	-0.0030	0.0149	0.0386	-0.0430	0.1740	100.89
CN	7.66	35.06	1.27	8.79	-0.0027	0.0161	0.0393	-0.0492	0.1835	101.12
COOH	3.91	38.85	1.01	8.86	-0.0028	0.0150	0.0409	-0.0467	0.1925	101.53
COCH ₃	4.53	40.09	1.04	8.81	-0.0071	0.0137	0.0403	-0.0416	0.2067	100.36
CHO	5.29	44.16		8.74	-0.0115	0.0139	0.0411	-0.0436	0.0710	100.48

2.5 分子内电荷转移对 β 值的影响

为了考察分子内的电荷转移对分子的第一超极化率 β 值的影响, 我们计算了 4 类体系分子的第一激发态的优化的结构和电荷分布.

首先讨论系列 1 和系列 3 分子内电荷转移对分子的第一超极化率 β 值的影响. 这两个体系都是在 11 位固定硝基, 在 4 位引入一系列不同的推电子基, 通过基态与激发态之间的电荷转移的分析, 我们发现, N_1 和 C_2 间电荷转移及 C_{10} 和 C_{11} 间电荷转移比较明显, 且两者之和与 β 值成近似的线性关系 (见图 5), 线性相关系数 r 分别为 0.89 和 0.94 图 5 表明, N_1 和 C_2 间电荷转移及 C_{10} 和 C_{11} 间电荷转移越大, 分子第一超极化率就越大. 系列 3 分子是把系列 1 分子中的 8 号位上的碳换成了氮. 结果表明, 8 号位的 N 对体系的电荷转移没有明显的影响.

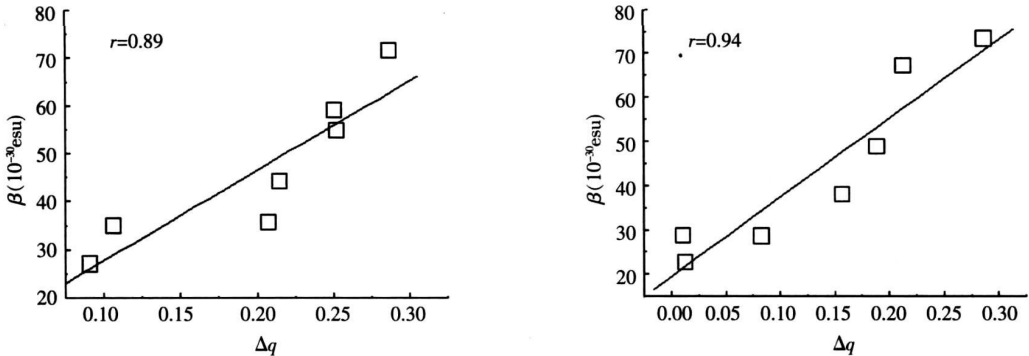
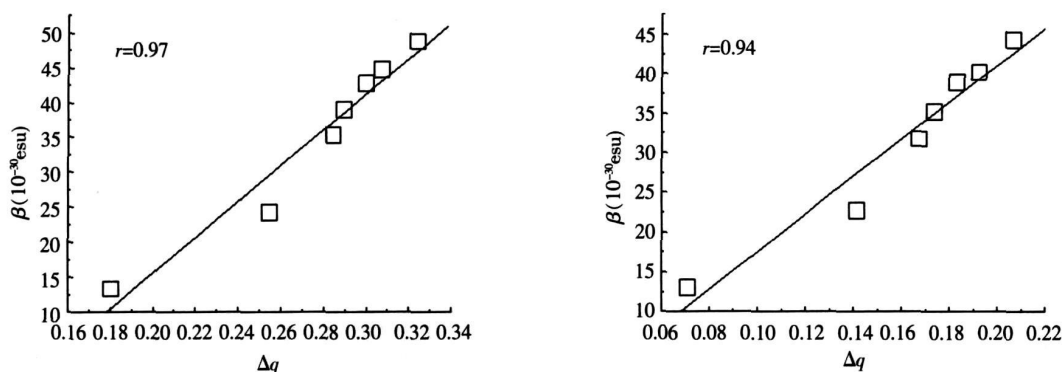


图 5 系列 1(左)及系列 3(右)的电荷转移 Δq - β 关系
Fig.5 Plot of β against the charge transfer(Δq) for the molecules of Series 1(left) and Series 3(right)

对于系列 2 和系列 4 分子体系, 我们固定 4 位的氨基, 在 11 位引入一系列不同的吸电子基, 它们的基态与激发态之间的电荷转移主要发生在 C_2 和 C_3 间及 C_9 和 C_{10} 间, 两者的电荷转移之和与 β 值近似成线性关系 (见图 6), 线性相关系数分别为 0.97 和 0.94 图 6 表明, C_2 和 C_3 间电荷转移及 C_9 和 C_{10} 间电荷转移越大, 分子第一超极化率就越大. 系列 4 分子是把系列 2 分子中的 8 号位上的碳换成了氮, 而 8 号位的 N 原子对体系的电荷转移也没有明显的影响.

2.6 氮上孤对电子对分子 β 值的影响

为了考察氮上孤对电子对分子 β 值的影响, 我们采用 HF/6-31G(d) 方法对分子进行自然键轨道

图 6 系列 2(左)及系列 4(右)的电荷转移 Δq - β 关系Fig.6 Plot of β against the charge transfer(Δq) for the molecules of Series 2(left) and Series 4(right)

(NBO)分析,部分结果分别列在表 4 表 5 表 6 和表 7 中.

氮上孤对电子与周围碳碳双键相互作用的稳定化能用 ΔE_{NBO} 表示,稳定化能 ΔE_{NBO} 越大,表示氮上孤对电子与周围碳碳双键的相互作用越强,即孤对电子提供电子给碳碳键的倾向越大.从表 4 中可以看出,系列 1 中的分子,随着稳定化能 ΔE_{NBO} 的增大,分子的 β 值反而减小.通过自然键轨道(NBO)计算,发现系列 1 分子中氮上孤对电子主要和 $\text{C}_9=\text{C}_{14}$ 和 $\text{C}_{12}=\text{C}_{13}$ 相互作用,也就是说孤对电子向 $\text{C}_9=\text{C}_{14}$ 和 $\text{C}_{12}=\text{C}_{13}$ 键转移电子,电荷转移方向是从氮向硝基方向转移.而通过计算体系分子的第一激发态的优化结构和电荷分布,我们发现,分子中硝基是失去电子的,另一端的给电子基团反而是得到电子的,即分子整体的电荷转移是从硝基这一端向供电子基一端转移的(如图 7 所示).可以看出孤对电子提供电子的方向和分子整体的电荷转移的方向是相反的,所以当稳定化能 ΔE_{NBO} 增大的时候,部分抵消了分子整体的电荷转移量,可能导致分子的 β 值减小.

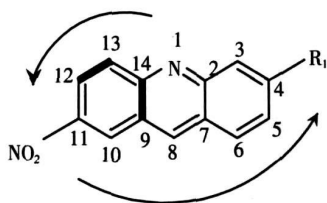


图 7 系列 1

Fig.7 Series 1

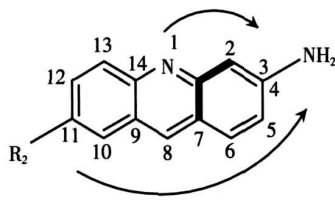


图 8 系列 2

Fig.8 Series 2

而系列 2 正好相反(见表 5),随着稳定化能 ΔE_{NBO} 的增大,分子的 β 值增大.这是由于氮上的孤对电子主要与 $\text{C}_2=\text{C}_3$ 和 $\text{C}_2=\text{C}_7$ 相互作用,也就是说孤对电子向 $\text{C}_2=\text{C}_3$ 和 $\text{C}_2=\text{C}_7$ 键提供电子,电荷转移方向是从氮向氨基方向转移,这与系列 2 分子整体的电荷转移方向是一致的(如图 8 所示),所以当稳定化能 ΔE_{NBO} 增大的时候,增加了分子整体的电荷转移量,从而导致分子的 β 值增大.

对于系列 3 和系列 4 稳定化能 ΔE_{NBO} 与 β 值的关系不明显(见表 6 和表 7).这是由于系列 3 的分子中,氮上的孤对电子主要与 $\text{C}_2=\text{C}_3$ 和 $\text{C}_9=\text{C}_{14}$ 相互作用(如图 9),系列 4 的分子中,氮上的孤对电子主要与 $\text{C}_3=\text{C}_4$ 和 $\text{C}_{12}=\text{C}_{13}$ 键相互作用(如图 10),即氮的孤对电子向明显不同的方向转移,因而,稳定化能 ΔE_{NBO} 与 β 值的关系不大.

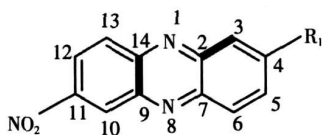


图 9 系列 3

Fig.9 Series 3

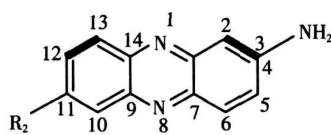


图 10 系列 4

Fig.10 Series 4

3 结论

本文利用 HF/6-31G(d)//CPHF/6-31G(d) 方法计算了设计的 4 个系列的氮蒽衍生物分子的结构和分子的第一超极化率。考察和分析了苯环上取代基的位置和种类、分子的结构、自然键轨道、前线轨道的能隙等对分子第一超极化率的影响。结果表明: (1) 在氮蒽分子的 4 位引入推电子基, 11 位引入吸电子基, 并且推电性或吸电性越强, 越有利于分子内电荷转移, 从而能有效的增大分子的第一超极化率 β 值; (2) 前线轨道能隙越小, β 值越大; (3) 系列 1 和系列 3 分子的 N_1 和 C_2 间及 C_{10} 和 C_{11} 间电荷转移之和越大, 分子第一超极化率就越大; 系列 2 系列 4 分子的 C_2 和 C_3 间及 C_9 和 C_{10} 间电荷转移之和越大, 分子第一超极化率就越大; (4) 氮蒽衍生物体系的氮上的孤对电子与周围碳碳双键相互作用, 如果孤对电子给出电子的方向与分子整体的电荷转移方向是一致的, 则有利于分子 β 值的增大, 否则分子的 β 值可能减小或不影响 β 值。

氮蒽衍生物分子的共面性较好, 具有较大的第一超极化率 β 值, 而且热稳定性和透光性较好, 是具有潜在应用前景的非线性光学材料。

[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]. 高等学校化学学报, 1996, 17(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, 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
- [8] Kurtz H A. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules [J]. J Comp Chem, 1990, 11(1): 82-87
- [9] 仇永清, 盖秀兰, 程志, 等. 取代查尔酮衍生物非线性光学性质的 FF/PM3 理论计算 [J]. 东北师大学报: 自然科学版, 2000, 32(1): 56-59
- [10] David M B. Dispersion formula for the average first hyperpolarizability β [J]. J Chem Phys, 1991, 95(7): 5489
- [11] 王娟娟, 朱小蕾, 陈凯, 等. 给体-受体共轭型希夫碱的分子第一超极化率的理论研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2005, 28(4): 64-69
- [12] 王娟娟, 朱小蕾, 陈凯. 1, 2, 3, 4-四氢喹啉衍生物的分子第一超极化率的理论研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2006, 29(2): 66-72
- [13] 赵存元, 游效曾. D-A 共轭 π 电子化合物非线性光学性质的分子设计研究 [J]. 西北师大学报: 自然科学版, 1997, 33(2): 34-36
- [14] Bloembergen N. Nonlinear Optics [M]. New York: Addison-Wesley Publishing Company INC, 1965
- [15] Marder S R, Kippelen B, Jen A K Y, et al. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications [J]. Nature, 1997, 388(6645): 845-851
- [16] Alberto Molinos-Gomez, Xavier Vidal, Marc Maym. Tautomeric enhancement of the hyperpolarizability in new acridine-benzothiazolylamine based NLO chromophores [J]. Tetrahedron Letters, 2005, 61(8): 9075-9081
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94 (Revision D. 1) [CP]. USA: Pittsburgh Gaussian Inc, 1995
- [18] 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: 287-296
- [19] John Wiley Sons, March J. Advanced Organic Chemistry [M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1985, 244

[责任编辑: 顾晓天]