

# 新型 D- $\pi$ -A 分子的设计及第一超极化率的理论研究

贾玉波, 朱小蕾, 江丽芝

(南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

[摘要] 采用 HF/6-31G(d)//CPHF/6-31G(d) 方法研究了 42 个设计 D- $\pi$ -A 分子的结构、分子的第一超极化率和其它物理性质. 研究表明, 取代基、分子内电荷转移、前线轨道能隙和偶极矩等对设计分子的第一超极化率有影响. 本文的研究结果为设计和合成性能优良的有机非线性光学 (NLO) 材料提供理论指导.

[关键词] 杂环, 非线性光学, 第一超极化率, 三氰呋喃

[中图分类号] O626 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)01-0073-05

## New D- $\pi$ -A Molecules Design and Theoretical Study on the First Hyperpolarizability

Jia Yubo, Zhu Xiaolei, Jiang Lizhi

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract** The optimized geometries, first hyperpolarizabilities and other physical properties of the designed 42 D- $\pi$ -A molecules are investigated using the HF/6-31G(d)//CPHF/6-31G(d) method. The effect of substituents, charge transfers between intramolecular atoms, energy gaps ( $E_{\text{LUMO}}$  and  $E_{\text{HOMO}}$ ), and the dipole moments on the first hyperpolarizabilities of systems is discussed based on the calculated results, which provides theoretical instruction for designing and synthesizing high-performance organic nonlinear optical (NLO) materials.

**Key words** heterocycle, non-linear optics, first hyperpolarizability, TCF

有机非线性光学材料因其优良的非线性光学性能及潜在的应用前景, 引起广大科研工作者的关注. D- $\pi$ -A 结构的有机非线性光学材料的研究进展更为迅速, 如今世界各国的科学工作者已经合成了大量的具有 D- $\pi$ -A 结构的有机非线性光学材料, 但还是远远不能满足市场对高性能非线性光学材料的需求. 目前最主要的任务是设计、研究出具有较大的分子第一超极化率、较高热稳定和较好透光性的非线性光学材料.

对 D- $\pi$ -A 结构的有机非线性光学材料来说, 要增大其第一超极化率, 最好的办法就是寻找更强的推电子基团或吸电子基团, 以及更为稳定的  $\pi$  桥. 1995 年 Melkian<sup>[1]</sup> 在合成药物中间体时, 发现了三氰呋喃 (TCF) 基团, 之后 Dalton<sup>[2-6]</sup> 把 TCF 基团引入到有机非线性光学材料, 短短几年科学工作者合成了很多含有 TCF 基团的有机分子, 且都具有大的  $\beta$  值和很好的热稳定与化学稳定性, 这使 D- $\pi$ -A 结构的有机非线性光学材料发展有了质的飞跃. 图 1 为 Dalton 合成的具有代表性的分子 FTC<sup>[7]</sup>.

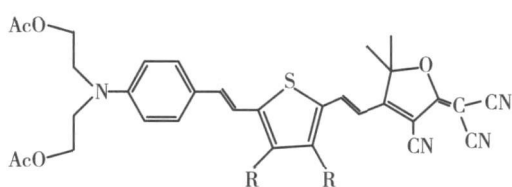


图 1 FTC 分子结构

Fig.1 The molecular structure of FTC

FTC 分子以 TCF 为吸电子基团, 噻吩为  $\pi$  桥, 氨基乙二醇为推电子基团, 各部分以碳-碳键连接. 由于 TCF 基团的吸电子能力非常强, 并且在设计合成有机非线性光学材料时所得到的有机分子的结构均有较

收稿日期: 2009-02-24

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金 (BK2008372)、国家自然科学基金 (20706029, 20876073).

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

好的平面结构,因此,在研究有机非线性光学材料领域中这种吸电子基团受到人们极大的重视,许多文献<sup>[8-11]</sup>都报道了含有这种强吸电子基团的有机非线性光学材料.目前在具有较高的宏观二阶非线性光学效应的高分子材料中,有许多材料含有 TCF 强吸电子基团.但研究含有 TCF 的非线性光学材料的文献大部分都以噻吩作为共轭  $\pi$  桥,使 D- $\pi$ -A 结构中的  $\pi$  桥较为单一.另一方面,共轭体系中的碳-碳双键极易发生光氧化而破坏,而偶氮键则相对比较稳定.因此,本文以 SCH<sub>3</sub>, SH, OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub> 7 个基团分别连接苯环作为分子的推电子基团,TCF 作为吸电子基团,它们通过两侧带有氮氮双键的中心杂环(呋喃、噻吩、吡咯、噻唑、咪唑、噁唑)( $\pi$  共轭桥)连接在一起,形成了设计的 42 个分子(如图 2 所示).本文利用 HF/6-31G(d)//CPHF/6-31G(d)方法研究了设计分子的第一超极化率和其它物理性质,并探讨了非线性光学响应产生的机理.

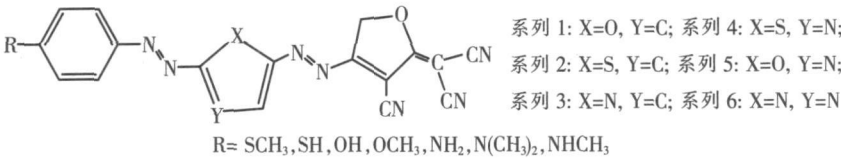


图 2 设计分子的结构

Fig.2 The structures of designed molecular

1 计算方法

本文设计的分子如图 2 所示,即以 SCH<sub>3</sub>, SH, OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub> 7 个基团分别连接苯环作为分子的推电子基团,TCF 作为吸电子基团,它们通过两侧带有氮氮双键的中心杂环(呋喃、噻吩、吡咯、噻唑、咪唑、噁唑)( $\pi$  共轭桥)连接在一起,形成了设计的 42 个分子,它们可以分为 6 个系列(如图 2 所示).我们用 HF/6-31G(d)方法优化所有设计的分子,通过频率分析考察优化结构的稳定性,并用 CPHF/6-31G(d)方法计算了它们的第一超极化率和一些物理性质.

2 结果与讨论

2.1 基态几何构型

通过量子化学方法(HF/6-31G(d))计算获得了设计分子的优化结构.我们发现,设计的所有分子的优化结构几乎都是共面的.体系较好的共面性能增加体系的共轭程度,进而提高分子第一超极化率( $\beta$ ).然而从非线性光学材料的应用方面考虑,并不是共轭程度越大越好.由于共轭程度增加时,分子的最大吸收波长( $\lambda_{max}$ )会红移,这会影响材料的透光性.因此我们在进行分子设计时需要优化体系的  $\beta/\lambda_{max}$  比值.

2.2  $\pi$  桥对  $\beta$  值的影响

在设计和合成含有 TCF 吸电子基团的分子时,前人大部分都以噻吩与两侧的碳碳双键来连接推电子基团与吸电子基团<sup>[12,13]</sup>,本文以两侧连有氮-氮双键的五元杂环作为  $\pi$  桥连接推电子基团与吸电子基团.计算结果表明,用氮-氮双键代替碳-碳双键体系的  $\beta$  值明显比碳-碳双键的体系大.对比系列 1~6 分子的  $\beta$  值发现,以不同的杂环作为  $\pi$  桥的分子的  $\beta$  值差别很大(如表 1).含有单个杂原子的杂环的体系比含有

表 1 分子  $\beta$  和  $\pi$  桥上电荷分布 ( $\Sigma q$ )

Table 1 Them okular first hyperpolarizability andMulliken charge( $\Sigma q$ ) on $\pi$ bridge											
系列 1		系列 5		系列 2		系列 4		系列 3		系列 6	
$\beta/(10^{-30} \text{ esu})$	$\Sigma q$	$\beta/(10^{-30} \text{ esu})$	$\Sigma q$	$\beta/(10^{-30} \text{ esu})$	$\Sigma q$	$\beta/(10^{-30} \text{ esu})$	$\Sigma q$	$\beta/(10^{-30} \text{ esu})$	$\Sigma q$	$\beta/(10^{-30} \text{ esu})$	$\Sigma q$
607.20	- 0.6206	443.67	- 0.6725	602.49	- 0.6224	481.70	- 0.6704	583.02	- 0.5836	440.92	- 0.6298
528.52	- 0.6174	391.20	- 0.6708	526.45	- 0.6193	420.99	- 0.6678	512.91	- 0.5810	384.61	- 0.6270
434.35	- 0.6098	306.18	- 0.6602	429.19	- 0.6119	327.27	- 0.6575	431.31	- 0.5749	311.30	- 0.6193
348.06	- 0.5843	240.84	- 0.6298	346.81	- 0.5864	259.57	- 0.6269	361.34	- 0.5538	250.36	- 0.5943
335.54	- 0.5968	221.48	- 0.6437	331.17	- 0.5993	236.81	- 0.6412	345.36	- 0.5644	234.59	- 0.6062
301.52	- 0.5944	194.06	- 0.6408	294.12	- 0.5965	205.40	- 0.6377	316.34	- 0.5627	210.10	- 0.6041
296.83	- 0.5800	197.77	- 0.6248	291.51	- 0.5816	211.05	- 0.6214	315.03	- 0.5504	210.76	- 0.5902

2个杂原子的杂环的体系  $\beta$  值大, 即含有呋喃, 噻吩, 吡咯系列的分子  $\beta$  值大于噁唑, 噻唑, 咪唑系列的分子, 即在杂环中增加了 1个氮原子使得分子  $\beta$  值明显降低. 通过基态 Mulliken 电荷分析我们发现, 对于系列 1、2和 3(含有 1个杂原子的中心五元杂环)的体系分子来说, 其基态的  $\pi$  桥上负电荷总量比系列 4、5和 6(含有 2个杂原子的中心五元杂环)体系要少. 这可能是氮原子比碳原子具有较大的电负性引起的. 通过分析基态分子  $\pi$  桥上电荷分布可以看出, 中间  $\pi$  桥上电荷分布对分子  $\beta$  值的有一定的影响. 以呋喃与噁唑为中心杂环的系列分子为例, 从表 1数据可以看出, 在同一个系列内  $\pi$  桥上负电荷分布越多  $\beta$  值越大, 并且负电荷的多少与  $\beta$  值的大小有较好相关性. 在不同系列中,  $\pi$  桥上的负电荷分布越大分子的  $\beta$  值反而越小, 并且在吡咯与咪唑、噻吩与噻唑这 4个系列也有同样的规律. 因此, 在 D- $\pi$ -A 结构的分子中, 以两侧连有氮氮双键的杂环作为连接推电子基团和吸电子基团的  $\pi$  桥时, 杂环上的杂原子的改变对分子的  $\beta$  值有一定的影响, 并且用双杂原子的杂环代替单杂原子的杂环对分子的  $\beta$  值大小也有很大的影响. 如用噁唑代替呋喃, 噻唑代替噻吩, 咪唑代替吡咯, 通过计算数据分析发现这些分子  $\pi$  桥上的负电荷分布较多, 分子  $\beta$  值减小的趋势很明显.

### 2.3 前线轨道能差与 $\beta$ 值的关系

前人研究结果发现, 在同一类型的分子体系中基态与激发态之间的跃迁能与分子的  $\beta$  值密切相关<sup>[14]</sup>. 由表 2我们可以发现, 分子的  $\beta$  值随着能隙的增大而减小. 如将所有设计分子的  $\beta$  值对能隙作图可得图 3从图 3中可以看出,  $\beta$  值与能隙成反比关系, 这几个系列的分子的  $\beta$  值与能隙的相关性较好(相关系数  $R = -0.97$ ), 该结果与前人的结果一致<sup>[15]</sup>.

### 2.4 推电子基团对 $\beta$ 值的影响

本文中我们所设计的分子的偶极矩都比较大. 从表 2可以看出这些分子的偶极矩在 10~ 20D 范围内. Dalton<sup>[16]</sup>指出, TCF 基团具有很强的吸电子能力. 当 TCF 基团与推电子基团相互作用时, 使得带有 TCF 基团的分子有较大的偶极矩, 并且分子的偶极矩随着推电子基团的推电子能力不断的增加也不断的增大, 即 D- $\pi$ -A 型的分子的偶极矩大小是推电子基团与吸电子基团共同作用的结果. 将分子偶极矩对分子  $\beta$  值作图可得图 4 由图 4可以发现, 系列 1~ 6分子偶极矩与  $\beta$  值成二次函数关系. 在推电子基团推电子能力较弱时,  $\beta$  值随偶极矩的增幅表现得不是很明显. 随着推电子基团推电子能力的增强, 分子  $\beta$  值的增幅较为明显. 换句话说, 体系的偶极矩在 14~ 17D 时, 体系的  $\beta$  变化较小. 当体系的偶极矩在 17~ 21D 时, 体系的  $\beta$  值明显增加.

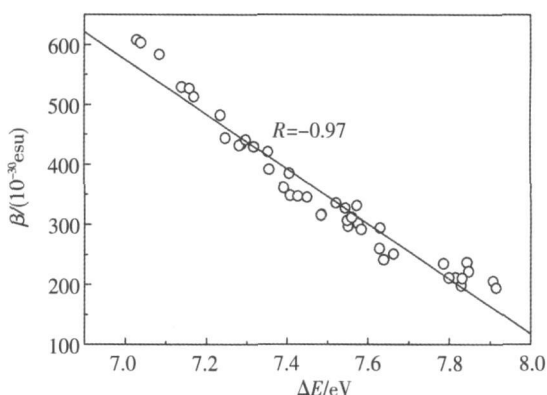


图 3 分子的  $\beta$  与  $\Delta E$  的关系

Fig.3 The interaction between  $\beta$  and  $\Delta E$

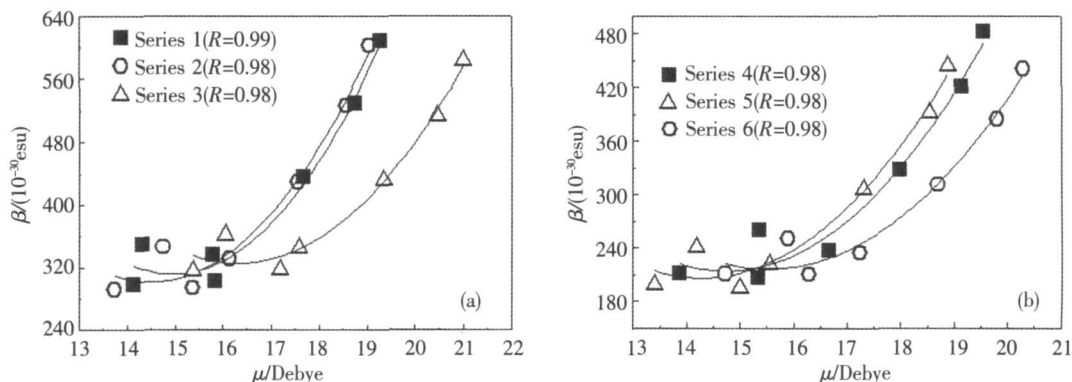


图 4 分子的  $\beta$  与偶极矩的相关

Fig.4 The correlation of  $\beta$  with dipole moment

表 3 设计分子的物理性质

Table 3 The physical properties of the designed molecules

体系	R (基团)	$\beta/(10^{-30}\text{esu})$	$\mu/\text{Debye}$	$E/\text{eV}$	体系	R (基团)	$\beta/(10^{-30}\text{esu})$	$\mu/\text{Debye}$	$E/\text{eV}$
系列 1	OH	296.83	15.86	7.55	系列 4	OH	205.40	15.36	7.91
	SH	301.52	14.14	7.57		SH	211.05	13.88	7.82
	OCH <sub>3</sub>	335.54	15.79	7.52		OCH <sub>3</sub>	236.81	16.67	7.84
	SCH <sub>3</sub>	348.06	14.35	7.41		SCH <sub>3</sub>	259.57	15.37	7.63
	NH <sub>2</sub>	434.35	17.68	7.29		NH <sub>2</sub>	327.27	17.99	7.54
	NHCH <sub>3</sub>	528.52	18.75	7.14		NHCH <sub>3</sub>	420.99	19.16	7.35
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	607.20	19.28	7.03		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	481.70	19.57	7.24
系列 2	OH	294.12	15.37	7.58	系列 5	OH	194.06	15.00	7.92
	SH	291.51	13.75	7.69		SH	197.77	13.40	7.83
	OCH <sub>3</sub>	331.17	16.14	7.57		OCH <sub>3</sub>	221.48	15.54	7.85
	SCH <sub>3</sub>	346.81	14.76	7.43		SCH <sub>3</sub>	240.84	14.18	7.64
	NH <sub>2</sub>	429.19	17.56	7.32		NH <sub>2</sub>	306.18	17.30	7.55
	NHCH <sub>3</sub>	526.45	18.55	7.16		NHCH <sub>3</sub>	391.20	18.54	7.36
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	602.49	19.05	7.04		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	443.67	18.89	7.25
系列 3	OH	316.34	15.38	7.49	系列 6	OH	210.10	16.29	7.83
	SH	315.03	17.19	7.48		SH	210.76	14.73	7.80
	OCH <sub>3</sub>	345.36	17.58	7.45		OCH <sub>3</sub>	234.59	17.24	7.79
	SCH <sub>3</sub>	361.34	16.05	7.39		SCH <sub>3</sub>	250.36	15.90	7.66
	NH <sub>2</sub>	431.31	19.34	7.28		NH <sub>2</sub>	311.30	18.70	7.56
	NHCH <sub>3</sub>	512.91	20.46	7.17		NHCH <sub>3</sub>	384.61	19.81	7.41
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	583.02	21.01	7.09		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	440.92	20.29	7.30

3 结论

本文利用 HF/6-31G(d)//C/ HF/6-31G(d)方法研究了设计分子的第一超极化率和其它物理性质,并探讨了非线性光学响应产生的机理. 研究结果如下:

- (1) 设计的分子有很好的共面性;
- (2) 单杂原子杂环作为分子的中心杂环明显比双杂原子杂环作为中心杂环分子的  $\beta$  值大,可能与杂原子和碳原子电负性差别有关;
- (3) 设计分子的  $\beta$  值变化与分子偶极矩成二次函数关系. 体系的偶极矩在 14~17D 时,体系的  $\beta$  变化较小. 当体系的偶极矩在 17~21D 时,体系的  $\beta$  值明显增加.

[参考文献]

[1] Melkian G, Rouessac F P, Alexander C. Synthesis of substituted dicyanom ethylendihydrofurans[ J]. Synth Commun, 1995 25( 19): 3 045-3 051.

[2] Ming H, Thomas L, Sean G, et al Synthesis of new electro-optic chromophores and their structure-property relationship[ J]. J Phys Chem B, 2004 108( 25): 8 731-8 736

[3] Yi L, Bruce E E, Kimberly A F, et al Systematic study of the structure-property relationship of a series of ferrocenyl nonlinear optical chromophores[ J]. J Am Chem Soc, 2005 127( 8): 2 758-2 766

[4] Cheng Y J, Luo J, Hau S, et al Large electro-optic activity and enhanced thermal stability from diarylan inophenyl-containing high- $\beta$  nonlinear optical chromophores[ J]. Chem Mater, 2007, 19( 5): 1 154-1 163.

[5] Tae D K, Jing D L, Yen J C, et al Binary chromophore systems in nonlinear optical dendrimers and polymers for large electro-optic activities[ J]. J Phys Chem C, 2008 112(21): 8 091-8 098

[6] Greeshma G, William H S, Yi L, et al Modeling photobleaching of optical chromophores light-intensity effects in precise trimming of integrated polymer devices[ J]. J Phys Chem C, 2008 112( 21): 8 051-8 060

[7] Dalton L R, Harper A, Ren A, et al Polymeric electro-optic modulators from chromophore design to integration with semiconductor very large scale integration electronics and silica fiber optics[ J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38( 1): 8-33

[8] Cheng Z, Chuan G W, Dalton L R. Progress toward device-quality second-order nonlinear optical materials 4 A Trilink high  $\mu\beta$  NLO chromophore in thiomset polyurethane a “guest-host” approach to larger electrooptic coefficients[ J]. Macromolecules

- molecules 2001, 34(2): 253-261.
- [ 9 ] Sei H J, Jing D, Neil M T, et al. Influence of isomerization on nonlinear optical properties of molecules[ J]. J Phys Chem B, 2006, 110( 27): 13 512-13 522.
- [ 10 ] Takimoto Y, Isborn C M, Eichinger B E, et al. Frequency and solvent dependence of nonlinear optical properties of molecules[ J]. J Phys Chem C, 2008, 112( 21): 8 016-8 021.
- [ 11 ] Jun in H, Mei J H, Kun P G, et al. A novel NLO azothiophene-based chromophore: synthesis, characterization, thermal stability and optical nonlinearity[ J]. Materials Letters, 2008, 62(6/7): 973-976.
- [ 12 ] Ming Q H, Thomas M L, John A S, et al. Synthesis of chromophores with extremely high electro-optic activities. 2. Isophorone- and combined isophorone-thiophene-based chromophores[ J]. Chem Mater, 2002, 14( 11): 4 669-4 675.
- [ 13 ] Joshua A D, Annu G E, Philip A S, et al. Rational enhancement of second-order nonlinearity: bis-(4-methoxyphenyl) hetero-arylamino donor-based chromophores: design, synthesis, and electro-optic activity[ J]. J Am Chem Soc, 2008, 130( 32): 10 565-10 575.
- [ 14 ] 王娟娟,朱小蕾,陈凯. 1,2,3,4-四氢喹啉衍生物的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.
- [ 15 ] 邵志雅,朱小蕾,钱旭. 氮蒽衍生物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, 2008, 31(2): 80-86.
- [ 16 ] Zhang C, Dalton L R, Oh M C, et al. Low  $V_{\pi}$  electrooptic modulators from CID-1 chromophore: design and synthesis, material processing, and characterization[ J]. Chem Mater, 2001, 13( 9): 3 043-3 050.

[责任编辑: 顾晓天]