

二苯醚衍生物的第一超极化率的理论研究

王娟娟¹, 朱小蕾², 陈 凯³, 邵景玲²

(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 南京晓庄学院化学系, 江苏 南京 210017)

[摘要] 研究的二苯醚衍生物是氧桥 Λ 型分子, 它含有两个 $D-\pi-A$ 轴, 属于典型的二维电荷转移体系, 且它们的 $\beta_{xxx}/\beta_{yxx} < 1$. 我们利用 HF/6-31G(d) // TDHF/6-31G(d) 方法得到的二苯醚衍生物的第一超极化率 β 计算值与可利用的实验值之间存在近似的线性关系. 优化得到的此类分子的结构不对称, 通过自然键轨道 (NBO) 分析发现, 取代基和桥原子氧对分子的非线性光学性质有一定的影响. 需要指出的是, 这类分子的 β_{xxx} 在 10^{-29} esu 左右, 但是这类分子的透光性和热稳定性较好.

[关键词] 二苯醚衍生物, 非线性光学, 第一超极化率, HF/6-31G(d) // TDHF/6-31G(d)

[中图分类号] O625.13 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)01-0079-04

Theoretical Investigation of Molecular First-Order Hyperpolarizability of Diphenyl Ether Derivatives

Wang Juanjuan¹, Zhu Xiaolei², Chen Kai³, Shao Jingling²

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

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

(3 Department of Chemistry, Nanjing Xiaozhuang College, Nanjing 210097, China)

Abstract The diphenyl ether derivatives studied are the oxygen bridged molecules. These molecules belong to the two-dimensional charge transfer systems because they have two $D-\pi-A$ axis and $\beta_{xxx}/\beta_{yxx} < 1$. The first hyperpolarizabilities of these molecules are computed at the HF/6-31G(d) // TDHF/6-31G(d) level. There is an approximately linear relationship between the calculated values and available experimental values. The results demonstrate that these molecular structures are asymmetric. It is found from the NBO analysis that the substituents and the oxygen atom have significant effect on the molecular first hyperpolarizability. The first hyperpolarizability β of two-dimensional charge-transfer molecules are about 10^{-29} esu. However, the thermal stability and visible-transparency of these molecules are much better.

Key words diphenyl ether derivative; nonlinear optics; first hyperpolarizability; HF/6-31G(d) // TDHF/6-31G(d)

在设计一个好的生色团分子时应兼具以下原则: (1)大的非线性光学系数, (2)高的热稳定性, (3)良好的透明性, (4)高反应活性. 传统的有机二阶非线性光学生色团是两端具有电子授受基团的一维电荷转移分子 (又称偶极分子). 但是这类体系存在“非线性-透光性矛盾”, 极大地阻碍了其应用^[1]. 因而人们提出了一些全新构型的分子设计思想, 如八极分子、二维电荷转移分子 (2DCT) 和金属有机化合物等, 以希望能找到非线性光学响应强、透明性好和热稳定性高的非线性光学材料. 其中 2DCT 是介于偶极和八极体系之间的分子, 兼具了偶极分子的大 β 值和八极分子的良好透明性^[2]. 而 Λ 形分子是 2DCT 的一种, 它通过 σ 键把两个独立的二阶非线性活性体连接为一体^[3], 除了具有二维电荷转移分子的优点外, 在形成晶体时还能显著提高 β 的利用率. 特别需要指出的是二维电荷转移型的非线性光学材料的热稳定性较好.

本文研究二苯醚衍生物是 Λ 型的氧桥分子, 计算了它们的分子几何结构和第一超极化率, 并讨论了

收稿日期: 2007-01-11

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: 王娟娟 (1980-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 非线性材料理论计算. E-mail Mafioso_wang@126.com

通讯联系人: 朱小蕾 (1958-), 女, 教授, 博士, 研究方向: 分子模拟. E-mail xkhu@njut.edu.cn

取代基种类、位置、能隙及桥原子种类等因素对分子第一超极化率 β 的影响. 文献 3 中研究结果表明这类分子的分解温度在 266~ 298℃, 可见氧桥 Λ 型的分子的非线性光学材料有很好的热稳定性.

1 计算方法

在本节中首先运用 Gaussian 程序中的 HF/6- 31G(d)^[4] 方法对目标分子进行几何结构优化, 并通过频率分析判断优化的结构是否为真实的结构, 同时分析结构中的电荷分布情况. 然后在优化所得结构的基础上用 GAMESS 程序中 TDHF/6- 31G(d)^[5] 方法计算分子的第一超极化率 β_{tot} , 偶极矩 μ 等物理性质, 并与可利用的实验值进行了比较.

计算分子非线性极化率的模型有两种, 一种是微扰法 (SOS), 计算是对于自由分子 (没有外场作用) 进行的, 而非线性光学响应则包括了所有激发态的耦合效应; 另一种是局域场下的耦合 Hartree-Fock (CPHF) 模型, 其中外场的微扰项已包含在分子计算的哈密顿算符中^[6].

本文采用的是含时的 CPHF 即 TDHF 方法^[5]. 此时分子的哈密顿算符为:

$$\hat{H} = H_0 + \sum_{i=1}^n r_i \cdot F,$$

(2)

其中 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构型的相互作用项. 在均匀的静电场中, 分子体系的能量按泰勒级数展开为:

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

(3)

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.

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

(4)

而利用公式 (5) 可得到第一超极化率 β 的平均值:

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

(5)

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

(6)

2 结果与讨论

2.1 几何构型的优化

本文研究的目标分子如图 1 所示, 它们都是由桥原子氧 O 连接两个有相同取代基的苯环而构成的. 我们用 HF/6- 31G(d) 方法^[4] 进行了几何结构优化, 并进行了频率分析. 以分子 8 的优化结果 (见图 2) 为例, 把它的结构常数的计算值与分子 8 结晶学数据^[3] 进行比较. 可以发现, 本方法得到的优化参数与实验值的吻合较好, 键长误差小于 0.03 Å, 键角偏差在 3° 左右, 说明我们优化得到的分子构型比较可靠.

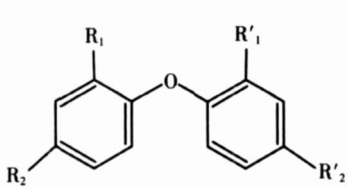


图 1 目标分子的结构

总的来说, 优化后的分子中两个共轭苯环并不对称, 而是两者之间有一定的扭转角, 都类似图 2 中分子 8 的结构, 它们二面角的变化在 70 ~ 89° 之间.

2.2 二阶非线性光学性质

将目标分子的第一超极化率 β_{tot} , 偶极矩 μ 两个苯环之间的二面角和轨道能隙 ΔE 值列于表 1 中. 将分子的偶极矩 μ 计算值和第一超极化率 β_{tot} 的计算值分别与可利用的实验值^[3] 进行比较, 发现线性关系较好. 说明 HF/6- 31G(d) / TDHF/6- 31G(d) 方法可以对本体系的第一超

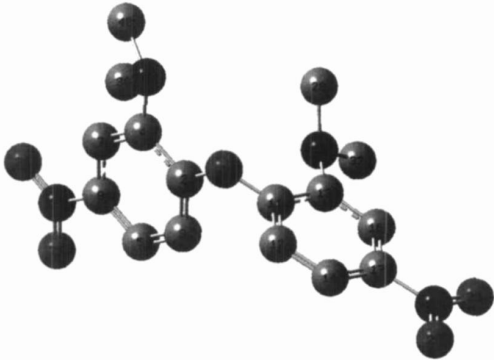


图 2 分子 8 的结构

Fig.2 The structure of molecule 8

极化率 β_{tot} 作出合理的预测. 计算结果显示, 目标分子中 β_{yxx} 和 β_{xxy} 是所有分量中对 β_{tot} 的贡献最大, $\beta_{xx}/\beta_{yxx} < 1$, 这些是明显的二维电荷转移特征^[9].

表 1 目标分子的偶极矩 μ 、第一超极化率 β_{tot} 、两个苯环间的二面角 dihedral 及前线轨道能差 ΔE

Table 1 Dipole moment μ , the first-order hyperpolarizability β_{tot} , dihedral of two benzene rings and the energy gap ΔE of frontier orbitals

编号	取代基		μ (Debye)		β_{tot} (10^{-30} esu)		二面角 ($^{\circ}$)	ΔE (eV) (Lumo-Homo)
			calc	expt	calc	expt		
1	R1 = R1' = H	R2 = R2' = H	1.2		2.70		78.0	11.94
2	R1 = R1' = NO ₂	R2 = R2' = H	6.9	6.9	2.74	3.6	78.5	11.25
3	R1 = R1' = H	R2 = R2' = NO ₂	3.1	3.1	8.75	8.7	73.0	11.02
4	R1 = R1' = NH ₂	R2 = R2' = H	1.5		5.36		72.5	10.31
5	R1 = R1' = H	R2 = R2' = NH ₂	0.2		3.35			11.04
6	R1 = R1' = NHA c	R2 = R2' = NO ₂	4.3	6.4	12.47	9.4	87.7	10.74
7	R1 = R1' = NH ₂	R2 = R2' = NO ₂	5.6	6.1	11.01	10.6	79.3	10.38
8	R1 = R1' = N (Me) ₂	R2 = R2' = NO ₂	4.6	6.1	10.86	6.7	85.2	10.40
9	R1 = R1' = MeN- nBu	R2 = R2' = NO ₂	4.7	—	12.69	—	83.7	10.28
10	R1 = R1' = NH- nBu	R2 = R2' = NO ₂	5.0	6.5	11.70	10.0	86.6	10.44
11	R1 = R1' = piperidine (bonded via N)	R2 = R2' = NO ₂	4.9	6.1	9.46	15.6	80.7	11.02
12	R1 = R1' = -N=N-C ₆ H ₅ - NM e ₂ (1,4- substitution)	R2 = R2' = NO ₂	7.2	7.6	117.21	53.8	84.7	9.17
13	R1 = R1' = OH	R2 = R2' = NO ₂	2.6		12.38		79.3	11.02
14	R1 = R1' = OM e	R2 = R2' = NO ₂	3.5		11.96		79.3	11.34
15	R1 = R1' = Br	R2 = R2' = NO ₂	2.6		11.09		78.9	10.61
16	R1 = R1' = NH ₂	R2 = R2' = CF ₃	3.7		6.66		82.0	11.29
17	R1 = R1' = OM e	R2 = R2' = CF ₃	1.9		4.73		83.5	11.59
18	R1 = R1' = NHCH ₃	R2 = R2' = CF ₃	3.6		5.87		85.7	11.07
19	R1 = R1' = Br	R2 = R2' = CF ₃	2.1		5.81		84.2	11.86
20	R1 = R1' = NHA c	R2 = R2' = CF ₃	5.3		6.89		86.6	11.80
21	R1 = R1' = OH	R2 = R2' = CF ₃	1.0		5.69		84.0	11.61
22	R1 = R1' = NH ₂	R2 = R2' = CN	5.5		8.72		81.8	10.50
23	R1 = R1' = OM e	R2 = R2' = CN	3.1		6.78		83.3	10.93
24	R1 = R1' = NHCH ₃	R2 = R2' = CN	5.5		9.51		79.0	10.80
25	R1 = R1' = Br	R2 = R2' = CN	2.6		8.76		85.0	11.29
26	R1 = R1' = NHA c	R2 = R2' = CN	4.9		10.43		86.7	11.15
27	R1 = R1' = OH	R2 = R2' = CN	2.5		9.13		83.5	11.00
28	R1 = R1' = NH ₂	R2 = R2' = CHO	2.3		13.16		79.1	10.85
29	R1 = R1' = OM e	R2 = R2' = CHO	3.0		14.40		83.9	10.58
30	R1 = R1' = NHCH ₃	R2 = R2' = CHO	2.5		11.80		74.5	10.25
31	R1 = R1' = Br	R2 = R2' = CHO	3.1		13.58		84.9	11.01
32	R1 = R1' = NHA c	R2 = R2' = CHO	5.8		13.20		87.6	10.83
33	R1 = R1' = OH	R2 = R2' = CHO	2.9		14.92		84.0	10.66
34	R1 = R1' = NO ₂	R2 = R2' = NH ₂	5.7		4.09		77.2	10.30
35	R1 = R1' = CHO	R2 = R2' = OM e	2.6		5.42		80.7	10.60

另一方面, 从表 1 的数据可以看出, 这一系列分子的偶极矩 μ 值都很小, 这些都是形成非中心对称晶体的有利条件. 而几何优化的结果显示目标分子的桥原子与苯环间的夹角 C-O-C 在 120° 左右, 接近优化位相匹配分子取向^[7].

2.2.1 取代基的影响

由计算结果可以发现, 引入取代基对分子的第一超极化率 β_{tot} 有较大影响. 分子 2 在桥原子两侧苯环的 O 原子的邻位引入硝基, 分子 3 在苯环的 O 原子的对位引入了硝基, 发现 β_{tot} 值比分子 1 都有一定程度的增大; 分子 3 的 β_{tot} 值的增幅显然大于 2. 这是由于取代基在对位时电荷转移的距离比在邻位时大, 使得 β_{tot} 值也相应的变大了. 如目标分子结构图 1 所示, 在苯环上引入双取代基后发现分子的第一超极化率 β_{tot} 发生了很大变化. 经过比较计算发现, 分子中 R1, R1' 为供电子基、R2, R2' 为吸电子基时的 β_{tot} 值比 R1, R1' 为吸电子基、R2, R2' 为供电子基的分子大得多 (如分子 7 与 34, 29 与 35). 所以我们设计的分子结构以前一种为主. 与分子 1 相比, 引入双取代基后分子的 β_{tot} 值有较大增加, 但是这种增大与单取代的分子 2, 3 相

比的幅度不是很大,而 β_{tot} 值最大的分子 12显然是因为共轭链长度的增加才使得第一超极化率的增幅很大,取代基效应在这里不占主导作用.即使这样,不同取代基对 β_{tot} 值的影响还是有差别的.在供电子基相同的情况下吸电子基对 β_{tot} 值的贡献顺序为 $\text{CHO} > \text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CF}_3$.

为探究取代基在非线性性质中作用的差异,我们采用 HF/6-31G(d)方法对这些氧桥分子进行自然键轨道(NBO)分析.

第 i 个电子供体(Donor)轨道与第 j 个电子受体(Acceptor)轨道之间的相互作用稳定化能用 ΔE_{ij} 表示,稳定化能 ΔE_{ij} 越大,表示 i 轨道和 j 轨道的相互作用越强,即 i 提供电子给 j 的倾向越大.我们根据取代基与苯环上的 C-C键之间的相互作用能来判断取代基是否参与了苯环的离域.

选取了 3个代表性的供电子基团 NH_2 、 Br 、 OCH_3 ,供电子基团的给电子性主要来自杂原子上的孤对电子.我们发现,苯环上 C-C键与 C-C键之间的稳定化能在 30~50 kJ/mol之间.对孤对电子与苯环上 C-C键的稳定化能进行分析可得, OCH_3 中的 O原子(最大 40.79 kJ/mol)、 NH_2 中 N原子(最大为 40.92 kJ/mol)很好地参与了苯环的离域,Br原子略逊色.4种吸电子基团 NO_2 、 CF_3 、 CN 、 CHO 中 NO_2 、 CHO 、 CN 的稳定化能比较接近,而 CF_3 基团的 ΔE_{ij} 相对较小,说明参与离域的程度较差.分子内电子的离域程度越好,越有利于分子内电荷转移,能导致 β_{tot} 值增大,这也就解释了为什么含 CF_3 、 Br 基团的分子 β_{tot} 值较小.

值得注意的是,这里的邻位取代基的作用已不仅是提供电子,并且使得分子容易沿 1个方向堆砌,得到非中心对称的结构.Ramana than 的研究结果显示邻位取代基团越大,就越容易形成非中心对称的晶体^[3].

2.2.2 桥原子的影响

为了了解桥原子在整个分子的非线性光学效应中起着何种作用,我们还研究了 S-NH桥化合物.用同种方法对 S和 N桥分子进行了几何优化后,发现它们的分子构型中两个苯环也是相互不对称的.计算发现,氧桥型分子的偶极矩 μ 值和第一超极化率 β_{tot} 值比硫桥和氮桥型分子的相应的值略小.

在 HF/6-31G(d)优化的基础上用 ZNDO/CI方法计算了分子的电子光谱,由于理论计算没有考虑溶剂效应,计算值与实验值存在一定的误差.总的说来,这三类化合物的透光性相差不大,但氧桥型分子的第一超极化率比硫桥和氮桥型分子略小.有关硫桥和氮桥型分子非线性光学性质的系统的研究正在进行中.

为了进一步了解桥原子的杂化、成键及轨道占据情况,我们还进行了 NBO分析.以每种桥原子化合物的 11、29分子为例进行分析.

O、S上有两对孤对电子,N上只有一对.O上的两对孤对电子分别对分子某个反键有最大的作用能,可是这两个作用能并不相同,如 O上的孤对电子 1与分子中苯环上的 $\text{C}5-\text{C}6 \pi^*$ 键的作用能是最大的为 10.97 kJ/mol而孤对电子 2与 $\text{C}14-\text{C}16 \pi^*$ 键的作用能是最大的为 34.76 kJ/mol.S也是一样,两对孤对电子与苯环上某个反键的作用能值不同.O上的孤对电子的轨道占据数不同,它们分别为 1.94和 1.89左右;S原子则分别为 1.975~1.977之间和 1.880~1.929之间;N上的孤对电子对轨道的占据数在 1.801~1.844之间.这说明 O、S两原子上的两对孤对电子并不等价,其中一对孤对电子占据的轨道与苯环的共轭程度要好些,而 N原子只具有一对孤对电子,它的孤对电子对轨道占据数最小,说明 N原子上孤对电子的离域性是最好的.

分析发现孤对电子参与离域的苯环上的 C原子与桥原子 O的键级也要略大一些,显然这是由于孤对电子的离域造成的.这说明桥原子较好地参与了整个分子某一边苯环的离域,扩大了分子的离域范围,而不仅仅是连接两个 SHG分子.

2.2.3 前线轨道

分子的前线轨道,即最高占有轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO),这两个轨道之间的能差为 ΔE ,它反映分子的共轭程度,强供电子基团与强吸电子基团有利于电子更大程度地离域,使得 ΔE 降低.很多研究成果中^[10],偶极分子的前线轨道能差 ΔE 与 β_{tot} 值成反比,而在本体系 Δ 形的分子中没有发现这样的规律.它们的 HOMO和 LUMO轨道的分布很复杂.

具体分析目标分子的前线轨道图发现,HOMO和 LUMO轨道都由分子中参与共轭的原子的 2p轨道组成.HOMO中电子主要定域在分子的一侧,这是反应的活性部位.桥原子相连的两个苯环上的轨道分布

大不相同, 以分子 8(图 3)为例, 当氧原子相连的两个苯环上邻位与对位都引入取代基之后, HOMO 轨道的电子主要在分子的一边(以 O 原子为界), 而分子的另一边对 HOMO 轨道几乎没有贡献. 分析 LUMO 轨道发现, 它的电子分布比 HOMO 略广, 且轨道电子转移到了分子的另一边; 原先在供电子基的轨道电子分布也转移到了吸电子基上; 分子的供电子基上已没有轨道分布. 这也说明了这种双取代氧桥分子的电荷转移有两个方向, 一个是从供电子基向吸电子基, 另一个是通过桥原子氧由一苯环向另一苯环转移.

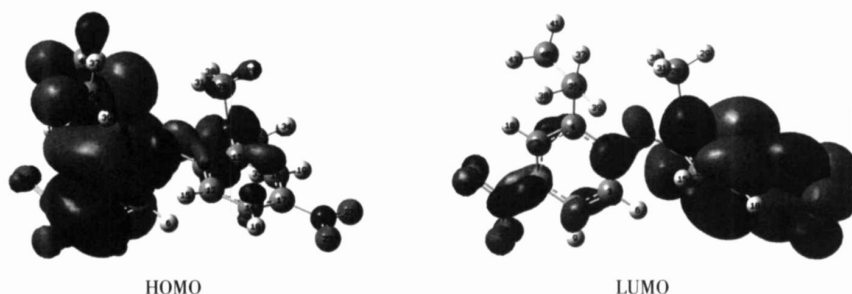


图 3 分子 8 的前线轨道图

Fig.3 The frontier orbital of molecule 8

3 结论

分析二苯醚衍生物分子第一超极化率 β_{tot} 的分量发现, 对 β_{tot} 贡献最大是非对角分量 β_{yxx} , 即 $\beta_{xxx} < \beta_{yxx}$, 证明了它们是典型的二维电荷转移分子. 通过自然键轨道(NBO)分析发现苯环上取代基参与了苯环的离域, 说明取代基对分子的非线性光学性质是有影响的; 而桥原子氧上的孤对电子只参与了某一边的苯环上的共轭. 由分子之间的对比可发现, 苯环上连接供、吸电子基团有利于增加分子的第一超极化率 β , 但对分子第一超极化率起主要作用的只是一个苯环及其上的取代基种类, 而另一个苯环起的只是辅助作用, 但是这样的桥原子两端结构相同的分子在合成上是有利的, 且利于形成非中心对称的晶体.

这类 Λ 型二维电荷转移型分子的第一超极化率 β 值比某些一维电荷转移分子要小些, 但是它们的偶极矩很小、分子透光性也很好. 为此我们认为如果要改善材料的非线性-透明性性能比, 应该从提高材料电荷转移的维数着手; 而要提高材料的非线性响应, 则应尽可能的采用大偶极矩的一维电荷转移分子.

[参考文献]

- [1] 秦金贵. 若干新型有机光电功能材料的分子设计、合成与性能研究[J]. 有机化学, 2001, 21(11): 1081-1089.
- [2] 黎俊波, 王世敏. 二维电荷转移有机二阶非线性光学活性生色团设计合成进展[J]. 湖北大学学报, 2003, 25(3): 248-253.
- [3] Ram anathan Sudharsanam. Oxygen bridged nitroanilines for quadratic optics[J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 645(1): 51-59.
- [4] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.05[CP]. USA: Gaussian Inc Pittsburgh PA, 2003.
- [5] Schmidt M W, Baldridge K K, Boatz J A, et al. Montgomery[J]. J Comput Chem, 1993, 14(7): 1347.
- [6] 石顺祥, 陆国夫. 非线性光学[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2003.
- [7] 叶成. 分子非线性光学的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [8] Yamamoto H, Katogi S. New molecular design approach for noncentrosymmetric crystal structure[J]. Applied Physical Letters, 1992, 60: 935-937.
- [9] Magdalena Pecul. Density functional and coupled cluster calculations of dynamic hyperpolarizabilities and their geometry derivatives[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 404(1/3): 217-226.
- [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): 6.

[责任编辑: 顾晓天]