

## 七元环及苯并七元环取代方酸分子的非线性光学性质\*

李慧琴

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224003)

摘要: 采用从头算 RHF/6-31G\* 方法, 全优化计算了七元环及苯并七元环取代方酸分子的几何结构, 并用 CIS/6-31G\* 方法计算了其电子光谱。在此基础上用 TDHF 方法计算了分子的线性极化率、一阶和二阶超极化率。计算结果表明, 取代基位置和杂原子类型对非线性光学性质都有较大的影响。

关键词: 方酸; 非线性光学性质; 含时 HF 方法

中图分类号: O641 文献标识码: A 文章编号: 1671-5322(2005)03-0049-04

方酸染料作为一种多用途有机功能材料, 在有机光导体、液晶显示、有机太阳能电池、光热致变色等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。近年来, 1,3-取代方酸染料分子的非线性光学性质的研究受到广泛重视, 这是由于它们具有较大的一阶和二阶超极化率<sup>[2-3]</sup>。考虑到 1,3-方酸分子中的方酸碳四元环是一个具有强吸电子能力的芳香共轭体系, 如果在其两端用推电子基修饰, 将形成具有 D-A-D 结构的分子, 实验结果表明此类分子具有较大的二阶非线性光学系数<sup>[4]</sup>。本文将七元杂环和苯并七元环引入到方酸分子中, 用量子化学方法计算其非线性光学性质, 为进一步设计性能优良的有机非线性光学材料提供理论指导。

## 1 计算方法

在外电场 F(电磁波或者直流电场)作用下, 分子中的电荷分布发生变化, 可以将分子在外加电场作用下能量的变化表示为<sup>[5]</sup>:

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

式中  $i, j, k, l$  是分子坐标系中的三个主轴方向  $x, y$  或  $z$ ;  $\mu_i$  为分子的偶极矩;  $\alpha, \beta, \gamma$  分别为分子的极化率、一阶超极化率和二阶超极化率, 它们

分别为二阶、三阶、四阶张量。

对所设计的分子用从头算 RHF/6-31G\* 方法进行几何构型全优化, 振动分析无虚频, 证明几何优化构型对应势能面上极小点。用单激发组态相互作用 CIS/6-31G\* 方法计算分子的电子吸收光谱。优化和电子光谱的计算用 Gaussian 98w<sup>[6]</sup> 量子化学软件包完成。最后用 GAMESS-US<sup>[7]</sup> 程序中的含时 HF 方法 TDHF/6-31G\* 方法计算分子的线性和非线性光学性质。根据计算结果用下式求得偶极矩  $\mu$ , 线性极化率的平均值  $\alpha$  和各向异性因子  $\Delta\alpha$ , 一阶超极化率  $\beta$  在  $x, y, z$  三个方向上的空间平均值  $\beta_i$  和静一阶超极化率  $\beta_{\text{vec}}$ , 二阶超极化率的平均值  $\gamma$ :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$$

$$\Delta\alpha = \{[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]/2\}^{1/2}$$

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_k (\beta_{kk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}), (i, k = x, y, z)$$

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

$$\gamma = (\gamma_{xxx} + \gamma_{yyy} + \gamma_{zzz} + 2\gamma_{xyy} + 2\gamma_{xzz} + 2\gamma_{yzz})/5$$

\* 收稿日期: 2005-06-07

作者简介: 李慧琴(1979-), 女, 河南尉氏县人, 盐城工学院助教, 硕士, 主要从事应用化学教学与科研工作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子设计和优化

本论文设计研究的 8 种分子如图 1 所示。优

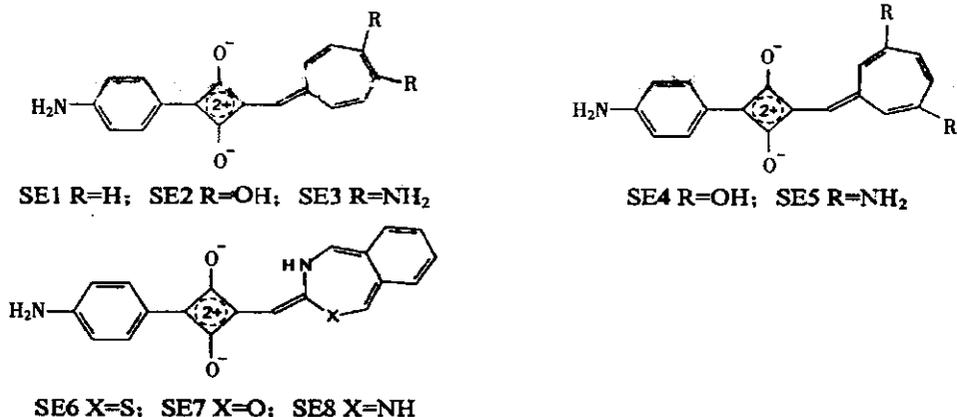
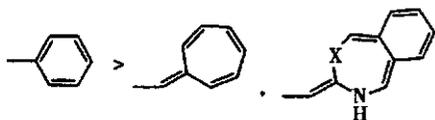


图 1 分子 SE1~SE8 的化学结构和原子编号

Fig. 1 Chemical structures and atom numbers of molecules SE1~SE8

### 2.2 电子结构

分子 SE3、SE5 和 SE8 的前线分子轨道如图 2 所示。由图 2 可见,三种分子的最高占据轨道(HOMO)的电子云主要分布在方酸基和 1 位的苯环上;最低空轨道(LUMO)的电子云主要分布在方酸碳四元环上的 C1、C3 以及 3 位的七元环上。这说明共轭桥 B 得到 HOMO 电子云的几率按如下结构减小:



另外,取代基的位置和性质对体系分子轨道的影响较小。分子 SE8 的次最高占据轨道(HOMO-1)的电子云主要分布在苯并七元杂环上,与七元环方酸分子的电子云分布不同外,其它前线分子轨道的电子云分布几乎相同。

以 RHF/6-31G\* 优化后的平衡几何构型为基础,用单激发组态相互作用 CIS/6-31G\* 方法求得分子基态到各激发态的垂直跃迁能和振子强度,即电子光谱。表 1 给出了分子 SE1~SE8 基态到第一激发态对应的激发能  $E_{ex}$ 、吸收波长  $\lambda$ 、振子强度  $f$  和跃迁性质(组成及系数)。由表可见,分子 SE1~SE8 的对应第一激发态的吸收主要源于分子中 HOMO 到 LUMO 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,即电荷主要由方酸基上的 O 原子和 1 位取代苯环向 3 位取代七元环流动。当七元环用羟基或氨

化结果表明,分子 SE1~SE5 的共轭结构均为准平面构型,而分子 SE6~SE8 的苯并七元杂环则有一定的扭曲。

基修饰时,若取代基位于 4,5 位,其  $\lambda$  大于未取代的方酸七元环分子( $SE2 > SE3 > SE1$ );若取代基位于七元环上的 3,6 位,其  $\lambda$  小于未取代的方酸七元环分子( $SE5 < SE4 < SE1$ )。对于苯并七元杂环取代的方酸分子的  $\lambda$  按 S、O、N 顺序减小。

### 2.3 线性和非线性光学性质

在 RHF/6-31G\* 几何构型优化基础上,应用 TDHF/6-31G\* 从头算方法分别计算分子 SE1~SE8 的偶极矩  $\mu$ 、线性极化率的平均值  $\alpha$  和各向异性因子  $\Delta\alpha$ 、静一阶超极化率  $\beta_{vec}$  和二阶超极化率的平均值  $\gamma$ ,计算结果见表 2。

由表可知,(i)分子一阶超极化率随着七元环上取代基给电子能力的增强而增大( $SE1 < SE2 < SE3, SE4 < SE5$ );(ii)当七元环上没有电子给体时,二阶超极化率  $\gamma$  为  $-93 \times 10^{-36}$  esu,而在 4,5 位用电子给体-OH 和-NH<sub>2</sub> 取代时, $\gamma$  值分别降为  $-74 \times 10^{-36}$  esu 和  $81 \times 10^{-36}$  esu;而在 3,6 位用电子给体-OH 和-NH<sub>2</sub> 取代时, $\gamma$  值分别增大至  $106 \times 10^{-36}$  esu 和  $268 \times 10^{-36}$  esu,给体提供电子能力越强, $\gamma$  值越大;(iii)比较分子 SE2 和 SE4、SE3 和 SE5 的一阶和二阶超极化率,电子给体位置对  $\gamma$  值的影响大于  $\beta_{vec}$  值,当-NH<sub>2</sub> 由 4(5)位改为 3'(6')位时, $\beta_{vec}$  值增大 14%,而  $\gamma$  值增大 230%;(iv)对于苯并七元环取代的方酸分子,SE8 的  $\beta_{vec}$  最大, $\gamma$  值按杂原子为 S、O、NH 顺序增大。

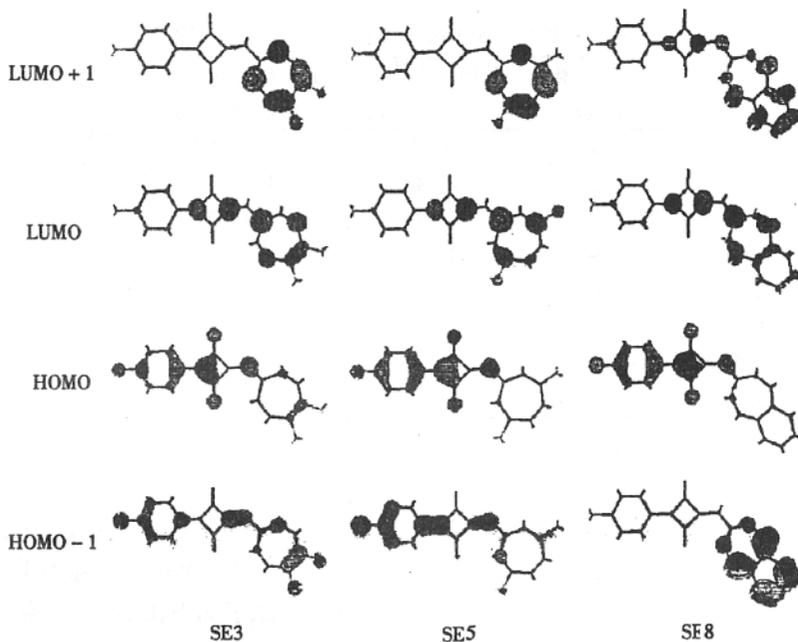


图 2 分子 SE3, SE5 和 SE8 的前线分子轨道

Fig. 2 Frontier Molecular Orbitals of molecules SE3, SE5 and SE8

表 1 分子 SE1~SE8 的吸收性质

Table 1 The absorption properties of molecules SE1~SE8

分子 Molecules	激发能 E <sub>ex</sub> /ev	吸收波长 λ/nm	振子强度 f	跃迁性质 Transition Nature <sup>a</sup>	系数 Coefficient
SE1	2. 7520	450. 51	1. 9194	HOMO-1 → LUMO+2	0. 117
				HOMO → LUMO	0. 681
SE2	2. 6439	468. 94	1. 8990	HOMO-1 → LUMO+2	0. 116
				HOMO → LUMO	0. 676
SE3	2. 6702	464. 32	1. 8670	HOMO-1 → LUMO	0. 109
				HOMO-1 → LUMO+2	-0. 111
				HOMO → LUMO	0. 670
SE4	2. 8877	429. 35	1. 7581	HOMO-1 → LUMO	-0. 117
				HOMO → LUMO	0. 673
SE5	2. 9823	415. 73	1. 6393	HOMO-1 → LUMO	0. 142
				HOMO → LUMO	0. 664
				HOMO → LUMO+2	0. 114
SE6	2. 9771	416. 45	1. 7043	HOMO-1 → LUMO+1	0. 101
				HOMO → LUMO	0. 664
SE7	3. 2056	386. 77	1. 6611	HOMO-3 → LUMO	-0. 109
				HOMO-1 → LUMO+1	0. 114
				HOMO → LUMO	0. 648
SE8	3. 3975	364. 93	1. 5192	HOMO → LUMO+1	-0. 118
				HOMO-3 → LUMO	-0. 135
				HOMO-1 → LUMO	0. 147
				HOMO → LUMO	0. 613
				HOMO → LUMO+1	-0. 220

<sup>a</sup> (HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO+1) represents configuration mixing between HOMO→LUMO and HOMO-1→LUMO+1 transitions.

表 2 分子 SE1~SE8 的线性和非线性光学性质

Table 2 Linear and nonlinear optical response properties of molecules SE1~SE8

分子	偶极矩	线性极化率	各向异性因子	静一阶超极化率	二阶超极化率
Molecules	$\mu/D$	$\alpha/10^{-23}$ esu	$\Delta \alpha/10^{-23}$ esu	$\beta_{vec}/10^{-30}$ esu	$\gamma/10^{-36}$ esu
SE1	3.33	5.13	9.63	116.95	-93.35
SE2	4.23	5.52	10.45	197.09	-74.12
SE3	9.64	5.56	10.28	251.47	81.07
SE4	5.07	4.79	8.32	192.88	105.73
SE5	12.03	4.70	7.65	215.10	267.86
SE6	4.53	5.25	7.75	132.31	90.58
SE7	4.97	4.64	6.84	117.75	135.16
SE8	5.52	4.55	6.73	142.01	191.84

### 3 结论

本文优化了 8 种七元环和苯并七元杂环取代的方酸分子的几何结构,在此基础上计算了分子的电子吸收光谱和非线性光学性质。研究表明,

七元环上的给体给电子能力越强,  $\beta_{vec}$  值越大,两个给体在七元环上的位置对  $\beta_{vec}$  值影响较小,但是对  $\gamma$  值影响很大;苯并七元杂环取代的方酸分子其  $\gamma$  值随杂原子为 S、O、NH 的顺序增大。

### 参考文献:

[1] Pham W, Weissleder R, Tung C H. A practical approach for the preparation of monofunctional azulenyl squaraine dye [J]. Tetrahedron Letters, 2003, 44: 3975-3978.

[2] Yang M L, Li S H, Ma J, et al. An MP2 study of linear polarizabilities and second-order hyperpolarizabilities for centrosymmetric squaraines [J]. Chem. Phys. Lett., 2002, 354: 316-323.

[3] Yang M L, Jiang Y S. Structure-property correlation in static electronic second-order hyperpolarizabilities of centrosymmetric squaraines [J]. Chem. Phys., 2001, 274: 121-130.

[4] Chen C T, Marder S R, Cheng L T. Molecular first hyperpolarizabilities of a new class of asymmetric squaraine dyes [J]. Chem. Commun., 1994, 259-260.

[5] Karna S P, Dupuis M. Frequently dependent nonlinear optical properties of molecules: Formulation and implementation in the HONDO program [J]. J. Comp. Chem., 1991, 12(4): 487-504.

[6] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 9 [C]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[7] Schmidt M W, Baldridge K K, Boatz J A, et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System [J]. J. Comp. Chem., 1993, 14, 1347-1363.

## Nonlinear Optical Properties of Squaraines Substituted by Heptacyclic and Benzo-fuzed Heteroheptacyclic

LI Hui-qin

(College of Chemistry and Biology Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

**Abstract:** The equilibrium geometries of squaraines substituted by heptacyclic and benzo-fuzed heteroheptacyclic were obtained with ab initio calculation at RHF/6-31G\* level and the electronic spectra were examined using CIS/6-31G\* method. The linear polarizabilities, the first- and second-order hyperpolarizabilities of these squaraines were calculated using TDHF method. The calculated results showed that both the position of substitute and the type of hetero-atom affected the nonlinear optical properties dramatically.

**Keywords:** Squaraine; Nonlinear optical properties; Time Dependent Hartree-Fock (TDHF) method