

取代基对 8-羟基喹啉金属配合物电子光谱和二阶非线性光学性质的影响^{*}

蔡 静 曾 薇 李 权[†] 骆开均 赵可清

(四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

(先进功能材料四川省高校重点实验室, 成都 610066)

(2008 年 11 月 13 日收到, 2009 年 3 月 3 日收到修改稿)

在 B3LYP/LANL2DZ/6-31G^{*} 水平上优化目标化合物分子的几何结构,并分别在 TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31++G^{**} 和 B3LYP/LANL2DZ/6-31++G^{**} 水平计算目标化合物分子的电子吸收光谱和二阶非线性光学性质. 计算结果表明,引入共轭给电子基使配合物分子的最大吸收波长红移,强共轭吸电子基的引入使配合物的最大吸收波长蓝移. 取代基的引入使 IrQ₃ 型配合物的二阶非线性光学性质明显增大. 对 AgQ 型配合物,电子跃迁属于配体内部的电荷转移(LLCT). 对 PtQ₂ 和 IrQ₃ 型配合物,电子跃迁属于 LLCT 和部分金属向配体的电荷转移. 取代基对 AgQ, PtQ₂, IrQ₃ 型配合物分子的跃迁性质几乎无影响.

关键词: 8-羟基喹啉金属配合物, 电子光谱, 二阶非线性光学性质, 密度泛函理论

PACC: 3110, 3120, 3620, 4265

1. 引 言

1986 年 Ballardini 等^[1]合成了 8-羟基喹啉铱、铂等配合物,并对其磷光性质和激发态等特性进行了研究. 由于重金属原子所产生的强自旋-轨道耦合作用,使原有三线态混合某些单线态的特征,增加了 S₁-T₁ 系间窜跃能力,导致禁阻的激发三线态向基态跃迁变为局部允许,使磷光得以顺利发射,同时缩短了磷光寿命. 令人遗憾的是,许多具有碳氮配位键的磷光材料的量子效率较高,但化学稳定性和成膜性能不理想,影响了这些材料在有机电致发光器件中的应用^[2-4],而还有一些磷光材料虽然配体的结构非常复杂,但量子效率并没有得到提高^[5-8]. 文献[9,10]通过 Suzuki 反应在 8-羟基喹啉的 5-位上引入具有吸电子和给电子的共轭基团,将其与三价铝配位形成的配合物很容易调节其发光性能,这类 8-羟基喹啉金属配合物(MQ_n)的荧光来自于喹啉环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[11]. 文献[12]对 8-羟基喹啉铝(AIQ₃)的

理论研究表明,电子由基态跃迁到低激发态为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,电荷从含氧的苯酚环转移到含氮的吡啶环,属于配体之间的电荷转移过程,并设计了三种 AIQ₃ 衍生物.

因 8-羟基喹啉的最高占据分子轨道(HOMO)主要定域在喹啉环中酚羟基环的氧原子和 5-位碳原子上,通过对配体作适当的化学修饰,改变 5-位上取代基团的吸电子或给电子性质,可以改变喹啉配合物的 HOMO 与最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能隙,引起配合物在激发态的系间窜跃速度、内转化速度、发射衰减速度等性质的变化,从而改变它们的发光性质. 基于这一思路,本文以 8-羟基喹啉为基础,通过在配体的 5-位上引入吸电子共轭基团苯环(Ph-)和对甲氧基苯(CH₃OPh-)、给电子共轭基团 3,5-二氟苯(F₂Ph-)和 2,3,4,5,6-五氟苯(F₅Ph-)然后将这些配体分别与金属 Ag, Pt 和 Ir 配位,设计具有不同取代基的 AgQ, PtQ₂, IrQ₃ 型配合物. 通过对所设计配合物的化学结构、电子跃迁能量、前线分子轨道、电子吸收光谱和二阶非线性光学

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50811140156)、四川省教育厅自然科学基金(批准号 07ZA093)和四川师范大学科研创新团队研究基金(批准号 025156)资助的课题.

[†] E-mail: liquan6688@163.com

性质的计算,从理论上讨论不同性质取代基的影响,为实验合成提供合理的理论指导.

2. 计算方法

密度泛函理论 B3LYP 方法广泛应用于化学与物理问题的计算研究^[12-21].由于高周期金属原子的电子数较多,内层电子的相对论效应需要考虑. LanL2DZ 是计算金属配合物常用的基组及有效核势. 本文使用密度泛函理论 B3LYP 方法,金属原子用 LanL2DZ 有效核势及基组,非金属原子用 6-31G* 基组对如图 1 所示化合物分子进行结构优化. 在偶极矩方向的静态二阶非线性光学性质 β_{μ} 的理论计算公式为^[22-23]

$$\beta_{\mu} = (\mu_x \beta_x + \mu_y \beta_y + \mu_z \beta_z) (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\beta_i = 1/3 \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{hik} + \beta_{khi}) \quad (i, k = x, y, z), \quad (2)$$

式中 μ_x, μ_y, μ_z 分别为偶极矩在 x, y, z 方向的分量, β_i 为二阶非线性光学性质在 i 方向的分量.

3. 结果及讨论

3.1. 几何结构

在图 1 所示的配合物中, Ag 与 1 个 8-羟基喹啉配位, 中心原子 Ag 采取 sp 杂化, 形成配位数为 2 的配合物 AgQ. 优化计算结果显示, Ag 与 8-羟基喹啉环位于同一平面. 金属 Pt 采用 d_{sp^2} 杂化, 与 2 个 8-羟基喹啉配位形成具有 C_2 对称性的平面正方形结构的内轨型配合物 PtQ₂. Ir 采取 $d^2 sp^3$ 杂化, 与 3 个 8-羟基喹啉配位形成无对称性的八面体结构的内轨型配合物 IrQ₃. 对于 AlQ₃, 有面式 (C_3 对称性) 和经式两种几何异构体. 实验和理论计算都表明^[24], 经式比面式异构体稳定. IrQ₃ 具有 AlQ₃ 相同的构型, 因此, 本文对 IrQ₃ 采用经式构型进行计算. 计算结果表明, IrQ₃ 配合物分子 N—Ir 和 O—Ir 键长为 0.2065 nm 左右, N—Ir—O 键角接近 81°, O—Ir—N—C 和 C—C—O—Ir 二面角分别为 2° 和 1.5° 左右. 取代基的引入使 N 和 O 原子的电子云密度改变导致体系的共轭程度发生变化, 致使金属 Ir 与 8-羟基喹啉分子

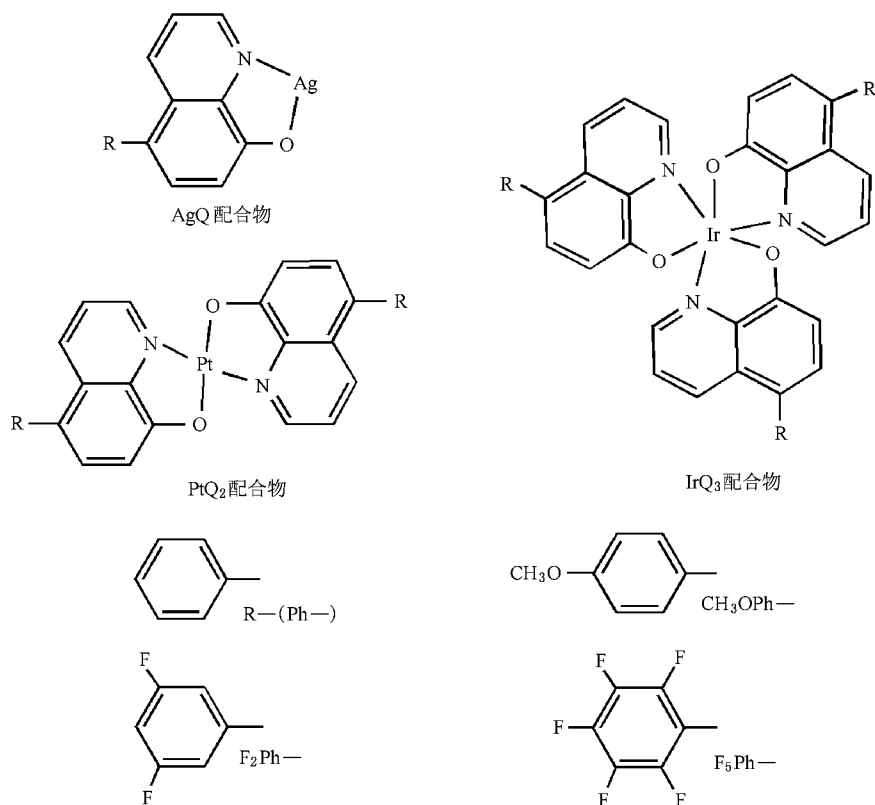


图 1 不同取代基取代的 AgQ 配合物、PtQ₂ 配合物和 IrQ₃ 配合物的结构图

的共平面性降低. 因空间位阻的影响, 取代基苯环 (Ph—) 对甲氧基苯环 ($\text{CH}_3\text{OPh—}$)、3,5-二氟苯环 ($\text{F}_2\text{Ph—}$) 和 2,3,4,5,6-五氟苯环 ($\text{F}_5\text{Ph—}$) 所在平面与 8-羟基喹啉环平面成 53° 左右的二面角. 在 AgQ 和 PtQ_2 配合物中, 取代基的引入破坏分子原有的平面结构, 可以预测取代基的引入会对 AgQ 、 PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物的非线性光学性质产生影响.

3.2. 前线分子轨道

通过引入吸电子和给电子的共轭基团, 可改变共轭体系的电子离域范围, 从而影响发光材料基态与激发态构成、电子跃迁和能量转移机理等. 为探讨取代基对 AgQ 、 PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物电子跃迁的影响, 表 1—表 3 给出了三种类型配合物的 HOMO 能量 E_{HOMO} 、LUMO 能量 E_{LUMO} 及能隙 E_g .

表 1 不同取代基的 AgQ 配合物的 HOMO 能量、LUMO 能量及能隙 (单位为 kJ/mol)

	H	Ph—	$\text{CH}_3\text{OPh—}$	$\text{F}_2\text{Ph—}$	$\text{F}_5\text{Ph—}$
E_{HOMO}	-479.39	-473.93	-463.09	-497.35	-515.07
E_{LUMO}	-277.67	-281.95	-278.38	-296.31	-303.74
E_g	201.72	191.98	185.31	201.04	211.33

表 2 不同取代基的 PtQ_2 配合物的 HOMO 能量、LUMO 能量及能隙 (单位为 kJ/mol)

	H	Ph—	$\text{CH}_3\text{OPh—}$	$\text{F}_2\text{Ph—}$	$\text{F}_5\text{Ph—}$
E_{HOMO}	-503.65	-497.51	-485.32	-527.02	-546.89
E_{LUMO}	-216.84	-218.94	-211.04	-245.60	-259.14
E_g	286.81	278.57	274.26	281.43	287.75

由表 1—表 3 可知, 在 8-羟基喹啉的 5-位上引入给电子共轭基团 Ph— 或 $\text{CH}_3\text{OPh—}$ 使体系的 HOMO 能量升高, 能隙减小, 电子从 HOMO 到 LUMO

的跃迁更容易, 预示着吸收波长将红移. 在 8-羟基喹啉的 5-位上引入具有吸电子性质的共轭基团 $\text{F}_2\text{Ph—}$ 或 $\text{F}_5\text{Ph—}$ 使 HOMO 和 LUMO 的能量明显降低, 但对能隙的影响不大. 随着 5-位上引入的吸电子基团的吸电子能力增强, 能隙有增大的趋势. 不同取代基的 AgQ 、 PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物具有相似的前线轨道. 图 2—图 4 分别给出了 $\text{CH}_3\text{OPh—}$ 取代的 AgQ 、 PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物的前线分子轨道图.

表 3 不同取代基的 IrQ_3 配合物的 HOMO 能量、LUMO 能量及能隙 (单位为 kJ/mol)

	H	Ph—	$\text{CH}_3\text{OPh—}$	$\text{F}_2\text{Ph—}$	$\text{F}_5\text{Ph—}$
E_{HOMO}	-503.81	-498.56	-484.38	-534.68	-556.55
E_{LUMO}	-199.88	-204.48	-195.26	-237.03	-251.79
E_g	303.93	294.08	289.12	297.65	304.76

如图 2 所示, $\text{Ag}(\text{QPhOCH}_3)$ 配合物的 HOMO 的电子云主要集中在配体 8-羟基喹啉的苯酚环上, 由 C、O 的 $p-\pi$ 轨道成分构成. LUMO + 1 的电子云主要集中在 8-羟基喹啉的吡啶环上, 由 C、N 的 $p-\pi^*$ 轨道成分构成. 电子从 HOMO 到 LUMO + 1 的跃迁是从含氧的苯酚环到含氮的吡啶环的电荷转移, 包含两环间的 C→C 转移和 O→N 转移, O 为电子给体, N 为电子受体, 与金属关系不大, 表现为配体内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 属于配体内部的电荷转移 (LLCT) 过程.

$\text{Pt}(\text{QPhOCH}_3)_2$ 配合物的 HOMO 主要定域在金属 Pt 和 8-羟基喹啉的苯酚环上, LUMO 主要集中在 8-羟基喹啉的吡啶环上, 如图 3 所示. 因此, HOMO 到 LUMO 的跃迁包括配体内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁、金属到配体的 $d \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 属于 LLCT 和金属向配体的电荷转移 (MLCT) 过程.

如图 4 所示, $\text{Ir}(\text{QPhOCH}_3)_3$ 配合物的 HOMO 的电子云主要定域在一个配体的苯酚环以及金属上,

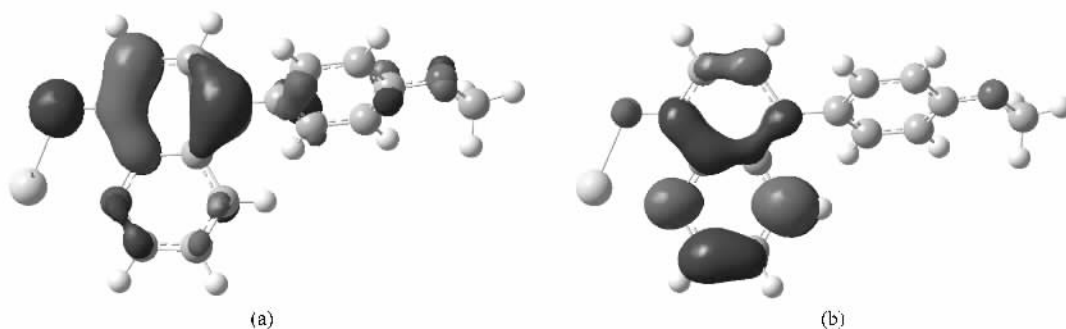


图 2 化合物 $\text{Ag}(\text{QPhOCH}_3)$ 分子的 HOMO 和 LUMO (a) HOMO (b) LUMO

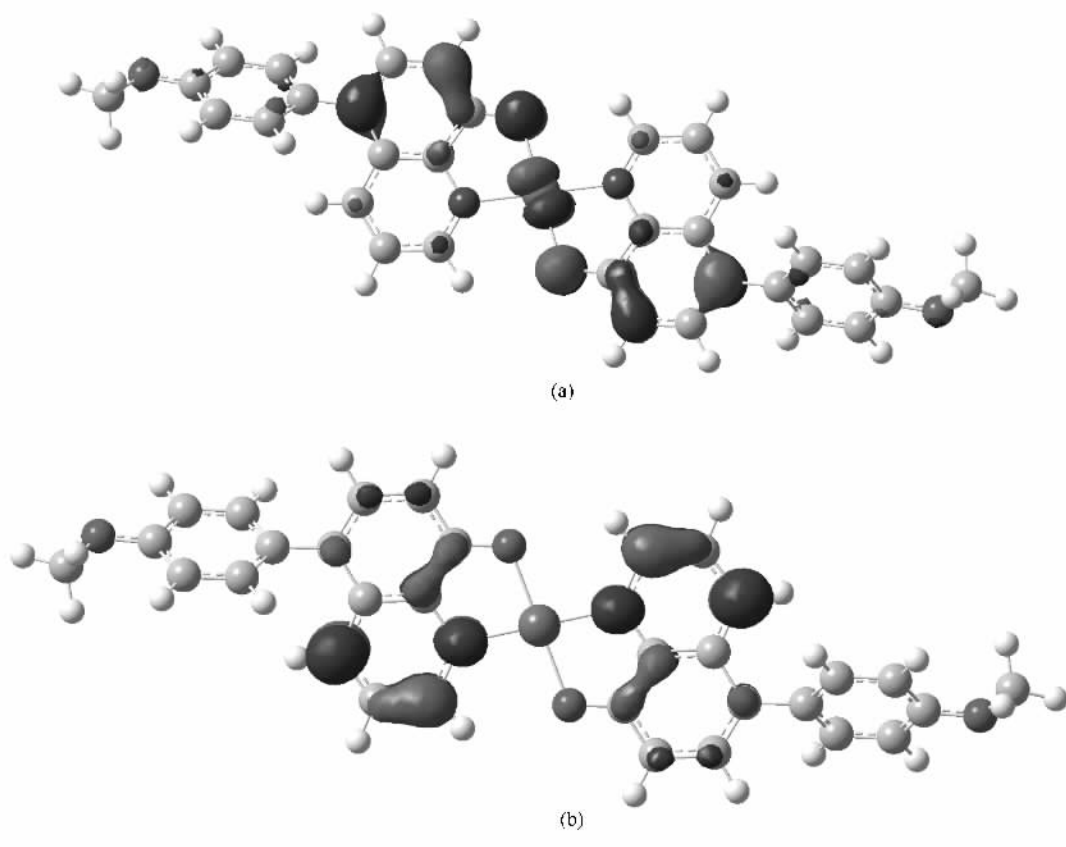


图 3 化合物 $P(QPhOCH_3)_2$ 分子的 HOMO 和 LUMO (a) HOMO (b) LUMO

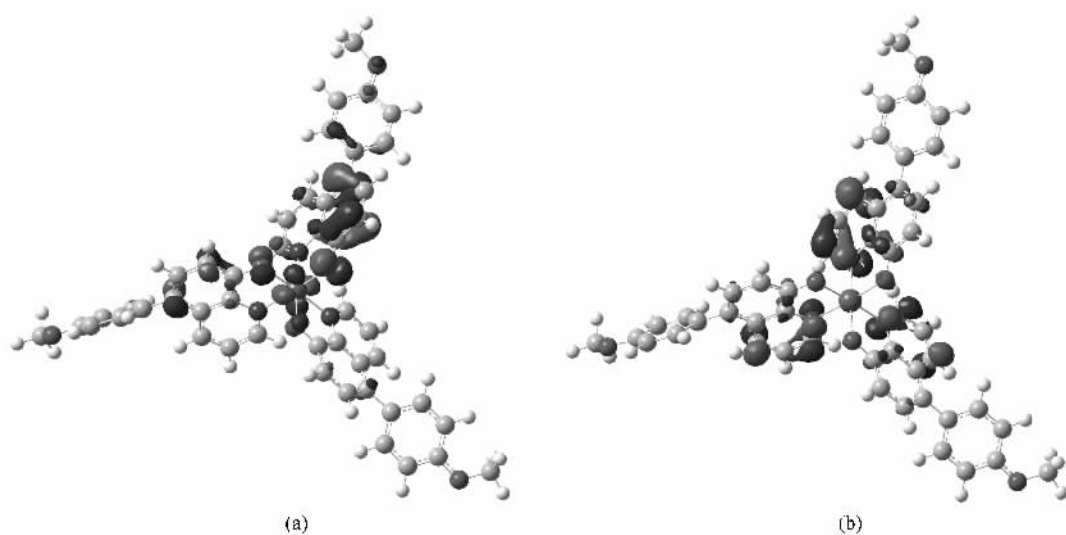


图 4 化合物 $I(QPhOCH_3)_2$ 分子的 HOMO 和 LUMO (a) HOMO (b) LUMO

LUMO 的电子云则更加离域,分布在三个配体的吡啶环上. HOMO 到 LUMO 的跃迁类似 $P(QPhOCH_3)_2$ 配合物的电子跃迁,包括配体内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁、金属到配体的 $d \rightarrow \pi^*$ 跃迁,属于 LLCT 和 MLCT 过程.

3.3. 电子吸收光谱

在 TD-B3LYP/LanL2DZ/6-31++G** 水平上,对所设计的配合物分子进行电子吸收光谱的计算.表

4—表 6 列出了各化合物分子跃迁的垂直激发能 E_v 、最大振子强度 f 和最大吸收波长 λ 。

由表 4 可见,相对于 AgQ 配合物分子,在 8-羟基喹啉的 5-位引入共轭的给电子基团 Ph— 或 CH₃OPh— 将使最大吸收波长 λ 红移近 10 或 20 nm, 引入吸电子基 F₂Ph— 使 λ 红移 2 nm, 随着强吸电子基 F₅Ph— 的引入使 λ 蓝移 10 nm 左右, 给电子基和吸电子基的引入都使最大振子强度 f 值增大近 1 倍, 给电子基团使垂直激发能 E_v 降低, 当引入强吸电子基 F₅Ph— 时, E_v 值有增加的趋势, 不同取代基取代 AgQ 时, 最大吸收光谱主要来源于 HOMO→LUMO + 1 跃迁的贡献, 均在 60% 左右。

表 4 不同取代基的 AgQ 配合物分子的电子光谱数据

	λ/nm	f	E_v/eV	HOMO→LUMO + 1 跃迁贡献率/%
H	468.81	0.0438	2.6446	49.2
Ph—	479.70	0.0711	2.5846	60.7
CH ₃ OPh—	487.83	0.0726	2.5416	62.9
F ₂ Ph—	471.74	0.0759	2.6282	60.0
F ₅ Ph—	458.67	0.0802	2.7031	51.6

表 5 不同取代基的 PtQ₂ 配合物分子的电子光谱数据

	λ/nm	f	E_v/eV	HOMO→LUMO 跃迁贡献率/%
H	521.03	0.1173	2.3796	67.5
Ph—	536.87	0.2036	2.3094	67.5
CH ₃ OPh—	546.40	0.2146	2.2691	67.5
F ₂ Ph—	529.46	0.2143	2.3417	67.4
F ₅ Ph—	514.65	0.2271	2.4091	67.4

由表 5 和表 6 可知, 给电子基团 Ph—, CH₃OPh— 和吸电子基 F₂Ph—, F₅Ph— 取代 PtQ₂, IrQ₃

型配合物, λ , f 和 E_v 具有与 AgQ 型配合物相似的变化趋势, 但 PtQ₂ 和 IrQ₃ 型配合物的最大吸收光谱主要来源于 HOMO→LUMO 的跃迁贡献, 均在 65% 左右, 与 AgQ 型配合物不同, 因此, 在 AgQ, PtQ₂ 和 IrQ₃ 型配合物的 5-位引入共轭的给电子基团 Ph— 或 CH₃OPh—, 或者引入弱吸电子基 F₂Ph—, 都将使 λ 红移, 引入强吸电子基 F₅Ph—, 将使 λ 蓝移, 无论引入给电子基, 还是吸电子基都会使电子吸收的最大振子强度 f 值增大近 1 倍。

表 6 不同取代基的 IrQ₃ 配合物分子的电子光谱数据

	λ/nm	f	E_v/eV	HOMO→LUMO 跃迁贡献率/%
H	487.69	0.0604	2.5423	65.1
Ph—	505.49	0.1118	2.4527	63.6
CH ₃ OPh—	515.71	0.1203	2.4042	62.9
F ₂ Ph—	497.04	0.1153	2.4945	62.0
F ₅ Ph—	481.89	0.1125	2.5729	65.7

3.4. 二阶非线性光学性质

计算非线性光学性质, 需要考虑分子中远离原子核的电子云变化, 所以增加弥散函数和极化函数很重要, 对非金属原子用 6-31 + + G** 基组, 使用 B3LYP 方法进行静态二阶非线性光学性质的计算, 由于 PtQ₂ 型配合物具有 C₂ 对称性, 计算得到这些配合物分子在偶极矩方向的二阶非线性光学性质 β_μ 值接近零, 需要进一步研究其三阶非线性光学性质, 因此, 表 7 和表 8 仅给出 AgQ 和 IrQ₃ 的偶极矩和二阶非线性光学性质。

表 7 不同取代基的 AgQ 配合物分子的偶极矩和二阶非线性光学性质(单位为 a. u.)

	H	Ph—	CH ₃ OPh—	F ₂ Ph—	F ₅ Ph—
μ	1.8747	1.9244	2.1123	2.5326	2.7741
β_x	-1768.0941	-1223.0346	2804.9306	-825.4986	-1045.7425
β_y	971.6459	1142.7402	1239.8468	1097.3122	925.3976
β_z	-8.7127	87.8628	-129.6566	-218.4252	-480.8268
β_μ	1655.2954	1628.7202	2104.7107	1326.7031	1187.9557

双能级公式表示为^[25, 26]

$$\beta \propto (\mu_e - \mu_g) \mu_{ge}^2 / E_{ge}^2, \quad (3)$$

式中 μ_g 为基态偶极矩, μ_e 为激发态偶极矩, μ_{ge} 为跃迁矩, E_{ge} 为跃迁能, 根据(3)式可知, 高的 β 值要

求有低的激发能和大的跃迁矩, 激发态与基态偶极矩的差值越大, β 值就越大。

给电子基团 Ph— 或 CH₃OPh— 的引入使 AgQ 分子的电子容易跃迁, 激发跃迁能降低, 致使 AgQ 分

表 8 不同取代基的 IrQ_3 配合物分子的偶极矩和二阶非线性光学性质(单位为 a.u.)

	H	Ph—	$\text{CH}_3\text{OPh—}$	$\text{F}_2\text{Ph—}$	$\text{F}_5\text{Ph—}$
μ	3.0692	2.9014	3.5375	2.3526	2.2091
β_x	4.1884	121.7835	-51.5307	570.8252	39.1024
β_y	-19.2309	-150.8413	-229.8414	27.7059	38.1818
β_z	1884.9218	3059.4113	-3103.0706	2794.3831	2617.3695
β_{μ}	1884.9791	3061.6801	3105.4532	2792.4283	2615.5697

子的二阶非线性光学性质增强. 吸电子基团 $\text{F}_2\text{Ph—}$ 或 $\text{F}_5\text{Ph—}$ 的引入使 AgQ 分子的跃迁能增大, 致使 β_{μ} 值减小.

无论是给电子基团 Ph— 或 $\text{CH}_3\text{OPh—}$ 的引入, 还是吸电子基团 $\text{F}_2\text{Ph—}$ 或 $\text{F}_5\text{Ph—}$ 的引入都会使 IrQ_3 类配合物分子的 β_{μ} 值增大.

4. 结 论

本文研究了不同取代基取代的 AgQ , PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物分子的电子光谱与二阶非线性光学性质. 结果表明, 共轭取代基的引入破坏了 AgQ 和

PtQ_2 型配合物分子原有的平面结构. 引入共轭给电子基 Ph— 或 $\text{CH}_3\text{OPh—}$ 使配合物分子的最大吸收波长红移, 强共轭吸电子基 $\text{F}_5\text{Ph—}$ 的引入使配合物分子的最大吸收波长蓝移. 取代基的引入使 IrQ_3 型配合物的非线性光学性质明显增强. 对于 AgQ 型配合物, 电子跃迁主要表现为配体内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 属于 LLCT 过程, 最大吸收光谱主要来源于 $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1$ 跃迁的贡献. 对于 PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物, 电子跃迁主要为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $d \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 属于 LLCT 和 MLCT 过程, 最大吸收光谱主要来源于 $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ 跃迁的贡献. 取代基对 AgQ , PtQ_2 和 IrQ_3 型配合物分子的跃迁性质无影响.

- [1] Ballardini R, Varani G, Indelli M T, Scandola F 1986 *Inorg. Chem.* **25** 3858
- [2] Rayabarapu D K, Jennifer B M, Paulose S, Duan J P, Cheng C H 2005 *Adv. Mater.* **17** 349
- [3] Adamovich V, Brooks J, Tamayo A, Alexander A M, Djurovich P, Forrest S R, Thompson M E 2002 *New. J. Chem.* **26** 1171
- [4] Yeh S J, Wu M F, Chen C T, Song Y H, Ho M H, Hsu S F, Chen C H 2005 *Adv. Mater.* **17** 285
- [5] Kavitha J, Chang S Y, Chi Y, Yu J K, Tao Y T, Chen C H, Carty A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 223
- [6] Rayabarapu D K, Paulose B M J S, Duan J P, Cheng C H, Cheng C C, Liu R S 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 387
- [7] Jiang C Y, Yang E, Peng J B, Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 537
- [8] Duan J P, Sun P P, Cheng C H 2003 *Adv. Mater.* **15** 224
- [9] Pohl R, Montes V A, Shinar J, Pavel A J 2004 *J. Org. Chem.* **69** 1723
- [10] Pohl R, Anzenbacher P 2003 *Org. Lett.* **5** 2769
- [11] Halls M D, Schlegel H B 2001 *Chem. Mater.* **13** 2632
- [12] Su Z M, Cheng H, Gao H Z, Sun S L, Chu B, Wang R S, Wang Y 2000 *Chem. J. Chin. Univ.* **21** 1416 (in Chinese) [苏忠民、程红、高洪泽、孙世玲、初蓓、王荣顺、王悦 2000 高等学校化学学报 **21** 1416]
- [13] Dou W D, Zhang H T, Bao S N 2009 *Chin. Phys. B* **18** 344
- [14] Zhang C R, Chen Y H, Wang D B, Wu Y Z, Chen H S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2938
- [15] Lei X L, Zhu H J, Wang X M, Luo Y H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3687
- [16] Guthmuller J, Simon D J 2006 *Phys. Chem. A* **110** 9967
- [17] Yang C, Li Y R, Yan Q L, Liu Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2364 (in Chinese) [杨春、李言荣、颜其礼、刘永华 2005 物理学报 **54** 2364]
- [18] Hu J D, Cai J, Chen J R, Li Q, Zhao K Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5464 (in Chinese) [胡丹、蔡静、陈俊蓉、李权、赵可清 2008 物理学报 **57** 5464]
- [19] Fang F, Jiang G, Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 224 (in Chinese) [方芳、蒋刚、王红艳 2006 物理学报 **55** 224]
- [20] Kong F J, Du J G, Jiang G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 149 (in Chinese) [孔凡杰、杜际广、蒋刚 2008 物理学报 **57** 149]
- [21] Li Q, Sun D G, Zhao K Q 2008 *J. Sichuan Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **31** 440 (in Chinese) [李权、孙定光、赵可清 2008 四川师范大学学报(自然科学版) **31** 440]
- [22] Li G X, Peng X H, Li C X 2006 *Chin. J. Org. Chem.* **26** 839 (in Chinese) [李广学、彭新华、吕春绪 2006 有机化学 **26** 839]
- [23] Feng J K 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 1245 (in Chinese) [封继康 2005 化学学报 **63** 1245]

- [24] Kan Y H , Zhu Y L , Hou L M , Su Z M 2005 *Acta Chim . Sin .* **63** 1263 (in Chinese) [阚玉和、朱玉兰、侯丽梅、苏忠民 2005 化学学报 **63** 1263]
- [25] Liu C G , Qiu Y Q , Sun S L , Li N , Yang G C , Su Z M 2007 *Chem . Phys . Lett .* **443** 163
- [26] Liu C G , Qiu Y Q , Sun S L , Li N , Yang G C , Su Z M 2006 *Chem . Phys . Lett .* **429** 570

Effect of substituting groups on electronic spectra and second-order nonlinear optical properties of 8-hydroxyquinolate metal complexes *

Cai Jing Zen Wei Li Quan[†] Luo Kai-Jun Zhao Ke-Qing

(College of Chemistry and Material Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 ,China)

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials , Sichuan Province Higher Education System ,Chengdu 610066 ,China)

(Received 13 November 2008 ; revised manuscript received 3 March 2009)

Abstract

Geometry optimization of target complexes were performed at the level of B3LYP/ LanL2DZ/6-31G* , and their absorption spectra and the second nonlinear optical properties were calculated at the TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31 + + G* * level and B3LYP/LANL2DZ/6-31 + + G* * level , respectively. The results indicate that the introduction of conjugated substituting groups of electron-donor and conjugated substituting groups of strong electron-accepter makes maximal absorption wavelength red-shifted and blue-shifted , respectively. The introduction of conjugated substituting groups results in obvious increase of second nonlinear optical properties for IrQ₃ complexes. The electronic transfer belongs to intra-ligand charge transfer(LLCT) for AgQ complexes , and LLCT mixed with partially metal-to-ligand charge transfer for PtQ₂ and IrQ₃ complexes. There is no effect of substituting groups on transition properties for AgQ , PtQ₂ and IrQ₃ complexes.

Keywords : 8-hydroxyquinolate metal complexes , electronic spectra , the second-order nonlinear optical properties , density functional theory

PACC : 3110 , 3120 , 3620 , 4265

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50811140156) , the Natural Science Foundation of Education Bureau of Sichuan Province , China(Grant No. 07ZA093) and Scientific Research Foundation for Innovation Team of Sichuan Normal University , China(Grant No. 025156).

[†] Corresponding author. E-mail : liquan6688@163.com