

几种香豆素衍生物分子的二阶非线性光学性质的 从头算研究*

梁小蕊 赵波† 周志华

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(2005 年 3 月 4 日收到, 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

采用从头算 *ab initio* Hartree-Fock/6-31G 方法, 对以 3-苯基香豆素为母体的香豆素系列衍生物分子进行了几何优化, 计算了它们的分子二阶非线性光学系数 β 值, 分析了其分子结构、取代基类型和取代位置对 β 值的影响, 并对计算结果所反映的规律性进行了探讨.

关键词: 3-苯基香豆素, 非线性光学, 二阶效应, 从头算, 电荷转移

PACC: 4265K, 4270J

1. 引 言

随着高科技的迅猛发展, 非线性光学(NLO)材料在光电通讯、光学信息处理和集成电路等方面起着越来越重要的作用^[1-3]. 有机二阶 NLO 材料具有非线性光学系数高、响应时间短、抗光学损伤阈值高, 并且可根据要求进行分子设计等优异性能而受到极大关注^[4-6]. 如何克服有机材料热稳定性低、透光性差等缺点, 优化其综合性能是其得以广泛应用的关键.

香豆素类衍生物具有作为非线性光学材料的非常重要的性质: 颜色较浅、透光性好、热稳定性高以及分子平面性好等特点^[7,8]. 本文利用从头算方法计算研究了香豆素的衍生物 3-苯基香豆素类分子的二阶非线性光学性质及电子性质, 讨论了取代基和取代位置对此类分子的二阶 NLO 系数的影响, 以为寻找性能优良的二阶非线性光学材料提供理论依据.

2. 计算方法

受均匀静电场微扰的分子, 其分子超极化率张量与能量的关系可用下式表示^[9]:

$$E = E^{(0)} - \mu_i^{(0)} E_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} F_i F_j F_k$$

$$- \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots, \quad (1)$$

其中 $E^{(0)}$ 为分子未受微扰的能量, $\mu^{(0)}$ 为分子的永久偶极矩, F_i 是外电场在 i 方向的分量, α 为线性极化率张量, β 和 γ 分别是分子的一阶和二阶超极化率张量. 这样 β 就可以表示成 E 对 F 的微分形式:

$$\beta_{ijk} = -\partial^3 E / \partial F_i \partial F_j \partial F_k, \quad (2)$$

为了能跟实验值比较, 用下式将 β_{ijk} 转化为 β_{vec} :

$$\beta_{vec} = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)}, \quad (3)$$

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

包含有限场微扰项的分子哈密顿算符

$$\hat{H} = H_0 + \sum_{i=1}^n r_i \cdot F, \quad (5)$$

H_0 是没有受到微扰的分子哈密顿算符, $\sum_{i=1}^n r_i \cdot F$ 是外加电场对分子的微扰项.

分子的稳定几何构型用 *ab initio* HF 方法^[10-12], 在标准基组 RHF/6-31G 水平上进行了全结构优化, 在此基础上, 用含时 Hartree-Fock (TDHF) 方法, 在 6-31G 水平上计算了外场为 1064nm 的 β 值. 全部计算利用 GAMESS^[13] 软件包完成.

3. 结果与讨论

为了进行比较研究, 我们首先对香豆素和 3-苯

* 江苏省科技厅基金(批准号: BK2005118)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhaobo@njnu.edu.cn

基香豆素的分子结构进行了几何优化,并计算了它们的二阶非线性光学系数 β_{vec} 值,分别为 5.126 和 $10.923 (\times 10^{-30} \text{esu})$,可见取代苯基后化合物的 β_{vec} 值明显增大.由优化结果可知,香豆素分子的平面性非常好,而 3-苯基香豆素中苯基与香豆素部分并不在同一平面上,二者有大约 44° 的二面角,它们优化后的分子结构及坐标系如图 1. 将优化后二者的

键长数据列于表 1 中,它能够反映分子体系的共轭程度.由键长数据可以看出,取代了苯环后对原香豆素体系的共轭程度影响非常小,并且连接苯环与香豆素之间的键长长度为 $1.48 \times 10^{-10} \text{m}$,是典型的 C—C 单键,说明苯环并没有与香豆素形成共轭体系,使整个分子的共轭程度增大.

分子的共面性及其共轭程度都会在很大程度上

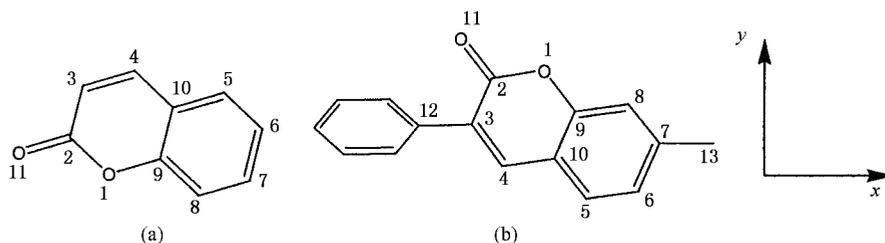


图 1 香豆素 (a) 与 3-苯基香豆素 (b) 的分子结构及其坐标系

表 1 香豆素与 3-苯基香豆素的键长数据 (10^{-10}m)

化合物	C ₁ —C ₂	C ₂ —C ₃	C ₃ —C ₄	C ₄ —C ₁₀	C ₁ —C ₉	C ₉ —C ₁₀	C ₂ —C ₁₁	C ₃ —C ₁₂
香豆素	1.377	1.459	1.336	1.452	1.375	1.389	1.207	—
3-苯基香豆素	1.374	1.475	1.344	1.448	1.373	1.386	1.207	1.485

表 2 母体分子及其 7 位取代的三种化合物的基态和第一激发态的电荷分布

编号	H		CH ₃		Br		Cl	
	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态	基态	激发态
1	-0.805	-0.819	-0.808	-0.821	-0.804	-0.818	-0.804	-0.818
2	0.815	0.775	0.815	0.775	0.814	0.773	0.814	0.772
3	-0.179	-0.106	-0.183	-0.106	-0.176	-0.106	-0.176	-0.106
4	-0.077	-0.130	-0.072	-0.131	-0.075	-0.125	-0.075	-0.125
5	-0.166	-0.159	-0.156	-0.157	-0.163	-0.155	-0.162	-0.155
6	-0.212	-0.196	-0.223	-0.204	-0.155	-0.139	-0.163	-0.148
7	-0.186	-0.193	0.012	-0.008	-0.384	-0.379	-0.321	-0.316
8	-0.181	-0.180	-0.203	-0.186	-0.110	-0.110	-0.121	-0.121
9	0.386	0.360	0.393	0.360	0.387	0.363	0.387	0.363
10	-1.02	-0.039	-0.110	-0.037	-0.097	-0.036	-0.095	-0.035
11	-0.531	-0.484	-0.533	-0.486	-0.552	-0.475	-0.520	-0.474
12	-0.005	-0.061	-0.004	-0.061	-0.007	-0.059	-0.007	-0.059
13	—	—	-0.480	-0.477	0.189	0.167	0.124	0.104

影响分子内电荷转移的程度,从而对 β 值产生很大影响^[14,15].我们用从头算方法计算了 3-苯基香豆素的基态和第一激发态的电荷分布情况,计算结果列于表 2.结果清楚的显示了从基态到第一激发态分子内主要的电荷转移路线:一条是向着苯基的,转移

路线为 C₅—C₁₀—C₄—C₃—C₁₂;另一条是向着羰基的,转移路线为 C₅—C₁₀—C₄—C₃—C₂—O₁₁.其中 C₁₂ 和 C₂ 上的电荷变化量分别为: -0.056, -0.040,说明在 3-苯基香豆素中,苯基和羰基都做了弱的吸电基团,这两条路线大致都是朝向同一方向,二者相

互加强导致电荷转移程度增大,因而 β 值必然增大.

不同类型的取代基和不同的取代位置对化合物的二阶非线性光学系数的影响是不同的. 在本文中

我们以 3-苯基香豆素为分子母体在其 5, 6, 7, 8 四个位置上分别取代氨基、甲氧基、羟基等六种基团,构成 24 种不同类型的香豆素衍生物,计算了它们的 β 值. 将计算结果列于表 3 中.

表 3 3-苯基香豆素衍生物的 β 值($\times 10^{-30}$ esu)

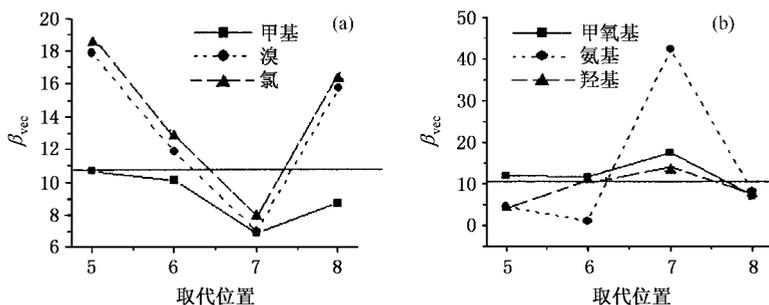
取代基	β 值	5	6	7	8
NH ₂	β_{xxx}	2.930	0.392	41.099	1.148
	β_{yyy}	-3.357	-0.716	9.999	7.945
	β_{zzz}	-0.021	-0.691	-2.196	-1.543
	β_{vec}	4.456	1.070	42.355	8.174
OCH ₃	β_{xxx}	11.753	11.086	15.774	3.030
	β_{yyy}	-1.915	3.788	7.291	-6.421
	β_{zzz}	-0.765	-0.408	1.680	0.418
	β_{vec}	11.932	11.723	17.459	7.112
OH	β_{xxx}	4.060	10.779	10.046	-3.244
	β_{yyy}	-1.018	1.537	7.909	6.855
	β_{zzz}	0.817	-0.810	-1.832	1.430
	β_{vec}	4.265	10.918	13.241	7.717
CH ₃	β_{xxx}	-8.695	8.564	0.578	5.866
	β_{yyy}	-6.059	5.169	6.640	6.237
	β_{zzz}	1.278	1.236	-1.617	1.312
	β_{vec}	10.674	10.079	6.858	8.662
Br	β_{xxx}	-17.564	11.799	1.306	9.073
	β_{yyy}	-3.309	-0.150	6.631	-12.710
	β_{zzz}	0.597	-0.689	-1.670	1.629
	β_{vec}	17.882	11.820	6.961	15.700
Cl	β_{xxx}	-18.487	-12.769	3.910	-11.517
	β_{yyy}	-0.220	0.623	6.661	-11.331
	β_{zzz}	0.713	-0.757	-1.660	1.730
	β_{vec}	18.502	12.807	7.901	16.249

由表 3 中所得到的计算结果我们可以看出,取代基团和取代位置的不同对衍生物分子的二阶非线性光学系数值的影响是有一定规律的,为了更直观的进行讨论,我们综合表 3 中的数据以取代位置为横坐标, β_{vec} 值为纵坐标,对同一取代基团取代不同位置时分子 β_{vec} 值的变化规律作图(如图 2),结果发现当取代基团为甲基、溴和氯时,衍生物的 β_{vec} 值随取代位置的变化有相似的规律,将这三组数据一同归入图 2(a);而当取代基为氨基、甲氧基和羟基时衍生物的 β_{vec} 值随取代位置的变化规律也基本相似并且明显与上面三组不同,我们同样将其归入图 2

(b) 图中的横线表示母体分子的 β_{vec} 值.

综合观察图 2 中(a)(b)两图我们注意到,与其他三个位置相比较,7 号位是一个比较特殊的位置,在图 2(a)中 7 号位处于最低点,而在图 2(b)中 7 号位则成了最高点. 为了更清楚的研究不同基团取代 7 号位时 β_{vec} 值的变化规律,我们将各基团取代 7 号位时衍生物的 β_{vec} 值和母体分子的 β_{vec} 值单独列表,如表 4.

从表 4 中我们发现,六个基团取代 7 号位时对分子 β_{vec} 值贡献的大小顺序为: NH₂ > OCH₃ > OH > H > Cl > Br > CH₃(基团供电性强弱顺序为: NH₂ >

图 2 取代位置对 β_{vec} 值的影响表 4 不同基团取代 7 位 3-苯基香豆素时衍生物的 β_{vec} 值 ($\times 10^{-3}$ esu)

取代基	H	NH ₂	OCH ₃	OH	CH ₃	Br	Cl
β_{vec} 值	10.923	42.355	17.459	13.241	6.858	6.961	7.901

$OCH_3 > OH > CH_3 > Br > Cl$)^[61], 与母体分子的 β_{vec} 值相比较, 可以将这六个取代基取代后的衍生物分为两类, 一类是活化苯环的强供电子基团氨基、甲氧基和羟基取代的衍生物, 它们取代后其分子的 β_{vec} 值都比母体分子的要大, 并且三者对分子二阶 NLO 系数贡献的大小顺序与其供电性强弱顺序是一致的. 这说明取代强的供电基团有利于分子 β_{vec} 值的提高, 并且供电性越强的基团对分子 β_{vec} 值的贡献就越大. 这是由于氨基、甲氧基和羟基都是很强的供电基团, 取代后能够促使电子更强烈的向吸电中心转移, 电荷转移程度显然比未取代时的母体分子要大, 并且电子是向着苯基和羰基的方向转移, 转移方向基本一致, 两条路线上的电荷相互叠加, 这就必然会导致 β 值的增加, 基团供电性越强它所引起的电荷转移程度就越大, 相应的 β 值也就越大, 因此 β 值的大小顺序与这三个基团供电性的强弱顺序是一致的; 另一类是甲基、溴和氯取代的衍生物, 这三个衍生物分子的 β 值反而比未取代时母体分子的 β 值还要小, 也就是说, 在对分子二阶 NLO 系数的贡献方面这三个基团呈现出钝化效应. 由于溴和氯在不同的化学环境中能够呈现出供电、吸电两种性质, 为了研究它们取代了 3-苯基香豆素后对分子内电荷转移的影响, 我们计算了这三个衍生物的基态和第一激发态的电荷分布情况. 计算结果列于表 2.

由表 2 中的电荷分布数据我们可以看出, 从基态到第一激发态, 溴和氯上的电子密度都有所增加, 而它们取代的 7 号位上的碳原子的电子密度都降低了, 由此可知, 二者在化合物中都做了吸电子基团;

另外, 从表中数据可以清楚的看到苯基和羰基也是吸电基团, 其吸电方向与溴和氯的吸电方向相反, 这样两个方向上的电子转移部分抵消, 导致取代后衍生物的 β 值减小. 而甲基的电荷转移情况与溴、氯不同, 甲基碳原子上的电荷变化量很小, 表现出一定的惰性, 对整个分子的电子转移影响不大.

从图 2(a)(b) 中我们还可以看出, 当取代基为溴和氯时, 取代在 5, 6, 8 位均使衍生物的 β_{vec} 值有所增加, 而当取代基为氨基时, 情况恰恰相反, 取代的这三个位置均使衍生物的 β_{vec} 值减小, 其中取代 6 号位时 β_{vec} 值最小, 这是因为氨基取代在 6 号位时与 1 号位的供电子基团氧处于对位, 导致了强烈的对位电荷转移抵消, 因此衍生物的 β_{vec} 值必然降低. 而氨基取代的 5, 8 位由于处在氧的邻间位上, 使电荷转移抵消较少, 因此衍生物的 β_{vec} 值也比取代在 6 号位时的稍大.

在图 2(a) 中我们又发现当甲基作为取代基时, 取代的 5, 6, 8 三个位置对衍生物分子的 β_{vec} 值基本没有影响. 说明甲基在此是一个很惰性的基团. 优化后的分子结构数据显示取代甲基后 3-苯基香豆素与甲基之间的键长都约为 1.51×10^{-10} m, 是典型的 C-C 单键, 不能与母体形成共轭体系, 并且与甲基相连的母体分子中苯环上的碳原子是 sp^2 杂化, 其电负性虽然比 sp^3 杂化的甲基碳原子稍大, 但是差别很小. 这两方面的原因造成了甲基的供电惰性而使取代后衍生物的 β_{vec} 值变化不大.

另外我们注意到当取代基为甲氧基时, 如图 2(b), 只有 8 号位取代后使母体的 β_{vec} 值降低, 甲氧基作为供电子基团取代在 8 号位时, 电荷主要向着羰基和 3 位取代的苯基两个方向转移, 由于一部分电子是沿着 $C_8-C_7-C_6-C_5-C_{10}-C_4-C_3-C_{12}$ 的路线向苯环转移, 另一部分是沿着 $C_8-C_9-O_1-C_2$

的方向,这两条路线在 y 轴方向上相互叠加,而在 x 轴方向上则是相互抵消的,导致 β_{yyy} 值与 β_{vec} 值接近,而 β_{xxx} 值较小,总体上使 β_{vec} 值减小. 所以当取代基为甲氧基时,8 号位不是理想的取代位.

4. 结 论

本文通过理论计算对 3-苯基香豆素系列衍生物分子的二阶非线性光学性质进行了讨论,结果得到以下结论:1)这类化合物具有较大的分子二阶非

线性光学系数,是一类值得深入研究的有机非线性光学材料.2)当取代基团为氨基、甲氧基、羟基和取代基团为溴、氯、甲基时分子的二阶 NLO 系数各自具有相似的变化规律.3)当取代位置是 7 号位时,氨基、甲氧基和羟基的取代对分子 β_{vec} 值的增加是有利的.4)对于 5、6、8 位来说,溴和氯是较为理想的取代基.5)当取代基团为甲氧基时,8 号位对分子二阶 NLO 系数的提高是不利的.6)当取代基团为甲基时,四个位置的取代对此类化合物分子的二阶 NLO 系数的提高都是不利的.

-
- [1] Chemla D S , Zyss J 1987 *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Orlando : Academic Press)
- [2] Asselberghs I , Clays K , Persoons A , Ward M D , McCleverty J 2004 *J. Mater. Chem* **14** 2831
- [3] Wang Z P , Teng B , Du C L , Xu X G *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2176 (in Chinese) [王正平、滕冰、杜晨林、许心光等 2003 物理学报 **52** 2176]
- [4] Jacquemin D , Quinet O , Champagne B , Andre J M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9401
- [5] Zhao B , Lu W Q , Zhou Z H , Wu Y 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 1513
- [6] Zhao B , Wu Y , Zhou Z H , Lu W Q , Chen C Y 2000 *Applied. Physics. B-Lasers Optics* **70** 601
- [7] Teruyuki H , Isao F , Noriaki H 1995 *Acta Cryst. C* **51** 2712
- [8] Teruyuki H , Isao F , Noriaki H , Norihito A , Akira M 1996 *Acta Cryst. C* **52** 899
- [9] Buckingham A D 1967 *Adv. Chem. Phys.* **12** 107
- [10] Cheol H C , Miklos K 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 3823
- [11] Ralowski W M , Mjoberg P J , Ljunggren S O 1976 *J. Mol. Struct.* **31** 169
- [12] Jacquemin D , Perpete E A , Andre J M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10317
- [13] Schmidt M W , Baldrige K K , Boatz J A 1993 *J Comput Chem* **14** 1347
- [14] Zhao B , Zhou Z H , Tan X L 2001 *Chem. J. Chin. Univ.* **22** 1728 [赵波、周志华、谭锡林 2001 高等学校化学学报 **22** 1728]
- [15] Zhao B , Qi T L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1699 (in Chinese) [赵波、祁铁流 2001 物理学报 **50** 1699]
- [16] Fu W , Feng J K , Ren A M *et al* 1999 *Chem. J. Chinese Universities* **20** 1424 [付伟、封继康、任爱民等 1999 高等学校化学学报 **20** 1424]

Ab initio study on the second-order nonlinear optical properties of some coumarin derivatives^{*}

Liang Xiao-Rui Zhao Bo[†] Zhou Zhi-Hua

(College of Chemistry and Environment Science , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 ,China)

(Received 4 March 2005 ; revised manuscript received 4 April 2005)

Abstract

The molecular structure of a series of coumarin derivatives were optimized and their second-order nonlinear optical polarizabilities(β) were calculated by the restricted Hartree-Fock (RHF) ab initio level with the 6-31G basis set in Gamess package. The results include both the distribution of charges in the ground and the excited state and β under the external field ($\lambda = 1064\text{nm}$). It is revealed that this kind of compounds have fairly large second-order polarizabilities. Moreover, there is close relation between the best structures and the high values of β . So we consider that this series of compounds are worthy of being studied further.

Keywords : 3-phenyl coumarin , nonlinear optical , second-order polarizability , ab initio , charge transfer

PACC : 4265K , 4270J

^{*} Project supported by the Science-Technology Foundation of Jiangsu Province ,China(Grant No. BK2005118).

[†] Corresponding author. E-mail : zhaobo@njnu.edu.cn