

## N-取代吩噻嗪衍生物分子的结构和二阶非线性光学性质的理论研究

高晓顺<sup>a</sup> 封继康<sup>a\*</sup> 肖长永<sup>b</sup> 孙家钟<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 吉林大学化学系 长春 130023)

(<sup>b</sup> 吉林大学理论化学研究所 长春 130023)

**摘要** 在 ZINDO 方法基础上,按完全态求和(SOS)公式,编制了计算分子二阶非线性光学系数  $\beta_{ijk}$  的程序.研究了各种取代基在吩噻嗪的氮上取代后衍生物的结构和二阶非线性光学系数.结论是 N 上取代推电子基对增大二阶光学非线性有利,N 上取代吸电子基对增大二阶光学非线性不利.扩大共轭范围对增大二阶光学非线性有利.对上述结果在微观上给予了解释.

**关键词** 吩噻嗪衍生物,二阶非线性光学系数,ZINDO-SOS

由于在光通讯、光能转换、光计算机等方面的应用前景,非线性光学材料的研制是当前十分活跃的高技术领域<sup>[1]</sup>. N-取代吩噻嗪衍生物由于存在着强的分子内电荷转移,有可能作为非线性光学材料<sup>[2]</sup>. 分子的二阶非线性光学系数  $\beta$  的大小与分子结构直接有关,通过现代量子化学计算可以成功地预言分子的二阶非线性光学系数,并给出分子的电子结构如何影响非线性光学性质的信息<sup>[3~5]</sup>.

本文以 ZINDO 方法为基础,用自编的计算分子二阶非线性光学系数  $\beta$  的程序,对一系列 N-取代吩噻嗪衍生物分子的二阶非线性光学性质进行了研究.

### 1 理论方法

非线性光学效应的产生是激光场与组成非线性光学介质的原子或分子相互作用的结果,利用微扰理论结合密度矩阵方法可导出二阶非线性光学系数  $\beta_{ijk}$  的完全态求和(SOS)公式<sup>[6]</sup>. 对于 SOS 公式中所含的各种物理量,原则上可用任何一种 SCFMO+CI 方法,由于 ZINDO 方法<sup>[7]</sup>对计算有机共轭分子的电子光谱特别有效,证明用该法能较好地求得基态和各激发态、态间的跃迁能和振子强度,故我们采用此法.近年来以此方法为基础计算有机共轭分子的非线性光学性质亦已取得了较好的结果<sup>[3,6,8]</sup>.

首先用 ZINDO 方法对所研究的分子进行几何构型优化,然后通过 SCF 计算得到分子轨道,再进行组态相互作用求得基态和各激发态、态间的跃迁能和振子强度,最后按 SOS 公式计算  $\beta_{ijk}$ .

$\beta$  是三阶张量,通常由直流电场诱导产生二次谐波(EFISH)方法测得的二阶非线性光学

系数  $\beta_\mu$  系  $\beta$  在偶极矩方向的投影. 为与实验结果比较, 用下式求得  $\beta_\mu$ :

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

式中

$$\beta_j = \beta_{jj} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{ji} + 2\beta_{ij}) \quad i, j = x, y, z \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 构型优化

我们曾计算了吩噻嗪分子的几何构型, 与实验结果相当吻合<sup>[9]</sup>. 结果表明吩噻嗪分子中, S, N 原子及两个苯环均翘出分子的中心平面, 整个分子呈蝶状折叠形, 和 N 相连的三个键形成一个较为扁平的锥体结构.

本文共研究 1~9 9 个分子, 其结构式如图 1 所示. 从 2~7 均为在吩噻嗪 N 上取代不同的基团而形成, 几何构型优化时以已经得到的吩噻嗪(1)的几何构型为基础.

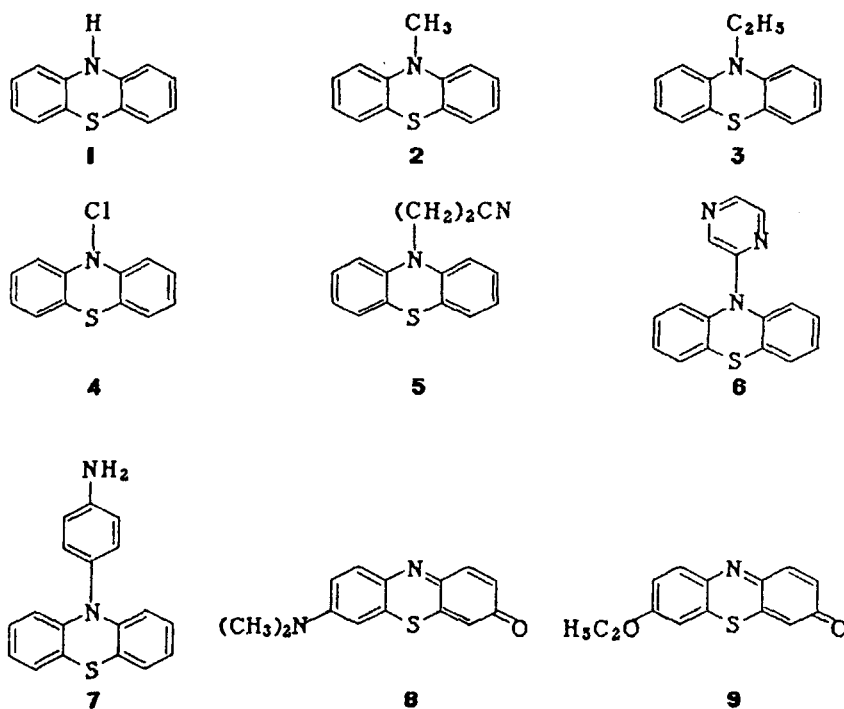


图 1 所研究分子的结构式

优化结果表明, 对 2~5 四个分子, 它们的主体构型仍与吩噻嗪相似. 6 的优化结果示于图 2. 吩噻嗪部分的结构大体上与 1 相似, N 上取代的吡嗪环几乎垂直于平分吩噻嗪结构部分的中心平面(图 2a), 此中心平面和吡嗪环平面所形成的二面角是  $88.2^\circ$ , 吩噻嗪结构部分的两个侧环(苯环)所形成的折角是  $132.2^\circ$ . 图 2c 给出了主要键长、键角, 值得注意的是吡嗪环和吩噻嗪相连的 N(1)—C(7)键明显地缩短( $0.1390\text{nm}$ ), 键长数值类似于 C=N 双键的键长, 说明在 6 中吡嗪环和吩噻嗪部分之间有相当强的共轭作用. 优化构型的键长键角数据和实验值<sup>[10]</sup>

也符合得相当好.

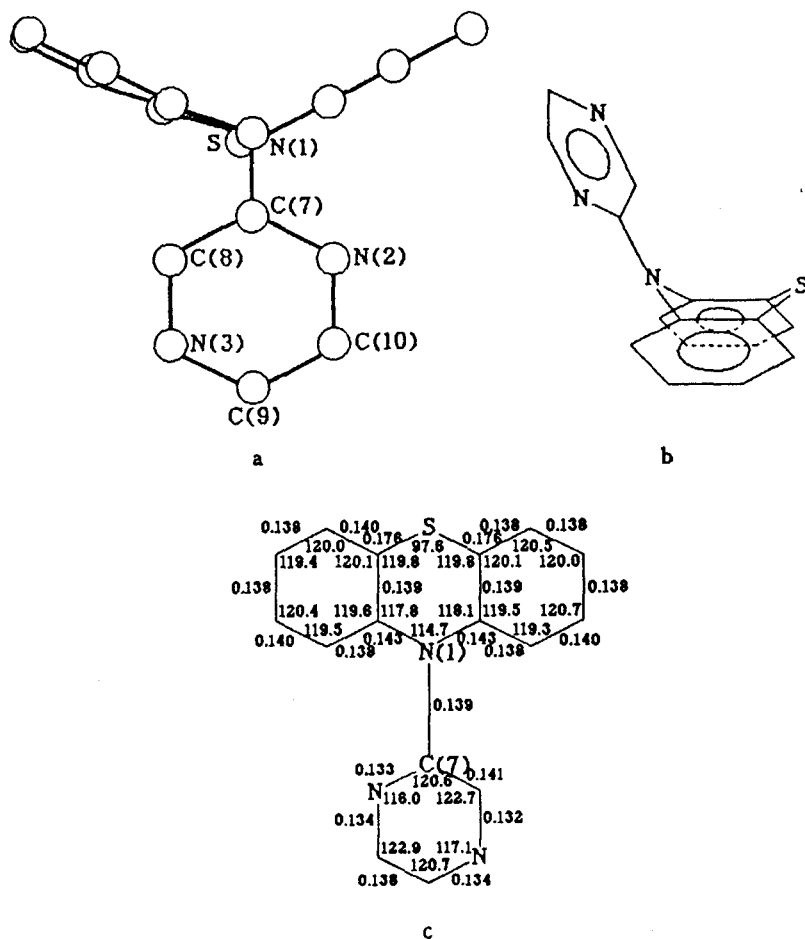


图2 分子6优化的几何构型和结构参数

a) 正视图, b) 侧视图, c) 键长(nm)和键角(°)

7的构型与6类似. 8和9为平面构型, 共轭效应更强.

## 2.2 电子光谱、二阶非线性光学系数及其与分子结构的内在联系

在优化几何构型的基础上, 用 ZINDO 方法进行光谱计算, 表1列出了所研究的9个分子的光谱计算结果, 与实验值<sup>[9~12]</sup>一致.

表1 分子1~9的紫外-可见光谱

分子	计算值			实验值	
	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	波长(nm)	振子强度	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	波长(nm)
1	37136.4	269.3	0.2161	39374.0	254
	42588.4		0.1089		
	45332.4		0.5698		
2	34087.0	293.4	0.2258	32488.6	307
	41376.6	241.7	0.1317	38138.8	262.2
	44622.1	224.1	0.6304	44722.7	223.6

(续表 1)

分子	计算值			实验值	
	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	波长(nm)	振子强度	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	波长(nm)
3	35395.6	282.5	0.0169	32372.9	308.9
	38877.2	257.2	0.2156	38009.4	263.1
	45323.5	220.6	0.1136	44923.6	222.6
4	39183.8		0.1247		
	44342.7		0.1095		
	46314.9		0.8092		
5	34348.3		0.1763		
	41295.2		0.1463		
	44666.8		0.6215		
6	31681.1		0.2035		
	35930.5	278.3	0.0088	36231.9	276
	39245.6	254.8	0.1848	40485.8	247
7	21184.8		0.0007		
	25404.8		0.0102		
	26669.6		0.6240		
8	18151.6		0.0000		
	19575.0	510.9	0.6966	18761.7	533
9	18026.2		0.0000		
	21097.8	474	0.6636	20703.9	483

用自编程序计算  $\beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega)$ , 为便于与实验结果比较, 对 1~7,  $\omega$  取  $1.69\mu\text{m}$ , 对 8 和 9,  $\omega$  取  $1.34\mu\text{m}$ .  $\beta$  为三阶张量, 共有 27 个张量元, 列于表 2. 表中实验值取自文献[12].

表 2  $\beta_{ijk}$  的非零张量元和  $\beta_0, \beta_\mu$  (单位:  $10^{-29}\text{esu}$ )

分子	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$xxx$	0.00	0.00	-0.25	0.00	-0.01	-0.41	-2.42	11.7	6.17
$xyx$	0.13	0.00	-0.03	0.12	0.00	0.00	-1.25	-6.94	-3.39
$xxz$	-0.24	-0.01	-0.14	-0.04	0.00	0.00	0.54	-0.01	0.00
$xyx$	0.13	0.00	-0.03	0.12	0.00	0.00	-1.25	0.00	0.00
$xyy$	0.00	-0.05	-0.17	0.00	-0.25	0.01	3.06	4.42	2.13
$xyz$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-2.62	0.00	0.00
$xzx$	-0.24	-0.01	-0.14	-0.04	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00
$xzy$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-2.62	0.00	0.00
$xzz$	0.00	-0.03	-0.13	0.00	-0.15	-0.08	2.63	0.01	0.01
$yxz$	0.10	0.00	-0.04	0.09	0.00	-0.02	2.15	-6.14	-2.97
$yxy$	0.00	-0.07	-0.22	0.00	-0.34	-0.03	0.00	3.88	1.83
$yxx$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.99	0.00	0.00
$yyx$	0.00	-0.07	-0.22	0.00	-0.34	-0.03	0.00	0.00	0.00
$yyy$	0.02	-0.01	0.08	0.02	-0.02	0.29	-1.16	-2.37	-1.07
$yyz$	-0.01	-0.31	-0.09	0.00	-0.15	0.02	0.54	0.00	0.00
$yzx$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.99	0.00	0.00

(续表 2)

分子	1	2	3	4	5	6	7	8	9
yzx	-0.01	-0.31	-0.09	0.00	-0.15	0.02	0.54	0.00	0.00
yzx	0.05	-0.01	0.02	0.06	0.00	0.07	0.82	0.00	0.00
zxx	-0.18	0.00	-0.14	-0.03	0.00	0.00	-1.83	-0.01	0.00
zxy	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.04	0.01	0.00
zxx	0.00	-0.04	-0.15	0.00	-0.19	-0.10	-1.35	0.02	0.02
zyx	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.04	0.00	0.00
zyx	0.07	-0.06	0.02	0.07	0.00	0.09	-2.16	0.00	0.00
zzx	0.00	-0.04	-0.15	0.00	-0.19	-0.20	-1.35	0.00	0.00
zxy	0.07	0.00	0.02	0.07	0.00	0.09	-2.16	0.00	0.00
zzx	-0.38	-0.43	-0.11	-0.07	-0.23	0.01	1.09	0.00	0.00
zyx	-0.07	-0.22	-0.07	0.00	-0.11	0.02	2.11	0.00	0.00
$ \beta_\mu $	0.64	0.72	0.68	0.22	0.60	0.71	3.44	17.1	7.08
$ \beta_0 $	0.52	0.58	0.56	0.18	0.47	0.43	1.87	4.98	2.49
$\mu \beta_0 $	1.92	2.07	2.17	0.33	2.08	0.82	4.51	37.1	18.3
实验值									
$\mu \beta_0 $								25.0	8.5

按式(2)计算  $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ , 再按式(1)计算  $\beta_\mu$  也列于表 2.  $\beta_0$  称为静二阶非线性光学系数, 也可由  $\beta_{ijk}$  的完全态求和公式再结合式(1), (2)计算, 只要在计算中取  $\omega=0$  即可. 实验上有时测得的是  $\mu\beta_0$ , 为与实验结果比较, 我们也从理论上计算了  $\mu\beta_0$ , 一并列于表 2 中.

分析表 2 可以得到:

(1) 推拉电子基团对  $\beta_\mu$  的影响: 比较 1~5 5 个分子的  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  值可以发现, N 上有推电子取代基时对  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  的增大是有利的, 而 N 上有拉电子取代基时对  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  的增大不利. 表现为分子 2, 3 的  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  比 1 大, 分子 4, 5 的  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  比 1 小. 这是因为吩噻嗪分子(1)中 N 上带负电荷, 并且整个分子的偶极矩亦主要由此决定, 推电子基使 N 上负电荷增加, 从而使整个分子偶极矩增加, 使  $\beta$  增大; 拉电子基使 N 上负电荷减小, 从而使整个分子偶极矩减小, 使  $\beta$  减小.

进一步比较 4 和 5 两个分子的  $\beta$ , 5 大于 4, 对此如何解释? 因为按一般有机化学的观点, CN 的吸电子能力大于 Cl, 但在目前具体情况下, 由于是  $(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  基, 中间又隔了两个 C, 由于诱导距离的增大, 使目前在吩噻嗪 N 上取代的吸电子基 Cl 要比  $(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  的吸电子能力更强. 这可以通过计算分子的 Mulliken 电荷分布得到证明: 计算表明分子 4 中 N 上的净电荷是 -0.151, 5 中 N 上的净电荷是 -0.298, 而 1 中 N 上的净电荷是 -0.347, 说明 Cl 的吸电子能力更强, 使 N 上的净电荷降低得更多, 因此分子 4 的  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  更小.

8 和 9 的  $\beta_\mu$  都比较大, 这首先是由于这两个分子右边醌环上都引入了强吸电子基氧, 同时左边都有推电子基, 从而对分子内电荷转移十分有利(也与这两个分子共平面、共轭作用强有关, 见下面讨论). 8 的  $\beta_\mu$  和  $\beta_0$  比 9 更大是由于 8 的左边是强推电子基  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  而 9 的左边是中等强度推电子基  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

(2) 共轭作用范围扩大对  $\beta_\mu$  的影响: 6, 7 两个分子都是在吩噻嗪 N 上取代一个小环的结

构,其几何构型已如前述,比较分子 6,7 和 1 的  $\beta_\mu$  值,6 和 7 两个分子的  $\beta_\mu$  都有不同程度的增大,这是由于共轭作用范围扩大的结果,共轭作用范围扩大有利于电子在更大范围发生转移,电偶极矩变化更大,对增大  $\beta_\mu$  值有利。

进一步比较 6,7 两个分子的  $\beta_\mu$ ,发现 7 的  $\beta_\mu$  有很大增长,而 6 的  $\beta_\mu$  和 1 的很接近.这是由于对分子 6 存在两方面的作用:一方面如上所述共轭作用范围扩大对增大  $\beta_\mu$  有利;但另一方面由于吡嗪环上有两个电负性较大的 N 原子,因此整个吡嗪环有吸电子性.为了更清楚地说明这一点,我们作了分子 6 的电荷分布图(图 3),由图 3 通过简单计算可得到整个吡嗪环所带的净电荷为  $-0.022$ ,这也同时解释了图 2b 的符号问题.前面谈到 N 上连吸电子基对增大  $\beta$  是不利的(分子 6 吩噻嗪 N 上的净电荷由图 3 可见为  $-0.290$ ,而 1 中 N 上的净电荷是  $-0.347$ ,净电荷确实绝对值减小).这两个因素是互相矛盾的,综合作用的结果使 6 的  $\beta_\mu$  比 1 的略有增大.而 7 中两方面的因素是一致性的作用,即共轭作用范围的扩大和推电子基  $\text{NH}_2$  的存在都对  $\beta_\mu$  的增大有利,因此 7 的  $\beta_\mu$  就要比 1 大得多。

8 和 9 有更大的  $\beta_\mu$ ,因为这两个分子是共平面的,共轭作用更强,且一边有强吸电子基,一边有推电子基,已如前述。

### 2.3 $\beta$ 计算的收敛性和最重要激发态

对  $\beta_{ijk}$  的计算中,理论上求和应包括无微扰体系本征函数的完全集合<sup>[6]</sup>,但在实际计算中也只能只需取有限项.因为  $\beta_{ijk}$  的表达式中各项分母都包含  $\omega_{ng}$  和  $\omega_{n'g}$ ,当  $n$  和  $n'$  增大时,激发态和基态间的能量差会越来越来大,即分母越来越大,从而对  $\beta_\mu$  的贡献会越来越小,以致可以忽略.但究竟应取多少个激发态则依具体分子而定。

以分子 7 为例,将所取的激发单态数从 1 变到 50,对每种激发单态数计算一次  $\beta_\mu$ ,最后以  $\beta_\mu$  对激发单态数  $N$  作图,结果如图 4 所示.由图 4 可见该分子取 39 个激发态即基本上收敛。

从图 4 还可以看到,在诸多的激发态中第三激发态最重要,这与表 1 中的振子强度数据一致。

本文对所有分子都作了  $\beta_\mu$  对  $N$  的关系计算,并取收敛值。

对分子 7 以第三激发态为最重要,但并非所有分子都如此.如对硝基苯胺以第一激发态为最重要<sup>[3]</sup>.本研究系列中,8 和 9 以第二激发态为最重要.对不同分子究竟哪个激发态最重要,也可通过  $\beta_\mu$  对激发单态数  $N$  的关系图得到。

### 2.4 色散关系

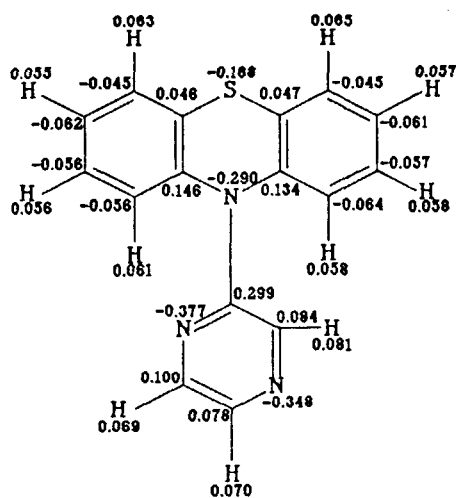


图 3 分子 6 基态的电荷分布(Mulliken 布居)

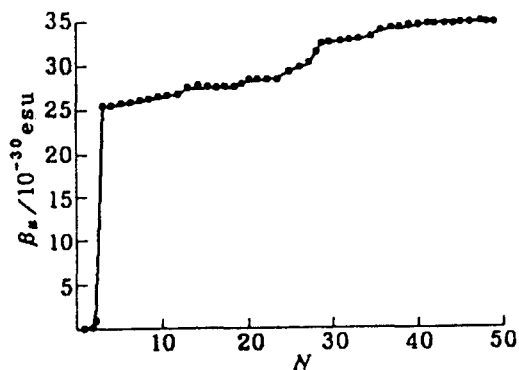


图 4 分子 7 的  $\beta_\mu$  和激发单态数  $N$  的关系

$\beta_\mu$  的数值与外场频率有关,这称为色散关系.本文对吩噻嗪衍生物分子  $\beta_\mu$  的色散关系也进行了研究.

仍以分子 7 为例研究  $\beta_\mu$  随外场频率  $\omega$  的变化,结果如表 3 和图 5 所示.由表 3 可见,  $|\beta_\mu|$  随  $\omega$  的增大而增大,当  $\omega$  接近某一共振频率时,  $|\beta_\mu|$  会变得非常大.所谓共振频率是指此时的  $\omega$  或  $2\omega$  等于某一吸收值  $\omega_{ng}$ ,因 SOS 公式中分母有  $(\omega_{ng} - \omega)$  及  $(\omega_{ng} - 2\omega)$  项,当  $\omega$  或  $2\omega$  等于  $\omega_{ng}$  时,分母出现零,故  $|\beta_\mu|$  会趋于无穷大.对分子 7 最重要的激发态是第三激发态,对应的跃迁能是  $26669.6\text{cm}^{-1}$ ,因此在  $13334.8\text{cm}^{-1}$  处出现共振,如表 3 和图 5 所示.

当研究分子结构和  $\beta_\mu$  的关系时,  $\omega$  的选择应避开共振点.本文中对 7,  $\omega$  取  $1.69\mu\text{m}$ , 对应  $9399\text{cm}^{-1}$ ,  $1.17\text{eV}$ ,落在非共振区.

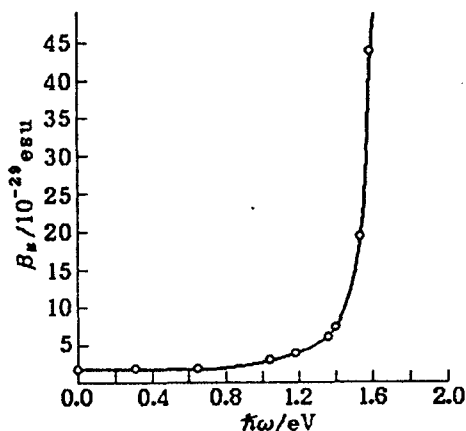


图 5 分子 7 的  $\beta_\mu$  和不同外场频率之间的关系

表 3 分子 7 在不同外场频率下的  $\beta_\mu$  (单位:  $10^{-29}\text{esu}$ )

$h\omega$ (eV)	0.00	0.31	0.65	1.04	1.17	1.35	1.40	1.55	1.61	1.62
$h\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0.00	2500	5242	8353	9399	10900	11290	12500	13000	13100
$ \beta_\mu $	1.87	1.92	2.00	2.95	3.44	5.95	7.15	18.85	43	62.15

## 参考文献

- 1 J. C. Calabrese, L. T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7227.
- 2 L. R. Dalton, L. S. Sapochak, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 2871.
- 3 封继康, 高旭岭, 李 君, 孙家钟, *高等学校化学学报*, **1991**, *12*, 819.
- 4 F. Mayers, C. Adant, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3715.
- 5 I. D. L. Albert, P. K. Das, S. Ranasesha, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *176*, 217.
- 6 X. L. Gao, J. K. Feng, C. C. Sun, *Int. J. Quan. Chem.*, **1992**, *42*, 1747.
- 7 J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *32*, 111.
- 8 S. D. Bella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5842.
- 9 高晓顺, 封继康, 贾 青, 刘有成, 孙家钟, *化学学报*, 待发表.
- 10 M. V. Jovanvic, E. R. Biehl, R. D. Rosenten, S. S. C. Chu, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1984**, *21*, 661.
- 11 封继康, 高晓顺, 贾 青, 刘有成, 孙家钟, *高等学校化学学报*, **1996**, *17*, 925.
- 12 M. R. , Mclean, M. Bader, L. R. Dalton, R. L. S. Devine, W. H. Steier, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 4386.

## Theoretical Studies on the Structures and Nonlinear Second – Order Optical Properties of *N* – Substituted Phenothiazine Derivatives

GAO Xiao – Shun<sup>a</sup>    FENG Ji – Kang<sup>a\*</sup>    XIAO Chang – Yong<sup>b</sup>    SUN Jia – Zhong<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023*)

(<sup>b</sup>*Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023*)

**Abstract** On the basis of ZINDO methods, according to the sum – over – states (SOS) expression, a program for the calculation of nonlinear second – order optical susceptibilities  $\beta_{ijk}$  has been devised. The structures and nonlinear second – order optical properties of phenothiazine derivatives substituted at nitrogen by different substituents have been studied. The conclusion is that electron donating groups substituted at N facilitate the nonlinear second – order optical susceptibility, whereas electron withdrawing groups substituted at N decrease the nonlinear second – order optical susceptibility. Extending the conjugated area increases the nonlinear second – order optical susceptibility. The calculated results have been explained micromechanically.