

有限场方法研究环丁烯-1,2-二酮 衍生物的非线性光学性质

孙泽民* 王 兵 田安民 鄢国森

(四川联合大学化学系 成都 610064)

摘要 本文利用有限场/PM3方法计算了环丁烯-1,2-二酮衍生物的偶极矩、极化率、一阶超极化率和二阶超极化率,说明这类化合物是很好的非线性光学材料。

关键词 环丁烯-1,2-二酮,有限场/PM3方法,极化率,超极化率

研究具有非线性光学(NLO)性质的材料已经成为许多实验和理论科学家感兴趣的课题之一^[1].非线性光学现象是指在足够的电场作用下,介质的诱导极化强度 P 与施加的电场 E 不再满足线性关系,而应展开成:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

其中 P_0 是介质的自发极化强度, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ 分别是介质的一阶,二阶,三阶感应率.对单个分子而言,微观极化强度 p 可表示为:

$$p = \mu + \alpha \cdot E + \beta \cdot E \cdot E + \gamma \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

其中 μ 是分子的永久偶极矩, α , β , γ 分别称为极化率,一阶超极化率,二阶超极化率. $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ 是介质的宏观性质, α , β , γ 是组成介质的分子的微观性质.在局域场近似下,两者有以下关系^[1]:

$$\chi^{(1)}(\omega) = f(\omega) N \alpha(\omega)$$

$$\chi^{(2)}(-\omega, \omega_1, \omega_2) = f(\omega) f(\omega_1) f(\omega_2) N \beta(-\omega, \omega_1, \omega_2)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) = f(\omega) f(\omega_1) f(\omega_2) f(\omega_3) N \gamma(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$$

其中 $f(\omega)$ 是局域场因子, N 是单位体积内分子的数目.

这样通过量子化学计算各种候选分子的偶极矩、极化率、一阶和二阶超极化率,不仅能定量地确定它们非线性光学性质的好坏,而且可望建立分子结构与非线性光学性质之间的关系,为以后寻找和预测非线性光学性质材料奠定基础.

具有大 π -共轭体系的有机分子是很好的非线性光学材料,大量的实验事实和理论计算证明了这一点,比如聚烯烃^[2],聚炔烃^[3],聚噻吩^[4]等.近来日本的 Fu^[5]报道从实验上观察到环丁烯-1,2-二酮衍生物能引发很强的二次谐波产生(SHG),根据这一信息可认为它是很好的非线性光学候选材料,但是关于它的理论计算至今还未见报道.

本文用基于 PM3 半经验分子轨道计算的有限场方法来研究环丁烯-1,2-二酮衍生物的非线性光学性质.由于分子非线性光学性质起源于分子在外加电场的作用下产生诱导偶极矩,即电子云变形,若采用精确的从头计算,则基函数中应包括极化函数和弥散函数,且需考虑相

关能校正,受计算机运算速度的限制,目前只能局限于小分子^[6].另外,由于计算使用的电场是静止场,即零频率电场,所以我们考察的是静态非线性光学性质,没考虑色散关系. Matsuzawa 和 Dixon^[7]已经用有限场/PM3方法考察了一些有机化合物,计算值与实验值符合得很好,说明这种方法用来计算有机分子的非线性光学性质不仅快速、经济,而且相当可靠,特别是用于有机大分子.本文在于探讨环丁烯-1,2-二酮衍生物的非线性光学性质及其与结构的关系,因此选用有限场/PM3方法是合适的.

1 计算方法

用量子化学计算非线性光学性质最常见的有两种方法:对态求和(SOS)方法和有限场(FF)方法.本文使用有限场方法,此方法的特点是将描述外部电场 F 与分子中电荷(电子、原子核)的相互作用项 $e r \cdot F$ 直接加到分子 Hamilton 中,为求出不同电场强度下的 SCF 解,一种办法是将能量用 Taylor 级数展开:

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

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} 是一阶超极化率张量的分量, γ_{ijkl} 是二阶超极化率张量的分量.通过计算在 $(\pm F_i, \pm 2F_i)$ 四个电场作用下的能量,所有这些量 $(\mu, \alpha, \beta, \gamma)$ 的分量都可得到.具体计算公式见文献[8].

另一种办法是使用偶极矩展开:

$$\mu_i(F) = \mu_i(0) + \sum_j \alpha_{ij} F_j + (1/2!) \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + (1/3!) \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots$$

其中 $\mu_i(0)$ 是永久偶极矩的分量,其它量与前面定义相同.

这两种方法都已在 MOPAC6^[9] 软件包中程序化.由于有限场是采用数值微分方法,为避免数值不稳定性,也为了使能量的计算误差尽可能小,我们把电场设置在 0.001 a. u., SCF 收敛标准定为 10^{-8} (即 MOPAC 程序中的关键词 PRECISE).所有分子的基态几何构型进行了全优化.计算是在四川联合大学计算中心的 M340U 中型机上进行的.

2 结果与讨论

本文计算的分子优化结构参数列于表 1.从表中可看出环丁烯-1,2-二酮是平面结构,而且与苯环也形成了平面结构,即达到共平面. C(3)-C(5) 的键长在 0.143 nm 左右,具有双键性质,也进一步证明了分子的平面共轭性质.

表 1 环丁烯-1,2-二酮衍生物优化结构参数

取代基 Y	二面角(°)	二面角(°)	键长(nm)
	$\angle C(1)C(2)C(3)C(4)$	$\angle C(6)C(5)C(3)C(4)$	C(3)—C(5)
NH ₂	0.6109	-5.923	0.1436
N(CH ₃) ₂	0.7393	-5.440	0.1436
OCH ₃	0.6757	-4.833	0.1437
SCH ₃	0.6227	-3.966	0.1436

含共轭 π 电子体系的分子一般具有强的非线性光学性质. 并且实验和理论表明随着共轭结构的生长, 极化率和超极化率都会随之增加^[2,3]. 对环丁烯-1,2-二酮来说, 不仅自身是平面结构, 而且与苯环形成共平面, 这样达到最大共轭, 很好地满足了非线性光学性质的要求.

由于环丁烯-1,2-二酮本身是一个共轭体系, 也是一个很好的接受电子的体系, 与一个带有供电基团的苯环相联, 不仅形成更大的共轭 π 电子体系, 而且构成了具有很强非线性光学性质的分子所要求的 D-A(Donor-Acceptor) 结构. Y 基团的四个取代正是四种不同的供电电子基团. X 基团含有不对称碳原子, 具有光学活性, 以保证非中心对称晶体结构的要求^[10].

分子的生成热、偶极矩、极化率、一阶超极化率和二阶超极化率计算结果列于表 2(只列出了按能量展开方法计算的结果, 因为它比按偶极矩展开方法更可靠^[7]). 为了做比较, 我们同时计算了对硝基苯胺(PNA), 它具有典型的 D-A 结构.

表 2 有限场/PM3 方法计算环丁烯-1,2-二酮衍生物非线性光学系数

取代基 Y	生成热	μ	α	β	γ
	(kJ/mol)	(D)	($\times 10^{-23}$ esu)	($\times 10^{-30}$ esu)	($\times 10^{-36}$ esu)
NH ₂	-221.5	4.648	4.676	8.552	59.42
N(CH ₃) ₂	-226.9	4.666	5.239	10.30	74.85
OCH ₃	-370.6	3.475	4.741	6.612	45.78
SCH ₃	-198.4	3.014	5.165	4.418	75.40
PNA	44.64	6.639	2.192	5.906	10.12

所列 α 值是极化率各向同性分量的平均值, 由下式得到:

$$\alpha = \sum_i \alpha_{ii} / 3$$

相对于其它非线性光学材料, 这些分子都具有很高极化率^[7].

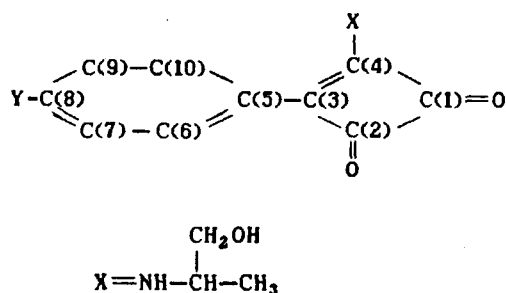
β 值是沿着偶极矩方向一阶超极化率张量的分量, 由下式得到:

$$\beta_{\mu} = (3/5) [\beta \cdot \mu] / \|\mu\|$$

$$\beta \cdot \mu = \beta_x \mu_x + \beta_y \mu_y + \beta_z \mu_z$$

$$\beta_i = \sum_j \beta_{ij}$$

γ 值是 γ 张量的平均值, 由下式得到:



$$\gamma = 1/5 \{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2[\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz}] \}$$

从表中可看出,所有分子的 β, γ 值都比PNA大,(除 $Y = \text{SCH}_3$ 的 β 值以外,但也与PNA的 β 值相近).Y基团的四个取代基的提供电子能力不同,但这些分子都有很大的非线性光学系数,说明环丁烯-1,2-二酮是一个很好的接受电子基团.以后非线性光学材料的研究可延伸至环丁烯-1,2-二酮衍生物等更广阔的范围.

参考文献

- (a) D. S. Chemla, J. Zyss (Ed.), "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, New York, 1987.
- (b) D. J. Williams (Ed.), "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" ACS Symposium, Vol. 233, American Chemical Society, Washington D. C., 1983.
- H. A. Kurtz, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symposium* 24, 1990, 791.
- G. Maroulis, A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 9060.
- B. Champagne, D. H. Mosley, J. M. Andre, *J. Chem. Phys.*, 1994, 100 (3), 2034.
- R. Fu, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 04 202 165 — JP 04 202 167, 1992 [Chem. Abstr., 1992, 117, 261280].
- H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98 (4), 3022.
- N. Matsuzawa, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 6232.
- H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. Dieter, *J. Comput. Chem.*, 1990, 11, 82.
- J. J. P. Stewart, "MOPAC 6.00", Program No. 455, QCPE, Indiana University, Bloomington, 1990.
- S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky (Ed.), "Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives", ACS Press, Washington D. C., 1991.

Finite Field Study of Nonlinear Optical Properties of Cyclobutene - 1, 2 - dione Derivatives

SUN Ze - Min* WANG Bing TIAN An - Min YAN Guo - Sen

(Department of Chemistry, SiChuan Union University, Chengdu, 610064)

Abstract Finite field/PM3 calculations of the dipole moments, polarizabilities, first - order hyperpolarizabilities and second - order hyperpolarizabilities of cyclobutene - 1, 2 - dione derivatives suggest that these compounds are good candidates for nonlinear optical materials.