N-亚苄基苯胺衍生物的非线性光学有限场/AM1 计算

孙振范*

(海南师范学院化学系,海口 571158)

朱小蕾 游效曾

(南京大学配位化学研究所,国家配位化学重点实验室,南京 210093)

利用有限场/AM1 方法对具有 D-π-A 结构的 N-亚苄基苯胺衍生物的一阶极化率、非线性光学二阶和三阶极化率进行了计算,并考察和讨论了不同取代基对分子的非线性光学性质的影响。

关键词: 非线性光学 有限场方法 N-亚苄基苯胺

分类号: 0641.1

近年来,具有 D-*π*-A 结构有机分子的非线性光学性质引起了人们的兴趣^[1]。在分子水平 上对分子的非线性光学性质进行结构 - 活性关系研究和预测分子的非线性光学性质已成为非 线性光学功能材料设计的重要一环。Kurtz^[2],Matsuzawa^[3]、游效曾^[4,5]等、孙泽民^[6]等利用有限 场/PM3 方法对分子的偶极矩和非线性光学性质进行了计算,得出了与实验较为一致的结 论。封继康^[7]、曹阳^[8]等利用半经验量子化学方法对许多具有 D-*π*-A 结构的有机分子的非线 性光学性质进行了状态求和法计算。本文利用有限场/AM1 方法对有机分子的非线性光学性 质进行了计算,发现计算结果与实验值基本一致。所设计的 N-亚苄基苯胺衍生物不仅本身具 有很好的光学特性,而且是一个很好的配体,在形成无机/有机杂化非线性光学方面具有潜在 的应用。本文对它的的非线性光学性质进行了计算,并从分子设计的观点讨论了不同取代基 对分子非线性光学性质的影响。

1 计算方法

在外场 E 的作用下,介质分子的极化度可表示为

 $p_{i} = \mu_{i} + \alpha_{ij} E_{j} + \beta_{ijk} E_{j} E_{k} + \gamma_{ijkl} E_{j} E_{k} E_{l}$ (1)

其中是 μ 是分子的永久偶极矩, α_{ij} 是分子的极化率张量分量, β_{jk} 是分子二阶极化率张 量分量, γ_{jkl} 是分子的三阶极化率张量分量。分子的偶极矩、极化率和二阶、三阶极化率与分子 中的电荷密度分布及在外场作用下分子的电荷转移有关,利用基于量子化学计算的状态求和 公式可计算分子的各阶极化率,并且已取得了较为可信的结果^[7,8]。在微机平台上,受运算速度 的限制,状态求和公式难于计算较大的分子,而有限场方法^[2,3,6]则不失为一个可行的选择。本 文选用 CS Chem3D Ultra4. 5^[10]上的 Mopac 程序包提供的有限场/AM1 方法对文献^[3]的部分分 子和设计的目标分子进行了计算。

计算出的极化率均为张量的分量,可利用下面公式¹³¹求出偶极方向上的极化率并与实验

收稿日期:1999-12-10。收修改稿日期:2000-01-13。

国家自然科学基金功能配合物研究(No. 29631040)。

^{*} 通讯联系人。

第一作者:孙振范,男,38岁,副教授;研究方向:功能材料。

-

值进行比较

$$\alpha = \sum \alpha_{ii} / 3 \tag{2}$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_{i} \beta_{i} \mu_{i} / \parallel \mu \parallel$$
(3)

$$\gamma = \frac{4}{6} - \frac{\sum \gamma_{\star}}{5}$$
(4)

2 计算结果

首先利用 ChemSketch 4.0^[11]程序构造分子模型,生成的结构文件供后续计算使用。

为了考察方法的可行性及进行比较,我们选用了文献^[3]的部分分子的结构(如图1所示), 其性质的实验测量结果、文献中有限场/PM3计算结果和我们用有限场/AM1计算结果列于 表1。所有分子的测量结果和计算结果均为外场频率为零时静态极化率和静态二、三阶极化 率。



Fig. 1 Molecular structures in compared calculations

本文设计的目标分子结构如图 2 所示,其中 16 X=H,Y=H; 17 X=CH₃O,Y=Cl; 18 X=CH₃O,Y=Br;19 X=CH₃O,Y=SO₃H;20 X=OCH₃,Y=NO₂; 21 X=CH₃,Y=Cl;22 X=CH₃,Y=Br;23 X=CH₃,Y=SO₃H;24 X=CH₃,Y=NO₂;25 X=NH₂,Y=Cl;26 X=NH₂,Y=Br;27 X=NH₂,Y=SO₃H;28 X=NH₂,Y=NO₂;在计算分子的非线性光学性质之前,分子的三维结构全优化工作是利用半经验 AM1 方法来完成的。利用 CS Chem3D Ultra 的 Mopac 菜单的 Create Input File 命令可自动生成计算分子性质的输入文件,运行该文件就可对分子进行有限 场/AM1 计算,计算结果既可以以*.out 文件输出,也可通过*.gpt 文件进行三维显示。设计 的目标分子的计算结果列于表 2。

Table 1 Comparision of Calculated Results with Experiment Ones

No	α , 10 ⁻²³ cm ³			β, 10 ⁻³⁰ esu			γ, 10 ⁻³⁶ esu			AF / Mi
	expt*	calc 1 ⁶	calc2°	expt	calc1	calc2	expt	calc l	calc2	ΔL/ev
1	1.6	1.0	1.17	2.1	1.4	1.46	8.0	3.3	5.65	9. 25
2	1.6	1.1	1.07	0.8	4.6	2.05	5.0	7.0	4.90	9.18
3	1.7	1.1	1.18	2.2	3.7	4.09	8.0	5.0	7.52	8.98
4	2.4	1.7	1.82	9.8	9.0	10.71	30	21	31.3	9.13
5	1.4	0.9	0.96	1.9	0.1	0.10	5.7	1.8	0.85	9.49
6	1.3	0.8	0.829	< 0. 2	- 2. 4	0. 978	4.5	2.4	1.60	9.68
7	1.3	0.8	0. 868	0.55	0.5	2.62	5.4	2.4	2.09	9.16
8	1.6	1.0	1.11	1.5	0.5	0.72	6.0	2.5	4.14	9.19
9	1.5	1.1	1.11	1.9	2.0	2.71	7.0	4.1	4.81	8.31
10	1.7	1.1	1.21	1.2	- 1.4	1.26	6.0	1.9	4, 19	8.86
11	1.6	1.1	1.13	2.5	0.1	1.95	8.0	3.1	4.07	8.27
12	3.5	2.4	2.61	15.0	18.0	16.8	77	68	103	7.55
13	3.2	2.5	2.69	31.0	32	32.6	147	100	152	7.13
14	3.9	2.5	2.74	14.0	15	21.8	52	48	114	7.58
15	3.2	2.5	2.77	24.0	22	34.9	120	64	148	7.27

a:experimental values; b:calculated values from FF/PM3

c:calculated values from FF/AM; d: $\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO)$

表 2 设计的化合物的计算结果

Table 2 C	alculated	Results	of	Designed	Compounds
-----------	-----------	---------	----	----------	-----------

No.	X	Y	α , 10 ⁻²³ cm ³	β , 10 ⁻³⁰ esu	γ, 10 ⁻³⁶ esu
16	Н	Н	2.00	2.04	35.61
17	CH ₃ O	Cl	2.460	9.300	64.60
18	CH ₃ O	Br	2.514	10. 831	66. 59
19	CH₃O	SO ₃ H	2. 696	20. 93	75.90
20	CH ₃ O	NO ₂	2.663	21.29	87.77
21	CH₃	Cl	2.34	5.66	56.63
22	CH₃	Br	2.39	7.01	57.92
23	CH3	SO₃H	2.57	16.36	64. 21
24	CH3	NO_2	2. 53	15.48	72.48
25	NH ₃	CI	2.415	13.5	76.40
26	NH3	Br	2.47	15.02	79.15
27	NH3	SO ₃ H	2.71	29.10	100. 7
28	NH3	NO ₂	2. 62	29.13	107.5



图 2 设计化合物的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of designed compound

3 结果与讨论

从表 1 所示数据看,除个别分子外,对大多数 分子的非线性光学性质的有限场/AM1 计算结果 比有限场/PM3 结果更接近于实验测量值。图 3~ 5 的结果表明,1~15 分子的极化率和二、三阶极 化率的有限场/AM1 计算结果与实验结果呈现较 好的线性关系。

本文选用有限场/AM1方法对设计的目标分 子进行计算,从中得出的规律对于阐明已有实验 规律及指导分子设计具有重要意义。

从表 2 可看出,目标分子的取代基对分子的 一阶极化率影响不大。表 1 和表 2 结果则表明,分



Fig. 3 Correlation of calculated molecular polarizabilities with experimental ones

子的一阶极化率约与分子中所含苯环数目成正比,取代基对分子的二阶、三阶极化率有较大的影响。计算结果和取代基的推、吸电子能力一致,如对相同的推电子基团 CH₃O,吸电子基团 的吸电子能力为,NO₂> SO₃H> Br≈Cl,其分子的 β、γ 值也有同样顺序。所设计的分子具有较大的二阶、三阶极化率,特别是当取代基为较强的推电子基团 NH₂ 和较强的吸电子基团 NO₂ 和 SO₃H 时,分子呈现出较好的非线性光学性质。

正如图 6 所示,分子 1~15 的 γ 和 β 表现出强烈的相关,这与文献^[12]的结果一致。这说明 较大的 π 共轭体系也是获得分子较大的 γ 的一个重要因素。图 7 中 γ 与 $\alpha^2/\Delta E$ 的线性关系 较好。









与具有相似结构的芪衍生物相比,本文目标分子的二阶和三阶极化率略差一些,如表1中的分子13的 β =32, γ =152,而表2中的分子27的 β =29.13, γ =107.5。这是由于两个苯环中间的一个碳原子换成氮原子后,氮原子具有孤电子对,可减弱分子内电荷转移作用,从而使分子的二、三阶极化率降低。但由于苯环间的氮原子具有孤电子对,具有配位能力,容易形成配位键,有可能形成如图8所示的配位结构,一方面可保持配位分子的基本结构不变,具有较好的非线性光学性质,另一方面又可生成较为稳定的配位化合物,从而不失为较好的候选分子。





- 图 6 计算的分子的 β 与 γ 的相关
- Fig. 6 Correlation of calculated β with γ



Fig. 7 Correlation of calculated γ with $\alpha^2 / \Delta E$





参考文献

- [1] Chemla D. S., Zyss J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, Academic Press: Orlando, Fl, 1987.
- [2] Henry A. Kurtz, James J. P. Stewart, Kenneth M. Dieter Journal of Computational Chemistry, 1990, 11(1), 82.
- [3] Nobuyuki Mastsuzawa, David A. Dixon Journal of Physical Chemistry, 1992,96(15), 6232.
- [4] ZHAO Cun-Yuan, ZHANG Yong, FANG Wei-Hai, YOU Xiao-Zeng J. Mol. Struct. (Theochem), 1996, 367, 73.
- [5] ZHANG Yong, ZHAO Cun-Yuan, FANG Wei-Hai, YOU Xiao-Zeng Theor. Chim. Acta, 1997, 96, 129.
- [6] SUN Ze-Ming(孙泽民), WANG Bing(王 兵), TIAN An-Min(田安民) et al Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 1997, 55(1), 9.
- [7] FENG Ji-Kang(封继康), WANG Hai-Chuan(王海船), XIAO Chang-Yong(肖长永)et al Gaodeng Xuexao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities), 1996, 17(4), 396.
- [8] CAO Yang(曹 阳), ZHAO Bo(赵 波), ZUO Tao(左 涛) Huaxue Wuli Xuebao(Chinese Journal of Chemical Physics), 1997, 10(2), 16.
- [9] Zhang Xiaoming, Shang Baozhen, You Xiaozeng et al J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1997, 1131.
- [10] CS Chem3 D Pro 4.5, CambridgeSoft Corporation, December 23, 1997.
- [11] ACD / ChemSketch 4.0, Advanced Chemistry Development Inc., Jul 14, 1999.
- [12] Lap-Tak Cheng et al J. Phys. Chem., 1991, 95, 10631.

Finite Field/AM1 Calculation of Nonlinear Optical Properties of Benzeneimine Derivatives

SUN Zhen-Fan

(Department of Chemistry, Haikou Normal College, Haikou 571158) ZHU Xiao-Lei YOU Xiao-Zeng (Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

We present the results of finite field/AM1 calculations on the nonlinear optical properties of the D- π -A molecules of benzeneimine derivatives and discuss the effcet of substituted groups on the nonlinear optical properties of benzeneimine derivatives from the view point of molecular design.

Keywords: nonlinear optics finite field benzeneimine