

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

含有噻唑生色团的 Y-型有机分子的二阶非线性光学性质

罗珊珊 仇永清* 刘晓东 刘春光 苏忠民

(东北师范大学化学学院, 功能材料化学研究所, 长春 130024)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-31G* 方法优化了一系列含有噻唑生色团的 Y-型有机杂环分子的几何构型, 在此基础上结合有限场(FF)方法和含时密度泛函理论(TD-DFT)对分子的非线性光学(NLO)活性和电子光谱进行计算分析. 结果表明, 这些分子具有 A- π -D- π -A(A: 受体, D: 给体)结构, 分子基态偶极矩、极化率和二阶 NLO 系数(β)随支链共轭桥的增长及生色团共轭效应的增大而增大. 同时, 该系列有机杂环分子的二阶极化率总的有效值(β_{tot})与其前线分子轨道能级相关, 分子的前线分子轨道能级差越小, β_{tot} 值越大.

关键词: 密度泛函理论; Y-型有机分子; 噻唑生色团; 二阶非线性光学性质

中图分类号: O641

Second-Order Nonlinear Optical Properties of a Series of Y-Shaped Organic Molecules with a Thiazole Chromophore

LUO Shan-Shan QIU Yong-Qing* LIU Xiao-Dong LIU Chun-Guang SU Zhong-Min

(Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, P. R. China)

Abstract: Density functional theory (DFT) B3LYP/6-31G* method was employed to optimize the structures of a series of Y-shaped organic heterocyclic molecules containing a thiazole chromophore. Based on the obtained stable molecular configuration, we adopted the finite field (FF) method and time-dependent density-functional theory (TD-DFT) to calculate and analyze the nonlinear optical (NLO) properties and electric spectra of these molecules. Results show that the molecules possess A- π -D- π -A (A: acceptor, D: donor) structures, and the dipole moment of the ground state, the polarizability, and the second-order NLO coefficient (β) of the molecules increase with increase of the length of conjugate bridge of the branched chain and the conjugation effect of the chromophore. The total virtual value of second-order polarizability (β_{tot}) of the series of organic heterocyclic molecules was found to be related to the energy gap of the frontier molecular orbital. The molecule with smaller energy gap of the frontier molecular orbital shows larger values of β_{tot} .

Key Words: Density functional theory; Y-shaped organic molecule; Thiazole chromophore; Second-order nonlinear optical property

非线性光学材料是激光技术的重要物质基础, 有机共轭体系中分子平面化, π 电子趋于离域, 容易发生分子内电荷转移, 往往表现出较大的非线性光学效应. 因而系统地寻找和开发非线性光学系数高、光学响应快、损伤阈值高等各项物理化学性能优良的

新型有机非线性光学材料具有重要的科学意义^[1,2].

材料的宏观非线性光学效应依赖于分子的微观非线性光学系数. 目前已有一些增大分子二阶非线性光学系数(β)的方法, 如构建具有平面给体(D)-共轭桥(π)-受体(A)结构的分子, 引入杂环辅助给体、

Received: April 7, 2009; Revised: June 3, 2009; Published on Web: July 14, 2009.

*Corresponding author. Email: qiuyq466@nenu.edu.cn; Tel: +86-431-85099291.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873017) and Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in Universities, China (IRT0714).

国家自然科学基金(20873017)和长江学者和创新团队发展计划(IRT0714)资助

受体模型以及改变它们的相对方位均是设计较大 β 值分子的方法^[3-7]. Zrig 等^[8]指出在大量的有机非线性光学物质中,末端带有给体和受体基团的低聚噻吩组成 D- π -A 结构的分子,具有小的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能隙,从而有相对高的电子迁移率、适当的透明度、高的稳定性和可加工性,有很好的应用价值.因此,杂环化合物以其良好的线性和非线性光学性质,已经引起了广泛的关注^[9,10]. Qian^[11]将噻唑和苯并噻唑引入咪唑生色团,发现能够增强分子的超极化率.具有 A- π -D- π -A(或 D- π -A- π -D)结构的咪唑生色团的非线性光学性质优于 D- π -A 结构的芳基化合物.除此之外,分子 β 值的增强通常还伴随着 λ_{\max} 峰红移,这就是所谓的“非线性-透光性矛盾”. Y-型生色团与传统的一维偶极生色团相比,具有大的非对角 β 张量成分的优势,可改善“非线性-透光性矛盾”^[12-14]. Ren 等^[15]实验合成了一种含有噻唑和咪唑生色团的 Y-型非线性光学分子,测量结果发现 Schiff 碱相连的苯环与噻唑、咪唑环不在同一平面,这种非平面情况能够改进透光性和阻止生色团的分子间静电相互作用,且增强还原效率和减少散射诱发的光损失.同时,可通过加强电子给体中心的给电子性来增强分子的极性.

本文设计系列以噻唑生色团为主体,配以不同共轭桥相连的支链,形成非平面 Y-型有机杂环分子,采用密度泛函理论(DFT)^[16],讨论共轭桥变化对其电子结构和二阶非线性光学性质的影响,为 Y-型有机杂环非线性光学分子的设计提供依据.

1 计算模型和方法

设计的三类 Y-型有机杂环分子如图 1 所示. a 类分子以硝基苯为支链分别连于噻唑生色团的 4、5 位碳上; b 类分子以碳氮双键为桥将硝基苯与苯相连,并以此为支链与噻唑生色团的 4、5 位碳相连; c 类分子以碳碳三键为桥将硝基苯与苯相连,并以此为支链与噻唑生色团的 4、5 位碳相连.由于噻唑生色团 2 位碳上所连取代基 R 的不同,每类分子包含 4 个分子(a1-a4, b1-b4, c1-c4).所有分子的两个支链与噻唑环不在同一平面,因此这些分子均为 C_1 对称性.

计算时有机杂环分子的坐标原点选定在噻唑生色团的 2 位碳原子上(如图 1),yz 平面为有机杂环分子中噻唑生色团所在平面, x 轴垂直于噻唑生色团所在的平面,两条支链以一定角度偏离 yz 平面,每条支链中的所有原子均在同一个平面.参照文献 [4,17] 中具有类似结构分子的计算方法,本文采用 DFT B3LYP/6-31G* 方法^[18]对这些分子进行几何构型优化.

在得到分子稳定构型基础上,结合有限场(FF)方法^[19-21]在 B3LYP/6-31G* 水平上计算分子二阶 NLO 系数,为进一步验证 B3LYP 方法计算结果的规律性,与 BHandHLYP 方法^[22]的计算结果进行比较. FF 方法是应用比较广泛的计算分子 NLO 系数的方法,在均匀的静电场中,分子的能量 E 可按 Taylor 级数展开^[23]为:

$$E = E^{(0)} - \mu_i F_i - \alpha_{ij} F_i F_j - \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l \cdots \quad (1)$$

其中,各下标取遍笛卡尔坐标 x, y, z ; $E^{(0)}$ 为无外电场

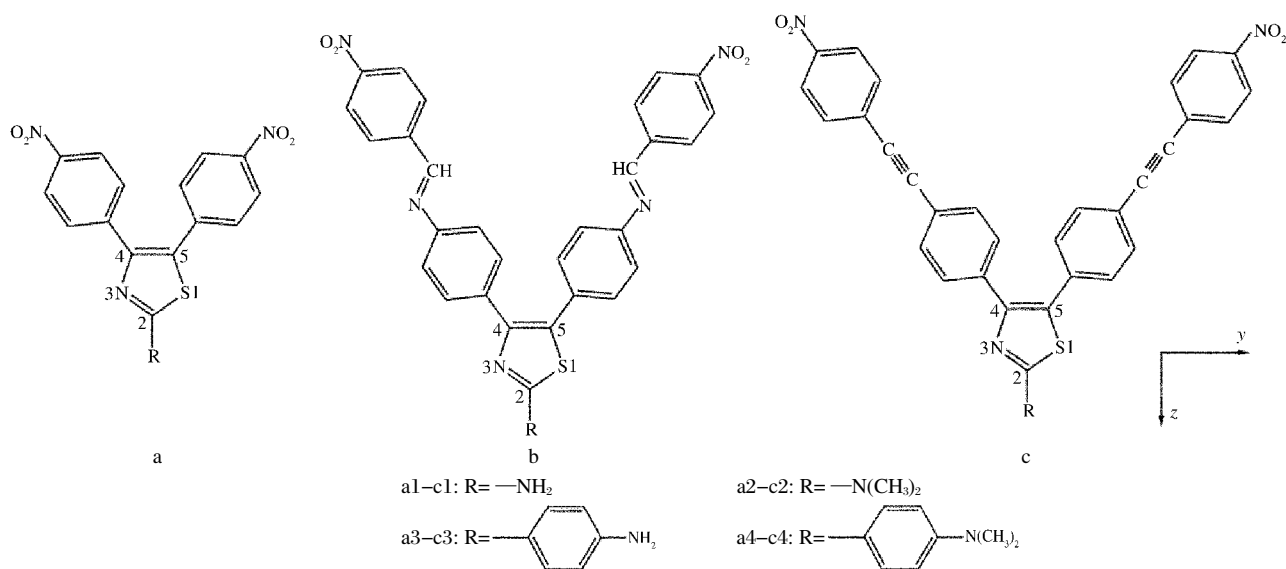


图 1 Y-型有机杂环分子的几何结构

Fig.1 Geometric structures of Y-shaped organic heterocyclic molecules

时分子的能量, F_i 为外电场在 i 方向的分量, μ_i 为分子偶极矩向量的分量, α_{ij} 为一阶线性极化率张量, β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 分别为分子二阶和三阶 NLO 系数. 通过计算一系列不同电场下体系的总能量, 得到一组方程, 联立求解得到 α 、 β 和 γ 的分量值. 为获得这些分子的电子结构, 采用 TD-DFT 方法^[24-27]计算了它们的吸收光谱. 全部计算都采用 Gaussian 03 程序^[28].

2 结果与讨论

2.1 体系电荷布居分析

原子电荷不同于电子密度, 是不可测量的量^[29], 是一种人为比较绝对的规定. 但其在一定程度上反应出分子中原子的静态电荷分布. 若分子内部存在较强的电荷转移, 体系会有较大的二阶极化率电荷转移有效值(β_{CT}), 进而获得较好的 NLO 活性, 为方便分析各体系电荷分布情况, 文中把有机杂环分子分为三个部分: 部分 I 为取代基 R 与噻唑生色团, 支链共轭桥为部分 II, 硝基为部分 III. 表 1 为采用自然键轨道(NBO)方法计算得到的分子中三部分的电荷分布情况.

由表 1 可知, 所有分子部分 I 均带有少量正电荷, 显示出此部分可作为分子的给体(D)部分; 部分 II 带有较多正电荷, 此部分既为桥联部分, 又可起到供电基团的作用, 因此部分 II 为给电子特性的共轭桥; 部分 III 均带有负电荷, 可见硝基作为吸电子基团在分子中为受体(A)部分. 由 NBO 方法计算数据可知, 从一个支链到另一个支链(即硝基-共轭桥-噻唑生色团及 R 取代基-共轭桥-硝基的顺序)看这些

分子的电荷分布, 可将它们视为 A- π -D- π -A 结构, 且分子中共轭桥部分也起到了供体的作用.

从表 1 中三部分电荷分布看出, 每个系列分子部分 III 的电荷几乎不变, 当桥联部分(部分 II)相同, R 取代基引入甲基时, 部分 I 所带正电荷略微增多, R 取代基引入苯环时, 部分 I 所带正电荷略微减小, 可见甲基的给电子能力较苯环略强; 当给体部分(部分 I)相同时, 随共轭链增长, 给体与受体空间距离增大, 给体中正电荷略有减少. 总体来看, 分子中取代基 R 和共轭桥的改变对分子内电荷分布影响不大, 但取代基 R 的改变, 共轭桥长度的增加及共轭效应的加强, 使分子的电荷转移程度发生变化, 进而会改变体系的极化率和超极化率.

2.2 偶极矩和极化率

偶极矩本身是一个矢量, 其方向规定为从正电荷中心指向负电荷中心. 分子的偶极矩是分子极性的定量表现, 同时也影响着分子反应活性、二阶非线性光学响应等性质, 因此是分子性质的一个重要指标. 由表 1 可知各体系正电荷主要集中于 Y-型分子的共轭桥部分, 负电荷主要集中在硝基, 因此它们之间的相对距离影响着体系偶极矩的大小.

表 2 为计算的分子基态偶极矩 μ 和极化率 α 值. 从表 2 可知, 当分子的共轭桥相同时, 偶极矩随取代基 R 的增大而增加. 虽然当取代基 R 为甲基和苯环时, 噻唑生色团所带正电荷的变化规律不同, 但随取代基 R 增大, 给体与受体空间距离增大, 综合作用的结果偶极矩亦随之增大; 当取代基 R 相同, 偶极矩随共轭桥增长而增大, 且含有一 C \equiv C—共轭

表 1 分子中三部分的电荷分布
Table 1 Charge distribution of three-part of molecules

Molecule	$Q(I)/e$	$Q(II)/e$	$Q(III)/e$
a1	0.0545	0.4602	-0.5147
a2	0.0647	0.4543	-0.5191
a3	0.0480	0.4665	-0.5145
a4	0.0495	0.4653	-0.5148
b1	0.0292	0.4851	-0.5143
b2	0.0380	0.4767	-0.5147
b3	0.0198	0.4934	-0.5132
b4	0.0213	0.4920	-0.5133
c1	0.0311	0.4913	-0.5224
c2	0.0401	0.4841	-0.5242
c3	0.0225	0.5013	-0.5238
c4	0.0241	0.5000	-0.5241

I: substituting group (R) and thiazole chromophore; II: conjugate bridge of branched-chain; III: nitro group

表 2 分子的基态偶极矩 $\mu(10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})$ 和极化率 $\alpha(\text{a.u.})$
Table 2 Dipole moments $\mu(10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})$ of ground state and polarizabilities $\alpha(\text{a.u.})$ of molecules

Molecule	μ	α_x	α_y	α_z	α
a1	32.8127	119.231	299.901	304.087	241.073
a2	35.5132	136.215	319.728	359.890	271.944
a3	40.1191	138.096	348.012	535.512	340.540
a4	40.8249	156.448	368.063	608.051	377.521
b1	37.0136	208.575	709.157	692.954	536.895
b2	39.4189	225.830	731.200	766.946	574.658
b3	42.4864	228.370	745.986	971.206	648.521
b4	43.7996	246.789	767.058	1054.544	689.464
c1	39.3772	204.071	724.927	717.332	548.777
c2	42.0477	221.233	745.339	789.378	585.317
c3	45.3964	223.821	763.202	992.702	659.908
c4	46.8364	242.138	783.964	1074.229	700.110

The data of α_x , α_y , and α_z are the components of α in x -direction, y -direction, and z -direction, respectively.

桥的体系(c类分子)偶极矩增加较含有一N=C—共轭桥的体系(b类分子)更明显. 虽然分子为非平面构型, 但是支链长度的增加, 均使正负电荷中心距离不同程度地增加, 所以分子的偶极矩也随之增加.

B3LYP 和 FF 方法相结合可以计算得到分子极化率 α 的各个分量. 根据公式 $\alpha=(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})/3$ 可得到 α 的平均值. 表 2 中列出了各分子的 α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} 及 α 值.

从表 2 中的数据可知, 对于连有相同支链的三类有机分子, 随取代基 R 给电子能力和共轭性的增大, α 的各分量均有一定程度的增加, 其中增加较为明显的是 α_{zz} 分量. 当噻唑生色团所连取代基 R 相同时, α 的各分量随这支链长度的增加均有明显增加, 尤其是极化率 α , 链长的增加及共轭桥的替换均比最初的硝基苯作为支链时的极化率大一倍. 由电荷分布可知, 正负电荷主要集中于共轭桥和硝基上即两条支链上, 支链长度增加, 使偶极矩有所增加, 极化率与偶极矩相关亦有所增加, 而偶极矩以 z 轴方向为主, 相应地表现在极化率方面, 则为 α_{zz} 分量变化显著. 因此 R 取代基的改变、体系的共轭性及支链长度变化对 α 均有重要的影响.

2.3 二阶 NLO 系数 β

采用 FF 方法可计算得到分子的二阶非线性极化率张量, 由于文中所有分子均为 C_1 对称性, 其中 9 个分量对分子的一阶极化率总的有效值 β_{tot} 有贡献. 表 3 列出了这 9 个分量及 β_{tot} 的值, 分子的 β_{tot} 可利用公式(2)^[30]计算得到.

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

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

分析表 3 中的数据可知, 在 β 的 9 个非零分量中, β_{yy} , β_{yyz} , β_{yz} 和 β_{zz} 的值明显大于其余分量, 由公式(2)计算得到 β_{tot} 的主要成分是 β_y 和 β_z . 这是因为分子属于 C_1 对称性, 两条支链略偏离 yz 平面, 偶极矩在 x 轴分量很小, 分子内发生电荷转移主要体现在 yz 平面, 因此对 β_{tot} 的贡献主要是 yz 平面的分量. 结合极化率进行比较, 可以看出极化率 α 与二阶极化率 β 都在 z 方向以及 yz 平面的分量较大. 同时比较 β_{tot} 值发现, 带有相同支链的有机杂环分子, 随取代基 R 给电子能力和共轭效应的增强, β_{tot} 值均增大, 最大 β_{tot} 值是最小 β_{tot} 值的 2 倍左右; 带有相同 R 取代基的有机杂环分子, 随支链长度的增加, β_{tot} 值

表 3 各分子的二阶非线性光学系数(a.u.)
Table 3 The second-order NLO coefficients (a.u.) of molecules

Molecule	β_{xx}	β_{xy}	β_{yy}	β_{yyz}	β_{xz}	β_{yz}	β_{zz}	β_{zz}	β_{tot}	
a1	-1.630	11.620	12.462	-1446.079	43.977	-2543.692	13.509	1375.134	-3144.547	5644.626 (3294.547)
a2	-2.643	7.712	17.319	-1535.088	73.814	-2892.992	24.247	1956.740	-4699.265	7530.794 (4223.853)
a3	-3.283	12.086	14.912	-1302.079	33.854	-3160.011	54.032	2679.875	-12355.739	15544.298 (8393.566)
a4	-2.136	8.120	18.139	-1313.882	95.122	-3367.854	67.073	3366.946	-17211.449	20587.789 (10613.438)
b1	-18.730	26.790	-427.037	-8889.946	39.573	-19104.226	-486.086	6776.397	-17294.136	36430.543 (15842.542)
b2	-16.962	24.771	-472.687	-9334.377	72.800	-21864.155	-609.296	9327.367	-23236.545	45041.312 (18463.933)
b3	-24.695	33.850	-416.778	-8653.467	18.697	-21582.486	-772.269	9664.808	-35512.827	57099.086 (22798.939)
b4	-22.617	32.350	-434.224	-8702.742	79.566	-23163.902	-913.423	11601.819	-44889.226	68050.540 (25745.436)
c1	-3.116	9.567	202.855	-8359.414	82.286	-14377.747	80.083	5357.501	-14803.547	29253.797 (14154.963)
c2	-10.462	11.658	216.473	-8794.155	120.002	-16276.849	93.148	7292.161	-19427.974	35617.272 (16338.975)
c3	-3.419	11.889	207.967	-8300.899	70.893	-15854.211	112.463	6942.912	-28361.264	44166.238 (20278.511)
c4	-5.186	11.658	213.117	-8402.355	133.536	-16837.020	135.251	8182.534	-35534.566	52239.591 (23022.065)

The data in the parentheses are obtained by BHandHLYP/6-31G* method.

亦显著增加,尤其是当 R 取代基为氨基时,共轭链的长度增加, β_{tot} 值可增大近一个数量级(b1, c1 与 a1 比较).表 3 中还给出采用 BHandHLYP/6-31G* 方法计算的 β_{tot} 值,较 B3LYP/6-31G* 方法的 β_{tot} 值小,虽然 B3LYP/6-31G* 方法得到的 β_{tot} 值较大^[31],但两种方法计算结果的规律性一致,即增加支链共轭长度,增强取代基与噻唑生色团的共轭性,加入给电子能力强的取代基均能增大 β_{tot} 值,其中增加支链共轭长度对分子的 β_{tot} 值贡献更为明显.因此在设计具有 NLO 活性分子时,考虑分子整体的共轭性是必要的.

2.4 前线分子轨道组成分析

分子的 NLO 性质与基态和激发态的分子轨道组成、电子跃迁和电荷转移等特征相关,结构相似的分子的前线分子轨道也相似.以 a4, b4 和 c4 为例讨论分子的前线分子轨道组成.图 2 给出了 3 个分子 HOMO 和 LUMO 的组成情况.从图 2 可以看出,3 个分子当电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 时,电子主要从给电子部分的对 *N,N*-二甲基苯氨基和噻唑生色团流动到其中一个支链上.由于 3 个分子具有相同的取代基,不同的是支链共轭长度和形式,体现在

分子轨道中看到它们的 LUMO 组成有所不同,分子 a4 的 LUMO 两条支链都有一定程度的贡献,只是其中一个支链贡献相对较大;在分子 b4 和 c4 中 LUMO 主要分布在噻唑生色团的硫原子一侧的支链上,从优化后的构型来看,硫原子一侧的支链所在平面与 yz 平面的夹角略大于氮原子一侧的支链所在平面与 yz 平面的夹角,虽然与噻唑生色团的共面性较差,但却是电荷转移的主要方向,所以 LUMO 在这条支链上对电子具有相对强的亲和力,从而表现出电子接受体的性质.共轭桥长度增加,LUMO 分布区域增大,可以提高分子的电子流动性进而增强分子的二阶 NLO 活性.

另外,LUMO 和 HOMO 的能级差(ΔE)决定了体系电子跃迁的难易程度,前线分子轨道能级差越小,电子越易跃迁.由图 2 给出的 3 个分子前线分子轨道能级可知,支链共轭桥长度增加,分子的 HOMO 能级升高,分子 b4 的 LUMO 能级降低,分子 c4 的 LUMO 能级和 a4 的相当,它们的 ΔE 次序是 $\Delta E_{\text{b4}} < \Delta E_{\text{c4}} < \Delta E_{\text{a4}}$.与表 3 对比可知,3 个分子的 LUMO 与 HOMO 能级差的大小顺序与它们的 β_{tot} 大小顺序一

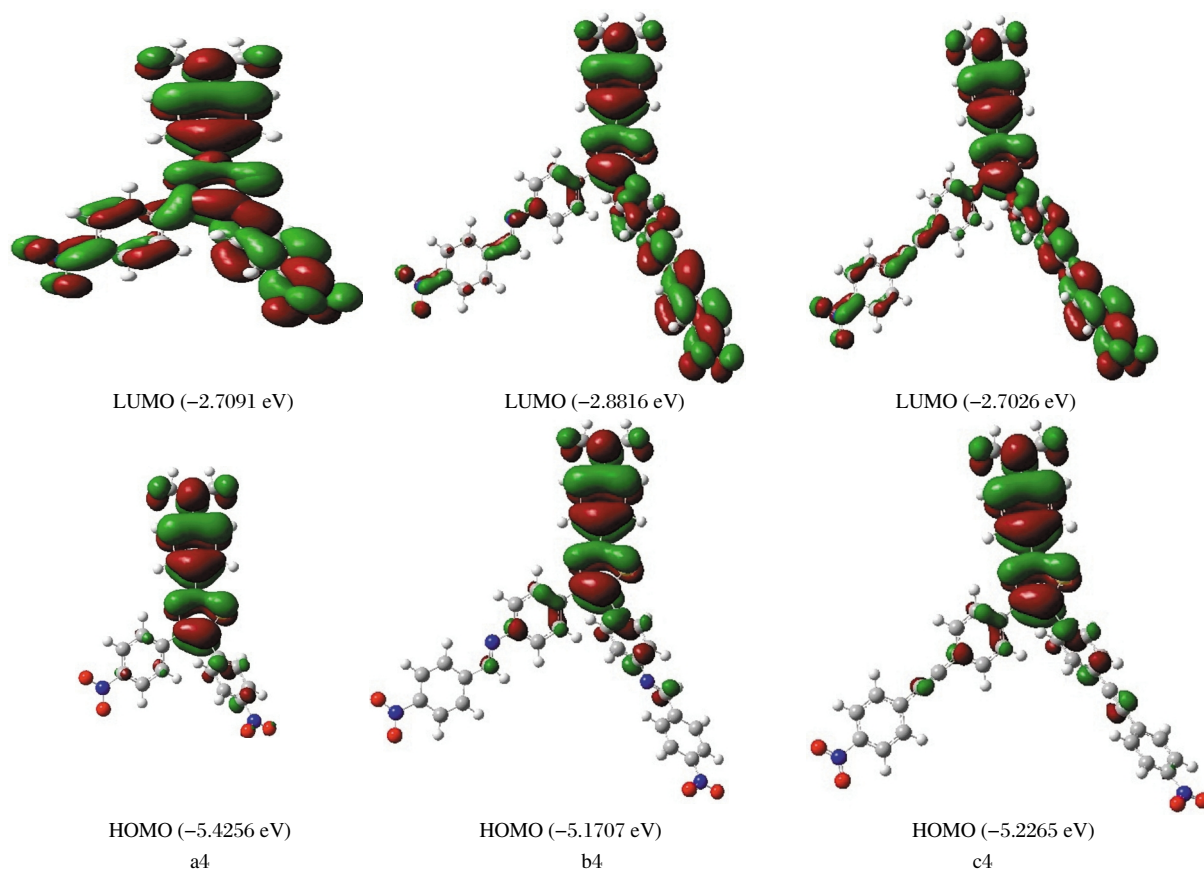


图 2 分子 a4, b4 和 c4 的前线分子轨道组成及能量

Fig.2 The frontier molecular orbital compositions and energies of molecules a4, b4, and c4

致. 即分子的前线轨道能级差越小, 它的 β_{tot} 值越大.

2.5 TD-DFT 计算

一般说来, 多数分子的 NLO 性质与允许吸收的最低能量是相关联的, 由 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁起重要作用^[4,32]. 为了进一步分析该类分子深层轨道间电子跃迁对二阶 NLO 系数的贡献, 在优化几何构型的基础上, 用 TD-DFT 方法计算 a1、a2、a3、a4、b1 和 c1 的电子光谱. 表 4 中列出了这 6 个分子主要的电子跃迁情况.

从表 4 可知, 6 个分子在 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁的振子强度(f_{os})值相对较大, 由于 f_{os} 是度量跃迁强度的重要物理参数, 其大小反映与吸收峰相应的跃迁几率的大小, 所以 6 个分子 HOMO 到 LUMO 电子跃迁是比较明显的. 结合前面前线分子轨道组成分析可知, 在电子跃迁过程中电荷转移明显, 说明分子前线分子轨道对二阶 NLO 性质有重

要贡献. 同时, 表 4 中还列出了 6 个分子深层占据轨道和高的空轨道之间的电子跃迁, 其中分子 a2 和 a3 深层占据轨道向 LUMO 及 LUMO+1 存在较活跃的电子跃迁, 说明分子中深层轨道对二阶 NLO 系数亦有所贡献.

此外, 分子 a1、a2、a3 和 a4 具有相同支链部分, 其 β_{tot} 值从 a1 到 a4 明显增大, 最大吸收波长也由 a1 到 a4 依次增加; 分子 a1、b1 和 c1 具有相同 R 取代基, 其 β_{tot} 值的大小关系为 $\beta_{\text{tot}}(\text{a1}) < \beta_{\text{tot}}(\text{c1}) < \beta_{\text{tot}}(\text{b1})$, 同样与最大吸收波长大小关系一致. 相同的规律在体系中的其它分子中也存在, 即所谓的“非线性-透光性矛盾”. 表 4 中 6 个分子的最大吸收波长范围约在 430–540 nm 之间, 应属蓝光、绿光波长范围内, 即分子二阶 NLO 系数增加的同时, 最大吸收波长虽有向长波移动的趋势, 但移动幅度不大, 即使未明显解决“非线性-透光性矛盾”, 但仍有一定的研究价值. 例如, 在此体系基础上, 寻找更合理的 R 取代基和支链末端, 并构建以聚合方式连入支链中的共轭桥, 通过计算比较 NLO 性质, 可得到兼有较大的非线性系数和良好透光范围的优质 NLO 材料.

表 4 6 个分子的主要电子跃迁
Table 4 Leading electronic transitions of six molecules

Molecule	E/eV	λ/nm	f_{os}	Main contribution
a1	2.8836	429.97	0.2429	HOMO→LUMO
	3.2522	381.23	0.1041	HOMO→LUMO+1
	4.6646	265.80	0.1210	HOMO-2→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1
a2	2.7365	453.07	0.2170	HOMO→LUMO
	4.5286	273.78	0.2007	HOMO-7→LUMO HOMO-3→LUMO HOMO-1→LUMO+1
	4.1443	299.17	0.1682	HOMO-1→LUMO
a3	2.5343	489.23	0.1835	HOMO→LUMO
	3.7111	334.09	0.4531	HOMO-8→LUMO HOMO-8→LUMO+1 HOMO-7→LUMO+1 HOMO→LUMO+2
	3.6021	344.20	0.1776	HOMO-1→LUMO
a4	2.4066	515.18	0.1768	HOMO→LUMO
	3.5635	347.92	0.7482	HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO+2
	3.4818	356.09	0.1990	HOMO-1→LUMO
b1	2.2997	539.13	0.4496	HOMO→LUMO
	3.3483	370.28	0.4988	HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO+2
	3.2978	375.96	0.2948	HOMO-1→LUMO
c1	2.5344	489.21	0.5543	HOMO→LUMO
	3.3940	365.31	0.6683	HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO+2
	3.3556	369.48	0.4714	HOMO-1→LUMO

E: the transition energy; λ : the absorption wavelength;

f_{os} : the oscillator strength

3 结论

采用密度泛函理论 B3LYP/6-31G* 方法, 对三类含有噻唑生色团的 Y-型有机杂环分子的 NLO 性质进行计算研究, 得到以下结论: (1) 噻唑生色团与取代基部分带少量正电荷, 共轭桥部分带有较多正电荷, 硝基部分带较多负电荷, 可认为这些分子具有 A- π -D- π -A 结构; (2) 分子基态偶极矩和极化率随其代基的增大和支链共轭桥的增长而增大; (3) 分子的二阶 NLO 系数随支链共轭桥的增长及生色团共轭效应的增大而增大, 其中共轭支链长度对分子的 β_{tot} 值贡献更为明显. 同时, 有机杂环分子的 β_{tot} 值与其前线分子轨道组成和能级相关, 前线分子轨道能级差越小, 电子由 HOMO 到 LUMO 跃迁时电荷转移越明显, 分子的 β_{tot} 值越大.

References

- Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Perry, J. W.; Barlow, S.; Hu, Z. Y.; Maughon, D. M.; Parker, T. C.; Rockel, H.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Beljonne, D.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*: 9500
- Paley, M. S.; Harris, J. M.; Looser, H.; Baumert, J. C.; Bjorklund, G. C.; Jundt, D.; Twieg, R. J. *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*: 1692
- Shi, Y. Q.; Zhang, C.; Zhang, H.; Bechtel, J. H.; Daltom, L. R.;

- Robinson, B. H.; Steier, W. H. *Science*, **2000**, **288**: 119
- 4 Liu, C. G.; Qiu, Y. Q.; Su, Z. M.; Yang, G. C.; Sun, S. L. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 7021
- 5 Andreu, R.; Blesa, M. J.; Carrasquer, L.; Garin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Alcalá, R.; Casado, J.; Delgado, M. C. R.; Navarrete, J. T. L.; Allain, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 8835
- 6 Cao, D. X.; Liu, Z. Q.; Fang, Q.; Xu, G. B.; Xue, G.; Liu, G. Q.; Yu, W. T. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **689**: 2201
- 7 Geskin, V. M.; Lambert, C.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 15651
- 8 Zrig, S.; Koeckelberghs, G.; Verbiest, T.; Andrioletti, B.; Rose, E.; Persoons, A.; Asselberghs, I.; Clays, K. *J. Org. Chem.*, **2007**, **72**: 5855
- 9 Yang, M. L.; Champagne, B. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 3942
- 10 Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Amerigo, R. P.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 2524
- 11 Qian, Y. *Dyes Pigments*, **2008**, **76**: 277
- 12 Milian, B.; Orti, E.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T. L.; Otsubo, T. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 12175
- 13 Srinivas, K.; Sitha, S.; Rao, V. J.; Bhanuprakash, K. *Opt. Mater.*, **2006**, **28**: 1006
- 14 Moylan, C. R.; Ermer, S.; Lovejoy, S. M.; McComb, I. H.; Leung, D. S.; Wortmann, R.; Krdmer, P.; Twieg, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 12950
- 15 Ren, J.; Wang, S. M.; Wu, L. F.; Xu, Z. X.; Dong, B. H. *Dyes Pigments*, **2008**, **76**: 310
- 16 (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1989
- (b) Koch, W.; Holthausen, M. C. A. *Chemist's guide to density functional theory*. New York: Wiley-VCH, 2001
- 17 Ducasse, L.; Castet, F.; Fritsch, A.; Huc, I.; Buffeteau, T. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 5092
- 18 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 19 Sim, F.; Chin, S.; Dupuis, M.; Rice, J. E. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 1158
- 20 Dehu, C.; Meyers, F.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 6198
- 21 Matsuzawa, N.; Dixon, D. *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, **44**: 497
- 22 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 1372
- 23 Buckingham, A. D. *Adv. Chem. Phys.*, **1967**, **12**: 107
- 24 Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **256**: 454
- 25 Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **314**: 291
- 26 Jamorski, C.; Casida, M. E.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **104**: 5134
- 27 van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 9347
- 28 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision C.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004
- 29 Foresman, J. B.; Frish, E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2nd ed. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996: 20
- 30 Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**: 195
- 31 Champagne, B.; Perpete, E. A.; Jacquemin, D. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 4755
- 32 Liao, Y.; Eichinger, B. E.; Firestone, K. A.; Haller, M.; Luo, J. D.; Kaminsky, W.; Benedict, J. B.; Reid, P. J.; Jen, A. K. Y.; Dalton, L. R.; Robinson, B. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 275