

半花菁衍生物分子非线性光学性质的理论研究*

李海鹏 韩奎 王群¹(中国矿业大学理学院, 徐州 221008; ¹徐州师范大学物理系, 徐州 221116)

摘要 采用有限场(FF)/PM3方法对半花菁衍生物的第一超极化率和分子前线轨道性质进行了计算. 结果表明, 半花菁衍生物分子的第一超极化率主要与D- π -A结构有关, σ -烷基链对分子第一超极化率的影响很小, 并且分子第一超极化率与分子前线轨道HOMO和LUMO能级差 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 呈较好的线性关系.

关键词: 非线性光学, 半花菁, 第一超极化率(β), 分子前线轨道

中图分类号: O641, O644

有机分子材料具有易于裁剪、超快光学响应、高的光学损伤阈值等优点, 在光通讯、光计算机、光能转换和光信息处理等众多领域具有十分广阔的潜在应用前景^[1]. 由于材料的许多非线性光学响应与介质的第一超极化率 β 密切相关, 所以实验测定和理论计算第一超极化率 β 是有机分子非线性光学材料领域的研究热点之一. 理论计算能够对实验结果进行修正、补充和解释, 得出分子的结构-性能关系, 预测分子的光学性质, 从而有助于新的有机分子非线性光学材料的设计和实现^[2].

半花菁是一类吡啶阳离子活性染料, 含这个生色团的盐显示出极大的粉末倍频信号. 半花菁类染料分子第一超极化率 β 的实验研究已有很多文献报道^[3-5], 但采用量子化学方法进行理论计算文献报道的还很少. 本文对此类分子的非线性极化系数进行理论计算. 由于分子非线性光学性质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, 且需考虑组态相关能校正, 受计算机运算速度的限制, 目前多用于小分子体系. 对于大分子体系的计算目前多采用半经验方法, FF/PM3半经验方法对一些有机分子的计算能够得到很好的结果^[6-7]. 本文基于量子化学半经验PM3分子轨道计算的有限场方法研究了半花菁衍生物的非线性光学性质与其结构的关系.

1 原理与方法

在讨论非线性光学性质时, 分子在激光场中的极化被近似成电场的诱导偶极矩. 在弱极化条件下, 可以将电场分量进行幂级数展开来描述偶极子和辐射场的相互作用, 系统的能量表达式为

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

式中, F 为外电场, 脚标 i, j, k, l 分别取分子直角坐标分量, F_i, F_j, F_k 和 F_l 是外电场的分量, $E(0)$ 为无外电场时分子的能量, μ_i 是分子偶极矩在 i 方向的分量, $\alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijkl}$ 分别为分子的线性极化率张量分量、第一超极化率张量分量、第二超极化率张量分量. 量子化学计算分子非线性光学性质的方法主要有态求和(SOS)、有限场(FF)以及耦合微扰(CPHF)方法. 其中采用有限场方法求解的主要过程是^[8], 只在 i 方向加一匀强电场 F_i , (1)式可写为

$$E(F)_i = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ii} F_i^2 - \frac{1}{3!} \beta_{iii} F_i^3 - \frac{1}{4!} \gamma_{iiii} F_i^4 - \dots \quad (2)$$

如果在 i, j 方向各加一匀强电场 F_i, F_j , 则(1)式为

$$E(F_i, F_j) = E(0) - \mu_i F_i - \mu_j F_j - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i^2 - \frac{1}{2} \alpha_{ji} F_j^2 - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{2} \alpha_{ji} F_j F_i - \frac{1}{3!} \beta_{iii} F_i^3 - \frac{1}{3!} \beta_{jjj} F_j^3 - \dots$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\beta_{ij}F_i^2F_j - \frac{1}{2}\beta_{ij}F_iF_j^2 - \frac{1}{3!}\beta_{ij}F_j^3 - \\ & \frac{1}{4!}\gamma_{iii}F_i^4 - \frac{1}{6}\gamma_{ijj}F_i^3F_j - \frac{1}{4!}\gamma_{ijj}F_i^2F_j^2 - \\ & \frac{1}{6}\gamma_{jjj}F_iF_j^3 - \frac{1}{4!}\gamma_{jjj}F_j^4 - \dots \end{aligned} \quad (3)$$

根据(2)、(3)式, 改变电场强度, 可以得到一个关于各阶非线性光学系数的方程, 联立求解可得到第一超极化率张量各分量 β_{ijk} .

在有机材料的非线性光学性质研究中, 理论上第一超极化率张量 β 的表示形式主要有三种^[9]: β_{μ} (张量 β 沿偶极矩方向的分量)、 β_{vec} (张量 β 的总值)、 β_{\parallel} (张量 β 沿基态电荷转移方向的分量). 实验中, 常采用 EFISH 方法或 Stark 光谱来测量第一超极化率, 得到的是沿分子偶极矩方向的分量 β_{μ} . 本文采用 β_{μ} 、 β_{vec} 来表示第一超极化率, 即

$$\beta_{\text{vec}} = \|\beta\| = \left(\sum_i \beta_i^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\beta_{\mu} = \frac{\vec{\beta} \cdot \vec{\mu}}{\|\mu\|} = \frac{\sum_i \beta_i \mu_i}{\|\mu\|} \quad (5)$$

式中, $\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji})$, $i, j \in (x, y, z)$

分子的非线性光学系数的 FF/PM3 计算是利用 Chem3D Ultra 7.0 软件上的 Mopac 程序包完成的, 将得到的第一超极化率张量元 β_{ijk} 代入(4)、(5)式计算可得 β_{μ} 和 β_{vec} .

2 结果与讨论

以具有电子给体 (donor) - π 共轭体系 (π -system)- 电子受体 (acceptor)- 烷基尾部 (σ -tail)- 对阴离子 (A^-) 结构的半花菁染料分子 (见图 1) 为母体, 保持电子受体 (acceptor) 吡啶阳离子不变, 通过改变电子给体、 π - 共轭桥、 σ - 烷基链, 设计了 26 个分子, 采用 FF/PM3 方法, 计算它们的第一超极化率与分子结构的关系, 计算结果见表 1.

本文计算的半花菁衍生物分子的生色团都比较大, 且无键长和键角的实验数据. 采用 Chem Draw

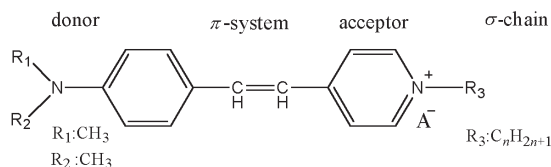


图 1 典型的半花菁分子结构

Fig. 1 Typical molecular structure of hemicyanine

7.0 软件构造分子平面模型, 然后采用 Chem3D Ultra 7.0 软件构建分子三维空间构型, 用 PM3 方法对目标分子的三维构型进行了全优化, 优化过程不加任何限制. 优化后发现: 半花菁衍生物分子发色团的苯环、 π - 共轭桥和阳离子吡啶环形成准平面结构 (这一结构有利于分子内电荷转移), 而 σ - 烷基长碳链平面与吡啶环面的二面角近似成 90° .

文献[3-4]报道了二长链烷基氨基 - $N(C_nH_{2n+1})_2$ 具有很强的给电子能力, 仅次于苯氧基. 我们选择了 7 种分子 (No. 1 ~ 7), 计算其相应的 β 值来考察连在氨基氮原子上的烷基 R_1 和 R_2 (见图 1) 对发色团分子第一超极化率的影响, 结果见表 1.

从表 1 中可以看出, 理论计算和实验结果基本吻合. 当烷基链 R_1 和 R_2 中碳原子个数逐渐增加时, β_{vec} 和 β_{μ} 也相应变大, 然后减小, 但 β_{μ} 减小速度快于 β_{vec} . 由此可见, 氨基氮原子上引入长的烷基链可使半花菁发色团给电子端给电子能力增强, 有利于分子内电荷分离与传递, 使得二阶非线性光学性质增强. 但是烷基链变长后, 改变了体系的空间构型, 使得基态偶极矩 $\vec{\mu}$ 的取向偏离 D- π -A 电荷转移方向, 降低了偶极体系的一维性, 造成第一超极化率张量 β 在 $\vec{\mu}$ 方向上的投影 β_{μ} 减小.

保持 D- π -A 结构不变, 仅改变 σ - 烷基链 R_3 的长度, 计算结果见表 1 中的 No. 8 ~ 14. 由表 1 可以看出, σ - 烷基链变长以后, 分子的第一超极化率总值 β_{vec} 变化不大, 当 σ - 烷基链的碳原子增加 26 个后 β_{μ} 开始缓慢减小. 这说明 σ - 烷基链对体系第一超极化率的影响不如氨基氮原子上的长烷基链明显.

一般来说, 第一激发态对分子体系非线性光学系数贡献都比较大. 对比分子 1 和 8 的 HOMO 与 LUMO 图形 (见图 2), 可以看出: 二者的分子前线轨道基本相同, HOMO 中电子主要局域在 4- N - 苯乙烯基, 而 LUMO 中电子局域在吡啶阳离子上, 从 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁即是电子从电子给体转移到电子受体, 与 σ - 烷基链的长度无关, 所以取代基供电子能力起主导作用, σ - 烷基链的长度对非线性光学系数影响不大.

D- π -A 结构中 π - 共轭桥作为电子传递的通道, 对非线性光学性质是有重要影响的^[2-3], 从表 1 分子 No. 15 ~ 26 的第一超极化率张量总值 β_{vec} 可以看出, 4 种共轭桥传递电荷能力大小顺序为: $-(CH=CH)_2- > -CH=CH-> -CH=N-> -N=$

表 1 半花菁衍生物结构对第一超极化率 β 和分子前线轨道能级间隔 ΔE_{HIL} 的影响Table 1 The effect of hemicyanine derivatives structure on first hyperpolarizability β and molecular frontier orbital energy gap ΔE_{HIL}

No.	Molecular structure of hemicyanine				$10^{50} \beta^a / \text{C} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{V}^{-2}$			$10^{19} \Delta E_{\text{HIL}} / \text{J}$
	R ₁	R ₂	R ₃	π -system	β_{vec}	β_x	$\beta_{\text{exp.}}$	
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH=CH-	88.95	88.15	134.31 ^[10]	8.498
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	-CH=CH-	101.35	99.07		8.446
3	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	-CH=CH-	103.93	98.01		8.442
4	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	-CH=CH-	110.98	96.52		8.389
5	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	-CH=CH-	111.43	83.09	111.00 ^[4]	8.384
6	C ₁₈ H ₃₇	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	-CH=CH-	109.40	64.94		8.430
7	C ₂₂ H ₄₅	C ₂₂ H ₄₅	CH ₃	-CH=CH-	109.82	42.73		8.426
8	CH ₃	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	-CH=CH-	91.81	63.75		8.560
9	CH ₃	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	-CH=CH-	91.85	64.64	51.80 ^[5]	8.558
10	CH ₃	CH ₃	C ₂₀ H ₄₁	-CH=CH-	91.90	64.70		8.558
11	CH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₄₅	-CH=CH-	91.95	65.09	99.90 ^[5]	8.554
12	CH ₃	CH ₃	C ₂₄ H ₄₉	-CH=CH-	91.88	65.80		8.552
13	CH ₃	CH ₃	C ₂₆ H ₅₃	-CH=CH-	91.93	61.29		8.555
14	CH ₃	CH ₃	C ₂₈ H ₅₇	-CH=CH-	91.89	60.87		8.558
15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₂ -	153.87	151.01	230.88 ^[9]	7.869
16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₃ -	223.91	218.02		7.354
17	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₄ -	287.32	277.94		6.918
18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₅ -	341.27	327.83		6.557
19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₆ -	383.17	365.17		6.246
20	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₇ -	414.65	392.31		5.989
21	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₈ -	438.28	411.60		5.771
22	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₉ -	456.25	425.13		5.587
23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₁₀ -	470.21	434.74		5.430
24	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₁₁ -	481.36	441.70		5.296
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH=N-	79.41	79.23		8.579
26	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-N=N-	69.33	68.96		8.258

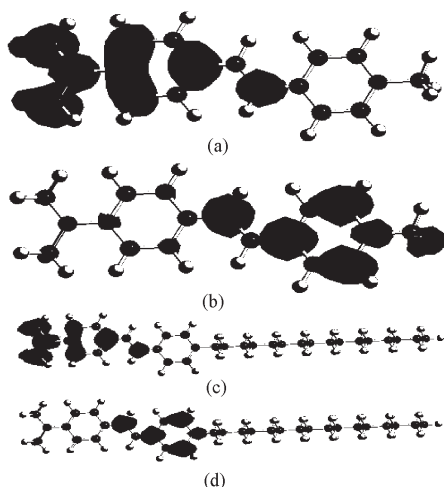
* $\beta_{\text{exp.}}$: experimental datum of β_x 

图 2 分子前线轨道

Fig. 2 Molecular frontier orbitals

(a) HOMO of molecule No. 1; (b) LUMO of molecule No. 1;

(c) HOMO of molecule No. 8; (d) LUMO of molecule No. 8

N-, 这与文献[4]中的结论是一致的. 由图 3 和图 4 可知, 随着烯烃双键共轭长度 N (烯烃双键的个数) 的增加, 分子第一超极化率逐渐增大并趋于饱和, HOMO 与 LUMO 轨道能级差 ΔE_{HIL} 变小.

由二能级模型^[3]可知, 基态与激发态之间电荷分布的变化, 基态与激发态之间的跃迁能与分子第一超极化率密切相关. 分子前线轨道之间的跃迁可以相当精确地描述分子的态-态之间跃迁^[2], 但目前还不能确定分子第一超极化率与分子前线轨道之间直接的定量关系^[11]. 我们计算发现, 以吡啶阳离子为电子受体的半花菁分子的第一超极化率总值 β_{vec} 与分子 HOMO 与 LUMO 轨道能级差 ΔE_{HIL} 成较强的线性关系 (见图 5). 采用最小二乘法拟合得到关系式: $\beta_{\text{vec}} = 1148.75 - 124.21 \times \Delta E_{\text{HIL}}$ (单位见图 5)

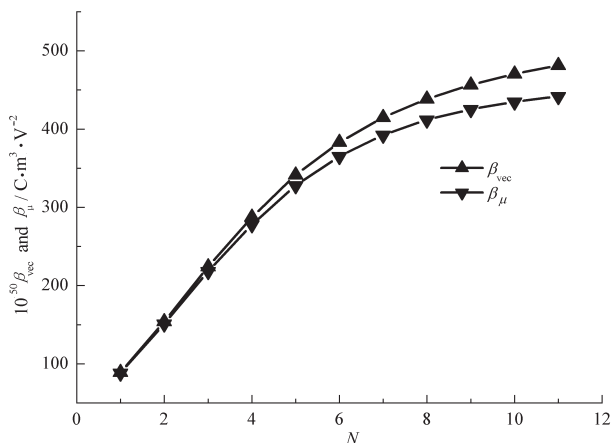


图 3 第一超极化率 β_{vec} 、 β_{μ} 与共轭桥长度 N 的关系

Fig. 3 Dependence of the first hyperpolarizability β_{vec} and β_{μ} upon conjugation length N ($N = 1 \sim 11$)

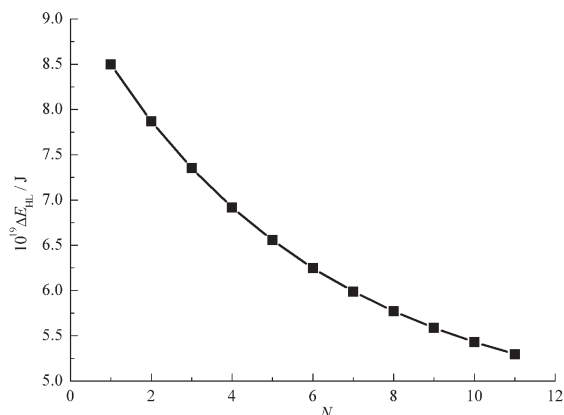


图 4 HOMO-LUMO 轨道能级差 ΔE_{HL} 与共轭桥长度 N 的关系

Fig. 4 Dependence of HOMO-LUMO energy gap ΔE_{HL} upon conjugation length N ($N = 1 \sim 11$)

ΔE_{HL} 的减小对增加分子非线性光学系数有利, 但会引起紫外-可见吸收光谱的红移^[3, 7], 降低了倍频光的透明性, 二者在实际应用中要有一个均衡 (trade-off).

3 结论

半花菁衍生物的非线性光学性质主要与 D- π -A 结构有关, 氨基氮原子上引入长的烷基链时使得半花菁发色团给电子端给电子能力增强, 有利于分子内电荷分离与传递, 使得二阶非线性光学性质增强, 但吡啶环上的 σ -烷基链对分子第一超极化率的影响很小. 分子前线轨道 HOMO 和 LUMO 计算表明: 以吡啶阳离子为电子受体的半花菁分子

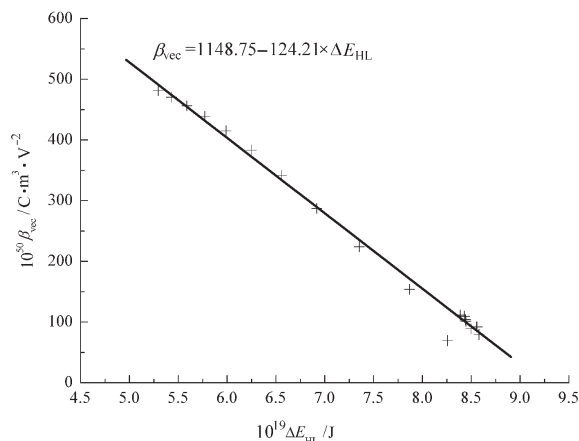


图 5 分子第一超极化率 β_{vec} 与 ΔE_{HL} 的线性关系

Fig. 5 Dependence of first hyperpolarizability β_{vec} upon ΔE_{HL}

第一超极化率与分子 HOMO-LUMO 轨道能级差 ΔE_{HL} 呈较好的线性关系, 但其理论解释尚需进一步探讨. 本文计算得出的一些结论与实验和其它文献报道的结果相一致, 说明采用 FF/PM3 方法研究半花菁衍生物结构与性质关系是可行的.

References

- 1 Chemla, D. S.; Zyss, J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. New York: Academic Press, 1987
- 2 Wang, G. M.; Qian S. X. Nonlinear optics. Shanghai: Fudan University Press, 2001 [王恭明, 钱世雄. 非线性光学. 上海: 复旦大学出版社, 2001]
- 3 Ye, C.; Zyss, J. Theory and practice of nonlinear optical molecules. Beijing: Chemical Industrial Publishing House, 1996 [叶成, Zyss, J. 分子非线性光学的理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 1996]
- 4 Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y. Ultrathin films for optics and electronics. Beijing: Peking University Press, 2001 [黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001]
- 5 Ma, S. H.; Liu, L. Y.; Lu, X. Z.; Wang, W. C.; Zhang, Z. K.; Zhong, J. H. *Acta Optica Sinica*, **1994**, **14**(1): 14 [马世红, 刘丽英, 陆兴泽, 王文澄, 张兆奎, 钟菊花. 光学学报 (*Gaungxue Xuebao*), **1994**, **14**(1): 14]
- 6 Su, Z. M.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Zhang, S. Q.; Sun, J. Z. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, **21**(4): 590 [苏忠民, 封继康, 任爱民, 张锁秦, 孙家锤. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **21**(4): 590]
- 7 Sun, Z. M.; Wang, B.; Tian, A. M.; Yan, G. S. *Chin. J. Chem. Phys.*, **1996**, **9**(5): 419 [孙泽民, 王兵, 田安民, 鄢国森. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **1996**, **9**(5): 419]
- 8 Yang, M. L.; Sun, Z. M.; Xie, D. Q.; Yan, G. S. *Chin. J. Chem.*

- Phys., **1999**, **12**(6): 717 [杨明理, 孙泽民, 谢代前, 鄢国森. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **1999**, **12**(6): 717]
- 9 Kanchana, S.; Thanthiriwatte, K. M.; Nalin de Silva. *Journal of Molecular Structure (Theochem.)*, **2002**, **617**: 169
- 10 Duan, X. M.; Okada, S.; Oikawa, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, **89**: 267
- 11 Yang, M. L.; Sun, Z. M.; Yan, G. S. *Acta Chimica Sinica*, **1999**, **57**: 754 [杨明理, 孙泽民, 鄢国森. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1999**, **57**: 754]

Theoretical Study on Molecular Nonlinear Optical Properties of Hemicyanine Derivatives*

Li Hai-Peng Han Kui Wang Qun¹

(*Science College, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008; ¹Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116*)

Abstract This paper presents the results of calculations on the first hyperpolarizability and molecular frontier orbital properties of hemicyanine derivatives by the finite-field (FF)/PM3 method. It is evident that the first hyperpolarizability tensor of hemicyanine derivatives strongly depends on the D- π -A electronic structure of the molecule. but not sensitive to the σ -alkyl chain length. The HOMO-LUMO calculations reveal that the first hyperpolarizability of these derivatives is linearly related to the HOMO-LUMO energy gap ΔE_{HL} .

Keywords: Nonlinear optics, Hemicyanine, First hyperpolarizability, Molecular frontier orbital

Received: January 12, 2004; Revised: March 15, 2004. Correspondent: Han Kui (E-mail: han6409@263.net; Tel: 0516-3995573).

* The Project Supported by the Returned Oversea Chinese Student Laboratory Setup Foundation of the National Education Commission of the People's Republic of China(2003624)