

N-(4-氨基亚苄基)对硝基苯胺及其同系物的 非线性光学有限场/AM1研究*

孙振范¹, 李玉光²

(1. 海南师范学院化学系, 海南 海口 571158; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 利用有限场/AM1方法对具有 $D_{\pi A}$ 结构的N-(4-氨基亚苄基)对硝基苯胺及其同系物的非线性光学极化系数进行了计算, 并考察和讨论了同系物的非线性光学性质同结构单元数间的相关关系, 结果表明, 分子的1~3阶极化系数与同系物的结构单元数呈较好的线性相关性。

关键词: 非线性光学; 有限场方法; 同系物

中图分类号: O641.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 03-0041-04

非线性光学材料在激光中有广泛应用前景, 是当前十分活跃的研究领域, 具有 $D_{\pi A}$ 结构的有机分子, 由于其理想的非线性光学性质引起人们较大的兴趣^[1]. 近年来, 计算机技术的发展, 在微机利用分子模拟技术进行分子性质计算, 探讨结构和性能间的关系已成为可能^[2]. 封继康等^[3,4]利用半经验量子化学方法, 对许多 $D_{\pi A}$ 结构有机分子的非线性光学性质进行了状态求和法计算, Kurtz等^[5], Matsuzawa等^[6], YOU等^[7]利用有限场/PM3方法, 对分子偶极矩和非线性光学性质的计算, 得到了与实验结果较为一致的结论. 而孙振范等^[8]利用有限场/AM1方法, 对 $D_{\pi A}$ 结构的有机分子非线性光学性质计算表明, 计算结果与实验结果的一致性比有限场/PM3方法更好, 并讨论了N-亚苄基苯胺衍生物的非线性光学性质和结构的关系. 本文在文献[8]工作的基础上, 在N-(4-氨基亚苄基)对硝基苯胺分子的结构上, 增加结构单元—C₆H₄—CH=N—数目形成的同系物, 利用AM1方法对同系物分子进行量子化学计算, 用有限场方法对分子的非线性光学极化系数进行了计算, 探讨了结构单元的数目对分子电子结构性质和非线性光学性质的影响.

1 分子结构生成和分子性质计算

使用ChenSketch4.5程序^[9]来构造分子模型, 设计分子的平面结构如图1所示, 取 $n=1\sim 5$ 生成5个同系物分子, 生成的结构文件以*.mol格式输出供后续计算使用.

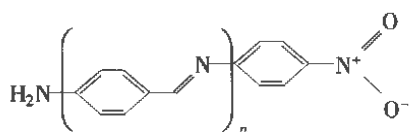


图1 标题化合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of title compounds

分子的量子化学AM1计算和有限场非线性光学极化系数计算, 是利用CS Chem3D Pro 5.0^[10]上的Mopac程序包在P III733微机上进行的, 计算前用AM1方法对目标分子的三维结构进行了构型优化, 优化过程中不加入任何几何限制条件. 分子各阶极化系数的计算结果为张量分量, 利用公式^[6]可以计算出在分子偶极方向上的各阶极化率.

$$\alpha = \sum \alpha_i \setminus 3, \quad \beta = \frac{3}{5} \sum_i \beta_i \mu_i / \parallel \mu \parallel \quad (1)$$

其中, $\beta_i = \sum_j \beta_{ijj}$.

$$\gamma = \frac{4}{6} \left(\sum_{ij} \gamma_{ijj} \setminus 5 \right) \quad (2)$$

2 计算结果

半经验量子化学AM1方法主要是计算分子的前线轨道能量和图形、分子的基态和激发态电荷分布和偶极矩, 分别计算了分子在外场为0.00、0.25、0.50 eV下的各阶极化系数. 表1是分子的量子化学计算结果, 表2是分子极化系数的计算结果, 图2是分子2和分子5中的电荷分布图, 图3是分子2和分子5的前线分子轨道图形.

* 收稿日期: 2001-03-01; 作者简介: 孙振范 (1961—), 男, 副教授, 现为中山大学化学化工学院在职博士生.

表 1 目标分子的量子化学 AM1 计算结果
Tab. 1 The results of AM1 computation on title molecules

项目	分子编号				
	1	2	3	4	5
E_{LUMO}/eV	-1.347	-1.377	-1.424	-1.434	-1.448
E_{HOMO}/eV	-8.760	-8.586	-8.517	-8.479	-8.469
μ_g/b	8.665	9.854	10.606	11.630	12.341
μ_g/b	11.010	13.720	13.879	14.460	14.331
$\Delta E/\text{eV}$	7.413	7.209	7.093	7.045	7.021
$\Delta\mu/\text{b}$	2.345	3.869	3.273	2.830	1.990

表 2 不同外场下目标分子的非线性
光学极化系数计算结果

Tab. 2 The polarizabilities of title molecules at variable fields

E/eV	χ/esu	分子				
		1	2	3	4	5
0.00	$\alpha/10^{-23}$	2.620	4.187	5.774	7.434	9.065
	$\beta/10^{-30}$	28.98	52.41	72.59	92.88	111.8
	$\gamma/10^{-36}$	106.2	288.7	500.2	766.0	1019
0.25	$\alpha/10^{-23}$	2.627	4.200	5.793	7.461	9.098
	$\beta/10^{-30}$	29.91	54.21	75.15	96.22	115.8
	$\gamma/10^{-36}$	114.8	313.5	544.5	835.8	1113
0.50	$\alpha/10^{-23}$	2.649	4.240	5.852	7.542	9.200
	$\beta/10^{-30}$	32.99	60.27	83.79	107.5	129.5
	$\gamma/10^{-36}$	148.1	412.4	723.1	1120	1498

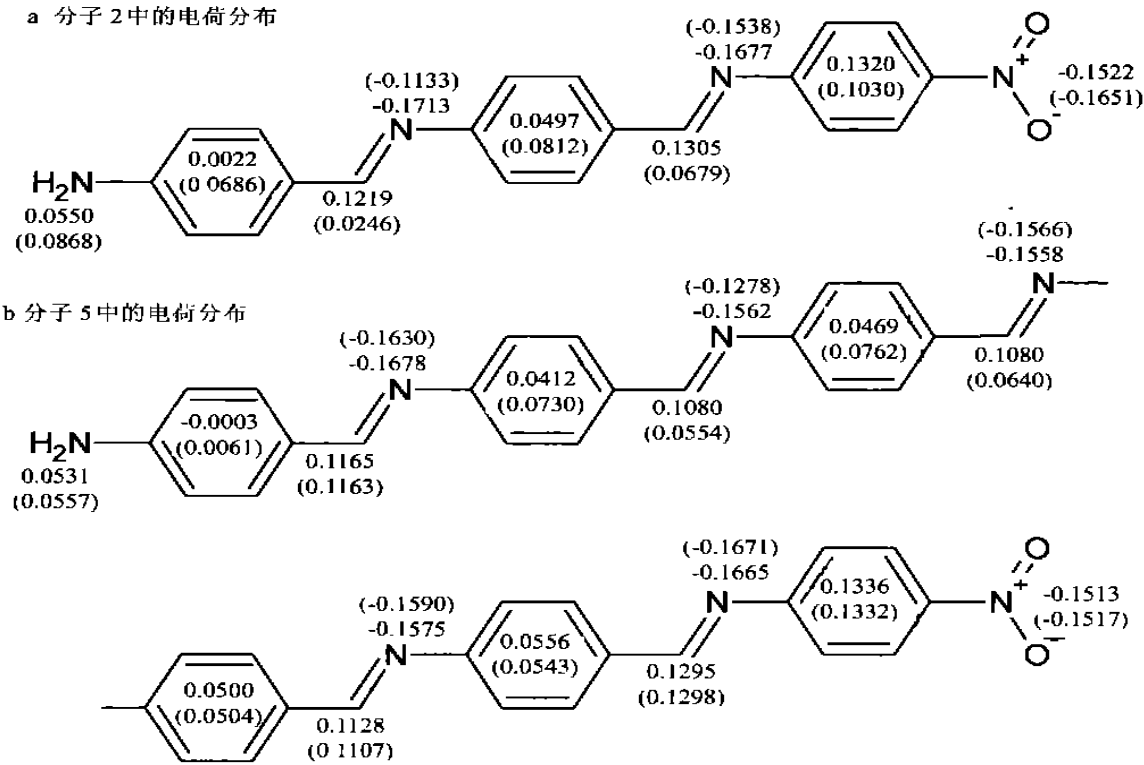


图 2 标题化合物分子中的电荷分布 (括号内为激发态分子电荷分布)
Fig. 2 Charge distribution on some title molecules

3 结果讨论

由于分子内力场的作用，分子中的苯环并不是处于同一平面上，而是发生一定程度的扭曲，图 3 是分子 2 和分子 5 的骨架三维优化构型。

从表 2 的非线性光学极化系数可看出，随着同系物结构单元数目增加，分子的非线性光学极化系数也逐渐增加，图 4 为外场为零时的静态分子极化系数与结构单元数目 n 的关系图，从图

可看出，线性相关性较好，其中 α 与 n 的相关性与文献 [8] 一致，三阶极化系数与 $\alpha^2/\Delta E$ 的线性相关性也较好 (图 4d)。限制苯环处于同一平面上的相应分子非线性光学极化系数计算结果也示于图 4 中，可以看出，所得到的分子各阶极化系数与 n 的线性相关性也较好，但极化系数的数值比不做限制的要大。

分子的非线性光学性质与分子中的电子结构有关，特别是具有 $D\pi A$ 结构的分子受光激发

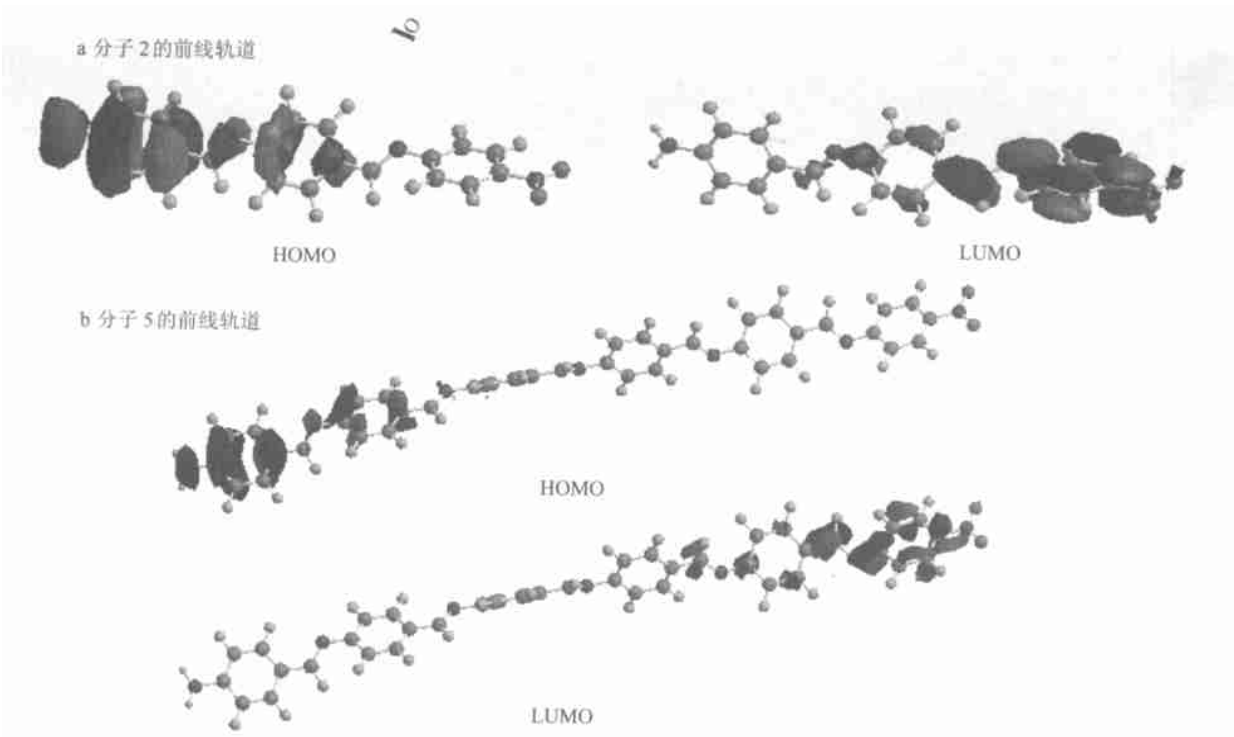


图 3 标题化合物分子的前线轨道

Fig. 3 The front orbitals of some title molecules

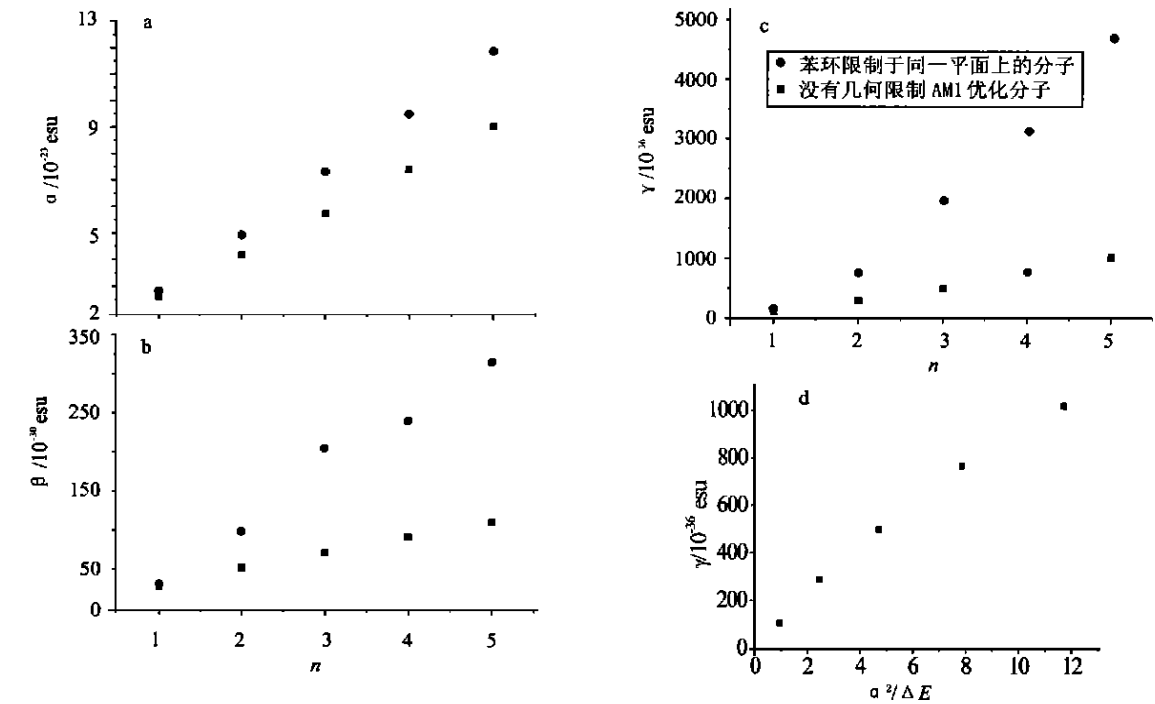


图 4 分子的各阶极化率与 n (a, b, c) 和三阶极化率与 $\alpha^2/\Delta E$ (d) 的相关关系

Fig. 4 Correlation of polarizabilities with n (a, b, c) and γ with $\alpha^2/\Delta E$ (d)

时, 分子内电荷发生了转移, 产生非线性的极化效应. 为了说明增加结构单元对分子极化系数的影响, 我们计算了分子的前线轨道能量和图形、分子的基态和激发态电荷分布和偶极矩. 由二能级模型关系^[4]知, 分子的二阶极化率与分子的前线轨道能量差呈负相关关系, 与分子的 $(\mu_e - \mu_g)$ 也就是受激分子的电荷转移呈正相关关系. 从基态和激发态分子的电荷分布计算结果知, 随着结构单元增加, 分子受光激发时分子内电荷转移减弱, 也表现在分子的 $(\mu_e - \mu_g)$ 随 n 增加而减少, 其原因是由于分子内苯环不在同一平面上. 从这点看, n 的增加对分子非线性光学性质不利. 但是, n 的增加, 分子的前线轨道能量差 ΔE 明显减少, 对分子的极化系数有利. 从分子的前线轨道图可看出, n 的增加, 虽然分子受光激发时分子内电荷转移减弱, 但电荷转移跨越的区域变宽, 这一点也对分子的极化系数有利.

从分子的前线轨道图形看, 随着 n 的增加, HOMO 轨道中 N 原子轨道的贡献减少, 因此当 N 原子的孤对电子与金属离子作用形成配位结构时, 对分子的 HOMO 轨道影响不大, 也就是说形成配位结构对分子的非线性光学极化系数影响也不大, 这为制备无机/有机杂化型非线性光学材料增加了一条可能的途径.

参考文献:

- [1] CHEMLA D S, ZYSS J. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals [M]. Orlando: Academic Press, 1987.
- [2] 孙振范. 微机 Windows9X 平台上的分子模拟技术 [J]. 化学通报, 2000(3): 59—62.
- [3] 封继康, 王海船, 肖长永, 等. 偶氮系列分子二阶非线性光学性质的理论研究 [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(4): 596—600.
- [4] 高晓顺, 封继康, 肖长永, 等. 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 [J]. 化学学报, 1997, 55: 242—249.
- [5] HENRY A K, JAMES J P S, KENNETH M D. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules [J]. J Computational Chemistry, 1990, 11(1): 82—87.
- [6] NOBUYUKIM, DAVID A D. Semiempirical calculation of hyperpolarizabilities for donor-acceptor molecules: comparison to experiment [J]. J Physical Chemistry, 1992, 96(15): 6232—6241.
- [7] ZHAO C Y, ZHANG Y, FANG W H, et al. A theoretical study on the hyperpolarizabilities of dicyanovinyl and tricyanovinyl substituted benzenes, stilbenes, styrenes and azobenzenes [J]. J Molecular Structure (Theochem), 1996, 367: 73—82.
- [8] 孙振范, 朱小蕾, 游效曾. N-亚苄基苯胺衍生物的非线性光学有限场/AM1 计算 [J]. 无机化学学报, 2000, 16(3): 497—502.
- [9] Advanced Chemistry Development Inc. ACD/ChemSketch4.5. May 06, 2000.
- [10] CambridgeSoft Corporation. CS Chem3D Pro5.0. 1999.

Finite Field/AM1 Study of Nonlinear Optical Properties of N-(4-Amino Benzilidene) *p*-Nitroaniline and Its Homologs

SUN Zhen fan¹, LI Yu guang²

(1. Department of Chemistry, Hainan Normal College, Haikou 571158, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The paper presents the results of finite/AM1 calculation on the nonlinear optical properties of N-(4-amino benzilidene) *p*-nitroaniline and its homologs. It is shown that a good linear correlation between polarizabilities and number of structural unit. The correlations between polarizabilities and number of structural unit were discussed.

Keywords: nonlinear optics; finite field/AM1; homolog