

文章编号: 1673- 9620 (2008) 04- 0018- 03

含偶氮苯侧基聚烯类衍生物三阶非线性 光学性质量子化学计算研究^{*}

丁宪成¹, 路建美²

(1. 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2 苏州大学, 江苏 苏州 215006)

摘要: 用有限场/AM1 方法计算了一系列带有偶氮苯侧链的聚烯类衍生物的有机非线性光学材料分子的三阶非线性光学系数 χ_3 , 研究了 χ_3 与分子前线轨道、侧链碳链链长、推拉电子基团等的关系。结果表明, 增加主链和支链的碳链链长皆对该类分子三阶非线性性质有影响, 而且前者的作用比后者的作用更强。

关键词: 偶氮苯; 聚烯类; 三阶非线性; 量子化学计算

中图分类号: O 641

文献标识码: A

Quantum Caculation of Third- Order Nonlinear Optical Coefficient Study of Polyethylene Derivatives with Azobenzene Side Chain

DING Xian- cheng¹, LU Jian- mei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract: A series of the third- order nonlinear optical coefficient χ_3 of organic nonlinear optical material molecular of polyethylene derivatives with azobenzene side- chain were caculated by FF/ AM1 method. Studied the relation of χ_3 with frontier orbital, carbon- chain length of side- chain and push- pull electronics groups. The Result shows that adding main- chain length or branch- chain length has good effects. And the effect of the former is stronger than that of the latter.

Key words: Azobenzene; polyethylene; third- order nonlinear; quantum chemistry calculation

近年来, 由于非线性光学材料在光通信、光计算机等领域的应用前景, 具有较大非线性光学系数的聚合物非线性光学材料的研究开发是一项热门课题。由于偶氮苯侧链的聚合物具有许多三阶非线性的许多优良性能, 近来在研究和合成中受到很大关注^[1- 3]。

分子的三阶非线性光学系数 χ_3 的大小与分子结构直接相关, 量子化学计算可成功的预测分子的三

阶非线性光学系数, 并给出分子的电子结构如何影响非线性光学性质的信息。封继康^[4- 8]等利用半经验量子化学方法, 对许多具 D- π - A 结构的有机分子的非线性性质进行了状态求和法计算, Kurtz 等^[9], Matsuzawa^[10]等利用有限场/ PM3 方法对取代苯、取代苯乙烯和取代二苯乙烯等系列分子的非线性光学性质进行了计算, 得到了与实验结果较为

* 收稿日期: 2008- 09- 20

基金项目: 国家自然科学基金资助 (2007603)

作者简介: 丁宪成 (1981-), 男, 江苏宿迁人, 硕士生; 联系人: 路建美。

一致的结论。孙振范等^[11, 12]利用有限场/AM1方法,在微机上对D- π -A结构的有机分子的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。

本研究工作以具有稳定平面结构的偶氮苯为母体,计算了一系列已经合成的取代衍生物,研究了不同取代基对三阶非线性的影响。经实验证实,聚合物的三阶非线性大小和单体的三阶非线性大小在趋势上保持一致^[1],由于聚合物分子量很大,不适合进行量子化学计算,但是可以通过用量子化学方法计算聚合物的单体来预测聚合物的三阶非线性性质。其结果与实验结果有比较好的吻合。

1 计算方法

外加场E作用下,介质分子的极化度为:
$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (1)$$
式中: α_{ij} 是分子的一阶极化率张量分量, β_{ijk} 是分子的二阶极化率张量分量, γ_{ijkl} 是分子的三阶极化率张量分量。分子的偶极矩、一阶、和二阶、三阶极化率与分子中的电荷分布及在外场作用下分子的电荷转移有关^[6]。由量子化学计算分子非线性光学性质一般有两种方法:完全态求和公式法(SOS)和有限场(FF)法。在微机平台上,受计算机运算速度和计算容量的限制,SOS法难于计算较大的分子,而有限场法则是一个可行的方法^[9, 10]。本文研究工作使用gaussian03对目标分子进行优化,再用CS Chem 3DUltra10.0上的Mopac程序包提供的有限场/AM1方法进行计算。

分别对目标分子的电子结构信息和分子的各阶极化率进行了计算,计算出的分子极化率结果为各阶极化率的张量分量,利用下面的公示可求出分子沿偶极方向上的三阶极化率

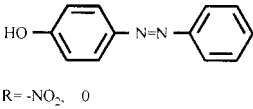
$$\chi = \frac{4}{6} \frac{\sum_{ijk} \chi_{ijk}}{5} \quad (2)$$

所有分子的计算结果均为外场频率为零时得到的静态三阶极化率。

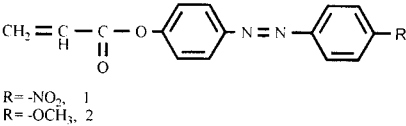
2 目标分子结构

在分子母体结构上连接不同基团(体系一),再增加不同数目的-CH₂-和-O-链(体系二)构成本研究的各种目标分子。

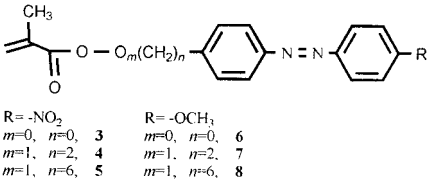
待计算的分子结构如下:
母体分子:



体系一:



体系二:



3 分子构型优化及计算结果

在进行分子的电子结构和非线性光学性质计算之前,先利用gaussian03软件构造分子结构模型,并在b3lyp/6-31g(d)水平上进行三维结构优化,三维优化结果表明,分子基本处于同一水平面上,通过计算目标分子的振动频率,发现它们所有的频率都是正的,没有虚频存在,表明优化得到的构型确实是能量超曲面上的极小点,也就是说它们确实能够稳定存在。

利用Mopac程序包提供的有限场/AM1方法,对所有目标分子的电子结构和非线性光学性质进行计算。外场强度为零时目标分子的三阶非线性光学性质计算结果见表1。

表1 LUMO和HOMO的差值,三阶非线性性质的计算值和实验值

Table 1 The values of LUMO-HOMO, the calculated values and the experimental values of Third-order nonlinear optical property

序号	名称	Lumo-Homo	Cac. (a. u)	Exp. (esu.)
1	i	0 137 86	204 365 163 4	4 524 6
2	ia	0 134 22	225 534 916 6	4 869 9
3	ib	0 142 19	181 472 161 9	4 160 4
4	NAMA	0 133 84	240 097 170 7	6 292 0
5	NA2MA	0 132 44	245 645 482 3	6 548 0
6	NA6MA	0 132 41	257 887 030 3	6 917 0
7	MAMA	0 130 32	267 139 694 0	7 779 0
8	MA2MA	0 124 22	309 644 087 8	8 210 0
9	MA6MA	0 122 35	331 042 903 7	8 900 0

4 讨论

4.1 计算结果与实验结果的比较

目标分子已在实验室合成,通过简并四波混频

方法可测得目标分子的三阶非线性光学特性的值。计算结果和实验结果如表 1。由于计算和实验所用的单位制不同,而且有着微观和宏观的区别,使得结果的绝对数值没有可比较性,但是从表 1 的趋势来看,二者吻合的较好。

4.2 分子前线轨道能量对三阶非线性影响

共轭聚合物分子的三阶非线性性能与前线轨道能级分布有很大关系。理论研究表明,共轭聚合物的三阶非线性极化率 χ 与共轭高分子聚合物中价带与导带的能系 E_g 有密切关系, E_g 越小, χ 越大,且 E_g 随共轭长度的增大而减小。聚二乙炔及其衍生物的实验也验证此结论^[13]。前线轨道理论指出, HOMO-LUMO 轨道能量差 ΔE 的大小正好反映着价带与导带的能隙 E_g 的大小。在表 1 中列出了 AM1 方法计算得到的 9 种目标分子轨道能量差 ΔE , 从表 1 可以看出, ΔE 越小, 化合物中离域 π 电子越容易激发, 有利于体系电子由基态向第一激发态跃迁, 从而使得三阶极化率 χ 越大。

4.3 侧链碳链长度对三阶非线性的影响

为研究分子三阶光学非线性和侧链分子碳链长度的关系, 分别在侧链上增加了 $-\text{CH}_2-$ 单元和 $-\text{O}-$ 单元的个数, 设计了分子 3, 4, 5, 6, 7, 8。由表 1 的计算和实验结果可知, 随着侧链碳链长度的增加, χ 值也随之增加, 即 $\chi_8 > \chi_7 > \chi_6$ 和 $\chi_5 > \chi_4 > \chi_3$ 。结果表明, 随着碳链长度的增加, 分子的非线性光学性质显著增加。这是由于当侧链碳链长度增加时, 基态到激发态的跃迁能变小, 同时相应的振子强度却增大, 基态和激发态的偶极矩差也增大^[13], 振子强度与跃迁矩的平方成正比, 因此 χ 值增大。

4.4 主链骨架变化对三阶非线性的影响

比较体系一和体系二, 当体系二的 m 和 n 等于 0 时, 体系二只是将体系一的乙烯基变成了丙烯基, 但是其 χ 值却增加了很多。从计算结果看, 增加主链的链长对提高 χ 值大有益处, 这是由于共轭链长对 χ 产生的影响, 但是影响的效果更大。由于空间位阻的影响, 增加主链的链长合成很困难, 且不稳定。因此再增加链长没有实际意义。

5 总 结

在分子母体的基础上, 设计了一系列含偶氮苯

侧基聚烯类衍生物分子, 使用 gaussian03 对分子进行三维结构优化, 对经过优化的分子进行半经验量子化学 AM1 计算和使用有限场方法进行三阶非线性光学性质的计算, 研究了侧链碳链链长、骨架变化等对分子的三阶非线性光学性质的影响。结果表明, 主链和支链的碳链增长皆对该类分子三阶非线性性质有益, 而且前者的作用比后者的作用更强。

参考文献:

- [1] 李娜君, 路建美, 姚社春, 等. 含偶氮侧基聚酰胺酸的合成及三阶非线性光学性质 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (1): 84-87.
- [2] 方敏, 徐洪耀, 光善仪, 等. 偶氮苯侧链结构对聚丙烯酸酯三阶非线性光学性能影响 [J]. 高分子学报, 2006, 3: 443-448.
- [3] 黄燕萍, 丁良恩, 王祖康. 偶氮苯材料研制及其三阶非线性激发态增强研究 [J]. 红外与毫米波学报, 1999, 18 (3): 213-216.
- [4] 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.
- [5] 高晓顺, 封继康, 肖长永, 等. N-取代吩噻衍生物分子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.
- [6] 张锁泰, 封继康, 任爱民, 等. 苯并五元杂环系列分子结构与非线性光学性质 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (9): 1772-1775.
- [7] LIU X J, FENG J K, REN A M, et al. Design of second order nonlinear optical molecules exhibiting improved nonlinearity - transparency trade-off and large nonlinearity [J]. Chinese J Chemistry, 2003, 21: 1015-1021.
- [8] LIU X J, LENG W N, FENG J K, et al. Second-order nonlinear optical properties of a series of benzothiazole derivatives [J]. Chinese J Chemistry, 2003, 21: 9-15.
- [9] KURTZ H A, STEWARD J J P, DIETER K M. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules [J]. J Computational Chemistry, 1990, 11 (1): 82-87.
- [10] NOBU YU KIM, DIXON D A. Semiempirical calculations of hyperpolarizabilities for donor-acceptor molecules: comparison to experiment [J]. J Phys Chem, 1992, 96 (15): 6232-6241.
- [11] 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.
- [12] 孙振范, 李玉光. N-(4-胺基亚苄基)对硝基苯胺及其同系物的非线性光学有限场/AM1 研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2001, 40 (3): 41-44.
- [13] 封继康, 王海船, 肖长勇, 等. 若干有机共轭分子三阶非线性光学系数和链长的关系 [J]. 化学学报, 1992, 50: 111-115.