

文章编号: 1001-7453(1999)03-0090-04

N-甲氧甲基苯胺类化合物非线性光学效应的量化计算

张革新¹, 张景尧¹, 刘松琴¹, 郑秋容¹, 曹 阳²

(1. 无锡轻工大学化工系, 江苏无锡 214036; 2. 苏州大学化学化工学院, 江苏苏州 215006)

摘要: 计算了一系列 N-甲氧甲基苯胺类化合物的二阶非线性光学系数, 系统地研究取代基的电子性质和取代基位置对其非线性光学性质的影响. 研究表明, 该类化合物的非线性光学性质与其分子结构有着密切的联系.

关键词: 二阶非线性光学系数; N-甲氧甲基苯胺类化合物; 量子化学计算

中图分类号: O641.12 文献标识码: A

自从尿素晶体倍频效应发现以来, 有机倍频晶体材料受到人们的高度重视. 与无机材料相比, 有机倍频材料具有非线性光学系数高、光学响应快、损伤阈值高以及可以进行分子设计等优点, 是当前材料科学的重要前沿课题之一^[1~3].

一种有机物的二阶非线性光学特性, 从分子角度看, 取决于3个因素: 分子具有不对称中心; 分子具有共轭体系; 分子内存在给电子体和受电子体. 一般说来, 大的共轭体系, 其电子离域性较强, 因而往往会产生较大的非线性光学效应^[3], 但同时也会引起波段红移, 使材料的透光性减弱而影响其应用价值. 为了解决吸引边红移和非线性光学系数之间的矛盾, 人们开始把研究方向转向了共轭体系较小的化合物, 并取得了较好的效果^[4]. 本文基于这一想法, 对 N-甲氧甲基苯胺类化合物, 利用 CNDO/S-CI 量子化学计算方法并结合微扰理论, 进行了系统的研究和计算, 以期能为优质倍频材料的研制提供依据.

1 计算方法和理论模型

受外加电场 E 作用的分子的极化强度 P 可以表示为:

$$P = \alpha_j E_j + \beta_{jk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l$$

式中 i, j, l 表示分子的空间坐标, α_j 、 β_{jk} 和 γ_{ijkl} 分别称为分子的一阶(或线性)、二阶及三阶极化率. 目前研究的是倍频材料, 仅研究其二阶项. 把外加电场对分子体系产生的作用当成微扰项, 根据 Word 用微扰理论的图解方法得到的分子二阶极化率 β_{ijk} 的解析公式, 并考虑组

收稿日期: 1998-12-29; 修订日期: 1999-06-04

作者简介: 张革新(1965年1月生), 男, 江苏盐城人, 理学硕士, 讲师.

态相互作用, 在 CNDO/S 程序的基础上编制了计算分子二阶极化率的 CNDO/S-CI 程序. 为了便于与实验值相比较, 在该程序中把 β_{ijk} 转化成矢量 β_{ec} . 对双中心积分 r_{AB} 的处理利用了 Nishimoto-Mataga 近似方法, 并对 π - π 型和 σ - σ 型轨道相互作用引入了不同的成键参数: $\beta_{AB}^{\sigma} = (1/2)(\beta_A^{\sigma} + \beta_B^{\sigma})$, $\beta_{AB}^{\pi} = (1/2)K(\beta_A^{\pi} + \beta_B^{\pi})$, 使之符合 Mulliken 假定. CNDO/S-CI 程序尤其适合于对含苯环的共轭体系的计算, 其理论模型和计算结果的可靠性在文献[5]中有详细论述.

2 结果和讨论

对22个 N-甲氧甲基苯胺类化合物进行了分子二阶极化率和偶极矩的计算, 从取代基的电子性质、取代位置等方面讨论了结构与非线性光学效应的密切关系, 找出了影响该类化合物二阶非线性光学效应的因素.

2.1 取代基类型不同的化合物的 β_{ec}

为了便于比较, 选取苯环对位

单取代的化合物, 结果见表1.

由于化合物分子中含有供电子基团 -NHCH₂OCH₃, 如在苯环对位上取代不同的基团, 则会产生不同的效果. 从表1的计算结果可以看出, 对于供电子基团取代物存在着两种不同的情况.

表1 不同取代基类型(R-C₆H₄-NHCH₂OCH₃) 的 β_{ec} ($10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$)

序号	R	β_{ec}	序号	R	β_{ec}
1	H	1.92	2	CH ₃	1.37
3	OCH ₃	1.58	4	NH ₂	2.37
5	OH	7.93	6	COCH ₃	5.00
7	NO ₂	64.00			

2、3号化合物其二阶极化率比 N-甲氧甲基苯胺有所减小; 而4、5号化合物其二阶极化率却比 N-甲氧甲基苯胺增加. 将上面所有的供电子基团供电性强弱进行比较, 其顺序为 -NHCH₂OCH₃ > -NH₂ > -OCH₃ > -OH > -CH₃ > H. 分子中存在着两个供电中心, 非线性光学效应将减弱, 一般认为, 对应的二阶极化率小于 N-甲氧甲基苯胺分子的二阶极化率. 但事实上4、5号化合物其二阶极化率却比 N-甲氧甲基苯胺大, 说明对应 N-甲氧甲基苯胺类化合物这一类小共轭体系, 除了共轭离域效应还要考虑其他因素. 具体论及4、5化合物, 它们对应的取代基 -NH₂、-OH 上都有孤对电子, 基团本身有一定的不对称性, 它们取代 H 以后使得整个分子的不对称性增大, 且这种效应超过双供电子基团相互间作用而造成减弱的影响, 使整个分子的不对称性有净的增加, 故它们的二阶极化率表现出大于 N-甲氧甲基苯胺分子的二阶极化率.

6、7号化合物在苯环上以吸电子基团取代, 这样与对位苯环上强供电子基团 -NHCH₂OCH₃ 形成吸电-供电结构. 从表1的计算结果可以看出, 6、7号化合物二阶极化率比 N-甲氧甲基苯胺有显著的增大. 这是因为 -COCH₃、-NO₂ 的吸电性都远远大于 H 的吸电性, 使共轭体系中电子流动性变大, 共轭分子更易被极化, 更易发生畸变, 而较大地增强了分子的微观倍频效应. 以上取代基吸电性强弱顺序为 -NO₂ > -OCH₃ > H, 这与1、6、7号分子的二阶极化率大小顺序一致.

综合比较2~7号化合物的分子的二阶极化率可以得出这样的结论: 当共轭分子体系内存在着吸电子基团和供电子基团时, 其分子的二阶极化率应该较大, 如本系列中6、7号化合物的二阶极化率就较大, 而且7号化合物的二阶极化率在本系列中最大. 但5号化合物的二阶极化率大于6号化合物的二阶极化率, 说明双供电中心化合物的二阶极化率有可能大于吸电

—供电结构化合物的二阶极化率.

2.2 取代基位置不同对 β_{ec} 的贡献

为了研究取代基在苯环上取代基位置对分子的二阶极化率的影响, 选取7个不同基团分别取代不同位置的化合物, 进行计算研究, 结果见表2.

表2 不同取代基类型($R-C_6H_4-NHCH_2OCH_3$)
的 β_{ec} ($10^{-30} cm^5 esu^{-1}$)

序号	基团	位 置		
		P	O	m
8	OCH ₃	1.58	2.09	2.31
9	NH ₂	2.37	2.70	2.51
10	CH ₃	1.37	1.82	1.63
11	OH	7.93	6.70	8.53
12	F	2.87	2.07	2.59
13	COCH ₃	5.00	5.08	4.23
14	NO ₂	64.00	47.10	52.28

从表2的计算结果可以看出, 这类化合物取代基位置的不同对 β_{ec} 有较大的影响. 该类化合物苯环上有供电基团 $-NHCH_2OCH_3$, 它同时也是一个体积较大的基团. 在苯环上引入其他取代基团, 分子不对称性增加得多, 对应的二阶极化率就大. 对于供电基团情况如下: 8~10号以对位取代物的分子二阶极化率最小, 邻、间位取代物的分子二阶极化率较对位取代物有明显的增

加, 而且9号和10号化合物有惊人的相似之处, 即以邻位取代物的分子二阶极化率最大. 11号12号以邻位取代物的分子二阶极化率最小. 8~12号取代基团的大小顺序为 $-OCH_3 > -NH_2 \approx -CH_3 > -OH > -F$. 通过分析, 发现取代基体积的大小与对、邻、间位取代物三者二阶极化率的大小之间有一定的联系. 取代基体积大的在对位取代的化合物二阶极化率最小; 取代基体积小的在邻位取代的化合物二阶极化率最小; 当取代基体积近似相等时, 对、邻、间位取代物分子二阶极化率的大小顺序也完全相同.

当吸电子基团取代时, 在结构上形成 A-D 二元取代结构. 有关文献认为苯环上 A-D 二元取代化合物存在着“对位贡献最大, 邻位次之, 间位最小”的规律. 从表2来看, 13号化合物存在着 $m < p < o, p \approx o$, 与上述规律近似吻合; 而14号化合物则为 $o < m < p$, 在邻位与间位之间的关系上存在着较大的差异. 究其原因, $-NHCH_2OCH_3$ 是一个体积较大的基团, $-NO_2$ 也是一个体积较大的基团, 这两个基团处于邻位时, 由于空间拥挤而使硝基上氮-氧双键的 p 轨道不能与苯环上的 p 轨道对称平行, 即硝基氮-氧双键与苯环的共平面性受到破坏, 减弱了硝基、苯环与 $-NHCH_2OCH_3$ 的共轭离域, 分子不对称性大大减弱, 分子的二阶极化率也显著减小, 故硝基在邻位取代的化合物二阶极化率处于最小状态.

3 结 论

通过对 N-甲氧甲基苯胺类化合物的系统研究和分析, 可以得出以下结论:

- 1) 吸电子基团的存在可以得到较大的二阶极化率; 不对称性较强、供电性较弱的基团的存在也可以得到较大的二阶极化率.
- 2) 供电基团在不同位置取代时, 其二阶极化率大小顺序与供电子基团体积的大小密切相关; 当取代基体积近似时, 对、邻、间位取代物分子二阶极化率的大小顺序也完全相同.
- 3) 吸电子基团在不同位置取代时, 其二阶极化率大小顺序也与吸电子基团体积的大小相关.

参考文献:

- [1] CHEMLA D, ZYSS T. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals[M]. Orlando: 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Academic Press, 1987.

- [2] 李悦青, 邓立志, 周晓海等. 磺基水杨酸盐的晶体结构和倍频效应[J]. 物理化学学报, 1998, 14(9) : 778 ~ 783
- [3] 侯占佳, 刘丽英, 徐雷等. 芪类分子掺杂极化聚合膜的非线性光学性质[J]. 物理化学学报, 1999, 15 (2) : 121 ~ 126
- [4] 张 囡, 陶绪堂, 袁多荣等. 高效非线性有机材料 MHBA 单晶的光学性能研究[J]. 科学通报, 1992, 37 (15) : 1432 ~ 1434
- [5] 曹 阳, 王有良, 王学业. 有机分子非线性光学性质的 CNDO/S-CI 研究[J]. 化学物理学报, 1990, 3(5) : 339 ~ 344

Quantum Chemical Calculation on the Molecular Nonlinear Optical Properties of N-Methoxy-Methyl-Aniline Derivatives

ZHANG Ge-xin¹, ZHANG Jing-yao¹, LIU Song-qin¹,
ZHENG Qiu-rong¹, CAO Yang²

(1. Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Jiangsu Wuxi 214036; 2. College of Chemistry and Chemical Eng. Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract: In this paper, the second-order nonlinear optical polarizabilities of a series of N-methoxy-methyl-aniline derivatives have been calculated. Using the CNDO/S-CI quantum chemical calculation program, the structure dependence of their nonlinear optical properties has been studied. It is proved to be very useful for solving nonlinear optical problems.

Key words: second-order nonlinear optical polarizabilities; n-methoxy-methyl-aniline derivatives; quantum chemical calculation