

# 肉桂醛衍生物的分子二阶非线性 光学效应的理论研究

曹 阳 赵 波 左 涛

(苏州大学化学系, 苏州 215006)

**提要** 采用 CNDO/S-Cl 方法结合引入外场的微扰理论, 计算了一系列肉桂醛衍生物的分子二阶极化率, 并且从微观上探讨了该类化合物取代基的电子性质、取代基位置及其取代数目对分子二阶非线性光学系数的影响。结果表明, 该类化合物有较高的分子二阶极化率; 取代基的电子性质和取代方式对其有明显的影晌。

**关键词** 分子二阶极化率, 肉桂醛衍生物, 共轭体系, 非线性材料

## 1 引 言

一般认为, 非线性光学效应是由于物质受到光波照射后, 电子在一定方向上移动产生的<sup>[1]</sup>。不对称有机共轭体系往往具有这样的性质<sup>[2]</sup>。性质优良的倍频材料应具有较高的 SHG (二次谐波产生) 效应和较短的截止吸收波长, 这也是它得以实际应用的必要条件。但是由此产生的波段红移和非线性光学系数之间的矛盾, 使其优化遇到了极大困难。于是人们近年来把研究方向转向了共轭体系较短的有机化合物, 在兼顾非线性光学效应的同时, 尽可能地缩短截止吸收波长, 并取得了较好的效果。如山东大学晶体所最新研制的 MHBA (3-甲氧基-4-羟基苯甲醛) 晶体材料, 具有粉末倍频效应强 (是尿素的 30 倍) 和透光性能好等特点 ( $\lambda_{\text{cut-off}} = 370 \text{ nm}$ ), 是一种潜在的高效半导体激光倍频材料<sup>[3]</sup>。

基于这一思想, 我们利用 CNDO/S-Cl 量子化学计算方法结合微扰理论对肉桂醛系列的 21 个化合物进行了计算和系统研究, 本文重点探讨这些化合物的结构对其二阶非线性光学系数的影响, 以期为进一步研制和设计性质优良的有机倍频材料提供理论指导。

## 2 理论模型与计算方法

我们在 CNDO/S-Cl 程序的基础上, 利用微扰理论编制了分子二阶极化率的计算程序, 并已有论文发表, 详见文献[4]。我们把外场  $E$  对分子的作用看作是一种微扰, 其微扰算符为:

$$H' = -er \cdot E$$

式中  $r$  为分子的广义坐标, 应用 Born-Oppenheimer 近似和只考虑电子相互作用, 根据 Ward 利用 Feynman 图解法解得的电极化率公式, 得到了分子二阶极化率张量  $\beta_{ijk}$  的解析公式, 为了便

于与实验观测值比较, CNDO/S—CI 程序中把张量  $\beta_{ijk}$  转换成矢量形式  $\beta_{rec}$ 。

在该程序中我们利用 Nishimoto-Mataga 近似方法来处理双中心积分  $r_{AB}$ :

$$r_{AB} = 14.3986 / (R_{AB} + \delta)$$

其中  $R_{AB}$  为  $A, B$  两原子间距,  $\delta = 14.3986 / [(r_{AA} + r_{BB}) / 2]$ 。另外对  $\pi - \pi$  型和  $\sigma - \sigma$  型轨道相互作用引入不同的成键参数:

$$\beta_{AB}^{\pi} = 1/2(\beta_A^{\pi} + \beta_B^{\pi}) \quad \beta_{AB}^{\sigma} = 1/2K(\beta_A^{\sigma} + \beta_B^{\sigma})$$

式中  $K$  对  $\pi - \pi$  轨道取 0.585, 对  $\sigma$  轨道仍取为 1。

该程序对苯共轭体系的计算结果较好, 其理论模型和计算结果的准确性在文献[4,5]中有详细论述。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 取代基类型的影响

表 1 中列出了苯环对位上取代不同基团时的 6 个化合物的  $\beta_{rec}$  值及偶极矩  $\mu$  值。

Table 1 The values of  $\beta_{rec} (\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1})$  and  $\mu(D)$  of  $R-C_6H_4-CH=CH-CHO$

| R             | F    | CH <sub>3</sub> | OH    | NH <sub>2</sub> | OCH <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> |
|---------------|------|-----------------|-------|-----------------|------------------|-----------------|
| $\beta_{rec}$ | 7.41 | 26.79           | 15.90 | 28.53           | 36.84            | 55.54           |
| $\mu(D)$      | 2.11 | 6.78            | 3.92  | 5.93            | 7.11             | 3.76            |

从表 1 所得到计算结果可以看出, 取代基类型的不同对分子二阶极化率的贡献差别很大。表 1 中所列 6 个基团可以分为吸电基团  $-NO_2$ , 活化苯环的供电基团  $-CH_3$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$  和钝化苯环的供电基团  $-F$ 。其中活化苯环的供电基团对  $\beta_{rec}$  的贡献很大, 这主要是因为它们的存在, 使得苯环成为一个更有效的电子给予体, 从而在整个共轭体系中能发生更为有效的电荷转移, 而使分子二阶极化率能有效地提高。

上述的四个活化苯环的供电基团, 其供电大小顺序为:  $-NH_2 > -OCH_3 > -OH > -CH_3$ , 它们对分子二阶极化率的贡献大小为:  $-OCH_3 > -NH_2 > -CH_3 > -OH$ , 这与它们供电能力的大小顺序是不一致的, 一般说来取代基的供(或受)电能力越强, 分子的  $\beta_{rec}$  值也越大, 但是取代基引起的电荷转移大小并不是影响分子二阶极化率的唯一因素, 它还受到一些其它因素的制约, 这一规律也是应视具体情况而言的。对肉桂醛衍生物所出现的这一反常现象, 可能有如下原因: 取代以  $-OCH_3$  时, 表现出比取代以  $-NH_2$  时更强的  $\beta_{rec}$  值, 两者都是较好的供电基团, 且都能与苯环形成共轭体系而有利于电荷转移; 而另一方面分子二阶极化率还与基态与第一激发态之间的偶极矩之差  $\Delta\mu$  有关,  $\beta_{rec} \propto \Delta\mu$ , 取代以甲氧基时可能有更大的偶极矩之差而使分子二阶极化率较大, 对于甲基有相同的情况。

基团  $-F$  的取代物呈现出的分子二阶极化率值最小, 说明象  $-F$  这样弱的供电基团对  $\beta_{rec}$  值的贡献是较小的, 而  $-NO_2$  是很强的吸电基团, 又能与苯环形成共轭体系, 且对位取代有利于分子形成电荷转移的共振态, 因而对硝基肉桂醛呈现出最高的分子二阶极化率。

甲基和甲氧基除了能明显地提高分子二阶极化率外, 还是防止发生强烈红移的良好基团, 根据 Scott 经验规律, 苯环上甲基的对位取代引起的吸收带红移为 10 nm, 而甲氧基是 25 nm, 对吸收带红移的影响是比较小的, 如肉桂醛衍生物的对甲氧基取代化合物的最大吸收峰

是 320 nm, 比对  $-N(CH_3)_2$  取代的 (387 nm) 要短得多。

### 3.2 取代基位置对 $\beta_{rec}$ 的影响

我们知道在其它条件相同, 而取代基位置不同时, 对分子二阶极化率的影响也是较为明显的, 对于本文所研究的系列也有同样的规律, 参看表 2 所列计算结果。表 2 中  $p$  表示对位取代;  $o$  表示邻位取代, 下同。

Table 2  $\beta_{rec} (\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1})$  values of benzene-circle-substituted cinnamaldehyde derivatives ( $R-C_6H_4-CH=CH-CHO$ )

| R   | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | OH    | NH <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> |
|-----|-----------------|------------------|-------|-----------------|-----------------|
| $p$ | 26.79           | 36.84            | 15.90 | 28.53           | 55.54           |
| $o$ | 18.97           | 9.13             | 13.68 | 16.35           | 44.88           |

我们研究了甲基和甲氧基等 5 个基团的邻、对位取代化合物, 这些基团的对位取代化合物的分子二阶极化率都明显地大于其邻位取代的化合物, 尤其是甲基、甲氧基和氨基取代的化合物表现出很大的差别。苯环上的邻对位取代方式是共振允许的, 有利于形成电荷迁移的共振态, 扩大了  $\pi$  电子的流动范围, 使分子在外场中更易发生电荷转移而有利于增强分子的微观倍频效应。而邻、对位取代表现出较大差别是因为: 一方面, 分子二阶极化率与电荷转移的路程有关, 随着路程的增大而迅速增加<sup>[6]</sup>, 对位取代化合物的电荷转移路程比邻位取代的大; 另一方面, 苯环邻位上取代以较大的基团会影响分子共轭体系的共面性, 阻碍分子内电荷的有效转移而使分子二阶极化率降低。表 2 中的结果表明, 取代基团越大, 邻、对位取代的分子二阶极化率的差别也越大, 而体积较小的羟基邻、对位取代对  $\beta_{rec}$  的影响较小。所以对苯环上邻位取代的化合物来说, 取代基团的大小是一个重要的因素。

### 3.3 多取代对 $\beta_{rec}$ 的影响

表 3 中列出了甲基和甲氧基在肉桂醛苯环上间对位多取代化合物的分子二阶极化率, 其中 3,4-2CH<sub>3</sub> 表示 3,4 二甲基, 下同。结果表明, 除了甲基的间、对位双取代未能使化合物的分子二阶极化率增大外, 其间对位三取代及甲氧基的间对位多取代都明显地使分子二阶极化率增大, 而没有表现出“饱和效应”的现象, 说明甲基和甲氧基的间、对位多取代化合物对增大分子二阶极化率是有利的, 也说明了苯环上的邻、对位取代对分子共轭体系的平面性影响较小。除了探讨了甲基和甲氧基的多取代与  $\beta_{rec}$  的关系外, 我们还研究了它们与羟基等的混合多取代对  $\beta_{rec}$  的影响, 见表 4。表中  $m$  表示间位取代。

Table 3  $\beta_{rec} (\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1})$  of benzene-circle-substituted cinnamaldehyde derivatives ( $R-C_6H_4-CH=CH-CHO$ )

| R             | 4-CH <sub>3</sub> | 3,4-2CH <sub>3</sub> | 3,4,5-3CH <sub>3</sub> | 4-OCH <sub>3</sub> | 3,4-2OCH <sub>3</sub> | 3,4,5-3OCH <sub>3</sub> |
|---------------|-------------------|----------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| $\beta_{rec}$ | 26.79             | 26.26                | 31.54                  | 36.84              | 3.27                  | 51.80                   |

与相应的对位单取代化合物相比, 1~4 号化合物的分子二阶极化率都有所降低, 而只有对甲基间二甲氧基肉桂醛比对甲基肉桂醛的极化率有较大的提高。从表 4 中的计算结果我们可以看出, 当对位是羟基或是甲氧基时在其间位或邻位取代以甲基或甲氧基, 对  $\beta_{rec}$  并无明显的贡献, 并且它们的基态偶极矩也无明显变化, 所以这很可能是这种混合多取代不利于电荷的有效转移所致; 而对位是甲基时, 在其间位取代以两个甲氧基, 其  $\beta_{rec}$  值提高了 50% 左右, 而它

的基态偶极矩并没有提高,这说明间位两个甲氧基的引入,较大程度地提高了分子内的电荷转移程度和激发态偶极矩,这种结构是有利于提高分子的二阶极化率的。

Table 4  $\beta_{rec} (\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1})$  of benzene-circle-substituted cinnamonaldehyde derivatives

| No.               | 1   | 2   | 3   | 4   | 5  |
|-------------------|---|---|---|---|--|
| Substituted group | <i>p</i> -OH,<br><i>m</i> -OCH <sub>3</sub> | <i>p</i> -OH,<br><i>o</i> -OCH <sub>3</sub> | <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ,<br><i>m</i> -CH <sub>3</sub> | <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ,<br><i>o</i> -CH <sub>3</sub> | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ,<br><i>m</i> -2OCH <sub>3</sub> |
| $\beta_{rec}$     | 12.70                                       | 13.16                                       | 33.40   | 34.55   | 38.26  |
| $\mu(D)$          | 1.82  | 4.46  | 6.55  | 9.56  | 6.49   |

## 4 结 论

通过对肉桂醛类化合物分子结构与微观二阶非线性光学性质关系的系统研究,我们得出如下结论:(1)该类化合物具有较大的分子二阶极化率,是一类值得进一步研究的有机非线性光学材料;(2)甲基和甲氧基是最为理想的供电取代基团,甲基的对位单取代和间位三取代结构以及甲氧基的对位三取代结构是最为有利于提高分子二阶极化率的;而混合多取代,对甲基间二甲氧基肉桂醛则是最佳结构。

## 参 考 文 献

- Williams D. J. . Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials. *ACS Symp. Ser.* , 1983 : 233
- D. S. Chemla, J. Zyss. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. *Academic Press, Inc.* , 1987, 2 : 220
- 袁多荣,孔 因,陶绪堂等. 一种潜在的半导体激光倍频新材料. *科学通报*, 1993, 38(10) : 955
- 曹 阳,王友良,王学业. 分子二阶极化率的程序. *计算机与应用化学*, 1991, 8 : 161
- 曹 阳,王友良,王学业. 有机分子非线性光学性质的 CNDO/S-CI 研究. *化学物理学报*, 1990, 10 : 339
- A. Dulcic, C. Flyzanis, C. L. Tang. Length dependence of the second-order optical nonlinearity in conjugated hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* , 1978, 69 : 3453

## Theoretical Study on Nonlinear Optical Properties of the Substituted Cinnamonaldehyde Derivatives

Cao Yang Zhao Bo Zuo Tao

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

**Abstract** The second-order nonlinear optical polarizabilities of a series of substituted cinnamonaldehyde derivatives using the CNDO/S-CI method and perturbation theory were calculated and the structure dependence of their nonlinear optical properties was studied. The results reveal that this kind of compounds have fairly large second-order polarizabilities. Moreover, there is close relation between the best structures and the high values of  $\beta$ . So we consider that this series of compounds are worthy of being studied further.

**Key words** second-order nonlinear optical polarizability, cinnamonaldehyde derivatives, conjugated system, nonlinear materials