

文章编号: 0253-2239(2010)05-1418-04

含亚胺和胆甾烯基液晶分子的电子光谱和二阶非线性光学性质

林 雪 冯 丹 张 荣 红 李 权 赵 可 清

(四川师范大学化学与材料科学学院, 先进功能材料四川省高校重点实验室, 四川 成都 610066)

摘要 在 B3LYP/6-31G 水平上研究了含亚胺和胆甾烯基不对称液晶二聚体的几何结构、电子吸收光谱和二阶非线性光学性质。研究表明, 该类化合物分子的最强电子跃迁主要源于分子 HOMO \rightarrow LUMO 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 对应的最大吸收波长位于 337~349 nm 范围, 属于近紫外区。减小分子的中心柔性间隔基的长度和提高端接基的吸电子能力可以增强该类液晶的二阶非光学性质。

关键词 电子光谱; 二阶非线性光学性质; 亚胺基; 胆甾烯基; 密度泛函理论

中图分类号 O614.82⁺6; O641.12⁺1; O753⁺2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103005.1418

Electronic Spectra and the Second-Order Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystalline Molecules with Imine and Cholesteryl Moieties

Lin Xue Feng Dan Zhang Ronghong Li Quan Zhao Keqing

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Sichuan Province Higher Education System, College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu, Sichuan 610066, China)

Abstract The geometry, electronic absorption spectra and second-order nonlinear optical properties of unsymmetrical liquid crystalline dimmers with imine and cholesteryl moieties were studied at the level of B3LYP/6-31G. The results showed that the maximum absorption electronic transition of the title compounds were from the highest occupied molecular orbital to the lowest unoccupied molecular orbital ($\pi\rightarrow\pi^*$), and the maximum absorption wavelength was in 337~349 nm, belonging to the UV. Decrease of central soft spacer length and increase of the attraction electron capacity of the terminal substituent group can enhance the second-order optical properties of the title compounds.

Key words electronic spectra; the second-order nonlinear optical property; imino; cholesteryl; density functional theory

1 引 言

非线性光学是研究在强激光作用下物质的响应与场强呈现非线性关系的科学。随着非线性光学的迅速发展, 大量非线性光学效应的发现, 人们对这一边缘科学越来越重视, 非线性光学成为高科技领域引人注目的分支。非线性光学材料在通讯、数据存

储和光信号处理等方面具有广泛的应用前景, 非线性光学材料综合性能的优化设计成为目前十分活跃的研究领域之一^[1~7]。具有特殊性质的有机材料在一阶超极化率(二阶非线性光学性质)领域有广泛的应用前景, 其中液晶二聚体化合物显示出非常好的一阶超极化率效应, 研究该类化合物的结构与性质

收稿日期: 2009-06-15; 收到修改稿日期: 2009-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(50811140156)、四川省教育厅自然科学基金(07ZA093)和四川师范大学科研创新团队研究基金(025156)资助课题。

作者简介: 林 雪(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子材料方面的研究。E-mail: sdlinxue@126.com

导师简介: 李 权(1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事有机分子结构性理论计算方面的研究。

E-mail: liquan6688@163.com(通信联系人)

的关系显得很有意义。在液晶二聚体化合物的研究中,对称液晶二聚体由于合成较容易,已经形成了一个很完善的研究体系,而不对称液晶二聚体则需要人们不断地去探索。人们对不对称液晶二聚体化合物的合成、结构与性能进行了广泛和深入的研究。改变不对称液晶二聚体化合物的中心柔性间隔基和末端基会对其介晶性产生影响,由此获得更优异或全新的性能。

近年来,不对称液晶二聚体的研究取得了很大的进展。汪必琴等^[8]设计合成了系列含亚胺和胆甾烯基不对称液晶二聚体,初步研究了液晶基元的末端基等对介晶性的影响。实验结果表明,随着末端取代基的极性,烷氧基的长度不同,不对称液晶二聚体化合物呈现出胆甾相或近晶相;末端基对胆甾相的稳定性由高到低依次为 CH_3O , Cl , Br , CH_3 , F 。

为进一步研究含亚胺和胆甾烯基不对称液晶二聚体结构与性能的关系,本文采用量子化学方法,计算并讨论含不同末端取代基和中心柔性间隔基的标题化合物分子的前线轨道、电子光谱和二阶非线性光学性质,为实验上设计、合成新的有价值的液晶材料提供参考数据。

2 计算方法

实验利用超瑞利散射技术可测得分子在偶极矩方向上的静态一阶超极化率,为了达到理论与实验相互比较的目的,从理论上计算其电子吸收光谱和偶极矩方向上的静态一阶超极化率 β_{μ} ,计算公式如下^[1,6,9]:

$$\beta_{\mu} = (\mu_x\beta_x + \mu_y\beta_y + \mu_z\beta_z) / (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2},$$

$$\beta_i = 1/3 \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}), \quad i, k \in (x, y, z),$$

式中 μ_x, μ_y, μ_z 分别为偶极矩在 x, y, z 方向的分量, β_i 是二阶非线性光学性质 β 在 i 方向的分量, β_{ikk} 为

三阶张量分量。

密度泛函理论 B3LYP 方法广泛用于化学与物理问题的计算研究^[9~15]。在 B3LYP/6-31G 水平上对如图 1 所示的 A, B, C, D, E, F, G, H 分子进行理论计算。对图 1(a) 中的结构有, A: $X = \text{H}$, B: $X = \text{CH}_3$, C: $X = \text{OCH}_3$, D: $X = \text{F}$; 对图 1(b) 中的结构 E: $X = \text{H}$, F: $X = \text{CH}_3$, G: $X = \text{OCH}_3$, H: $X = \text{F}$ 。

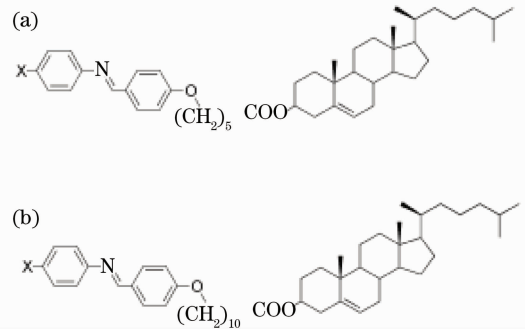


图 1 含亚胺和胆甾烯基液晶分子结构式图
Fig. 1 Structural depictions of liquid crystalline molecules with imine and cholestery moieties

3 结果与讨论

3.1 结构分子

在 B3LYP/6-31G 水平对化合物 A, B, C, D, E, F, G 和 H 分子进行结构优化和频率计算,得到其稳定构型。优化结果显示 A, B, C, D, E, F, G 和 H 8 种分子的结构相似,不同的末端基以及中心柔性间隔基对其键长、键角和二面角几乎无影响。8 种分子中 C—N 键长都为 0.1414 nm, N=C 键长都为 0.1293 nm, 分子中 C—N—C 键角约为 122.3° , 两苯环的二面角约为 35° 。

3.2 前线轨道分析与电子光谱

计算得到 A, B, C, D, E, F, G 和 H 8 种分子的前线轨道本征能量,如表 1 所示。

表 1 含亚胺和胆甾烯基液晶分子的前线分子轨道能级

Table 1 Energy level of frontier molecular orbital of liquid crystalline molecules with imine and cholestery moieties

	A	B	C	D	E	F	G	H
$E_{\text{HOMO}}/(\text{kJ/mol})$	-541.40	-529.26	-509.60	-551.30	-540.87	-527.25	-508.97	-550.75
$E_{\text{LUMO}}/(\text{kJ/mol})$	-135.26	-130.48	-126.31	-149.57	-134.81	-128.20	-125.68	-149.10
$E_g/(\text{kJ/mol})$	406.14	398.58	383.29	401.73	406.08	399.04	383.29	401.65

由表 1 可以看出,8 种分子的能隙 E_g 均在 400 kJ/mol 左右,能隙值较大,说明电子由最高已占分子轨道(HOMO)到最低未占分子轨道(LUMO)的跃迁较难。当中心柔性间隔基为五亚甲基和十亚

甲基时,分子末端接供电子基团,致使 HOMO 和 LUMO 能量升高,但能隙值减小,分子末端接吸电子基团,致使 HOMO 和 LUMO 能量降低,能隙值减小。中心柔性间隔基的长短可以同时改变

HOMO 和 LUMO 能量,但几乎不影响能隙值,即不影响电子从 HOMO 到 LUMO 的跃迁。

分析表明,8 种分子的 HOMO 和 LUMO 的电子云分布类似,如图 2 所示。8 种分子的 HOMO 和 LUMO 主要由各原子的 p 轨道构成,即 HOMO 和 LUMO 均为 π 型轨道。HOMO 轨道的电子云主要分布在两苯环和苯环间的亚胺基上,属于 π 轨道。

LUMO 轨道的电子云主要集中在两苯环和亚胺基上,是 π^* 轨道。因此,电子从 HOMO 到 LUMO 的转移类型是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。

采用 TD-B3LYP 方法计算 A,B,C,D,E,F,G 和 H 分子由基态到激发态的垂直激发能 E_v ,最大振子强度 f 和最大吸收波长 λ_{\max} ,得到电子吸收光谱,如表 2 所示。

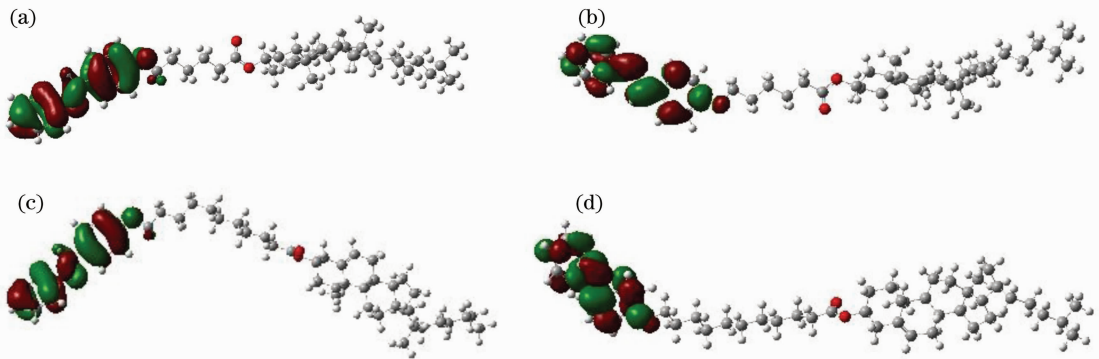


图 2 含亚胺和胆甾烯基液晶分子的前线轨道。(a) HOMO (A); (b) LUMO (A); (c) HOMO (E); (d) LUMO (E)

Fig. 2 Frontier orbital of liquid crystalline molecules with imine and cholestery moieties. (a) HOMO (A);

(b) LUMO (A); (c) HOMO (E); (d) LUMO (E)

表 2 含亚胺和胆甾烯基液晶分子的电子光谱数据

Table 2 Electronic spectra data of liquid crystalline molecules with imine and cholestery moieties

Species	λ_{\max}/nm	Orbital (coefficient)	f	E_v/eV	Transition feature
A	337.96	186 \rightarrow 187(0.53403)	0.4047	3.6686	$\pi \rightarrow \pi^*$
B	342.72	190 \rightarrow 191(0.56201)	0.5020	3.6117	$\pi \rightarrow \pi^*$
C	349.23	194 \rightarrow 195(0.59694)	0.6560	3.5502	$\pi \rightarrow \pi^*$
D	337.46	190 \rightarrow 191(0.54455)	0.4763	3.6740	$\pi \rightarrow \pi^*$
E	337.81	206 \rightarrow 207(0.53395)	0.3975	3.6702	$\pi \rightarrow \pi^*$
F	342.47	210 \rightarrow 211(0.56212)	0.4971	3.6202	$\pi \rightarrow \pi^*$
G	349.39	214 \rightarrow 215(0.59696)	0.6505	3.5486	$\pi \rightarrow \pi^*$
H	337.48	210 \rightarrow 211(0.54485)	0.9849	3.6738	$\pi \rightarrow \pi^*$

计算结果显示,所研究的 8 个分子的最大吸收源于 HOMO \rightarrow LUMO 轨道的跃迁,对最大吸收的贡献最大,对应的最大吸收波长均位于 337~349 nm 范围,属于近紫外光区域。

由表 2 分析可得:对于相同的末端基,不同的中心柔性间隔基长度几乎不影响最大吸收波长。中心柔性间隔基无论为五亚甲基还是十亚甲基,末端基接强吸电子基时,对最大吸收波长几乎无影响,当末端基为供电子基时,最大吸收波长会发生红移,基团的供电子性越强,最大吸收波长红移程度越大。这与文献[8]报道的化合物清亮点高低顺序一致,因此,液晶化合物分子的清亮点与电子吸收存在一定关系,可以预测要提高化合物的清亮点可以在这类分子的末端接强供电子基团。

3.3 二阶非线性光学性质

对 A,B,C,D,E,F,G 和 H 分子进行静态二阶非线性光学性质的计算。结果如表 3 所示。

由表 3 可知,当中心柔性间隔基为五亚甲基和十亚甲基时,端接吸电子基分子(D 和 H 分子)的偶极矩明显大于端接供电子基(B,C 和 F,G 分子)和不接基团分子(A 和 E 分子),说明分子的极性在端接吸电子基时明显增大。中心柔性间隔基无论为五亚甲基还是十亚甲基,末端基接吸电子基时,分子的二阶非线性光学性质明显增大,当末端基为供电子基时,二阶非线性光学性质明显减小,基团的供电子性越强,二阶非线性光学性质减小程度越大。因此,可以预测这类分子引入不同的强吸电子基修饰可以不同程度地提高分子的二阶非线性光学性质,但可能会降低化合物的清亮点。

表 3 含亚胺和胆甾烯基液晶分子的偶极矩, 线性和二阶非线性光学性质

Table 3 Dipole moment and linear or second-order nonlinear optical property of liquid crystalline molecules with imine and cholestery moieties

	μ (a. u.)	α (a. u.)	β_x (a. u.)	β_y (a. u.)	β_z (a. u.)	β'_z (a. u.)
A	1.293	524.00	-1631.47	1982.70	-6.46	-2107.39
B	1.116	541.72	-1435.79	1319.31	80.19	-1481.62
C	1.433	551.69	-376.70	-206.21	-153.84	-414.21
D	2.079	525.68	-1695.83	1535.03	-120.05	-2044.09
E	1.028	576.92	-557.53	2265.65	-775.41	-1717.66
F	1.241	592.25	-1298.37	-263.60	1114.95	-1701.95
G	1.162	602.76	-29.75	-144.90	133.48	-51.59
H	1.724	578.52	-517.70	2027.32	-620.30	-2009.97

末端基相同, 中心柔性间隔基由五亚甲基变成十亚甲基时, 这类分子的二阶非线性光学性质减小。增加中心柔性间隔基的长度使标题化合物分子的含亚胺共轭基团的共轭性降低, 致使非线性光学性质减小。

4 结 论

采用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G 水平上分别对 A, B, C, D, E, F, G 和 H8 个分子进行结构优化、电子光谱和非线性光学性质计算。结果显示, 所研究的 8 个分子的最大吸收源于 HOMO→LUMO 的跃迁, 对应的最大吸收波长位于 337~349 nm 范围, 属于近紫外光区域。当末端基接吸电子基时, 对最大吸收波长几乎无影响, 将明显增大二阶非线性光学性质。当末端基为供电子基时, 最大吸收波长发生红移, 二阶非线性光学性质明显减小, 基团的供电子性越强, 最大吸收波长红移程度越大, 二阶非线性光学性质减小程度越大。减小分子的中心柔性间隔基的长度和提高端接基的吸电子能力可以提高该类液晶的二阶非光学性质。中心柔性间隔基长度几乎不影响最大吸收波长。

参 考 文 献

- 1 J. Guthmuller, D. Simon. Linear and nonlinear optical response of aromatic amino acids; a time-dependent density functional investigation [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**(32): 9967~9973
- 2 C. G. Liu, Y. Q. Qiu, S. L. Sun *et al.*. DFT studies on second-order nonlinear optical properties of mono (salicyladiminato) Nickel (II) polyenyl Schiff base metal complexes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **443**(1-3): 163~168
- 3 C. G. Liu, Y. Q. Qiu, S. L. Sun *et al.*. DFT study on second-order nonlinear optical properties of a series of mono schiff-base M(II) (M = Ni, Pd, Pt) complexes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **429**(4-6): 570~574
- 4 He Benqiao, Liao Qing, Huang Yong. Random lasing in a cholesteric liquid crystal polymer solution[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1477~1480
何本桥, 廖青, 黄勇. 胆甾型液晶溶液膜中的随机激光[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1477~1480
- 5 Feng Jikang. Investigation on molecular design of the nonlinear optical materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63**(14): 1245~1256
封继康. 非线性光学材料的分子设计研究[J]. *化学学报*, 2005,

63(14): 1245~1256

- 6 Li Guangxue, Peng Xinhua, Lü Chunxu. Theoretical studies of second-order nonlinear optical properties of benzo five-membered heterocyclic squaraine derivatives[J]. *Chin. J. Organic Chem.*, 2006, **26**(6): 839~844
李广学, 彭新华, 吕春绪. 含苯并五元环酸衍生物的二阶非线性光学性质的理论研究[J]. *有机化学*, 2006, **26**(6): 839~844
- 7 Wang Fangfang, Zhang Kun, Zhu Baohua *et al.*. Substituent effect on the third-order nonlinear optical properties of porphyrin compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 132~137
王芳芳, 张琨, 朱宝华等. 取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 132~137
- 8 Wang Biqin, Jian Zhongbao, Zhao Keqing *et al.*. Synthesis and mesomorphism of unsymmetrical liquid crystalline dimers with imine and cholesteryl moieties[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(22): 2570~2576
汪必琴, 简忠保, 赵可清等. 含亚胺和胆甾烯基不对称液晶二聚体的合成及介晶性[J]. *化学学报*, 2007, **65**(22): 2570~2576
- 9 Chen Junrong, Xu Buyi, Cai Jing *et al.*. Theoretical studies on electronic spectra and second-order nonlinear optical properties of cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ancillary ligands [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, **66**(13): 1513~1517
陈俊蓉, 徐布一, 蔡静等. 含长链 β -二酮环金属铂配合物的电子光谱和二阶非线性光学性质的理论研究[J]. *化学学报*, 2008, **66**(13): 1513~1517
- 10 Hu Jingdan, Cai Jing, Chen Junrong *et al.*. Study on charge transport properties of hexaazatriphenylene and its derivatives [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(9): 5464~5468
胡競丹, 蔡静, 陈俊蓉等. 六氮杂苯并菲及其衍生物电荷传输性质的理论研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(9): 5464~5468
- 11 Li Quan, Sun Dingguang, Zhao Keqing. The structure and property of hydrogen bond in triazines-(water)₃ cluster[J]. *J. Sichuan Normal Univ (Nat. Sci. ed.)*, 2008, **31**(4): 440~444
李权, 孙定光, 赵可清. 三氮杂苯-(水)₃ 簇氢键结构性性质[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2008, **31**(4): 440~444
- 12 Feng Liping, Liu Zhengtang, Xu Bing. First-principles calculations of electronic structure and optical properties of C-HfO₂[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2191~2194
冯丽萍, 刘正堂, 许冰. 立方晶相 HfO₂ 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2191~2194
- 13 Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1347~1352
侯清玉, 张跃, 张涛. 含氧空位锐钛矿 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1347~1352
- 14 Liu Jiangang, Zhao Wuzhou, Gao Wei *et al.*. Calculations on optical properties of cubic TiBN[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 398~402
牛建钢, 赵五洲, 高巍等. 立方型 TiBN 的光学性质的计算[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 398~402
- 15 A. P. Eric, J. Denis, A. Carlo *et al.*. Revisiting the nonlinear optical properties of polybutatriene and polydiacetylene with density functional theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **456**: 101~104