

长链 β -二酮环金属铂配合物的紫外-可见吸收光谱和三阶非线性光学系数的理论研究

袁 波 卫 航 杨 帆 李 权 骆开均 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 采用含时密度泛函理论(TDDFT)B3LYP对6个长链 β -二酮环金属铂配合物分子的紫外-可见吸收光谱进行理论计算。结果表明,基态到第一激发态的跃迁来源于金属到配体和配体到配体的混合跃迁。该6个分子的最大吸收波长均在402~405 nm范围内,属于近紫外区。使用有限场(FF)方法对6个配合物分子的三阶非线性光学(NLO)系数的理论计算。结果显示,该类配合物分子具有较好的三阶非线性光学系数(为 10^5 数量级)。并在C1~C14范围内增加 β -二酮碳链的长度以及在配体苯环或吡啶环上分别引入甲基供电子基,均有利于增大配合物的三阶NLO性质。

关键词 材料;环金属铂配合物;紫外-可见吸收光谱;三阶非线性光学性质;含时密度泛函理论

中图分类号 O641.12⁺1; O614.82⁺6 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0416005

Theoretical Studies on UV-Vis Absorption Spectra and the Third-Order Nonlinear Optical Coefficients of Cyclometalated Platinum Complexes with Long Chain β -Diketonate Ancillary Ligands

Yuan Bo Wei Hang Yang Fan Li Quan Luo Kaijun 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 time-dependent density functional theory (TD-DFT) B3LYP method is used to investigate the UV-vis absorption spectra of six cyclometalated platinum complexes with long-chain β -diketonate ancillary ligands. The results indicate that the electronic transition from the ground state to the first excited state is ligand-to-ligand charge transfer (LLCT) and metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transition. The maximum absorption wavelength of the six compounds is around in the range of 402~405 nm due to the near ultraviolet region. The finite field (FF) method is used to investigate the third-order nonlinear optical properties of the six complexes. The results show that these complexes display good third-order nonlinear optical coefficients (in 10^5 order of magnitude). From one to fourteen carbon atoms range, increasing β -diketonate carbon chain length and introducing methyl respectively in the ligands benzene or pyridine are both conducive to increase the third-order nonlinear optical properties.

Key words materials; cyclometalated platinum complexes; UV-vis absorption spectra; third-order nonlinear optical properties; time-dependent density functional theory

OCIS codes 160.4330; 190.4710; 300.6170; 300.6540; 300.6550

1 引 言

近年来,随着非线性光学(NLO)的迅速发展,大量非线性光学效应被发现,人们对这一边缘学科

越来越重视,NLO已成为高科技领域引人注目的分支。非线性光学材料在图像处理、全光开关、光学储存和记忆系统等领域有着较大的应用潜力,设计非

收稿日期: 2010-08-17; **收到修改稿日期**: 2010-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(50973076)、四川省科技计划项目(2010JY0041)和四川师范大学科研基金(09ZDL03, 025156)资助课题。

作者简介: 袁 波(1989—),男,本科,主要从事有机材料的分子设计与计算等方面的研究。E-mail: yuanbo226@163.com

导师简介: 李 权(1966—),男,博士,教授,主要从事有机材料的分子设计与计算等方面的研究。

E-mail: liquan6688@163.com(通信联系人)

线性光学特性强而响应速度极快的新型材料成为这一领域的主要课题之一^[1~8]。三阶光学非线性不要求非中心对称结构的分子结构和分子内的电荷转移作用,也不要求宏观的有序性。因此,三阶非线性光学材料的研究前景十分广阔。含过渡金属的有机配合物分子含有的非定域的 π 电子共轭体系和分子内的电荷转移均是影响非线性光学性质的重要因素。含过渡金属的有机配合物分子具有优良的非线性光学性质,越来越受到人们的重视^[9~13]。

2002年,由Thompson等^[14]研究合成一类环金属铂配合物,并研究了磷光光谱和电致发光性能。由于重金属铂原子的引入,产生了强自旋-轨道耦合作用,配合物表现出更好的光学性质^[14,15]。骆开均等^[16]合成了一组含有长链 β -二酮的环金属铂配合物,在前期的理论研究发现,含长链 β -二酮环金属铂配合物具有良好的二阶非线性光学性质,并在一定长碳链的范围内,随碳链增长其二阶NLO系数有增大的趋势^[17]。因此,本文选择在 $C_1 \sim C_{14}$ 的碳链

范围内计算模拟标题化合物分子的紫外-可见吸收光谱,计算三阶非线性光学性质,讨论其激发态性质以及碳链长短与配体取代基的引入对三阶非线性光学性质的影响。

2 计算方法

使用密度泛函理论 B3LYP 方法,金属原子采用 LanL2DZ 基组和有效原子核势,非金属原子采用 6-31G* 基组,对如图 1 所示的六个配合物分子进行结构优化和频率计算,得到无虚频的稳定构型。在此基础上,用 TD-B3LYP 方法计算标题化合物的紫外-可见吸收光谱。通过计算系列不同电场强度下分子的总能量,依据有限场的定义用 FORTRAN 程序编程以解方程组,计算得到了 6 个化合物分子的三阶非线性光学系数 γ :

$$\gamma = (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz})/5. \quad (1)$$

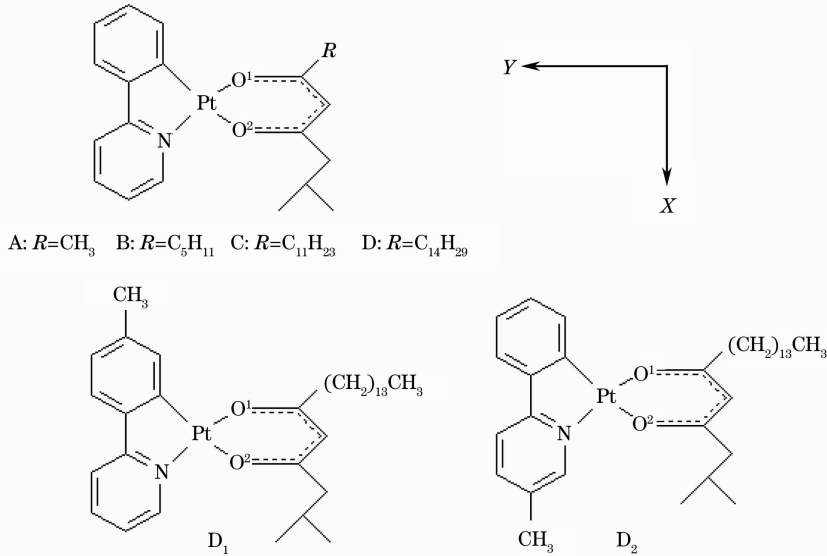


图 1 化合物 A, B, C, D, D_1 , D_2 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of compound A, B, C, D, D_1 and D_2

3 结果与讨论

3.1 结构优化

对图 1 所示的 6 个配合物分子的结构优化结果显示,该类配合物分子中,Pt 原子与苯环、吡啶环,几乎趋于一个平面,使得 Pt 原子与 β -二酮羰基配体易于构成共轭体系,有利于金属 Pt 原子和共轭场之间的电荷转移,使得分子具有较大的非线性光学性质。

3.2 分子前线轨道与电子光谱

配合物的光谱性质与分子的电子结构相关。为研究长链 β -二酮环金属 Pt 配合物的电子跃迁实质,在得到优化构型的基础上,Pt 原子使用 LanL2DZ 基组和有效核势,C,H,O,N 原子使用 6-31++G** 基组,采用含时密度泛函理论 TD-B3LYP 方法计算 6 个化合物分子的 50 个单重-单重激发态,表 1 给出 6 个分子的前线轨道本征能量,分子前线轨道如图 2 所示。

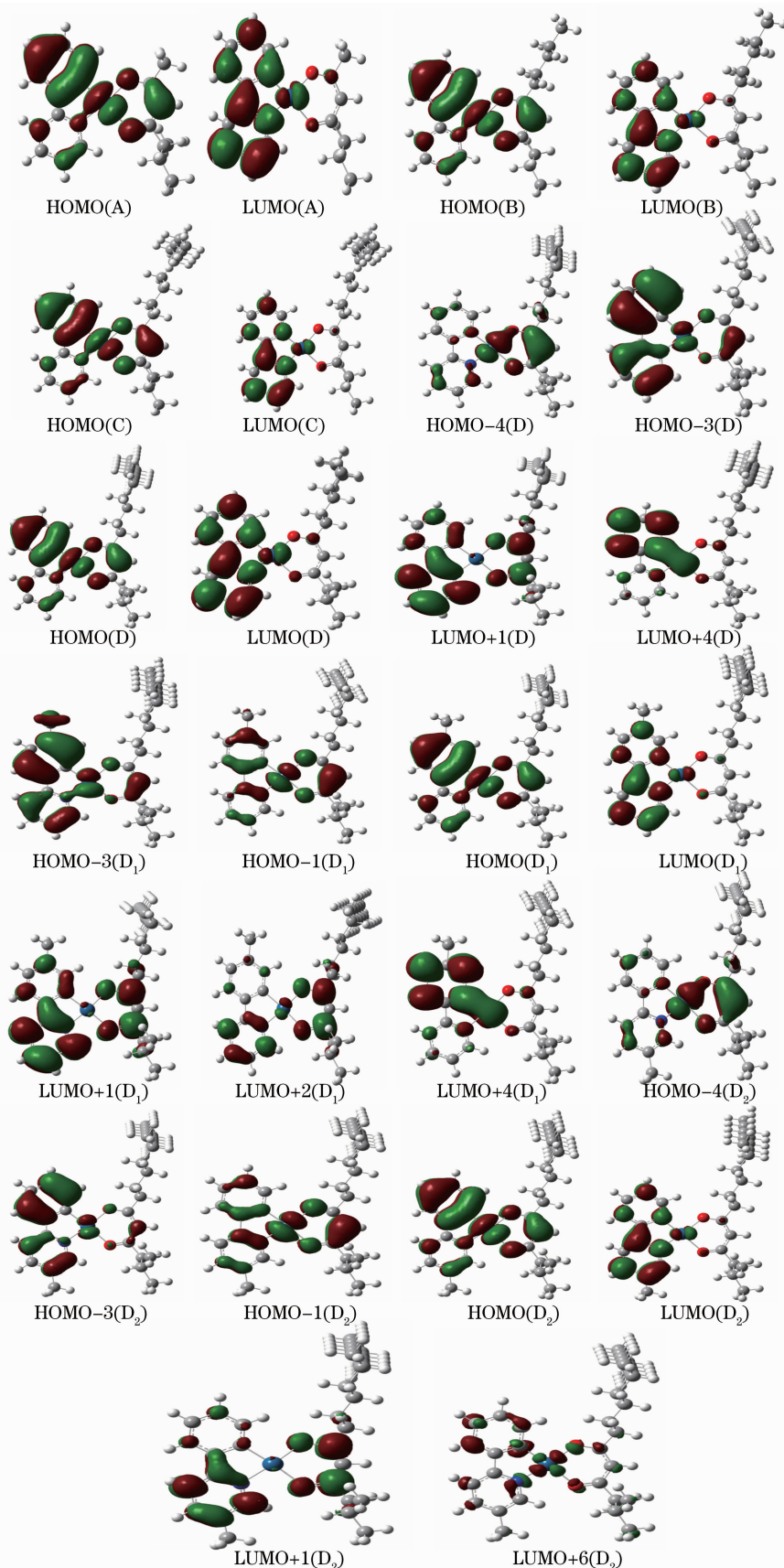


图 2 标题化合物的前线分子轨道

Fig. 2 Frontier molecular orbital for the title compounds

表 1 标题化合物分子的前线轨道能级 /eV

Table 1 Energy level of frontier molecular orbital for title compounds /eV

Compound	A	B	C	D	D ₁	D ₂
E_{HOMO}	-5.666	-5.658	-5.557	-5.656	-5.603	-5.598
E_{LUMO}	-1.881	-1.876	-1.766	-1.875	-1.805	-1.818
E_{g}	3.785	3.782	3.792	3.781	3.798	3.799

配合物的稳定性与最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能隙值密切相关。由表 2 可知,6 个分子的能隙值均在 3.789 eV 左右,

说明电子从基态跃迁到激发态较容易,分子的前线轨道能量和能隙均不随碳链的增长和左边配体上甲基位置的不同而改变。

表 2 标题化合物分子的电子激发能(E)、振子强度(f)和主要跃迁性质Table 2 Calculated excitation energies (E), oscillator strengths (f) and corresponding transition property for the intensive electronic excitations of the title compounds

	λ /nm	E /eV	f	Major contribution
A	404.3	3.07	0.0272	H→L(84%)
	279.2	4.44	0.1309	H-4→L(50%),H-3→L+1(13%),H-1→L+2(12%)
	266.5	4.65	0.1302	H-3→L+1(69%),H-4→L(8%)
	238.3	5.20	0.2460	H→L+4(32%),H-4→L+2(24%),H-1→L+4(10%)
B	404.5	3.07	0.0288	H→L(83%)
	279.9	4.43	0.1475	H-4→L(49%),H-1→L+2(14%),H-3→L+1(12%)
	239.3	5.18	0.2932	H→L+4(41%),H-4→L+2(22%),H-1→L+4(11%)
C	404.0	3.07	0.0250	H→L(81%)
	277.1	4.47	0.1132	H-4→L(37%),H-6→L(18%),H-1→L+2(10%)
	260.9	4.75	0.1481	H-3→L+1(73%)
	235.0	5.28	0.2305	H→L+3(41%),H-1→L+3(30%),H-4→L+2(12%)
D	404.6	3.06	0.0292	H→L(83%)
	279.9	4.43	0.1483	H-4→L(49%),H-1→L+2(14%),H-3→L+1(12%)
	266.5	4.65	0.1268	H-3→L+1(69%)
	239.3	5.18	0.2966	H→L+4(42%),H-4→L+2(21%),H-1→L+4(10%)
D ₁	402.9	3.08	0.0320	H→L(85%)
	294.4	4.21	0.1377	H-1→L+2(41%),H-3→L(24%),H-4→L(19%)
	273.7	4.53	0.1357	H-3→L+1(49%),
	240.4	5.16	0.2905	H→L+4(34%),H-4→L+2(25%)
D ₂	404.9	3.06	0.0310	H→L(85%)
	279.6	4.43	0.1446	H-4→L(52%),H-1→L+2(14%),H-3→L+1(13%)
	266.0	4.66	0.1498	H-3→L+1(65%)
	240.5	5.16	0.1246	H→L+4(34%),H→L+6(26%),H→L+5(10%)
	239.0	5.19	0.1952	H→L+6(34%),H-4→L+2(15%) H→L+5(10%),H→L+4(10%)

由图 2 可知,该类配合物分子的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道均由不同的原子轨道混合组成。HOMO 轨道主要由 Pt 原子的 d 轨道和苯环的(轨道构成,LUMO 轨道主要由吡啶环的 π^* 反键轨道和苯基的 π^* 反键轨道组成。配合物从 HOMO 到 LUMO 的跃迁,电子云主要发生由羰基和 Pt 原子到吡啶环上的转移,同时伴随着苯环到吡啶环的转移,属于金属到配体的电荷转移(MLCT)和配体之间的电荷转移(LLCT),电子转移类型是 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$,与参考文献[17]实验结果一致。

模拟的电子光谱如图 3,4 所示。由图 3,4 以及表 2 可知,该类配合物的最低能量的电子跃迁主要来自于 HOMO 到 LUMO 的跃迁,属于 MLCT 和 LLCT。对比 A,B,C,D 4 种化合物,碳链的增长,对其电子激发能(E)、振子强度(f)和主要跃迁性质几乎无影响,4 种化合物的最低能量跃迁的吸收波长在 404 nm 左右,最大吸收波长在 238 nm 左右, β -二酮碳链的长度对电子吸收光谱几乎无影响,这与文献[16]结果一致。主要贡献为 HOMO 到 LUMO+4 的跃迁,属于配体 β -二酮羰基环到配体苯环之间的跃迁

(LLCT), 电子跃迁类型为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。由图 3, 4 和表 2 可知, 该类配合物在 340 nm 左右存在明显吸收峰, 对应 HOMO \rightarrow LUMO+1 的电子跃迁, 属于 MLCT 和 LLCT, 电子转移类型是 $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow \pi^*$, 与最低能量跃迁类型一致。该类配合物在 270 nm 左右有个强吸收峰, 主要为 LLCT。由此可看出, 此类配合物的 HOMO 到 LUMO, HOMO 到 LUMO+1 的低能吸收跃迁属于 MLCT 和 LLCT 的混合跃迁, 在 300 nm 以下的高能吸收跃迁, 主要是 LLCT, 与参考文献[16] 实验结果一致。比较 D, D₁ 和 D₂, 在配体苯环或吡啶

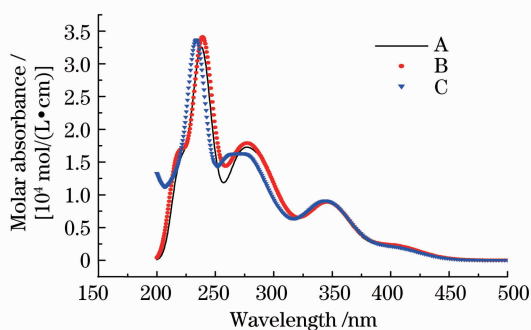


图 3 化合物 A, B 和 C 分子的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-vis absorption spectrum of A, B and C molecules

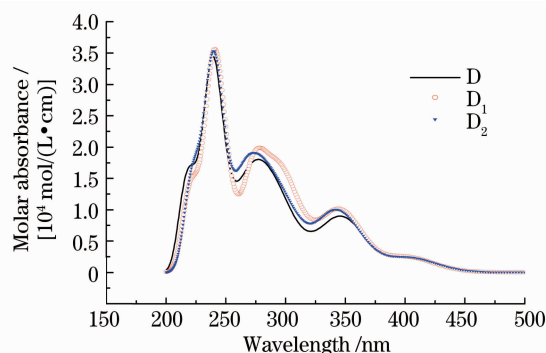


图 4 化合物 D, D₁ 和 D₂ 分子的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-vis absorption spectrum of D, D₁ and D₂ molecules

环上引入甲基, 没有破坏配合物中 Pt 原子与苯环, 吡啶环, β -二酮羰基环的平面共轭性, 因此对其紫外吸收光谱几乎无影响。

3.3 三阶非线性光学性质

由表 3 可知, 随碳链的增长, 线性光学系数 α 和二阶非线性光学系数 β_{μ} 均有增大的趋势, 计算所得二阶非线性光学系数与前期采用解析法计算结果^[17] 比较吻合, 说明采用有限场 (FF) 法对标题化合物分子的三阶非线性光学系数的计算结果可靠。

表 3 标题化合物分子的线性光学系数 α 和二阶 β_{μ} 与三阶非线性光学系数 γ

Table 3 Linear optical coefficient α , the second-order β_{μ} and the third-order nonlinear optical coefficient γ of the title compounds

	α	β	γ_{xxxx}	γ_{xyxy}	γ_{xzzz}	γ_{yyyy}	γ_{yyzz}	γ_{zzzz}	γ (a. u.)
A	295.8	-1194.4	262963.0	82716.1	28395.1	159259.3	24691.4	43209.9	147407.4
B	347.9	-1577.6	207407.4	67901.3	37037.1	325925.9	28395.1	56790.1	171358.0
C	422.2	-1665.2	240740.8	75308.7	50617.3	332098.8	37037.0	102469.1	200246.9
D	459.6	-1661.1	240740.7	77777.8	54321.0	338271.6	38271.6	123456.8	208642.0
D ₁	475.7	-2116.6	306172.8	76543.2	53086.4	337037.0	38271.6	127160.5	221234.6
D ₂	475.1	-1541.9	306172.8	86419.7	53086.4	308642.0	64093.8	118518.5	228106.7

该类配合物具有较大的三阶非线性光学系数, 从分量可以看出, γ_{xxxx} 和 γ_{yyyy} 最大, 说明在 xy 平面内的金属 Pt 原子、主配体 2-苯基吡啶和辅配体 β -二酮羰基环构成的共轭体系的电荷跃迁是产生三阶非线性光学性质的主要原因, 其中 Y 方向上的金属 Pt 原子到 β -二酮羰基环配体上的跃迁 (MLCT) 的贡献最大。对比 A, B, C 和 D 配合物的 γ 值, 随碳链的增长, 三阶 NLO 系数逐渐增大, 与二阶非线性光学系数趋势相同, 这主要是因为烷基具有一定的供电子能力, 在一定长的碳链范围内, 烷基链越长, 供电子能力越强, 这在一定程度上增加了分子共轭体系的长度, 有利于电荷的转移, 从而表现出更好的非线性光学性质。同时还可看出, 随碳链的增长, A, B,

C 和 D 分子的三阶 NLO 系数增加的绝对差值逐渐减小, 这主要是因为碳链太长, 空间位阻效应将导致共轭体系中电子云的离域作用, 不利于电荷的流动, 导致其 γ 值增加趋势减小。因此, 比较 D, D₁ 和 D₂ 分子可知, 在配体苯环或吡啶环上引入甲基, D₁ 和 D₂ 分子的三阶 NLO 均呈现增大趋势, 说明在配体苯环或吡啶环上引入供电子基甲基, 在一定程度上可增大配体苯环或吡啶环和金属 Pt 原子上电子云密度, 有利于 XY 平面内的电荷跃迁, 特别是 X 方向上的 LLCT 和 Y 方向上的 MLCT, 这两个方向上的电荷跃迁均是增强三阶 NLO 系数的重要因素。由此可以预测, 对一定链长的长链 β -二酮环金属铂配合物, 在配体苯环或吡啶环上增加具有供电

子能力的基团,有利于改善体系的三阶非线性光学性质,从而获得良好的非线性光学材料。

4 结 论

对 6 个长链 β -二酮环金属铂配合物的电子光谱和三阶非线性光学性质的理论计算结果表明,该类配合物的最大波长的吸收源于配体到配体和金属到配体的混合跃迁,最强吸收源于配体与配体之间的跃迁,碳链的增长和在配体苯环或吡啶环上引入供电子甲基对配合物的紫外-可见吸收几乎没有影响。该类配合物的三阶非线性光学性质与碳链的增长和配体苯环或吡啶环的取代基性质密切相关,在一定范围内,增长碳链,在配体苯环或吡啶环上引入甲基供电子基,可增大其三阶非线性光学系数。其非线性光学性质主要来源于金属到配体的 $d-\pi^*$ 和配体到配体间的 $\pi-\pi^*$ 电荷跃迁。因此,可尽量选取含有一定链长的长链 β -二酮环金属铂配合物,以及能增强金属到配体与配体到配体间电荷跃迁的取代基来设计合成良好的 β -二酮环金属铂配合物类非线性光学材料。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 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
- 3 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
- 4 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性质的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 132~137
- 5 Li Xuemei, Li Quan, Zhao Keqing. Spectra and second-order nonlinear optical properties of thiazole chromophores with active hydroxyethyl group under the external electric field [J]. *J. Sichuan Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2010, **33** (2): 231~234
李雪梅, 李 权, 赵可清. 外场作用下含羟乙基活性基团的噻唑生色分子光谱和二阶非线性光学性质[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2010, **33**(2): 231~234
- 6 Feng Jikang. Investigation on molecular design of the nonlinear optical materials [J]. *Acta Chim. Sin.*, 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
- 7 Gao Lili, Chen Yu, He Nan *et al.*. Studies on the nonlinear optical and optical limiting properties of perfluorinated titanium

- (IV) phthalocyanines [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30** (4): 1122~1129
- 高丽丽, 陈 彧, 何 楠等. 全氟取代的钛酞菁衍生物的非线性光学和光限幅性能研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30** (4): 1122~1129
- 8 Xiao Lixin, Hu Shuangyuan, Kong Sheng *et al.*. Small organic molecules for blue electroluminescence [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1895~1903
- 肖立新, 胡二元, 孔 胜等. 蓝色荧光小分子电致发光材料[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1895~1903
- 9 Zhou Yadong, Zeng Heping, Jing Huilian *et al.*. Research progress of 8-hydroxyquinoline metal complexes in electroluminescent devices [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2006, **26**(6): 783~792
- 周亚东, 曾和平, 靖慧莲等. 8-羟基喹啉金属配合物在电致发光器件中的应用研究进展[J]. *有机化学*, 2006, **26**(6): 783~792
- 10 Hong Tao, Wu Kechen, Mang Chaoyong *et al.*. TDDFT studies on the electronic structures and nonlinear optical properties of two pt complexes [J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2004, **23** (7): 788~792
- 洪 涛, 吴克琛, 莽朝永等. 含 Pt 配合物电子结构和非线性光学性质的 TDDFT 研究[J]. *结构化学*, 2004, **23**(7): 788~792
- 11 Cai Jing, Chen Junrong, Zeng Wei *et al.*. DFT studies on electronic spectrum and the second-order nonlinear optical properties of the chiral camphor-derived β -diketonate [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2009, **25**(4): 629~634
- 蔡 静, 陈俊蓉, 曾 薇等. 樟脑型 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 DFT 研究[J]. *无机化学学报*, 2009, **25**(4): 629~634
- 12 Cai Jing, Zeng Wei, Li Quan *et al.*. DFT studies on electronic spectrum and second-order nonlinear optical properties of 8-quinolinolate metal complexes [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2009, **58**(20): 5259~5265
- 蔡 静, 曾 薇, 李 权等. 8-羟基喹啉过渡金属配合物电子光谱和二阶非线性光学性质的 DFT 研究[J]. *化学学报*, 2009, **58**(20): 5259~5265
- 13 Qian Ying, Liu Juzheng, Wu Jianyao *et al.*. Second-order nonlinear optical property of ferrocenyl derivative [J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(10): 1311~1314
- 钱 鹰, 刘举正, 吴建耀等. 二茂铁衍生物的二阶非线性光学性质研究[J]. *光学学报*, 1997, **17**(10): 1311~1314
- 14 J. Brooks, Y. S. Babayan, S. Lamansky *et al.*. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated platinum complexes [J]. *Inorg. Chem.*, 2002, **41**(12): 3055~3067
- 15 J. Kavitha, S. Y. Chang, Y. Chi *et al.*. In search of high-performance platinum (II) phosphorescent materials for the fabrication of red electroluminescent devices [J]. *Advanced Functional Mater.*, 2005, **15**(2): 223~230
- 16 Luo Kaijun, Xu Lingling, Peng Junbiao *et al.*. Microwave synthesis and electroluminescent characteristic of phosphorescent cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ancillary ligands [J]. *J. Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2007, **39**(5): 53~58
- 骆开均, 徐玲玲, 彭俊彪等. 含长链 β -二酮环金属铂配合物的微波合成及其电致发光器件性能[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2007, **39**(5): 53~58
- 17 Chen Junrong, Xu Buyi, Cai Jing *et al.*. Theoretical studies on electronic spectrum and second-order nonlinear optical properties of cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ancillary ligands [J]. *Acta Chim. Sin.*, 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