

C_{60} 异噁唑环衍生物的结构、 电子光谱和非线性光学性质的研究*

方 亮, 许 旋**, 王炳锋, 王炳灿, 曾宪栋
(华南师范大学化学系, 广州 510631)

摘 要: 应用半经验 AM1 量子化学方法研究了 8 种 C_{60} 异噁唑环衍生物的结构, 以 AM1 优化几何构型为基础, 用 ZINDO/CIS 方法计算了目标分子的电子光谱. 结果表明, 异噁唑环的引入导致 HOMO 与 LUMO 间的能级差减小, C_{60} 母体与加成基团之间存在分子内电荷转移. 计算所得电子光谱值与实验结果较吻合, 几种化合物在 400 nm 以上均产生非 C_{60} 特征吸收峰, 这些峰是电荷从加成基团向 C_{60} 部分转移产生的. 用 FF/AM1 方法计算了分子非线性光学系数 α 、 β 、 γ 值, 在所得计算结果上推测了影响体系非线性光学系数效应的因素.

关键词: C_{60} 异噁唑环衍生物; 电子光谱; 非线性光学性质; AM1; INDO/CIS; FF/AM1

中图分类号: O626 文献标识码: A

Theoretical Studies on Structures, Electronic Spectra and Nonlinear Optical Properties of Isoxazolo-Fullerene Derivatives

Fang Liang, Xu Xuan**, Wang Bingfeng, Wang Bingcan, Zeng Xiandong
(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract The AM1 semiempirical calculation method was employed to study the structures and electronic properties of a series of isoxazolo-fullerene derivatives. Based on the AM1 geometry optimization, the electronic spectra of molecules were studied by using ZINDO/CIS methods. The results indicated the HOMO-LUMO energy gaps of those isoxazolo-fullerenes were lower than that of C_{60} . There existed the intramolecular electron transfer from the additional section to C_{60} moiety. The electronic spectrum data showed that the exception of the absorption was beyond 400 nm. The results were in good accordance with the experiment results. Nonlinear optical susceptibilities α , β and γ of molecules were calculated according to Finite Field (FF)/AM1, and the influence of molecular structures on nonlinear optical properties was examined.

Keywords Isoxazolo-Fullerene derivatives, Electronic spectra, Nonlinear optical properties, AM1, INDO/CIS, FF/AM1

1 引 言

C_{60} 具有高度离域的 π 电子、较高的电子亲和势

((2.7 ± 0.1) eV), 是很好的电子受体, 其通过共价连接电子给体, 构成 D-A 电荷转移体系. 近年来的研究结果指出, 分子基有机非线性光学 (NLO) 材料

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** Corresponding author, Email: xuxuan@senu.edu.cn Received 31 December 2003; in final form 9 June 2004.

具有许多优越的 NLO 性质^[2],其中 D- π -A 型分子被公认为有较高的 NLO 超极化率,因而设计和合成具有大的 NLO 响应的新型有机分子倍受关注. 已有很多基于 C₆₀ 的 D-A 体系出现,封继康等对其中一些化合物的非线性光学性质进行了研究并取得了有意义的结果^[2-5]. 最近, Hermann 等又通过 C₆₀ 与氰氧化物的 [2 + 3] 环加成反应合成了一系列新的 C₆₀ 异噻唑环衍生物^[6].

本工作拟运用量子化学方法对上述含噻吩环的几种 C₆₀ 异噻唑环衍生物(见图 1)的几何结构、电子光谱及 NLO 性质等进行理论研究,体系 1 为 C₆₀ 异噻唑环衍生物最简结构,体系 1~3 的实验合成均有报道^[6],为比较异噻唑环上取代基差异给体系带来的性质变化,设计了体系 4~8.

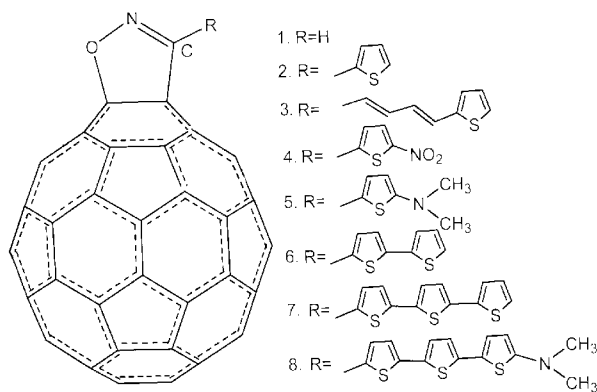


图1 体系 1~8 的结构模型

Fig. 1 The geometric structure of compounds 1~8

2 理论方法

采用 Gaussian 98 量子化学程序包在 AM1 水平上对以上化合物进行全几何优化^[7],得到稳定的分子几何构型. 而 ZINDO 方法对计算有机共轭分子的紫外可见光谱结果较合理^[8,9],故取前线分子轨道的 14 个高占据轨道和 14 个低空轨道,共产生 196 个单电子激发态,加上基态共 197 个组态,进行 ZINDO/CIS 组态相互作用计算,求得基态和各激发态的跃迁能和振子强度,得到电子光谱.

在外加电场 E 作用下,分子内的电子密度会重新分布,可表示为:

$$U(E) = U_0 - \sum_i \mu_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3} \sum_{ijk} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l \dots \quad (1)$$

式中, U_0 为无外场时分子的总能量; E_i 为外电场在 i 方向的分量; μ_i 为分子偶极矩向量 i 方向的分量; α 、 β 、 γ 分别为一阶、二阶、三阶非线性光学系数.

Fowler 采用从头算 6-31G* 方法计算了 C₆₀ 的非线性光学系数 $\alpha = 65.5 \times 10^{-24}/\text{esu}^{[10]}$,与本工作采用 FF/AM1 方法计算的结果 $\alpha = 64.21 \times 10^{-24}/\text{esu}$ 相当吻合,说明采用 AM1 方法讨论其光学性质的规律性还是较为合理的. 因此,本工作采用量子化学计算软件包 MOPAC 中的 FF/AM1 方法计算其 NLO 系数 α 、 β 、 γ 值. FF 法^[11]的特点是把外加电场与分子中电荷的相互作用项作为微扰项直接加入到分子的 Hamiltonian 中.

α 值是极化率各向同性分量的平均值,

$$\alpha = \sum_i \frac{\alpha_{ii}}{3} \quad (2)$$

β 值为沿着偶极矩方向第一超极化率张量的分量,

$$\beta_\mu = \frac{3}{5} \frac{\beta \cdot \mu}{\|\mu\|} \quad (3)$$

$$\beta \cdot \mu = \beta_x \cdot \mu_x + \beta_y \cdot \mu_y + \beta_z \cdot \mu_z$$

γ 值是 γ 张量的平均值,

$$\gamma = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xzzx} + \gamma_{yyzz})] \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 几何构型

用 AM1 方法对体系 1~8 进行几何结构优化,得到体系 1 和体系 3 为 C_s 对称性,其它为 C₁ 对称性. 为保持可比性,同样在 AM1 水平上对 C₆₀ 进行优化,得到 Ih 对称性,分子中只有两种键长: $r_{6-6} = 0.1385 \text{ nm}$, $r_{5-6} = 0.1460 \text{ nm}$,计算值与实验值^[12]符合得较好. 由于引入 RCNO 部分, C₆₀ 体系的 Ih 对称性被破坏,碳笼中的电子云重新分布,各键长发生变化,由近至远,键长的改变越来越小,不同 R 对键长变化影响差别不大. 以体系 8 的优化构型为例,如图 2 所示.

RCNO 通过 6-6 键和 C₆₀ 上的六员环稠和,使碳笼上与之直接相连的 C(53) 和 C(54) 原子向上方凸起,从双键变为单键,其键长由 0.1385 nm 变为 0.1591 nm,碳笼上相邻的单键 C(52)-C(53)、C(54)-C(55)、C(21)-C(54)、C(47)-C(53) 的键长由原来的 0.1460 nm 分别变为 0.1521、0.1522 nm、

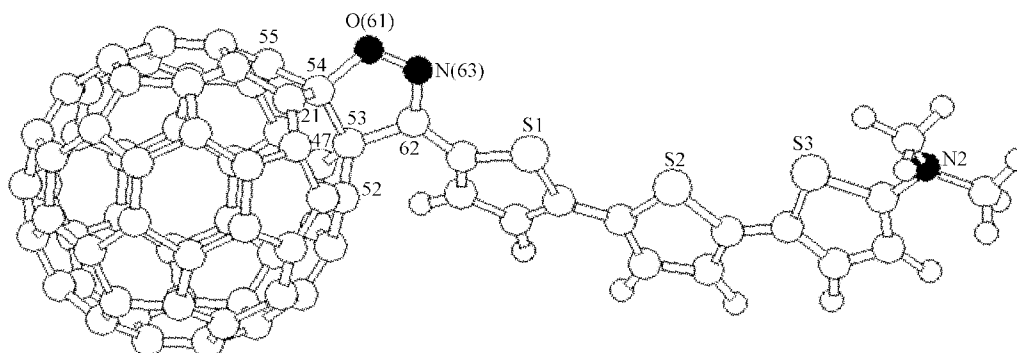


图2 体系8的优化几何构型

Fig.2 Optimized geometry of compound 8

0.1523 和 0.1521 nm, 均有所加长.

3.2 电荷分布情况

C₆₀中,所有C原子均是等价的,各原子的净电荷都为零.引入异噁唑环及侧链取代基R后,整个分子内电荷重新分布,分子中部分原子的 Mulliken 电荷列于表1.碳笼部分带有一定的负电性,表现为电子受体,并导致整个体系电荷的不均匀分布,说明

存在较强的分子内电荷转移.体系2~8中取代基上所有C原子均带负电荷,正电荷主要集中在S原子上,是提供电荷转移的来源.当噁吩环上进一步接有供电子基团 -N(CH₃)₂ (如体系5、8)时,会增强电荷向碳笼转移的趋势,而吸电子基团 -NO₂ (如体系4)则会减弱这种趋势.

表1 部分原子的净电荷

Table 1 Net charges of some atoms

	C ₆₀	C(53)	C(54)	C(21)	C(52)	C(62)	O(61)	N(63)	S1	S2	S3	N2
1	-0.0996	0.0020	0.1288	-0.0347	-0.0334	-0.2130	-0.1437	0.0368				
2	-0.1004	0.0233	0.1280	-0.0353	-0.0334	-0.0238	-0.1360	0.0353	0.4820			
3	-0.1081	0.0116	0.1304	-0.0351	-0.0275	-0.0592	-0.1386	0.0278	0.4230			
4	-0.0713	0.0312	0.1274	-0.0376	-0.0426	-0.0547	-0.1282	0.0687	0.6135			0.5584
5	-0.1146	0.0211	0.1284	-0.0339	-0.0302	-0.0057	-0.1384	0.0341	0.4574			-0.3178
6	-0.0996	0.0240	0.1279	-0.0353	-0.0338	-0.0247	-0.1354	0.0492	0.5064	0.4404		
7	-0.0992	0.0242	0.1279	-0.0353	-0.0339	-0.0254	-0.1351	0.0499	0.5079	0.4661	0.4379	
8	-0.1022	0.0234	0.1280	-0.0372	-0.0230	-0.0225	-0.1359	0.0480	0.5049	0.4564	0.4217	-0.3114

3.3 电子光谱

在 AM1 优化几何构型的基础上,用 ZINDO/CIS 方法计算了体系1~8的电子光谱.主要数据列于表2.结果表明,几种加成产物的强吸收峰仍在紫外区,与C₆₀的四个强峰215、236、250、328 nm 很接近^[13].但在400 nm 以上产生新的吸收峰主要是由引入的异噁唑环侧链引起的.体系1~3的计算结果与实验值^[5]基本一致,体系4~8的电子光谱未见报道,属理论预测.表3列出了体系8在400 nm 以上的吸收峰,并对电子跃迁进行了指认.

由于异噁唑环及侧链基团的引入,体系1~8的

HOMO-LUMO 能隙减小(表4),光谱谱带发生红移.并且随着共轭链的增加,p-π 共轭效应增强,整个体系电子离域范围加大,共轭效应增强,能隙进一步变小,有利于电子从基态向第一激发态跃迁.

对体系的分子轨道进行深入分析,以体系8为例,其中的 HOMO 及其附近的占据轨道,173(HOMO)~171(HOMO-2)、169(HOMO-4)上的电子云分布主要集中在侧链部分,为 π 轨道,这反映了取代基的富电子特性;而能量更低一些的占据轨道 168(HOMO-5)~160(HOMO-13)及 170(HOMO-3),电子云集中分布在C₆₀部分. LUMO 及

表2 1~8体系的电子光谱值(nm)

Table 2 Electronic spectrum data (nm) of compounds 1~8

1	λ_{cal}	543.2	461.9	408.7	316.2	248.5	237.8	218.8	214.9	211.9
	λ_{exp}		455		314					
2	λ_{cal}	543	457.8	408.5	309.6	259.3	254	237.8	220.9	216.9
	λ_{exp}				316		255		232	
3	λ_{cal}	544.3	458.2	413.3	351.3	347.2	259.2	238.8	221.6	212.8
	λ_{exp}				352	330	254		222	
4	λ_{cal}	540.1	456.1	408.5	340.7	259.9	235.7	220	214.7	213.3
5	λ_{cal}	543.9	458.4	413.4	319.6	259.5	254.5	238.3	220.9	214.7
6	λ_{cal}	543	457.9	413.2	357.3	259.4	238.6	219.2	215.4	211.3
7	λ_{cal}	541.9	482.7	455.3	431.8	415.6	344.9	255.2	234.3	212.6
8	λ_{cal}	542.2	480.9	477.2	454.5	436.3	331.1	251.1	236.1	215.7

表3 体系8的电子光谱($\lambda > 400$ nm)Table 3 Electronic spectrum data of compound 8 ($\lambda > 400$ nm)

Transition	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$	Oscillator strength	Transitional MO	Coefficient
1 \rightarrow 8	542.2	0.0068	HOMO \rightarrow LUMO	0.661184
1 \rightarrow 23	480.9	0.0022	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	0.479528
			HOMO-4 \rightarrow LUMO+1	0.435723
1 \rightarrow 26	477.2	0.0013	HOMO \rightarrow LUMO+2	0.384678
			HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	-0.480089
1 \rightarrow 31	454.5	0.0054	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2	0.406967
			HOMO-4 \rightarrow LUMO+2	-0.451155
1 \rightarrow 33	444.3	0.0389	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	0.367326
			HOMO-4 \rightarrow LUMO+1	-0.461414
1 \rightarrow 36	437.7	0.0127	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2	0.418595
			HOMO-5 \rightarrow LUMO+1	-0.424742
1 \rightarrow 38	436.3	1.0831	HOMO-1 \rightarrow LUMO+3	0.514788
1 \rightarrow 39	435.2	0.0033	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2	-0.329282
			HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.48839
1 \rightarrow 41	429.5	0.4569	HOMO \rightarrow LUMO+2	-0.404316
			HOMO-2 \rightarrow LUMO+3	-0.352848

表4 C₆₀及体系1~8的HOMO与LUMO能级(eV)Table 4 Calculated HOMO and LUMO levels (eV) of C₆₀ and compounds 1~8

	C ₆₀	1	2	3	4	5	6	7	8
E_{HOMO}	-9.643	-9.528	-9.4805	-8.7727	-9.6854	-8.5655	-8.9416	-8.5523	-8.0697
E_{LUMO}	-2.947	-3.0187	-2.9784	-2.9624	-3.1647	-2.9216	-2.9774	-2.9798	-2.9546
ΔE	6.696	6.5092	6.5021	5.8103	6.5207	5.6439	5.9642	5.5725	5.1151

其附近的空轨道 174 (LUMO) ~ 187 (LUMO + 13), 电子云主要分布在 C₆₀ 部分, 为 p 轨道. 由计算的电子光谱得出 400 nm 以下的 4 个强峰, 对应于原 C₆₀ 的 4 个特征峰, 其跃迁轨道仍在 C₆₀ 部分, 分别是 168 → 185、161 → 181、161 → 178、170 → 182; 在 400 nm 以上产生新的吸收峰, 其中 542.2 nm 处吸收峰是由电子从 HOMO → LUMO 跃迁产生的, 436.3 nm 处出现一较强吸收峰, 对应于电子从 HOMO-1 → LUMO + 3 的跃迁, 部分轨道图形如图 3 所示, 均是由布居在 RCNO 基团的占据轨道上的电荷向布居在 C₆₀ 部分的空轨道跃迁产生的. 因此分析

表明, 连接 RCNO 部分后, 电子光谱出现了 400 nm 以上的吸收峰, 这是因为当分子受到激发时电子由侧链基团向 C₆₀ 部分转移而产生的.

3.4 非线性光学性质

C₆₀ 中存在的高度离域的三维 π 电子共轭体系使得它具有优良的三阶非线性光学性质^[14], 对体系 1~8 来说, 由于外来基团的加入, 破坏了原 C₆₀ 的对称中心, 电荷重新分布, 因此, 会体现一定的二阶非线性光学性质. 本工作用 FF/AM1 计算了 1~8 的一阶、二阶、三阶非线性静电极化率 α、β、γ, 结果列于表 5.

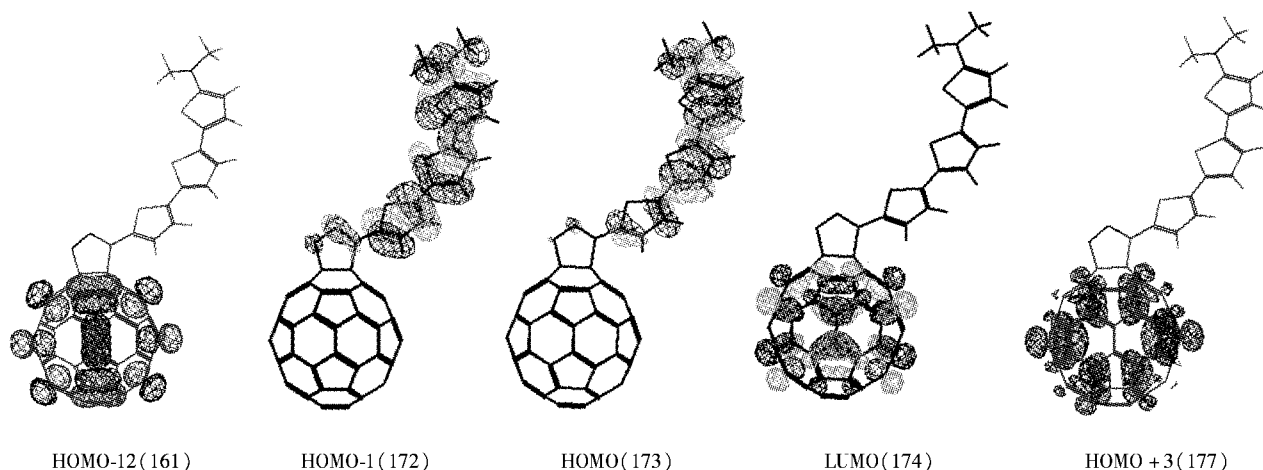


图3 体系 8 的前线分子轨道

Fig.3 Frontier molecular orbitals of compound 8

表5 体系 1~8 的偶极矩、一阶、二阶、三阶非线性光学系数 α、β、γ 的计算值

Table 5 Calculated values of dipole moment μ and NLO susceptibilities α, β, γ for compounds 1~8

	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu \times 10^{30} / \text{C} \cdot \text{m}$	5.9975	7.8254	10.1337	16.4247	14.5367	8.4759	8.2057	12.9056
$\alpha \times 10^{24} / \text{esu}$	66.3935	75.1521	88.4018	78.5224	81.2865	86.0305	97.7065	104.3434
$\beta \times 10^{30} / \text{esu}$	1.9065	5.9751	27.0961	2.5232	24.3158	14.3120	26.3182	64.3667
$\gamma \times 10^{30} / \text{esu}$	28.9732	45.3815	210.58	59.4286	82.8418	121.9059	287.4479	434.5161

从计算结果可以看出, 取代基团的不同对 α 值的影响不明显, 而对 β、γ 值影响较大. 异噁唑环侧链基团的加入使体系非对称性增强, 共轭范围增大, 从而使 β 值增大; 分别比较体系 4、5 及体系 7、8 的 β 值发现, 体系 5 和 8 因为端基上供电子基团的引入, β 值显著增大, 由前线轨道能量来看, 其 HOMO 和 LUMO 之间的能隙减小, 体系的电荷转移趋势增大, 有利于增大 β 值. 与 β 对分子结构的要求

不同的是, 三阶光学非线性并不要求非中心对称的分子结构以及分子内的电荷转移作用, 虽然目前对分子结构和三阶光学非线性之间关系的了解有限, 但已肯定离域的 π 电子系统是产生三阶光学非线性的根源^[15]. 体系 1~8 的 γ 值随着取代噁吩基团的增加而显著增大, 证明体系的 π 电子离域范围增大有利于加强三阶非线性光学效应.

参 考 文 献

- [1] Stewart J J P. MOPAC Program, QCPE(CP), Indiana University, Bloomington, 1990. 455
- [2] Liu Xiaojuan, Feng Jikang, Ren Aimin, *et al.* *Chin. J. Chem.*, 2003, **21**: 610
- [3] Zhu Y L (朱玉兰), Kan Y H (阚玉和), Su Z M (苏忠民). *J. Mole. Sci.* (分子科学学报), 2002, **184**: 204
- [4] Liu Ying, Liu Yongjun, Liu Chengbu. *Chin. Chem. Lett.*, 2001, **12**: 719
- [5] Gu C, Huang H J, Yang S H, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**: 167
- [6] Hermann Imgartinger, Peter Walter Fettel, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, **3**: 455
- [7] Yang Y L (杨艳丽), Zeng H P (曾和平), Xu X (许旋), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 185
- [8] Gao X S (高晓顺), Feng J K (封继康), Xiao C Y (肖长永). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1997, **55**: 242
- [9] Bella S D, Ratmer M A, Marks T J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 5842
- [10] Fowler P W, Lazzeretti P, Zanasi R. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **165**: 79
- [11] Kurtz H A, Stewart J J P, Dieter K. *J. Comp. Chem.*, 1990, **11**: 82
- [12] Yannoni C S, Bernier P P, Bethune D S, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 354
- [13] Li J, Feng J K, Sun J Z. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **203**: 560
- [14] Blau W J, Byrne H J, Cardin D. *J. Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**: 1423
- [15] Qian S X (钱士雄), Wang G M (王恭明). *Nonlinear Optics—principle and Progress* (非线性光学—原理与进展), Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 2001.