chem.scichina.com



具有不同生色团的 Pt(Ⅱ)配合物二阶非线性光学 性质的 DFT 研究

刘晓东, 仇永清*, 陈徽, 李娜, 孙世玲, 苏忠民

东北师范大学化学学院,功能材料化学研究所,长春 130024

* 联系人, E-mail:qiuyq466@nenu.edu.cn

收稿日期: 2007-04-24; 接受日期: 2007-08-26

长江学者和创新团队发展计划, 吉林省杰出青年基金资助(批准号: 20050107)和东北师范大学自然科学青年基金(批准号: 111494117)资助项目

摘要 采用密度泛函理论 B3LYP/LANL2DZ 方法,对实验合成的含有不同生色团的 Pt(II) 配合物的电子性质和二阶非线性光学(NLO)效应进行计算分析. 结果表明: 配合物中二苯基啡 咯啉部分表现出给电子的性质,金属 Pt(II)在配合物内起到平衡电荷的作用. 对配合物 $1b\sim6b$ 与配合物a进行比较发现,配合物 $1b\sim5b$ 的 β_{vec} 值比配合物a的 β_{vec} 值增大,而配合物 6b 的 β_{vec} 值比配合物a的 β_{vec} 值减小. 7个配合物中前线分子轨道能级差越小的配合物,它的 β_{vec} 值越大,同时配合物更深层占有轨道与空轨道之间的电子跃迁对二阶 NLO 效应有明显的贡献.

关键词 Pt(Ⅱ)配合物 DFT 生色团 二阶NLO性质

1 前言

近年来,具有非线性光学(NLO)效应的分子材料在现代激光技术、光学通信、数据存储和光信号处理等方面都有广泛的应用 [1-3]. 与无机和有机材料相比,金属有机配合物兼备了无机物和有机物的特点,因此成为一个前沿的研究领域 [4-8]. 分子材料的NLO响应取决于其中生色团的NLO特性,故而新型高NLO活性生色团的探索成为研究的焦点 [9].

分子工程理论的发展和量子化学计算方法的完善为找寻新生色团提供了有力的手段.这些理论计算的作用并不在于提供十分精确的分子超极化率数值,而是能够与现有实验结果有良好的相关性.通过对实验的解释,提供分子结构、性能等方面的信息,为进一步分子设计打基础.

具有非中心对称的分子结构是材料具有二阶NLO性性质的重要条件之一. 人们对金属配合物的二阶NLO性质的研究多以金属茂烯类和平面分子居多 [10-13]. 最近,

Weinstein等 ^[14]以一种氯和啡咯啉为配体的Pt(II)金属有机配合物(图 1 中a)为原料合成出 6 个含有新生色团的Pt(II)金属有机配合物,这些新生色团分别含有双苯酚盐,联二苯酚盐,双硫醇盐,联二硫醇盐,以及双碳硼烷的硫醇盐和联碳硼烷的硫醇盐(几何构型如图 1 所示). 这些配合物均为非中心对称结构,它们与金属茂烯类-π共轭桥-受体等典型的具有二阶NLO活性的分子几何构型相似,具有二维结构,从而可表现出二维的NLO性质. 本文采用量子化学密度泛函理论(DFT)方法,从理论方面计算研究这些含有不同生色团的Pt(II)配合物的二阶NLO活性,分析不同生色团对配合物NLO性质的影响.

2 计算方法和模型

采用量子化学计算方法讨论配合物体系的电子结构时,由于含有过渡金属离子(原子),兼顾计算结果的精确度和计算机的资源问题是必要的,密度泛函理论方法被证明是比较适用的.本文计算选择了

DFT B3LYP方法,由于Pt是第六周期的原子,该原子存在较大的原子核,且其内层电子紧靠原子核,运动速率很高,相对论效应显著.因此要通过有效核势(ECP)方法对原子核附近的电子进行近似,这一处理包含了相对论效应. ECP方法中,LANL2DZ是比较常用的基组,在本文计算中各元素均采用LANL2DZ基组.

金属 Pt^{2+} 为 d^{8} 电子组态, 当以平面四边形方式形成配合物后, Pt^{2+} 的 d 电子排布以等性占有的方式为稳定结

构, 其自旋多重度为1, 配合物分子均属于闭壳层体系.

7个配合物中,配合物 3b和 6b的初始几何构型取自实验测得的晶体数据 $^{[14]}$,其他 5 个配合物的初始几何构型以这两个配合物结构为基础进行设计.采用B3LYP/ LANL2DZ方法优化其构型.由于生色团的不同,配合物a, 2b, 4b, 5b为 C_s 对称性,配合物 1b, 3b, 6b为 C_1 对称性.在这些配合物中,金属Pt(II)桥连啡咯啉基团,并与啡咯啉形成了平面五元环状结

图1 不同生色团的Pt(II)配合物的几何结构

构,从而限制了分子的构象自由度. 为方便分析计算结果,文中计算的配合物分子坐标原点均选定在Pt上(如图1), x轴为通过啡咯啉中间的苯环中心并指向生色团方向, xy平面为金属Pt(II)四个配键所在的平面.

在得到分子稳定构型基础上,结合有限场(finite field, FF)法在B3LYP/LANL2DZ水平上计算分子二阶NLO系数. FF方法是应用比较广泛的计算分子NLO系数的方法^[15,16],在均匀的静电场中,分子的能量可按Taylor级数展开^[17]为:

$$E = E^{(0)} - \mu_i F_i - \alpha_{ij} F_i F_j$$
$$- \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \cdots, \tag{1}$$

其中,各下标取遍笛卡尔坐标x, y, z; $E^{(0)}$ 为无外场时分子的能量, F_i 为外电场在i方向的分量, μ_i 为分子偶极矩向量的分量, α 为一阶线性极化率张量, β 和y分别为分子二阶和三阶NLO系数. 外电场与分子相互作用项可写成 $-\mu F$ 直接加入到总的Hamiltonian中, μ 是分子总偶极矩,然后求出电场下总能量. 通过计算一系列不同电场下体系的总能量,得到一组方程,联立求解得到 α , β 和 γ 的数值. 为获得配合物的电子结构,采用含时密度泛函理论(TD-DFT)计算了它们的吸收光谱. 全部计算都采用Gaussian 03^{1181} 程序.

3 结果与讨论

3.1 配合物几何构型及电荷布居分析

以配合物 3b 和 6b 为例, B3LYP/LANL2DZ 方法

优化结果与实验值的部分结果列于表 1 中. 由表 1 可以发现,在配合物 3b 中 Pt-S1 和 Pt-S2 键长与实验值有一定的误差,这是因为文中计算时把与 S 原子相连的苯环上的两个叔丁基用甲基代替. 在配合物 6b 中,由于两个碳硼烷基团较大,考虑到计算的时间,把碳硼烷基团中部分键长和键角进行了限制,从而带来了一定的误差,但总体来看,优化的结构与晶体结构吻合得很好,因此由这些优化结构得出的性质也是相对可靠的.

原子电荷不同于电子密度, 不是量子力学可观 测的量 [19], 是一种人为比较绝对的规定, 但其结果 在一定程度上反映出分子中原子上的静态电荷分布. 为了方便分析电荷分布情况, 文中把配合物分为三 个部分: 二苯基啡咯啉为部分 I, 生色团为部分 II, 金属Pt单独为一部分,表 2 为各配合物基态时三部分 电荷分布情况. 由表可以看出: (1) 七个配合物部分 I 均带有正电荷, 即在这七个配合物中二苯基啡咯 啉部分均表现出给电子的性质. 同时看出部分Ⅰ电 荷分布与配合物的结构有关. 对称性相同的配合物 部分 I 所带电荷接近. 另外各配合物中部分 I 的电 荷与部分Ⅱ基团的体积相关, 部分Ⅱ体积越大, 部分 I 所带电荷越多. (2) 相似结构配合物之间相比较, 含苯酚盐的两个配合物 1b和 2b中部分 I 所带的电荷 最少, 含碳硼烷的两个配合物 5b 和 6b中部分 I 所带 的电荷最多. (3) 这些配合物生色团与金属Pt配位的 是CI、O和S三类原子, 其中氧的电负性最大, 得电子 能力强, 使得含有O的生色团整体得电子能力强, 表现 出配合物 1b和 2b中部分Ⅱ上的负电荷分布较多,

表 1 配合物 3b 和 6b 分子主要键长(nm)及键角(°)与实验值的比较

	Pt—N ₁	Pt—N ₂	Pt—S ₁	Pt—S ₂
键长	0.2064	0.2063	0.2375	0.2366
3b	(0.2066)	(0.2055)	(0.2251)	(0.2244)
30	N_1 — Pt — N_2	N_1 — Pt — S_1	S_1 — Pt — S_2	S_1 — Pt — S_2
键角	79.7	96.0	88.4	95.8
	(80.3)	(96.8)	(88.6)	(94.4)
	Pt — N_1	Pt — N_2	Pt — S_1	Pt — S_2
键长	0.2038	0.2038	0.2428	0.2431
ć la	(0.2078)	(0.2082)	(0.2313)	(0.2286)
6b	N_1 — Pt — N_2	N_1 — Pt — S_1	S_1 — Pt — S_2	S_1 — Pt — S_2
键角	79.8	95.1	90.2	95.2
	(81.2)	(93.7)	(91.9)	(93.2)

()中的数据为晶体结构数据

Pt 上带的正电荷也较多. S 原子的电负性最小, 得电 子能力差, 使得含有 S 的生色团整体得电子能力差, 配合物 3b~6b 中部分 II 上的负电荷分布很少. Cl 原子 的电负性介于 O 原子和 S 原子之间, 所以在配合物 a 中部分Ⅱ所带负电荷的量介于含 O 或 S 原子的两类 配合物之间. (4) Pt 在这一系列配合物中能起到平衡 电荷的作用. 即金属 Pt 在配合物内的电荷转移(CT) 过程中既可以给电子, 也可以得电子. 如在配合物 1b 和 2b 中含有吸电子能力很强的生色团,这两个配合 物中的 Pt 上有较多正电荷, 体现了给电子的作用. 在 配合物 a, 3b 及 4b 中含有吸电子能力弱的生色团,则 这三个配合物中 Pt 带有少量正电荷, 表现出弱的推 电子作用. 而在配合物 5b 和 6b 中含有的生色团的吸 电子能力更弱, 这两个配合物中 Pt 带有一定量的负 电荷, 体现出弱的拉电子能力. (5) 配合物 2b, 4b 和 6b各部分电荷分布比配合物 1b, 3b 和 5b各部分变化 明显. 这是因为在双苯酚盐/硫醇盐以及双碳硼烷硫 醇盐的配合物中,吸电子基团的体积比相应的联二 苯酚盐/硫醇盐以及联二碳硼烷硫醇盐的配合物中的 吸电子基团的体积大, 所以它们的吸电子能力要强 些,从而表现出各部分的电荷分布相对较多,

3.2 偶极矩和极化率

表 3 给出了七个配合物基态偶极矩. 分析可知, 含联二苯酚盐/硫醇盐生色团配合物比含双苯酚盐/硫醇盐生色团配合物的基态偶极矩大; 含联碳硼烷的硫醇盐生色团配合物与含双碳硼烷的硫醇盐生色团配合物的基态偶极矩大. 同时, 还可以发现, 含碳硼

烷的配合物偶极矩大于含氯的配合物偶极矩且远远大于含氧/硫配合物的偶极矩. 这是因为偶极矩为矢量,且分子的偶极矩等于正负电荷中心间的距离乘以正电中心(或负电中心)的电量. 虽然含双苯酚盐/硫醇盐生色团及含双碳硼烷硫醇盐生色的配合物中各部分的电荷分布比含联二苯酚盐/硫醇盐生色团及含联碳硼烷的硫醇盐生色团的配合物中各部分的电荷分布多,但前者中的配合物它们的正负电荷中心之间的距离较小,所以它们的偶极矩值相对较小. 同时,由于含碳硼烷的配合物体积较大正负电荷中心间的距离较大,所以它们的基态偶极矩大. 在配合物a中,正负电荷中心所带电量较大,因此它的基态偶极矩也相对较大

B3LYP 和 FF 方法结合可以直接计算得到极化率 α 的各个分量. 根据公式 $\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} = \alpha_{zz})/3$, 可得到 α 的平均值. 表 3 中列出了各配合物的 α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} 及 α 值.

分析表 3 中数据可知,对于极化率 α ,以配合物 a 为参照进行比较,可以发现配合物 $1b\sim5b$ 中由于生色团的引入对 α 各分量都有一定的影响,其值有一定的增大,但主要表现为 α_{xx} 的增大.而在配合物 6b 中,由于引入了空间体积更大的双碳硼烷的硫醇盐生色团使得 α 各分量都受到很大的影响,三个分量都有所增大且增大的程度相似.这是因为配合物 $1b\sim5b$ 中,与配位的 O 或 S 原子相连的两个 C 原子和 Pt 形成的四个配位键在同一平面内,而配合物 6b 中与 S 原子相连的两个 C 原子不在 Pt 形成的四个配位键所在的平面内,所以配合物 6b 的结构与配合物 $1b\sim5b$ 的不同,说明空间构型的变化对 α 有重要的影响.同时对

表 2 七个配合物中三个部分的电荷分布(e)

配合物	a	1b	2b	3b	4b	5b	6b
I	0.2684	0.0962	0.2140	0.1344	0.2337	0.2496	0.3518
Pt	0.1845	0.6195	0.6539	0.0139	0.0744	-0.0227	-0.1143
II	-0.4529	-0.7157	-0.8679	-0.1483	-0.3081	-0.2269	-0.2375

表 3 七个配合物基态偶极矩 μ (deb, 1 deb = 3.336×10⁻³⁰ C·m)和极化率 α (a.u.)

配合物	μ	α_{xx}	$lpha_{yy}$	$lpha_{\scriptscriptstyle {\it ZZ}}$	α
a	17.3246	457.122	463.117	174.703	364.981
1b	12.7483	873.483	583.857	210.034	555.792
2b	12.5111	813.159	545.181	299.933	552.758
3b	12.4873	895.613	571.357	220.818	562.596
4b	10.7356	934.458	573.197	310.587	606.081
5b	22.3113	808.086	569.135	290.998	556.073
6b	19.9761	726.453	658.291	442.436	609.060

所有配合的 μ 和 α 进行比较,可以发现 μ 和 α 的大小并没有一致的对应关系. 例如,计算得到配合物 a 的 μ 值比较大,但它的 α 值最小;配合物 6b 的 μ 最大, α 也最大. 这是由于极化率 α 可表示为: $\alpha_{ii} \propto \frac{(M_i^{gm})^2}{E_{gm}}$,

可以看出 α 值与跃迁矩 M_i^{sm} 的平方成正比,与跃迁能 E_{sm} 成反比,而与 μ 本身不直接对应.

3.3 二阶 NLO 系数β

采用 FF 方法可计算得到七个 Pt(II)配合物的二阶非线性极化率张量: β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyx} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} . 其中 β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{zzz} , 八个分量对 β_{vec} 的贡献大,表 4 中给出了这八个分量及 β_{vec} 值,其中 β_{vec} 为二阶 NLO 极化率总的有效值,由(2)式得到.

$$\beta_{vec} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}$$
, (2)

其中
$$\beta_j = \beta_{jjj} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{jii} + 2\beta_{ijj}), i, j = x, y, z.$$

分析表 4 中的数据可知, 在 β 的八个非零分量中, β_{xxx} 明显大于其他分量,由公式(2)计算得到的 β_{vec} 其主要成分是 β_{xxx} ,方向也基本与 β_{xxx} 一致.配合物 a, 2b, 4b, 5b 中 β_{yyy} 均很小并接近于零,而在 1b, 3b, 6b 配合物中 β_{yyy} 值却相对很大,且 1b, 3b 配合物中 β_{xxy} 和 β_{yyy} 也都较大.这是因为 a, 2b, 4b, 5b 配合物为 C_s 构型,体系中 y 轴正负方向是对称的以至使其正负方向上的分量值相互抵消从而接近于零。而 1b, 3b, 6b 配合物 其构型为 C_1 , y 轴正负方向并不对称所以它们的 β_{yyy} 值相对大些.结合极化率进行比较可以看出极化率 α 与二阶极化率 β 都在 α 方向以及 α 平面的分量较大.由前面的分析也可知,分子内电场与 α 轴重合,说明

这些配合物的二阶极化性能与体系推拉电子基团之间的电荷转移相关. 比较 $1b\sim6b$ 配合物的 β_{vec} 值发现,含联二苯酚盐生色团配合物(1b)的 β_{vec} 值比含双苯酚盐生色团配合物(2b)的 β_{vec} 值大;含联二硫醇盐生色团配合物(3b)的 β_{vec} 值比含双硫醇盐生色团配合物(4b)的 β_{vec} 值比含双硫醇盐生色团配合物(5b)的 β_{vec} 值比含双碳硼烷硫醇盐生色团配合物(6b)的 β_{vec} 值比含双碳硼烷硫醇盐生色团配合物(6b)的 β_{vec} 值比含双碳硼烷硫醇盐生色团配合物(6b)的 β_{vec} 值大. 同时, $1b\sim6b$ 配合物与配合物 a 进行比较可以发现, $1b\sim5b$ 配合物的 β_{vec} 都比配合物 a 的 β_{vec} 值大,而配合物 6b 的 β_{vec} 值比配合物 a 的 β_{vec} 的值小. 这些结果提示在设计具有 NLO 活性分子的生色团时,考虑与分子整体的共轭性是必要的.

3.4 各配合物的前线分子轨道分析

结构相似的配合物的前线分子轨道也相似,这 里以1b, 2b, 5b为例讨论配合物的前线分子轨道.图2 给出了三种配合物最高占有分子轨道(HOMO)和最 低空分子轨道(LUMO)的电子云分布情况.在配合物 1b中 HOMO 在二苯基啡咯啉基团上有一定的电子分 布,而 LUMO 只分布在二苯酚基团上,从 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁将会有一定的电荷转移.但在配合 物 2b, 5b中电子从 HOMO 向 LUMO 跃迁时并没有很 明显的电荷转移.这说明 2b 和 5b 配合物中前线轨道 之间电子跃迁可能对二阶 NLO 系数的贡献不大,二 阶 NLO 活性还可能受到更深层轨道之间电子跃迁的 影响.

表 5 中给出了七个配合物未加电场时前线分子轨道的能量,从表 5 中可以看出:不同配合物的LUMO 能级相差较小,而 HOMO 能级差别较大. LUMO 和 HOMO 的能级差决定了电子跃迁的难易程

表 4 各体系二阶非线性光学系数	(a.u.) (B3LYP/LANL2DZ)
------------------	------------------------

配合物	a	1b	2b	3b	4b	5b	6b
$oldsymbol{eta}_{xxx}$	3163.697	39904.991	12420.314	32077.588	17607.489	13066.099	959.995
$oldsymbol{eta}_{ ext{xxy}}$	4.072	6417.131	16.413	494.956	27.564	21.031	-18.372
β_{xyy}	1526.962	10218.647	4449.267	7138.064	6079.018	2785.182	-140.293
$oldsymbol{eta}_{ ext{yyy}}$	-0.214	7861.967	1.020	213.386	-1.582	-0.492	101.251
$oldsymbol{eta}_{\!\scriptscriptstyle m xxz}$	-2.183	116.236	3.185	93.208	28.612	43.853	-170.130
$oldsymbol{eta_{\!yyz}}$	21.688	74.849	38.838	52.889	53.648	27.762	-24.396
$oldsymbol{eta}_{xzz}$	29.218	-63.231	-29.248	10.285	-8.277	-141.626	-129.287
$oldsymbol{eta}_{zzz}$	-4.346	-4.695	-21.137	-4.968	-7.709	-9.181	104.503
eta_{vec}	3826.033	50540.398	14226.593	35233.926	20090.390	14116.819	748.814

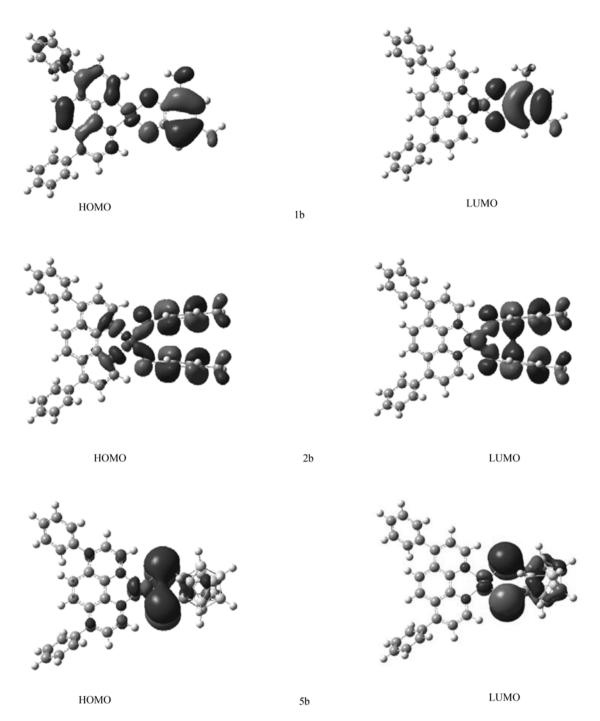


图 2 配合物 1b, 2b, 5b 的前线分子轨道电子云图

度,体系前线轨道能级差越小,电子越易跃迁. 与表 3 对比可知,这七个配合物的 LUMO 与 HOMO 能级 差的大小顺序与它们的 β_{vec} 大小顺序一致. 即配合物的前线轨道能级差越小,它的 β_{vec} 值越大.

3.5 TD-DFT 研究

二能级公式 [20]是估算分子的超极化率的一个很好的方法,通过限制求和到分子的一个激发态,并假

表 5 七个配合物前线分子轨道的能量(eV)

轨道	a	1b	2b	3b	4b	5b	6b
LUMO+	1-2.8742	-2.6066	-2.5462	-2.6066	-2.4885	-3.0630	-3.2120
LUMO	-3.0056	-2.6762	-2.6373	-2.6928	-2.6090	-3.1876	-3.4180
HOMO	-5.8431	-4.2114	-4.8141	-4.4654	-4.6591	-5.4324	-6.0808
HOMO-1	-6.0585	-4.9431	-4.8810	-4.8011	-5.0592	-5.6894	-6.3060

设电荷转移跃迁是单向的,则分子的静态二阶 NLO 系数 β 值可表示为:

$$\beta \propto \left(\mu_{ee} - \mu_{gg}\right) \frac{\mu_{ge}^2}{E_{ge}^2},\tag{3}$$

其中 μ_{ee} 和 μ_{gg} 分别为分子的激发态偶极矩和基态偶极矩, E_{ge} 为跃迁能, μ_{ge} 为激发态跃迁偶极矩,它与分子吸收光谱的振子强度 f_{os} 有关. μ_{ee} - μ_{gg} , E_{ge} 和 μ_{ge} 三个参数是密切相关的,最大的 β 值是这三个参数平衡相互作用的结果.

为进一步分析配合物中深层轨道间电子跃迁对 二阶 NLO 系数的贡献,采用含时密度泛函理论 (TD-DFT)方法计算了 1b, 2b, 5b 三个配合物的电子光 谱. 表 6 中列出了三个配合物主要的电子跃迁情况.

TD-DFT 计算得到配合物 1b 中 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁对电子光谱有重要贡献,结合前面分析可知,在电子跃迁过程中电荷转移明显,说明配合物 1b 中前线分子轨道对二阶 NLO 性质有重要贡献.同时在电子光谱中深层占有轨道向 LUMO 及 LUMO+1 的跃迁也是明显的,因此配合物 1b 中深层轨道对二阶 NLO 性质也有贡献,配合物 2b,5b 的电子跃迁主要发生在深层占有轨道和 LUMO 以及 HOMO 和高的空轨道之间,前线分子轨道之间的跃迁不很明显,同时电子从 HOMO 向 LUMO 跃迁电荷转移也不明显.以上分析可以说明2b和5b配合物中深层占有轨道向 LUMO 跃迁及 HOMO 和高的空轨道跃迁对二阶 NLO 系数的贡献较大.

4 结论

采用量子化学 DFT B3LYP/LANL2DZ 方法,对闭壳层 Pt(II)系列配合物的二阶 NLO 性质进行了计算研究,得到了以下结论: (1)通过优化构型得到各配合物原子基态电荷布居及基态偶极矩,分析可知Pt 在这些配合物中能起到平衡电荷的作用; (2)含联二苯酚盐/硫醇盐生色团配合物比含双苯酚盐/硫醇盐生色团配合物的基态偶极矩大;含联碳硼烷的硫醇盐生色团配合物的基态偶极矩大;含联碳硼烷的硫醇盐生色团配合物比含双碳硼烷的硫醇盐生

表 6 配合物 1b, 2b, 5b 的主要电子跃迁(TD-DFT/ LA N L2DZ)

配合物	E/eV	λ /nm	f_{os}	主要贡献
	1.3517	017.06	0.2295	HOMO →LUMO
		917.20		HOMO-1→LUMO+1
	3.2629	270.00	0.1226	HOMO-4→LUMO+1
		379.98	0.1326	HOMO-3→LUMO+1
				HOMO-4→LUMO
116	2.4626	257.07		HOMO-4→LUMO+1
1b	3.4636	357.97	0.1288	HOMO-3→LUMO
				HOMO-3→LUMO+1
	4.0270	207.05	0.1906	HOMO-7→LUMO
	4.0379	307.05	0.1896	HOMO-6→LUMO+1
	4.2499	291.73	0.1897	HOMO-7→LUMO+1
	4.2499	291.73	0.1697	HOMO-6→LUMO
	1.7017	728.58	0.0089	HOMO-2→LUMO
	2.5586	484.57	0.3499	HOMO-3 →LUMO
2b		332.07	0.3739	HOMO-8 →LUMO
	3.7337			HOMO-3 →LUMO+2
				HOMO→LUMO+7
	2 1753	569.95	0.2664	HOMO-1→LUMO
	2.1733	309.93	0.2004	HOMO→LUMO+1
				HOMO-4→LUMO+1
	3.8051	325.84	0.1462	HOMO-3→LUMO+1
5b				HOMO-1→LUMO+3
30	3.8983	318.05	0.1163	HOMO-6→LUMO+1
	3.0703	316.03		HOMO→LUMO+6
				HOMO-6→LUMO+1
	3.9079)79 317.26	0.1700	HOMO-5→LUMO+1
				HOMO→LUMO+6

色团配合物的基态偶极矩大;含碳硼烷的配合物偶极矩大于含氯的配合物偶极矩且远远大于含氧/硫配合物的偶极矩. (3) 结合 FF 方法计算出七个配合物的极化率及二阶 NLO 系数. 碳硼烷生色团的引入使配合物的极化率有很大程度的增大. 分子内电场与 x 轴重合,这些配合物的二阶极化性能与体系推拉电子

基团之间的电荷转移相关. 配合物 $1b\sim6b$ 与配合物 a 进行比较可以发现, 配合物 $1b\sim5b$ 的 β_{vec} 都比配合物 a 的 β_{vec} 值增大, 而配合物 6b 的 β_{vec} 值比配合物 a 的 β_{vec} 的值减小. (4) 7 个配合物中前线分子轨道能级差越小的配合

物,其 β_{vec} 值越大,且配合物更深层占有轨道与空轨道 之间的电子跃迁对二阶 NLO 效应有明显的贡献. (5) 本 文只计算讨论了配合物基态时的静态 NLO 性质,在以 后的研究中考虑分子激发态时的性质也是必要的.

参考文献_

- 1 Zyss J. Molecular Nonlinear Optics. Boston: Academic Press, 1994
- 2 Chemla D S, Zyss J. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Orlando: Academic Press, 1987
- 3 Prasad P N, Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1990
- 4 Margeat O, Lacroix P G, Costes J P, Donnadieu B, Lepetit C, Nakatani K. Synthesis, structures, and physical properties of copper(Ⅱ)-Gadolinium(Ⅲ) complexes combining ferromagnetic coupling and quadratic nonlinear optical properties. Inorg Chem, 2004, 43: 4743—4750[DOI]
- 5 Coe B J, Harris J A, Jones L A, Brunschwig B S, Song K, Clays K, Garin J, Orduna J, Coles S J, Hursthouse M B. Syntheses and properties of two-dimensional charged nonlinear optical chromophores incorporating redox-switchable *cis*-tetraammineruthe nium(II) centers. J Am Chem Soc, 2005, 127: 4845—4849[DOI]
- 6 Lacroix P G. Second-order optical nonlinearities in coordination chemistry: the case of bis(salicylaldiminato)metal Schiff base complexes. Eur J Inorg Chem, 2001, 2: 339—348[DOI]
- 7 Costes J P, Lamere J F, Lepetit C, Lacroix P G, Dahan F, Nakatani K. Synthesis, crystal structures, and nonlinear optical (NLO) properties of new schiff-base Nickel(II) complexes. toward a new type of molecular switch. Inorg Chem, 2005, 44: 1973—1982[DOI]
- 8 Coe B J, Harris J A, Brunschwig B S, Asselberghs I, Clays K, Garin J, Orduna J. Three-dimensional nonlinear optical chromophores based on metal-to-ligand charge-transfer from ruthenium (II) or iron (II) centers. J Am Chem Soc, 2005, 127: 13399—13410 [DOI]
- 9 Prased P, Williams D J. Introduction to nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: John Wiley & Sons, 1991
- Liao Y, Eichinger B E, Firestone K A, Haller M, Luo J, Kaminsky W, Benedict J B, Reid P J, Jen A K-Y, Dalton L R, Robinson B H. Systematic study of the structure-property relationship of a series of ferrocenyl nonlinear optical chromophores. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2758—2766[DOI]
- Barlow S, Marder R S. Electronic and optical properties of conjugated group 8 metallocene derivatives. Chem Commun, 2000, 17: 1555—1562[DOI]
- 12 Mata J A, Peris E, Asselberghs I, Boxel R V, Persoons A. Syntheses, characterization and second-order nonlinear optical behavior of new ferrocenyl-terminated phenylethenyl oligomers with a pendant nitro group. New J Chem, 2001, 25: 299—304[DOI]
- 13 Barlow S, Bunting H E, Ringham C, Green J C, Bublitz G U, Boxer S G, Perry J W, Marder S R. Studies of the electronic structure of metallocene-based second-order nonlinear optical dyes. J Am Chem Soc, 1999, 121: 3715—3723[DOI]
- 14 Weinstein J A, Tierney M T, Davies E S, Base K, Robeiro A A, Grinstaff M W. Probing the electronic structure of platinum(II) chromophores: Crystal structures, NMR structures, and photophysical properties of six new bis- and di- phenolate/thiolate Pt(II) diimine chromophores. Inorg Chem, 2006, 45: 4544—4555[DOI]
- 15 Sim F, Chin S, Dupuis M, Rice J E. Electron correlation effects in hyperpolarizabilities of p-nitroaniline. J Phys Chem, 1993, 97: 1158—1163[DOI]
- 16 Dehu C, Meyers F, Bredas J L. Donor-acceptor diphenylacetylenes: Geometric structure, electronic structure, and second-order nonlinear optical properties. J Am Chem Soc, 1993, 115: 6198—6206[DOI]
- 17 Buckingham A D. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. Adv Chem Phys, 1967, 12: 107—142[DOI]
- 18 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A Jr, Vreven T, Kudin K N, Burant J

C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, X. Li, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick DK, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Laham M A Al, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A, GAUSSIAN 03 (RevisionA.1), Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2004

- 19 Foresman J B, Frish E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (Second Edition). Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996. 20
- 20 Tretiak S, Chernyak V, Mukamel S. Origin, scaling, and saturation of second order polarizabilities in donor/acceptor polyenes. Chem Phys Lett, 1998, 287: 75—82[DOI]