

双偶氮苯 – 二苯并[b,i]噻蒎 – [2,3 – b] 苯 – 5,7,12, 14 – 四酮衍生物分子的二阶非线性光学性质

张宇红, 李 博, 陈自然, 李 渊, 徐友辉, 张莉萍, 何旭东

(四川职业技术学院 能源化工与环境学院, 遂宁 629000)

摘 要: 使用密度泛函理论(DFT)M06-2X方法、采用6-311+g(d,p)基组,分别对26个双偶氮-二苯并[b,i]噻蒎-[2,3-b]苯-5,7,12,14-四酮衍生物分子进行结构优化与频率计算;使用含时密度泛函理论(TD-DFT)TD-M06-2X方法计算了a1~d6分子的前线分子轨道与电子吸收光谱,采用有效场FF方法研究了二阶非线性光学性质(NLO). 研究表明,26个噻蒎四酮类衍生物分子的能隙在1.33—2.02 eV范围,归属于有机半导体;最低能量吸收峰波长在601.8~609.5nm范围;在增大分子的二阶非线性光学系数 β_{μ} (或 β_0)值方面,含相同偶氮苯基团或含不同偶氮苯基团分别引入到二苯并[b,i]噻蒎-[2,3-b]苯-5,7,12,14-四酮分子两侧的2,10位优于2,9位,在2,10位分别端接含推、拉基团的偶氮苯优于含相同给电子基团的偶氮苯. 在偶氮苯苯环对位分别端接强吸电子基(-NO₂)与强供电子基(如-N(CH₃)₂、-N(Ph)₃、-N-苯基吡唑等)可增强体系的二阶非线性光学性能,获得性能良好的非线性光学材料.

关键词: 双偶氮; 二苯并[b,i]噻蒎-[2,3-b]苯-5,7,12,14-四酮; 密度泛函理论; 电子吸收光谱; 二阶非线性光学性质

中图分类号: O641 文献标志码: A DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.021003

Theoretical study on the second – order nonlinear optical properties of bisazo – dibenzo [b,i] thianthracene – [2,3 – b] benzene – 5,7,12, 14 – tetrone derivative molecules.

ZHANG Yu-Hong, LI Bo, CHEN Zi-Ran, LI Yuan, XU You-Hui, ZHANG Li-Ping, HE Xu-Dong

(Department of Architecture and Environment Engineering, Sichuan Vocational and Technical College, Suining 629000, China)

Abstract: The geometric configuration optimizing and frequency operation of 26 bisazo – dibenzo[b,i]thianthracene – [2,3 – b]benzene – 5,7,12,14 – tetrone (DNTBTTRA) derivative molecules were studied by density functional theory (DFT) M06 – 2X method at 6 – 311 + g (d , p) basis set level. Specifically, frontier orbitals, electronic absorption spectra and second – order nonlinear optical (NLO) properties were calculated by the time – dependent density functional theory (TD – DFT) TD – M06 – 2X method. The results show that band gaps of 26 thiaanthracene tetraketone derivative molecules range from 1.33 – 2.02 eV, belonging to organic semiconductors; and the wavelength of the weakest absorption peak ranges from 601.8 to 609.5 nm. Moreover, the 2,10 sites substitution of same azobenzene groups or different azobenzene groups were superior to 2,9 sites in the DNTBTTRA molecule, and substituting azobenzene groups with donor – acceptor electronic redicel at the 2,10 sites of the DNTBTTRA molecule were superior to azobenzene groups with the same electron donating group, both of which contribute to increasing the second – order nonlinear optical coefficient β_{μ} (or β_0) of the DNTBTTRA molecule. The para – sites of azobenzene rings substituted by strong electron withdrawing groups (– NO₂) and strong elec-

收稿日期: 2023-04-20
基金项目: 四川省科技计划项目(2019YFG02J2); 四川职业技术学院自然科学重点项目(2022YZA003, 2022YZB005)
作者简介: 张宇红(1983—), 女, 讲师, 主要从事理论计算化学研究
通信作者: 陈自然. E-mail: tangke0001@163.com

tron donating groups (such as $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{Ph})_3$, $-\text{N}$ phenylcarbazole, in which order the values of β_0 increases) were found to be beneficial to improve the second - order NLO property of the system, resulting in second - order NLO materials with excellent performance.

Key words: Bisazo; Dibenzo[*b*,*i*]thianthracene - [2,3 - *b*]benzene - 5,7,12,14 - tetrone; Density functional theory; Electronic absorption spectra; Second - order nonlinear optical property

1 引言

在现代光计算机、光信号处理、激光技术、高密度数据存储、动态成像等高新技术产业中,有机二阶非线性光学(NLO)材料具有广阔的应用前景^[1,2].在这些领域的运用引起了理论与实验化学工作者的广泛关注^[3,4].近年来,基于分子内电荷转移(ICT)的有机分子由于具有高柔韧性、耐用性和易于合成等优点,成为非线性光学响应的研究热点^[5-7].这些研究工作集中于改变供体-受主对及环扭转,期望 ICT 过程的增强,并最终达到 NLO 性质的最大化^[8-12].

醌构稠杂环类有机化合物,具有拟二维 π 共轭结构与较强的分子内电荷迁移性,所以具有较高的非线性光学性能^[13-15].稠杂环苯并噻蒽类材料,兼有醌构材料与稠杂环类两者的优势,深受化学研究者的关注^[16-20].如高建荣^[21]课题组,以 2,3-二氯-1,4-萘醌和硫化钠为原料,合成了二苯并[*b*,*i*]噻蒽-5,7,12,14-四酮,实验测得其具有较好的非线性光学性能.

偶氮类芳香有机化合物,通过 $\text{N}=\text{N}$ 双键可加长共轭结构,形成优良电荷传输通道,电荷在外电场的作用下极易迁移,显现出较好的非线性光学性能.前几年,有关偶氮与醌构系列的二阶非线性光学性能研究相对较多^[21,22],目前,相继出现了将两者结合的分子结构与非线性光学性能的实验研究报道^[23-25],但有关分子结构与性能关系的理论研究报道极少.本工作理论计算图 1 所示的 a、b、c、d 等四系列双偶氮-二苯并[*b*,*i*]噻蒽-[2,3-*b*]苯-5,7,12,14-四酮衍生物分子的无虚频结构、电子吸收光谱与二阶非线性光学性质.探讨在二苯并[*b*,*i*]噻蒽-[2,3-*b*]苯-5,7,12,14-四酮(母体分子)的 2、9 位和 2、10 位两侧分别引入含相同偶氮苯基团(a 与 b 系列)和含不同偶氮苯基团(c 与 d 系列),对其非线性光学性能的影响;其次探讨在偶氮苯环对位引入相同的 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Ph})_3$ 与 N -苯基咔唑

(-CAS)等基团对其非线性光学性能的影响;第三,在母体分子的 2 号 C 原子上引入同一基团对硝基偶氮苯,在 9 号或 10 号 C 原子上分别引入 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Ph})_3$ 与 N -苯基咔唑(-CAS)等不同的基团,探讨其对非线性光学性能的影响;为进一步设计合成性能优异的含二苯并[*b*,*i*]噻蒽-[2,3-*b*]苯-5,7,12,14-四酮类非线性光学材料,提供理论参考.

2 计算方法

密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)被广泛用于有机非线性光学性质计算研究^[26-29].本文使用 Gaussian 16 A.03^[30]程序,基于 B3LYP/6-311+g(d,p)与 M06-2X/6-311+g(d,p)理论水平,对 a、b、c、d 等四系列二苯并[*b*,*i*]噻蒽-[2,3-*b*]苯-5,7,12,14-四酮衍生物分子进行结构优化得到无虚频最稳定结构,对稳定结构在计算其电子吸收光谱;采用有限场方法与自编程序,计算二阶非线性光学性质 β_{iii} 、 β_μ 及 β_0 ,计算公式如下^[8,26-29]:

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

$$\beta_i = 1/3 \sum_k (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}) \quad i, k = x, y, z \quad (2)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3)$$

其中, μ_x 、 μ_y 、 μ_z 分别为偶极矩在 x 、 y 、 z 方向的分量, β_i 是一阶超极化率在 i 方向的分量. β_μ 为偶极矩方向的第一超极化率, β_0 为第一超极化率总有效值(或静态第一超极化率).

计算 NLO 时,坐标原点放在噻蒽环的中心,共轭面为 XY 平面,Z 轴垂直于分子平面,X 轴与分子的偶极矩方向大致一致.

3 结果与讨论

3.1 分子结构优化

在 M06-2X/6-311+g(d,p)理论水平上,分别对 a、b、c、d 四个系列 26 个分子进行结构

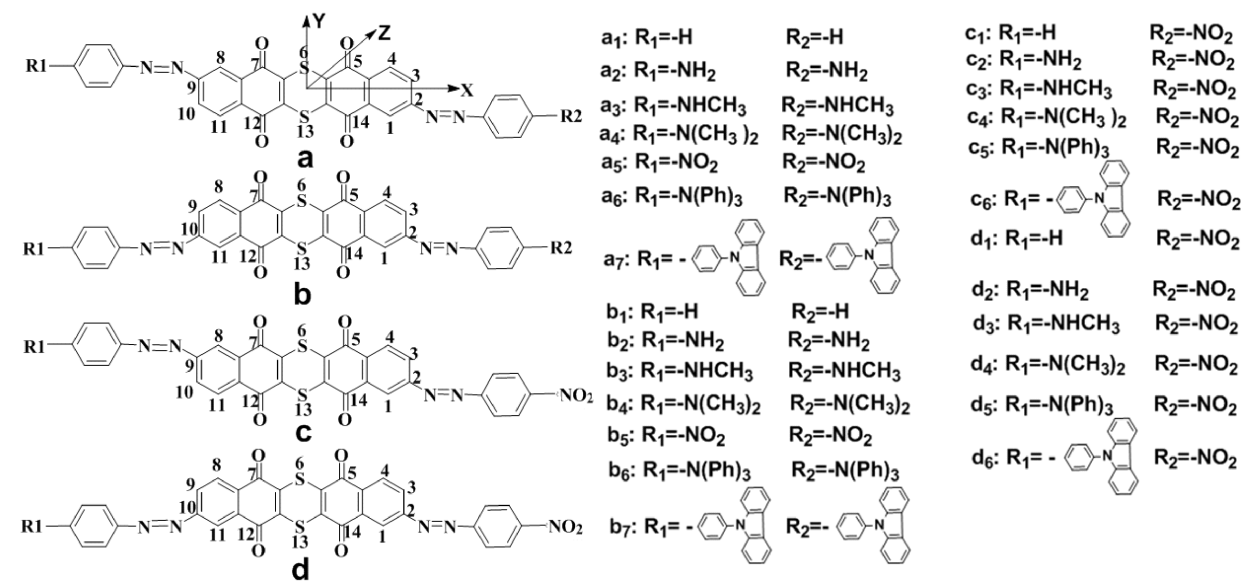


表 1 26 个分子的前线分子轨道能级(单位 eV · mol⁻¹)

Table 1 Energy levels of frontier molecular orbitals for twenty – six molecules (in eV · mol⁻¹)

Compd	HOMO/eV	LUMO/eV	E_{gap}	Compd	HOMO/eV	LUMO/eV	E_{gap}/eV
a1	-6.056	-4.033	2.023	b1	-6.057	-4.033	2.024
a2	-5.757	-3.744	2.013	b2	-5.757	-3.744	2.013
a3	-5.646	-3.663	1.983	b3	-5.650	-3.662	1.989
a4	-5.605	-3.639	1.966	b4	-5.607	-3.638	1.969
a5	-6.398	-4.428	1.970	b5	-6.400	-4.429	1.971
a6	-5.476	-3.895	1.580	b6	-5.477	-3.894	1.583
a7	-5.809	-4.049	1.759	b7	-5.816	-4.047	1.770
c1	-6.227	-4.260	1.967	d1	-6.228	-4.260	1.968
c2	-6.043	-4.152	1.891	d2	-6.046	-4.151	1.895
c3	-5.928	-4.123	1.805	d3	-5.930	-4.122	1.808
c4	-5.856	-4.113	1.743	d4	-5.856	-4.112	1.744
c5	-5.536	-4.201	1.335	d5	-5.535	-4.200	1.334
c6	-5.842	-4.262	1.580	d6	-5.848	-4.263	1.585

位 C 原子分别引入相同的含偶氮苯的取代基后所得到的 a、b 二系列分子，其中双偶氮 - 二苯并 [b, i] 噻蒎 - [2, 3 - b] 苯 - 5, 7, 12, 14 - 四酮(a1 与 b1 分子)的能隙值最大。在 2, 9 位与 2, 10 位引入同一取代基，其前线轨道本征能量及能隙值几乎没有变化，如 a1 与 b1、a4 与 b4、a6 与 b6 等。能隙值的变化趋势相同，按 a1 - a2 - a3 - a4 - a5 - a7 - a6 与 b1 - b2 - b3 - b4 - b5 - b7 - b6 的顺序递减，即在 a1 与 b1 分子的偶氮苯环对位引入三苯胺所得到的 a6 与 b6 分子能隙值最小，偶氮苯环对位引入 N - 苯基咪唑所得到的 a7 与 b7 分子能隙值次之；在母体分子的 2 位 C 原子引入对硝基偶氮苯，在 9 位或 10 位分别引入含 -NH₂、-NHCH₃、-N(CH₃)₂、-N(Ph)₃ 与 N - 苯基咪唑(-CAS)等基团的偶氮苯取代基，所得到的 c、d 二系列分子，前线轨道本征能量及能隙值变化趋势与 a、b 二系列分子类似。在偶氮苯环对位引入三苯胺所得到的 c5 与 d5 分子能隙值最小，偶氮苯环对位引入 N - 苯基咪唑所得到的 c6 与 d6 分子能隙值次之；四个系列中，c、d 系列分子能隙值较小。预示在母体分子的两侧引入含推、拉基团的偶氮苯系列分子最有利于电子跃迁。

采用 TD - M06 - 2X 方法，计算得到的 a、b、c、d 四个系列 26 个分子的最高占据轨道(HOMO)与最低未被占据轨道(LUMO)电子云密度分布见图 3。由图 3 可以看出，a、b 二系列分子

HOMO 与 LUMO 电子云分布相似，而 HOMO 电子云离域性比 LUMO 大，这在 a6、a7、b6、b7 分子中其尤为明显。c、d 二系列分子 HOMO 与 LUMO 电子云分布也十分类似，HOMO 电子云主要分布在含给电子基一侧，如 c5、d5 分子的 HOMO 电子云主要分布在含 -N(Ph)₃ 基团侧链端；偶氮苯对位引入的 -NH₂、-NHCH₃、-N(CH₃)₂、-N(Ph)₃ 与 -N - 苯基咪唑(-CAS)等基团上的 N 原子上的 n 电子对 HOMO 电子云有贡献，它们均属于成键 π 轨道。LUMO 电子云主要分布在含 -NO₂ 侧链端，-NO₂ 上的 N、O 原子上的 n 电子对 LUMO 电子云有贡献，它们为 π^* 反键轨道。对于 a、b 二系列当 HOMO 电子跃迁到 LUMO 时，电子云从偶氮苯侧链端向二苯并 [b, i] 噻蒎 - [2, 3 - b] 苯 - 5, 7, 12, 14 - 四酮集中。对于 c、d 二系列，电子云从含给电子偶氮苯侧链端向含 -NO₂ 侧链端集中。

采用 TD - M06 - 2X 方法计算 a1 ~ d6 等 26 个分子的电子吸收光谱。由于 a 与 b、c 与 d 系列数据变化不大，因此，表 2 仅列出了 b1 ~ b7 (除 b5 外) 及 d1 ~ d6 等 12 个分子的电子吸收光谱数据。由表 2 可知，b1 与 d1 分子 6 - 311 + G(d, p) 最低能量电子跃迁吸收波长最小，分别为 596.4nm、601.8 nm。b4、b6、b7 与 d4、d5、d6 六个分子，由于是在 b1 与 d1 分子的单侧或双侧偶氮苯环对位端接了较强给电子基团 -N(CH₃)₂、-N(Ph)₃

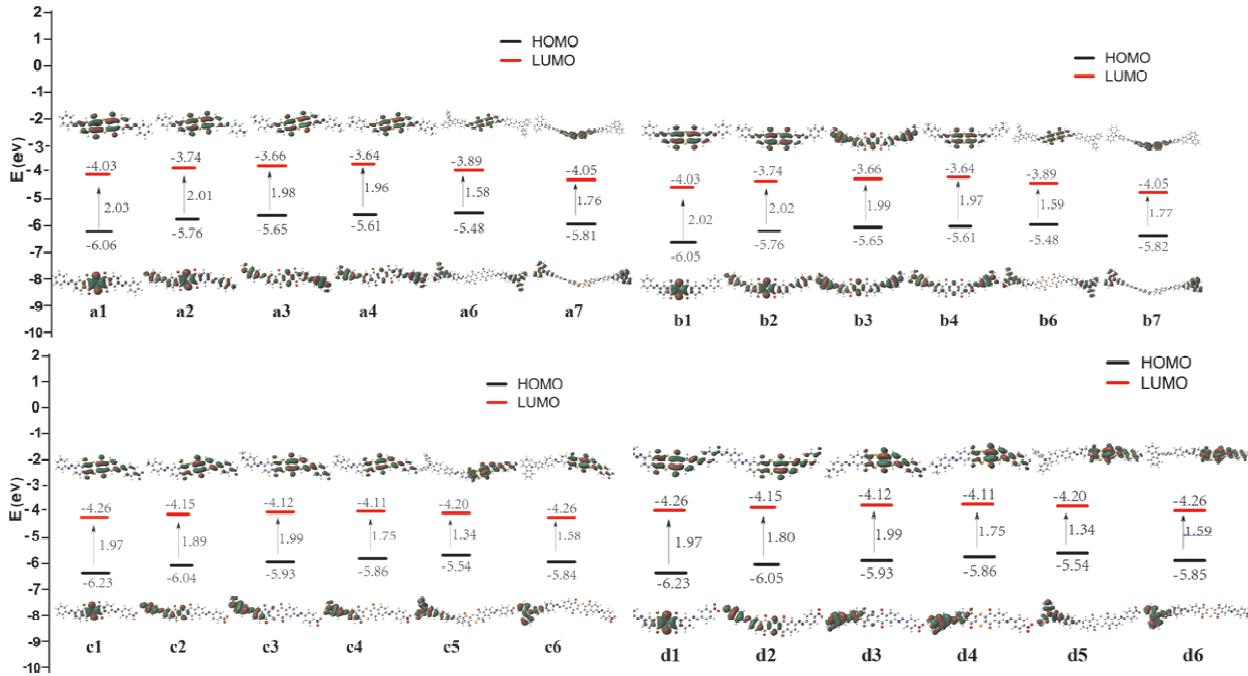


图 3 26 个分子前线分子轨道
Fig. 3 The frontier molecular orbital of twenty – six molecules

表 2 电子吸收光谱数据

Table 2 The data of electronic absorption spectrum					
Comp.	Electronic transition	λ/nm	E/eV	f	Major contribution
b1	$S_0 \rightarrow S_1$	596.4	2.07	0.006	HOMO→UMO (24%) HOMO - 2→LUMO(68%)
	$S_0 \rightarrow S_6$	401.5	3.09	1.1911	HOMO→UMO (40%) HOMO - 1→LUMO + 1(31%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	599.3	2.07	0.0046	HOMO→UMO (54%) HOMO - 2→UMO (26%)
	$S_0 \rightarrow S_7$	384.6	3.78	1.2333	HOMO + 1→LUMO + 1(33%) HOMO - 2→UMO (29%)
b3	$S_0 \rightarrow S_1$	601.4	2.06	0.0062	HOMO - 2→LUMO(68%) HOMO→LUMO(26%)
	$S_0 \rightarrow S_6$	401.6	3.09	1.1622	HOMO→LUMO(32%) HOMO - 1→LUMO + 1(30%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	598.2	2.08	0.0079	HOMO→LUMO (15%) HOMO - 2→LUMO (77%)
b4	$S_0 \rightarrow S_5$	412.5	3.01	1.2822	HOMO→LUMO(41%) HOMO - 1→LUMO + 1(33%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	599.9	2.08	0.0054	HOMO - 2→LUMO (88%) HOMO - 2→LUMO + 2(7%)
b6	$S_0 \rightarrow S_5$	421	2.95	1.0467	HOMO→LUMO (56%) HOMO - 1→LUMO + 1(23%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	599.5	2.1	0.0039	HOMO - 4→LUMO (88%) HOMO - 4→LUMO + 2(7%)
b7	$S_0 \rightarrow S_7$	378.6	3.28	1.106	HOMO→LUMO(49%) HOMO - 1→LUMO + 1(19%)

(续表 2)					
Comp.	Electronic transition	λ/nm	E/eV	f	Major contribution
d1	$S_0 \rightarrow S_1$	601.8	2.04	0.0023	HOMO→LUMO(74%) HOMO→LUMO + 1(13%)
	$S_0 \rightarrow S_9$	337.2	3.68	1.0129	HOMO - 1→LUMO + 1(36%) HOMO→LUMO + 2(19%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	603.4	2.05	0.0039	HOMO - 1→LUMO (53%) HOMO→LUMO(16%)
	$S_0 \rightarrow S_7$	386.6	3.21	0.7482	HOMO→LUMO + 1(31%) HOMO - 1→LUMO + 1(26%)
d3	$S_0 \rightarrow S_1$	601.9	2.06	0.005	HOMO - 1→LUMO (63%) HOMO - 1→LUMO + 1(20%)
	$S_0 \rightarrow S_6$	405.2	3.06	0.5875	HOMO→LUMO + 1(31%) HOMO→LUMO(22%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	603.4	2.06	0.0057	HOMO - 1→LUMO (63%) HOMO - 1→LUMO + 1(22%)
d4	$S_0 \rightarrow S_5$	414.8	2.99	0.6151	HOMO→LUMO + 1(31%) HOMO→LUMO(27%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	609.6	2.03	0.004	HOMO - 1→LUMO(72%) HOMO - 1→LUMO + 1(15%)
d5	$S_0 \rightarrow S_5$	430.2	2.88	0.3702	HOMO→LUMO (54%) HOMO→LUMO + 1(25%)
	$S_0 \rightarrow S_1$	609.5	2.03	0.0031	HOMO - 2→LUMO(75%) HOMO - 2→LUMO + 1(11%)
d6	$S_0 \rightarrow S_7$	383.1	3.23	0.5164	HOMO→LUMO(51%) HOMO→LUMO + 1(28%)

与 N - 苯基咪唑, 分子共轭范围增大, 致使分子最低能量吸收峰波长发生红移, b4 与 d4、b6 与 d5、b7 与 d6 相比, 由于在分子两侧分别引入了推、拉电子基团, 最低能量电子跃迁吸收波长与最强吸收峰波长均有不同程度的红移. 这主要是由于电子跃迁本质不同, 对于分子最低能量吸收峰, d4 与 d5 主要源于 HOMO - 1→LUMO、HOMO - 1→LUMO + 1 的混合电子跃迁, d6 主要源于 HOMO - 2→LUMO、HOMO - 2→LUMO + 1 的混合电子跃迁, 它们均归属于 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁; 而分子的最强吸收峰, d4、d5 主要源于 $S_0 \rightarrow S_5$ 的 HOMO→LUMO、HOMO→LUMO + 1 的混合电子跃迁; d6 主要源于 $S_0 \rightarrow S_7$ 的 HOMO→LUMO、HOMO→LUMO + 1 的混合电子跃迁.

综上所述, a、b、c、d 四个系列分子, 链端基团给电子能力按 $-NHCH_3 \rightarrow -N(CH_3)_2 \rightarrow N$ -苯基咪唑($-CAS$) $\rightarrow -N(Ph)_3$ 依次增强, 电子跃迁能相对减小, 最低能量吸收峰红移, 电子易被激发跃迁. b 系列与 d 系列相比, 由于在分子两侧分别链接了推、拉电子基团, 故最低能量与最强

吸收峰均明显红移. 据此可预测 d 系列更具有较强的二阶非线性光学性质.

3.3 二阶非线性光学性质

对优化得到的 26 个双偶氮 - 二苯并 [b, i] 噻蒎 - [2, 3 - b] 苯 - 5, 7, 12, 14 - 四酮衍生物分子稳定结构, 使用 6 - 311 + g(d, p) 基组, 采用长程校正杂化泛函 CAM - B3LYP, 分别计算其在 x、y、z 方向的分量 μ_x 、 μ_y 、 μ_z , 二阶非线性光学性质的各三阶张量分量见表 3. 表中 β_μ 为偶极矩方向的第一超极化率, β_0 为第一超极化率总有效值(或静态第一超极化率).

由表 3 可知, 26 个分子, a、b 系列 14 个分子偶极矩 μ 变化, 无明显变化规律. c、d 系列 12 个分子, 按 c1 - c5 - c2 - c3 - c4 - c6 与 d1 - d5 - d2 - d3 - d4 - d6 顺序增大. 从分量看, μ_x 值较大, 说明 X 轴方向分量的贡献相对较大. a、b 系列中, a5 与 b5 二阶非线性光学系数最小, 表明在母体分子 a1 与 b1 的两个偶氮苯环对位引入 $-NO_2$ 后, 会显著降低分子的二阶非线性光学性能.

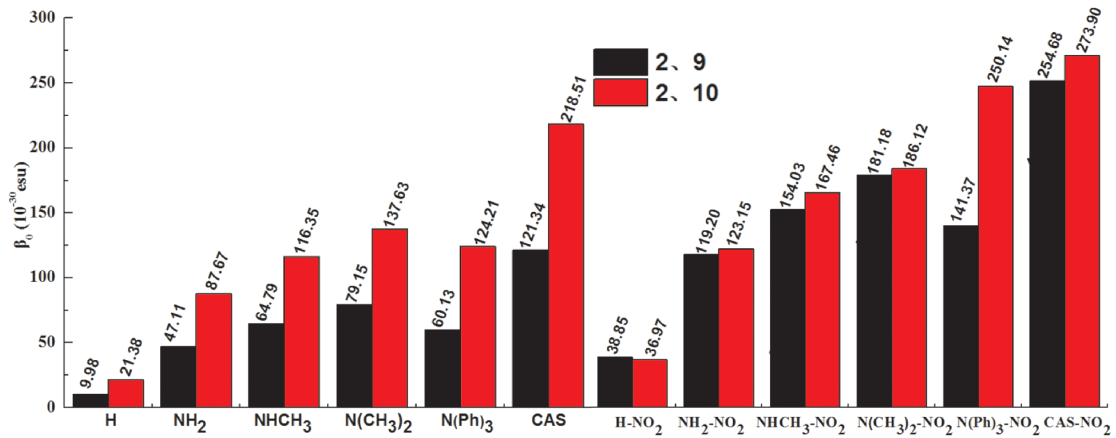


图4 a、b、c、d 四系列分子 β_0 的值

Fig. 4 β_0 values for molecules of series a, b, c, and d

图 4 为四个系列的 β_0 值图. 从图中 β_0 值可明显看出, a、b 系列中, 按 a1 - a2 - a3 - a4 - a6 - a7 与 b1 - b2 - b3 - b4 - b6 - b7 顺序, 二阶非线性光学系数 β_μ (或 β_0) 增大, 说明分子两侧基团给电子能力增强有利于增大分子的 β_μ (或 β_0) 值; b4 与 a4、b6 与 a6、b7 与 a7 相比, 前者的 β_0 比后者大约一倍, 表明在母体分子两侧的 2, 10 位分别引入含相同偶氮苯基团 (如两侧分别引入 $-N(Ph)_3$ 基团的 a6 与 b6 分子), 优于 2, 9 位引入; 二苯并 [b, i] 噻蒎 - [2, 3 - b] 苯 - 5, 7, 12, 14 - 四酮的 2, 10 位两侧分别引入含相同偶

氮苯基团, 能提高分子的二阶非线性光学性能. c、d 系列中, 按 c1 - c2 - c5 - c3 - c4 - c6 与 d1 - d2 - d3 - d4 - d5 - d6 顺序, 二阶非线性光学系数 β_μ (或 β_0) 增大, c5 反常. d4 与 c4、d5 与 c5、d6 与 c6 相比, 前者的 β_0 值比后者均增大, 说明在二苯并 [b, i] 噻蒎 - [2, 3 - b] 苯 - 5, 7, 12, 14 - 四酮的 2, 10 位引入含推、拉基团的偶氮苯基, 优于 2, 9 位引入. c、d 系列中的 12 个分子, β_x 最大, β_y 次之, β_z 最小, β_x 对 β_μ (或 β_0) 的贡献占主导, 表明在 xy 平面内的电荷转移是产生二阶非线性光学性质的主要原因. d 系列分子的

表 3 a1—d6 分子的偶极矩 μ (单位 a. u.) 和二阶非线性光学性质 β (单位 10^{-30} esu)

Table 3 Dipole moments μ (in a. u.) and the second-order NLO properties β of a1—d6 molecules (in 10^{-30} esu)

Comp.	μ_x	μ_y	μ_z	μ	β_x	β_y	β_z	β_0	β_μ
a1	0.000	0.000	1.118	1.118	-0.003	0.002	-9.978	9.978	-9.978
a2	0.000	0.000	-2.373	2.373	16.447	-7.004	47.108	47.108	-47.108
a3	0.001	0.000	-2.291	2.291	-0.069	-0.021	64.785	64.785	-64.785
a4	0.000	0.000	2.150	2.149	-0.056	0.012	79.146	79.146	-79.146
a5	0.000	0.000	-0.135	0.135	0.006	-0.003	6.704	6.704	-6.704
a6	0.000	0.883	0.000	0.883	0.161	-60.127	0.005	60.127	-60.127
a7	0.000	-1.539	0.001	1.539	0.314	121.342	0.049	121.343	-121.343
b1	0.000	-0.793	-0.853	1.165	0.016	21.381	0.243	21.382	-14.738
b2	0.195	-2.025	-0.917	2.232	0.486	87.467	5.882	87.666	-81.754
b3	-0.090	2.396	-0.946	2.577	-0.417	-116.144	6.582	116.346	-110.460
b4	0.000	2.681	-0.867	2.818	-0.221	137.501	5.995	137.632	-132.676
b5	0.000	-1.608	-0.827	1.808	0.001	5.941	-4.234	7.295	-3.447
b6	0.000	0.497	-0.855	0.988	0.694	-124.213	0.538	124.205	-62.873
b7	0.003	1.588	-0.845	1.799	2.145	-218.391	6.771	218.509	-195.560
c1	-2.327	0.501	0.674	2.474	38.414	-4.416	-3.744	38.848	-38.049
c2	-3.458	0.652	1.317	3.757	119.567	-14.510	-25.691	123.154	-121.170
c3	3.975	-0.972	1.052	4.225	-161.805	27.727	-33.053	167.458	-166.832
c4	-3.885	0.541	-0.853	4.015	167.801	-68.343	0.934	181.187	-171.817
c5	1.993	0.304	0.202	2.026	-139.710	-19.888	-8.389	141.369	-141.250
c6	-3.107	0.648	0.098	3.175	250.640	-43.185	-13.411	254.687	-254.470
d1	2.169	-0.278	-0.792	2.325	-35.477	-10.168	-2.247	36.974	-31.107
d2	3.173	0.503	-1.108	3.399	-109.680	-46.685	0.143	119.201	-109.370
d3	-3.733	0.437	-0.794	3.841	141.523	-60.784	1.301	154.031	-144.712
d4	4.201	-0.885	1.069	4.425	-180.278	25.023	-38.891	186.115	-185.581
d5	-2.731	-0.641	-0.680	2.887	242.177	-62.607	0.199	250.138	-215.280
d6	-2.743	-0.653	-0.668	2.898	264.896	-69.660	0.564	273.903	-235.560

β_0 约是 b 系列分子的 1.4 倍 (如 d6 与 b7 相比), 说明引入含推、拉基团的偶氮苯优于含相同给电子基团的偶氮苯; 按 $-\text{NHCH}_3 \rightarrow -\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow -\text{N}(\text{Ph})_3 \rightarrow -\text{N}-\text{苯基呋唑}(-\text{CAS})$ 次序, 随链端基团给电子能力增强 (如 d 系列, 按 d1、d2、d3、d4、d5、d6 顺序), β_0 值增大; 供电子能力较强的 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Ph})_3$ 与 $-\text{N}-\text{苯基呋唑}$ 取代 (如 d4、d5、d6 分子) 的 β_0 值是供电子能力最弱的 $-\text{NH}_2$ 取代 (b2、d2 分子) 的 1.5 ~ 2.4 倍; β_0 值在 $186.12 \times 10^{-30} \sim 273.903 \times 10^{-30}$ esu 范围, 比我们课题组前期研究的偶氮化合物的二阶极化率 ($21.62 \times 10^{-30} \sim 40.61 \times 10^{-30}$ esu) 增大了一个数量级^[29], 表明所设计的体系, 能改善体系的二阶非线性光学性质.

4 结 论

在 M06-2X/6-311+g(d, p) 理论水平, 分别对 26 个双偶氮-二苯并 [b, i] 噻蒾 - [2, 3-b] 苯-5, 7, 12, 14-四酮衍生物分子进行结构与频率计算; 使用含时密度泛函理论 TD-M06-2X 方法和 6-311+g(d, p) 基组计算了 a1 ~ d6 的前线分子轨道与电子吸收光谱, 根据有效场 FF 方法计算其二阶非线性光学性质. 计算结果表明, 26 个噻蒾四酮类衍生物分子归属于有机半导体. 26 个分子的最低能量吸收峰波长在 601.8 ~ 609.5nm 范围; 对于二阶非线性光学性能, 在二苯并 [b, i] 噻蒾 - [2, 3-b] 苯-5, 7, 12, 14-四酮分子两侧的 2, 10 位分别引入含相

同偶氮苯基团(如 a6 与 b6 分子)、或含不同偶氮苯基团(如 c5 与 d5 分子)优于 2, 9 位; d 系列分子的二阶非线性光学系数 β_μ (或 β_0) 值比其它系列分子明显增大, 表明端接含推、拉基团的偶氮苯优于含相同给电子基团的偶氮苯. 按 b4→b6→b7 与 d4→d5→d6 顺序, β_0 值增大, 说明在偶氮苯苯环对位分别端接强吸电子基(–NO₂)与强供电子基(如 –N(CH₃)₂、–N(Ph)₃、–N–苯基咪唑等)有利于改善体系的二阶非线性光学性质, 从而可获得性能良好的二阶非线性光学材料.

参考文献:

- [1] Chen M, Xue H, Guo S. Multinary metal chalcogenides with tetrahedral structures for second – order nonlinear optical, photocatalytic, and photovoltaic applications[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 368: 115.
- [2] Misra R. Tuning of second – order nonlinear optical response properties of aryl – substituted boron – dipyrromethene dyes; unidirectional charge transfer coupled with structural tailoring [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121: 5731.
- [3] Gao F W, Xu H L, Su Z M. Tuning the inter – molecular charge transfer, second – order nonlinear optical and absorption spectra properties of a pi – dimer under an external electric field[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 31958.
- [4] Buckley L E R, Coe B J, Rusanova D, *et al.* Tunable chiral second – order nonlinear optical chromophores based on helquatdication [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121: 5842.
- [5] Lin J, Sa R, Zhang M, *et al.* Exploring second – order nonlinear optical properties and switching ability of a series of dithienylethene – containing, cyclometalated platinum complexes; A theoretical investigation [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119: 8174.
- [6] Bondu F, Quertinmont J, Rodriguez V, *et al.* Second – order nonlinear optical properties of a dithienylethene – indolinoxazolidine hybrid: a joint experimental and theoretical investigation [J]. *Chem. – Eur. J.*, 2015, 21: 18749.
- [7] Lin J, Sa R, Zhang M, *et al.* Exploring second – order nonlinear optical properties and switching ability of a series of dithienylethene – containing, cyclometalated platinum complexes; a theoretical investigation [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119: 8174.
- [8] Chen Z R, Nie H, Li Q, *et al.* Electronic spectrum and the second – order nonlinear optical properties of pyrazoline – oxadiazole organic molecules [J]. *Acta Chim. Sin.*, 2011, 69: 2908 (in Chinese) [陈自然, 聂汉, 李权, 等. 吡唑啉 – 噁二唑类有机分子的电子光谱和二阶非线性光学性质[J]. *化学学报*, 2011, 69: 2908]
- [9] Alam M M, Kundi V, Thankachan P P. Solvent effects on static polarizability, static first hyperpolarizability and one – and two – photon absorption properties of functionalized triply twisted möbius annulenes; a DFT study [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18: 21833.
- [10] Teran N B, He G S, Baev A, *et al.* Twisted thiophene – based chromophores with enhanced intramolecular charge transfer for cooperative amplification of third – order optical nonlinearity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 6975.
- [11] Yang M, Jacquemin D, Champagne B. Intramolecular charge transfer and first – order hyperpolarizability of planar and twisted sesquiful valenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4: 5566.
- [12] Shimada M, Yamanoi Y, Matsushita T, *et al.* Optical properties of disilane – bridged donor – acceptor architectures; strong effect of substituents on fluorescence and non – linear optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137: 1024.
- [13] Gao J R, Chen X, Chen L B, *et al.* Study on the third – order nonlinear optical properties of symmetric alkylamino anthraquinone [J]. *Acta Opt. Sin.*, 1998, 18: 533 (in Chinese) [高建荣, 陈兴, 程侣柏, 等. 对称型二烷基氨基蒽醌的三阶非线性光学性质研究[J]. *光学学报*, 1998, 18: 533]
- [14] Van Dijk E H, Myles D J, van der Veen M H, *et al.* Synthesis and properties of an anthraquinone – based redox switch for molecular electronics [J]. *Org. Lett.*, 2006, 8: 2333.
- [15] El – Aal R M A, Koraiem A I M, El – Deen N S. Pyrazoloquinone heterocyclic compounds and metal complex derivatives in the synthesis of cyanine dyes [J]. *Dyes Pigm.*, 2004, 63: 301.
- [16] Fujita T, Atahan – Evrenk S, Sawaya N P D, *et al.* Coherent dynamics of mixed frenkel and charge – transfer excitons in dinaphtho 2,3 – b;2'3' – f thieno 3,2 – b – thiophene thin films; the importance of hole delocalization [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7: 1374.
- [17] Guo X, Yao B, Jiang G, *et al.* Synthesis and characterization of color – stable electroluminescent polymers: poly (dinaphtho 1,2 – a : 1',2' – g – s – indacene)s [J]. *J.*

- Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2008, 46: 4866.
- [18] Milvich J, Zaki T, Aghamohammadi M, *et al.* Flexible low-voltage organic phototransistors based on air-stable dinaphtho 2,3-b; 2',3'-f thieno 3,2-b thiophene (dntt) [J]. *Org. Electron.*, 2015, 20: 63.
- [19] Fan W, Yin Z, Ma Y, *et al.* Dinaphtho-s-indacene-based copolymers for inverted organic solar cells with high open-circuit voltages [J]. *Polymer*, 2014, 55: 2262.
- [20] Ishino Y, Miyata K, Sugimoto T, *et al.* Ultrafast exciton dynamics in dinaphtho 2,3-b; 2',3'-f thieno 3,2-b-thiophene thin films [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16: 7501.
- [21] Cai Z, Zhou M, Gao J. Studies on the synthesis and structure nonlinear optical properties of anthracene two ketones [J]. *Acta Photon. Sin.*, 2010, 39: 823 (in Chinese) [蔡志彬,周茂,高建荣. 蒽二酮类化合物的合成及结构-非线性光学性能关系的研究 [J]. 光子学报, 2010, 39: 823]
- [22] Shahab S, Filippovich L, Sheikhi M, *et al.* Polarization, excited states, trans-cis properties and anisotropy of thermal and electrical conductivity of the 4-(phenyldiazenyl)aniline in pva matrix [J]. *J. Mol. Struct.*, 2017, 1141: 703.
- [23] Sayin K, Kurtoglu N, Kose M, *et al.* Computational and experimental studies of 2-(e)-hydrazinylidene-methyl-6-methoxy-4-(e)-phenyldiazenyl phenol and its tautomers [J]. *J. Mol. Struct.*, 2016, 1119:413.
- [24] Kose M, Kurtoglu N, Gumussu O, *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 2-{(e)-(2-hydroxy-5-methylphenyl)imino methyl}-4-(e)-phenyldiazenyl phenol as a novel azo-azomethine dye [J]. *J. Mol. Struct.*, 2013, 1053: 89.
- [25] Hristova S, Deneva V, Pittelkow M, *et al.* A concept for stimulated proton transfer in 1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ols [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 156: 91.
- [26] Li Y. The second-order nonlinear optical natures of α , β -condensed three thiophene derivatives [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2016, 33: 209 (in Chinese) [李渊. α , β -并三噻吩衍生物分子的二阶非线性光学性质 [J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33: 209]
- [27] Shkir M. Investigation on the key features of 1-histidine 2-nitrobenzoate (lh2nb) for optoelectronic applications; a comparative study [J]. *J. King Saud Univ.: Sci.*, 2017, 29: 70.
- [28] Shkir M, AlFaify S, Arora M, *et al.* A first principles study of key electronic, optical, second and third order nonlinear optical properties of 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridin-3-yl) prop-2-en-1-one; a novel D-/(π)-A type chalcone derivative [J]. *J. Comput. Electron.*, 2018, 17: 9.
- [29] Chen Z R, Li Y, Guan Y H, *et al.* Rational design of the nonlinear optical materials of dinaphtho[2,3-b; 2',3'-d]thiophene-5,7,12,13-tetraone (DNT-TRA) and its phenyldiazenyl derivatives by first principle calculations [J]. *J. Comput. Electron.*, 2019, 18: 6.
- [30] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* *Gaussian 16*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [31] Xu Y L, Takayuki U, Hiroaki I, *et al.* Phase transition, optical and photoconductive properties of bay-substituted benzoporphyrin derivatives [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1: 8186.
- [32] Chen Z R, Yu W H. Theoretical study of optical and charge transport properties in non-peripherally octasubstituted phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hybrids [J]. *Mol. Phys.*, 2017, 115: 424.