类杂芪分子一阶超极化率与 Gibbs 自由能、基态重组能之间的非线性相关特性

詹传郎 王夺元*

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 中国科学院光化学开放实验室, 100080. * 联系人, Email: g202@ipc.ac.cn)

摘要 通过光谱分析, 从类杂芪分子的基态到第一电子激发态的紫外-可见吸收光谱中, 得到了类杂芪分子在溶剂中的基态和第一电子激发态间的 Gibbs 自由能差和基态重组能. 通过相关分析, 发现在所研究的溶剂中, 类杂芪的分子一阶超极化率和 Gibbs 自由能、基态重组能之间具有非线性相关特性. 进一步分析发现不同类杂芪分子在同一种溶剂中的分子一阶超极化率不仅和相邻碳碳单双键的平均键长变化(BLA)之间具有非线性相关特性, 而且和 Gibbs 自由能、基态重组能之间也具有非线性相关特性. 结果证明了类杂芪分子的分子一阶超极化率是一个具有热力学特征的物理量.

关键词 类杂芪 分子一阶超极化率 自由能 重组能 Gauss 函数

研究溶剂对有机分子的分子一阶超极化率的影响规律, 有助于从理论上指导设计并合成出具有较大的分子一阶超极化率的有机分子^[1,2]. 已有的研究表明在不同溶剂中的分子一阶超极化率可以和溶剂极性相关^[2~5]. Marder 等人^[6]认为用半经验方法计算得到的在不同溶剂中的分子一阶超极化率可以和分子中相邻的两个碳碳键的平均键长变化(BLA)或平均键序变化(BOA)^[11]相关, 并且在某一 BLA 或 BOA 值可以得到最大的分子一阶超极化率. 另外, Albert 等人^[2]认为用半经验方法计算得到的在不同溶剂中的分子一阶超极化率和外加场或反应场强度之间也有类似的关系. Born 自由能公式表明, 有机分子的溶致化自由能可以和溶剂的反应场强度相关^[7]. 而由二能级模型导出的计算有机分子的分子一阶超极化率的公式主要和分子基态和第一电子激发态的性质有关^[8], 因此有机分子在不同溶剂中的溶致化自由能的不同是导致分子一阶超极化率变化的主要原因之一. 另外, 溶剂分子振动能级与溶质分子振动能级间的相互作用, 也是导致分子一阶超极化率变化的原因之一. 因而我们认为在不同溶剂中的分子一阶超极化率和溶致化自由能及重组能间存在着某种关系.

本文通过研究类杂芪染料反式-(4-N, N-二甲氨基)-(4-N-甲基吡啶基)杂芪碘(反式-DAPSI)(图 1)在 21 种溶剂中的分子一阶超极化率和相应的溶致化自由能及重组能的关系, 揭示了三者间的相关规律, 并得到了不同类杂芪染料在同一种溶剂中的分子一阶超极化率和类杂芪染料的自由能及重组能之间的相关规律, 验证了我们的假设.

图 1 反式-DAPSI 的分子结构

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-20-2146>

1 实验

计算分子一阶超极化率的公式经整理后变为^[9]

$$b_{ccc} = 3/2(2\delta\hbar)^2 m_{eg}^2 (m_e - m_g) n_a^2 / (n_a^2 - n_0^2)(n_a^2 - 4n_0^2), \quad (1)$$

其中 n_a 为基态到第一电子激发态的跃迁波数, n_0 为激光基频处波数, 本文取其波长为 1 064 nm, c 为光速, m_{eg} 为基态到第一电子激发态的跃迁偶极矩, m_e, m_g 分别为第一电子激发态的偶极矩和基态的永久偶极矩, $\hbar$ 为 Planck 常数.

这样可由 n_a , m_{eg} 及 $(m_e - m_g)$ 求出化合物的分子一阶超极化率. 按文献[9]的方法, 用 HITACHI 557 UV-vis 分光光度仪测出待测样品的吸收谱图, 由此可计算出样品的 n_a 和 m_{eg} , 用 HITACHI 850 荧光光谱仪测出待测样品的最大发射峰, 进而计算出样品的 $m_e - m_g$, 从而测出反式-DAPSI 在氯仿等 21 种溶剂中的分子一阶超极化率. 所用溶剂均为北京化工厂生产的分析纯试剂, 样品为本实验室合成, 并通过元素分析和光谱鉴定.

2 理论背景

由光谱分析可知有机分子在不同溶剂中的从基态到第一电子激发态的跃迁波数 n_a 和溶剂的重组能 I 及处于热稳态下的基态与激发态间的自由能变化 $\Delta G^0(D_S)$ 间有如下关系^[10]:

$$\hbar c v_a = \Delta G^0(D_S) + I. \quad (2)$$

而溶致化自由能 $\Delta W(D_S)$ 可表述为气态有机分子处于热稳态下的基态与激发态间的自由能变化 $\Delta G^0(V)$ 与 $\Delta G^0(D_S)$ 间的差^[11]:

$$\Delta W(D_S) = \Delta G^0(D_S) - \Delta G^0(V). \quad (3)$$

在正常情况下, 如果有 $\hbar n_j \ll 2kT$, 其中 n_j 为第 j 个溶剂模(振动或旋转)的频率, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, 则重组能 I 可写为^[11,12]

$$I = (\hbar^2 / 16kT \ln 2)(\Delta n_{1/2})^2, \quad (4)$$

其中 $\Delta n_{1/2}$ 为有机分子在某溶剂中吸收光谱的半峰宽. 由(2)~(4)式可得

$$\Delta G^0(G_S) = \Delta W(D_S) + \Delta G^0(V) = \hbar c(n_a - \hbar / 16kT_c \ln 2 \cdot (\Delta n_{1/2})^2). \quad (5)$$

于上式两边同时减去 dI , 其中 d 为待定系数, 并令 $x = (\Delta G^0(D_S) - dI) / \hbar c = (\Delta W(D_S) + \Delta G^0(V) - dI) / \hbar c$ 和 $x = (d+1)\hbar / 16kT_c \ln 2$, 则有

$$x = (n_a - x(\Delta n_{1/2})^2). \quad (6)$$

因为(6)式中的两个变量 n_a 和 $(\Delta n_{1/2})^2$ 均可直接从 UV-vis 谱图中得到, 所以本文直接用 n_a 和 $(\Delta n_{1/2})^2$ 分别代替 $\Delta G^0(D_S)$ 和 I 来研究自由能和重组能对类杂芪分子的分子一阶超极化率的影响规律. 将 x 与类杂芪分子的分子一阶超极化率相关, 当 x 取某一个值时, 如果能得到最好的非线性相关, 则该 x 值就是所需的值, 进而可求得 d 值.

3 计算方法

用 MOPAC^[13] 6.0 优化分子结构, 用 AM1 Hamilton 计算 DAPSI 在基态时的电荷分布和键长, 所用关键词为 AM1 charge(电荷数) = 1, dipole (偶极矩), precise (精确度).

4 结果与讨论

利用前述方法^[9], 我们测得了反式-DAPSI 在氯仿等 21 种溶剂(见表 1)中的分子一阶超极化率 b_{ccc} , 基态到第一电子激发态的 UV-vis 吸收峰的最大吸收处波数 n_a 及其半峰宽 $\Delta n_{1/2}$.

表 1 21 种溶剂的名称、序号和溶剂极性 E_T^N 值^{a)}

序号	名称	E_T^N	序号	名称	E_T^N	序号	名称	E_T^N
1	氯仿	0.259	8	2-丁酮	0.327	15	乙酰丙酮	0.571
2	环戊酮	0.269	9	丙酮	0.355	16	EATA	0.577
3	环己酮	0.281	10	丁腈	0.383	17	乙酸	0.648
4	4-甲基吡啶	0.287	11	DMAC	0.401	18	乙醇	0.654
5	二氯甲烷	0.309	12	DMF	0.404	19	甲醇	0.762
6	硝基苯	0.324	13	二甲亚砜	0.444	20	甲酰胺	0.79
7	二氯乙烷	0.327	14	乙腈	0.460	21	水	1

a) DMAC(二甲基乙酰胺), DMF(二甲基甲酰胺), EATA(乙酰乙酸乙酯)

图 2 中的小图为反式-DAPSI 的从基态到第一电子激发态的 UV-vis 吸收峰的最大吸收处波数及其半峰宽的平方 $(\Delta n_{1/2})^2$ 与溶剂极性^[14] E_T^N 的相关图. 由此图可知, 反式-DAPSI 的 n_a 随溶剂极性 E_T^N 的增大而增大, 即 UV-vis 吸收峰蓝移. 这说明反式-DAPSI 的基态偶极矩大于其相应的激发态偶极矩, 所以有 $m_g - m_g < 0$, 由(1)式计算所得的分子一阶超极化率为负值.

图 2 反式-DAPSI 在 21 种溶剂中的分子一阶超极化率对 $x = 0.00121$ 时的 x 间的 Gauss 非线性相关图
图中的实线为理论拟合曲线. 其中的小图为反式-DAPSI 在 21 种溶剂中的 n_a 和 $(\Delta n_{1/2})^2$ 与 E_T^N 间的线性相关图

另外, 其相应的 $(\Delta n_{1/2})^2$ 也随 E_T^N 的增大而增大, 这说明极性强的溶剂可增强类杂芪染料分子振动能级与溶剂分子振动能级间的相互作用, 进而增加其 Frank-Condon 偏差, 有助于增大其重组能.

如果将反式-DAPSI 在这 21 种溶剂中的分子一阶超极化率对不同 x 值的 x 作图($x = 0.000\ 9, 0.001, 0.001\ 1, 0.001\ 2, \dots$), 并用 Gauss 函数非线性相关, 发现当 $x = 0.001\ 2$ 时, 可以得到最好的非线性相关(非线性相关系数 $R^2 = 19.822$). 继续选取 $x = 0.001\ 18, 0.001\ 19, 0.001\ 20, \dots$ 当 $x = 0.001\ 21$ 时, 可以得到最好的非线性相关($R^2 = 19.821$). 前后两者的非线性相关系数相差仅 0.1%, 可以认为已经得到了最好的非线性相关. 图 2 为反式-DAPSI 在这 21 种溶剂中的分子一阶超极化率对 $x = 0.001\ 21$ 时的 x 间的相关图, 图中的实线为 $x = 0.001\ 21$ 时的理论拟合曲线. 因为半峰宽是溶剂分子振动能级与溶质分子振动能级间相互作用的反映, 所以这个结果说明分子一阶超极化率是 Gibbs 自由能和分子振动效应的函数. 由此, 我们得到如下的关系式:

$$\begin{aligned} b_{ccc} &= b_{ccc}^0 + A/w(\delta/2)^{1/2} \exp(-2(x-x_c)^2/w^2) \\ &= b_{ccc}^0 + A/w(\delta/2)^{1/2} \exp\{-2/(\hbar c)^2 [\Delta G^0(D_S) - \hbar c x_c - dI]^2/w^2\}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 b_{ccc}^0 为截距, A 为振幅, w 为束腰半径, x_c 为原点, $d = 1.34kT_c/\hbar - 1$, 相应数值列于表 2.

表 2 图 2~4 中用 Gauss 函数非线性相关所得的截距振幅束腰半径、原点及其相应的正负误差和非线性相关系数

	b_{ccc}^0	A	w	x_c	R^2
图 2	-19.8 ± 3.3	$-15.7(\pm 3.3) \times 10^4$	$0.3(\pm 0.05) \times 10^4$	$0.6(\pm 0.02) \times 10^4$	19.821
图 3	-2.1 ± 0.2	$-20.2(\pm 0.5) \times 10^4$	$0.6(\pm 0.01) \times 10^4$	$-1.6(\pm 0.01) \times 10^4$	0.157
图 4	-3.5 ± 1.2	$-0.4(\pm 0.06) \times 10^{-1}$	$0.1 \pm (0.02) \times 10^{-2}$	$-0.2(\pm 0.001) \times 10^{-1}$	6.727

结合图 2 的小图和大图可知, 随溶剂极性的增大, 大部分 x 值均表现为减小. 应说明的是, 在溶剂 2, 3 和 4 中的 x 值比在 5, 6 和 7 中的小, 这是因为在 n_a 和 $(\Delta n_{1/2})^2$ 与 E_T^N 间的相关中, 前者位于第二组, 而后者位于第一组.

由图 2 可知, 在最大值的左边, 随溶剂极性的增大, 即 x 值的减小, 反式-DAPSI 的分子一阶超极化率逐渐减小; 在最大值的右边, 反式-DAPSI 的分子一阶超极化率表现出随溶剂极性减小, 即随 x 值增大而逐渐减小的趋势. 换句话说, 就是反式-DAPSI 的分子一阶超极化率的极大值出现在中等极性的溶剂中, 比如二氯甲烷, 1,2-二氯乙烷等. 这可解释为被溶剂化的反式-DAPSI 分子的电子结构可用图 5 所示的两个共振结构式表示. 在极性较强的溶剂中, 比如水、醇和酸等, 由于其相应的反应场比较强, 在基态时, 反式-DAPSI 分子中的电子被极化的程度已经比较强, 即已经有相当一部分的电荷发生了转移, 这与跃迁矩随溶剂极性的增大而减小的实验事实相符合, 此时分子的电子结构更偏向于结构 II; 相反, 在极性较弱的溶剂中, 由于其相应的反应场比较弱, 在基态时, 反式-DAPSI 分子中的电子被极化的程度比较低, 此时分子的电子结构更偏向于结构 I; 而在中等极性的溶剂中, 其分子的电子结构趋向于中性化, 所以相应地, 分子一阶超极化率出现了极大值. 这与 Marder^[6]和 Albert^[2]等人用 BLA 或所加场强非线性相关所得到的结果相一致.

为了进一步研究不同化合物在同一种溶剂中的分子一阶超极化率和 x 的相关规律, 以达

到从理论上指导我们设计并合成出具有较大的分子一阶超极化率的有机分子的目的, 我们合成了以下 7 种染料: 反式-(2-N-甲基吡咯基)-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-MPPSI)、反式-(2-吡咯基)-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-PPSI)、反式-(2-咪唑基)-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-FPSI)、反式-(2-噻吩基)-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-TPSI)、反式-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-PSI)、反式-(4-甲基)-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-MPSI)和反式-(4-胺基)-(4-N-甲基吡啶基)杂茛碘(反式-APSI). 按前述相同的方法^[9], 我们测得了上述 7 种染料在乙醇中的分子一阶超极化率. 将其和反式-DAPSI 在乙醇中的分子一阶超极化率一起对不同 x 值的 x 作图, 并按前述相同的程序取一系列的 x 值, 用 Gauss 函数非线性相关, 当 $x = 0.002\ 62$ 时, 可以得到最好的非线性相关. 图 3 给出了其相关图, 图中的实线为 $x = 0.002\ 62$ 时的理论拟合曲线, 相应的相关数据见表 2. 这个结果进一步说明分子一阶超极化率是 Gibbs 自由能和分子振动效应的函数.

图 3 8 种染料分子在乙醇中的分子一阶超极化率对 $x = 0.002\ 62$ 时的 x 间的 Gauss 非线性相关图

实线为理论拟合曲线. 其中的小图为 8 种染料分子在乙醇中的 ν_a 和 $(\Delta\nu_{1/2})^2$ 与电子给体的 Hammett 常数 σ_p 或富电子性 $\rho(C)_D$ 间的线性相关图

从图 3 可知, 在这 8 种染料中, 反式-DAPSI 的分子一阶超极化率最大, 这是因为其分子中的电子结构更趋向于中性化. 由 MOPAC 6.0 的计算结果可知, 在反式-DAPSI 分子中, 分布在 A 部分, 即电子给体端的正电荷高达 41.3%, 而在 APSI, MPPSI, PPSI, FPSI, TPSI, MPSI 和 PSI 分子中, 分布在 A 部分的正电荷分别为 40.1%, 38.3%, 36.5%, 29.4%, 31.8%, 31.2% 和 29.6%. 这进一步说明电荷的平均化, 即增强 π 电子的离域化, 有助于增强有机分子的分子一阶超极化率.

已有的研究表明, 有机分子在不同溶剂中的分子一阶超极化率可以和分子中相邻的碳碳单键或双键的平均键长变化相关^[6]. 为了解上述 8 种染料分子与 BLA 间的相关规律, 我们用 MOPAC 6.0 计算出了上述 8 种染料分子的 BLA(从吡啶环上氮原子算起到与乙烯基相连的电子给体上的碳原子止). 图 4 给出了这 8 种染料分子的分子一阶超极化率和其相应的 BLA 值间的相关图, 其中的实线为用 Gauss 函数非线性拟合的理论曲线, 相应的拟合参数见表 2.

图 4 8 种染料分子的分子一阶超极化率和 BLA 值间的 Gauss 非线性相关图
图中的实线为理论拟合曲线. 其中的小图为 8 种染料分子在乙醇中的 x 值和 BLA 值间的线性相关图

图 3 和 4 说明这 8 种染料分子的分子一阶超极化率不仅可以和其相应的 x 用 Gauss 函数非线性相关, 而且也可以和相应的 BLA 值用 Gauss 函数非线性相关, 并且具有很相似的相关结果. 这是因为这 8 种染料分子的 x 值和相应的 BLA 值间有线性相关关系(图 4 中的小图). 此结果进一步证明了有机分子的 Gibbs 自由能和分子振动效应之和是平均键长变化的外在表现形式, 所以有机分子的分子一阶超极化率不仅是 BLA 的函数, 也是 Gibbs 自由能和分子振动效应的函数.

图 5 反式-DAPSI 分子的两个共振结构式

图 3 中的小图给出了这 8 种染料分子的 n_a 和 $(\Delta n_{1/2})^2$ 与电子给体的 Hammett 常数 s_p (对应于 DAPSI, APSI, MPSI 和 PSI)或富电子性^[9,15] $r(C)_D$ (对应于 MPPSI, PPSI, FPSI, TPSI 和 PSI)间的线性相关图. 我们可以利用图 3 中的非线性相关计算出对应于最大分子一阶超极化率的 x

值,再利用图3中的线性相关计算出对应于此 x 值的 s_p 或 $r(C)_D$,从而找出可能给出最大分子一阶超极化率的电子给体.

5 结论

通过光谱分析,我们得到了类杂芪分子的基态与激发态间的自由能之差和重组能.通过相关分析可知,不仅同一种类杂芪分子在不同溶剂中的分子一阶超极化率,而且不同类杂芪分子在同一溶剂中的分子一阶超极化率均与相应的自由能之差和重组能的相关.我们的实验结果表明有机分子的分子一阶超极化率是一个具有热力学特征的物理量.这为我们提供了设计具有更大分子一阶超极化率的有机分子的新途径.

致谢 本工作作为国家自然科学基金资助项目(批准号:29832030,29682001).

参 考 文 献

- 1 Meyers F, Marder S R, Pierce B M, et al. Electric field modulation nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes: Sum-Over-States investigation of the relationship between molecular polarizabilities (α , β , and γ) and bond length alternation. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 10703~10714
- 2 Albert I D L, Marks T J, Ratner M A. Rational design of molecules with large hyperpolarizabilities. Electric field, solvent polarity, and bond length alternation effects on merocyanine dye and nonlinear optical properties. *J Phys Chem*, 1996, 100: 9714~9725
- 3 Clays K, Persoons A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 2980~2983
- 4 詹传郎, 王夺元. 固态类杂芪分子一阶超极化率测定及溶剂效应. *物理化学学报*, 1999, 15(9): 805~811
- 5 詹传郎, 王夺元. 类杂芪染料分子第一超极化率的溶剂效应研究. *化学学报*, 2000, 58(1): 1~5
- 6 Marder S R, Cheng L T, Tiemann B G, et al. Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity. *Science*, 1994, 263: 511~514
- 7 Abe T. A modification of the Born equation. *J Phys Chem*, 1986, 90: 713~715
- 8 Paley M S, Harris J M. A solvatochromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules. *J Org Chem*, 1989, 54: 3774~3778
- 9 詹传郎, 王夺元. 溶致变色法测定类杂芪染料分子一阶超极化率. *物理化学学报*, 1999, 15(4): 338~343
- 10 Marcus R A. On the theory of shifts and broadening of electric spectra of polar solutes in polar media. *J Chem Phys*, 1956, 43: 1261~1274
- 11 Brunschwig B S, Ehrenson S, Sutin N. Solvent reorganization in optical and thermal electron-transfer processes: Solvatochromism and intramolecular electron-transfer barriers in spheroidal molecules. *J Phys Chem*, 1987, 91: 4714~4723
- 12 Kjaer A M, Ulstrup J. Solvent bandwidth dependence and band asymmetry features of charge-transfer transition in N-pyridinium phenolates. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 1934~1942
- 13 Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. Am1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3902
- 14 Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2nd. Weinheim: VCH, 1988
- 15 Albert I D L, Marks T J, Ratner M A. Large molecular hyperpolarizabilities. Quantitative analysis of aromaticity and auxiliary donor-acceptor effects. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 6575~6582

(2000-01-05 收稿, 2000-07-09 收修改稿)