

8. McElvany S., Ross M., Goroff N. et al. // Science. -1993. -**259**. -Р. 1594—1596.
9. Curl R. // Nature. -1993. -**363**. -Р. 14, 15.
10. Скокан Е., Шульга Ю., Мартыненко В. и др. // ICHMS'2003. Тез. докл. -С. 571—573.
11. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены: учебное пособие. -М.: Изд-во “Экзамен”, 2005.
12. Алексеев Н., Дюжев Г. // Журн. теорет. физики. -2002. -**72**. -Вып. 5. -С. 121—134.
13. Diener M., Alford J. // Nature. -1998. -**393**. -Р. 668—671.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев  
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
НАН Украины, Киев

Поступила 10.08.2007

УДК 539.192

**Т.В. Сахно, И.В.Короткова, Ю.Э. Сахно**

### **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ *n*-НИТРОАНИЛИНА**

Представлены результаты квантово-химического исследования нелинейно-оптических характеристик ряда органических НЛО-хромофоров с донорно-акцепторными группами, расположенными в пара-положении в бензольном кольце, аналогичные классическому 4-нитроанилину (*p*-NA) НЛО-прототипу. В рамках двухуровневой модели рассчитаны значения нелинейных восприимчивостей второго порядка исследуемых соединений, результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Предложенный подход позволяет теоретически определять квадратичные восприимчивости органических молекул и коррелировать их с помощью растворителя.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям органических материалов, как полимерных, так и низкомолекулярных, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, поскольку по большинству технологических показателей органические нелинейные оптические материалы превосходят материалы на основе неорганических кристаллов [1]. В кругу изученных в этом направлении соединений — растворы поливинилпирролидона, фуллерены, полициклические арены [2], фталоцианиновые комплексы металлов [3], а также соединения на основе нитроанилина [4]. Для создания материалов с большой нелинейностью второго порядка используют различные сопряженные структуры с присоединенными донорами и акцепторами. Изменяя доноры и акцепторы электронов типа  $\pi$ -сопряженного мостика или его длину, можно получить новые органические нелинейные оптические (НЛО) хромофоры. Так, эффективными НЛО-хромофорами являются донорно-акцепторные полиены различной длины, которые сочетают ароматические электронно-донорные фрагменты с гетероциклическими электронно-акцепторными группами. Увеличение числа конъюгиро-

ванных двойных связей в полиеновой цепи сопровождается экспоненциальным увеличением величины поляризуемости второго порядка ( $\beta$ ) [5]. Результаты расчетов нелинейных поляризуемостей второго порядка ряда производных бензотиазола показали, что в случае нитропроизводных (нитрогруппа — акцептор), значения  $\beta$  выше, чем в случае соединения бензотиазольного кольца с донором, типа  $NMe_2$  [6]. Установлено, что на нелинейно-оптические свойства материалов влияют следующие факторы: эффект различных хромофоров, последовательность чередования одинарных и двойных связей, вклад колебаний атомов и донорно-акцепторных заместителей, важное значение также имеет влияние среды [7]. В связи с этим нам представляется актуальной разработка методов априорно-структурного моделирования влияния свойств среды на нелинейно-оптические характеристики исследуемых объектов, что позволит целенаправленно осуществлять поиск новых эффективных НЛО-гетероароматических систем. Исследуемый ряд соединений составили органические НЛО-хромофоры с донорно-акцепторными группами (I—VI) [8].

© Т.В. Сахно, И.В.Короткова, Ю.Э. Сахно, 2007

Расчеты энергетических параметров исследуемых соединений выполнены методом TD/СЕР-31G (Gaussian 98) и полуэмпирическим методом PM3 (HyperChem 7.0), ранее успешно применявшимся при расчете квадратичных поляризуемостей ряда органических молекул [9, 10]. Результаты сопоставления рассчитанных и экспериментальных величин максимумов полос спектров поглощения ( $\lambda_{\max}$ ), дипольных моментов ( $\mu$ ) позволяют утверждать, что применяемые методы в целом адекватно передают энергетические параметры исследуемых соединений.

Поляризуемость второго порядка исследуемых систем рассчитывали на основе двухуровневой модели по формуле, которая связывает  $\beta$  с изменением дипольного момента молекулы ( $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ ) при электронном возбуждении из основного состояния ( $\mu_g$ ) в возбужденное ( $\mu_e$ ), дипольным моментом перехода ( $\mu_{eg}$ ) и энергией перехода ( $E_{eg}$ )

$$[5, 11]: \beta = \frac{3\mu_{eg}^2 \cdot \Delta\mu}{2E_{eg}^2}.$$

Влияние эффектов замещения, полярности растворителя на величину проанализировано на основе рассмотрения следующих характеристик:  $\Delta\mu$ ,  $\mu_{eg}$ ,  $E_{eg}$ . Результаты расчетов методом TD/СЕР величин  $\mu_{eg}$  и  $E_{eg}$  изолированных молекул и в растворителях различной полярности представлены в табл. 1. Как следует из этой таблицы, при переходе от изолированной молекулы к сольватированной наблюдается смещение уровней энергии различной орбитальной природы:  $\pi\pi$ -уровни смещаются bathochromно, а  $n\pi$  — hypsochromно. В молекуле I данные изменения наиболее выражены:  $\Delta E$  синглетных уровней  $n\pi$ -типа составляет  $\sim 0.3$  эВ,  $\pi\pi$ -типа —  $\sim 0.5$  эВ. В молекулах II, IV  $\Delta E$  для синглетных уровней  $\pi\pi$ - и  $n\pi$ -типа примерно одинаково:  $\sim 0.2$  эВ. В молекулах I и IV отмеченные изменения приводят к изменению относительного положения энергетических уровней, инверсия наблюдается при переходе от циклогексана к дихлорэтану. В молекулах, усиленных новыми акцепторами (V, VI), увеличение полярности растворителя приводит к незначительному повышению энергии  $\pi\pi$ -уровней.

Таким образом, если дипольный момент электронного перехода при помещении изолированной молекулы в растворитель меняется незначительно, растворитель может оказать существенное влияние на величину

$\beta$  только в молекулах с сильными донорами, поскольку он значительно понижает энергию  $\pi\pi$ -переходов.

Для установления степени влияния растворителя на положение спектров исследуемых соединений использовали растворители, величины констант Кирквуда–Онзагера ( $K = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ ) которых изменяются в диапазоне 0.19 (гептан) — 0.49 (вода). Как пример, на рис. 1 представлена графическая зависимость энергии синглетных уровней  $n\pi$ - и  $\pi\pi$ -типа молекул II и IV как функция константы Кирквуда–Онзагера. Анализ полученных данных позволяет оценить влияние растворителя на энергетические характеристики молекул. При переходе от гептана ( $K=0.19$ ) к полярному ДМСО ( $K=0.48$ ) полосы поглощения  $n\pi$ -типа обоих хромофоров претерпевают небольшой гипсохромный сдвиг:  $\Delta E_{S1} = 1151 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E_{S2} = 860 \text{ см}^{-1}$ , а  $\pi\pi$ -уровни смещаются bathochromно:  $\Delta E_{S3} = 960 \text{ см}^{-1}$ . В молекуле IV указанные изменения приводят к инверсии уровней при переходе от толуола ( $K=0.24$ ) к хлороформу ( $K=0.36$ ), поскольку  $S_{n\pi}$ - и  $S_{\pi\pi}$ -уровни близко расположены и небольшое увеличение полярности (толуол—хлороформ) приводит к изменению их относительного положения. В молекуле II инверсии не наблюдали. Увеличе-

Т а б л и ц а 1

Величины дипольных моментов ( $\mu_{eg}$ ) и энергий переходов ( $E_{eg}$ ) исследуемых молекул, рассчитанные методом ТД/СЕР

Молекула	Вакуум		Растворитель					
			Циклогексан		Дихлорэтан		Вода	
	$\mu_{eg}, \text{D}$	$E_{eg}, \text{эВ}$						
I		3.84		3.93		4.03		4.18
	0.09	4.59	0.09	4.66	0.09	4.64	0.09	4.47
II		4.96		4.81		4.75		4.86
	0.11	3.76	0.11	3.82	0.11	3.89	0.11	3.99
IV		4.23		4.29		4.34		4.41
	0.11	4.90	0.11	4.79	0.11	4.68	0.11	4.59
V		3.75		3.81		3.88		3.98
	0.11	4.23	0.11	4.27	0.14	4.33	0.14	4.41
VI		5.01		4.90		4.79		4.70
	0.13	4.31	0.13	4.37	0.14	4.36	0.14	4.31
VI		4.47		4.42		4.44		4.53
		4.99		5.04		5.09		5.15
	0.15	2.52	0.15	2.52	0.15	2.57	0.16	2.64
	4.38		4.30		4.25		4.10	
	4.50		4.37		4.31		4.30	

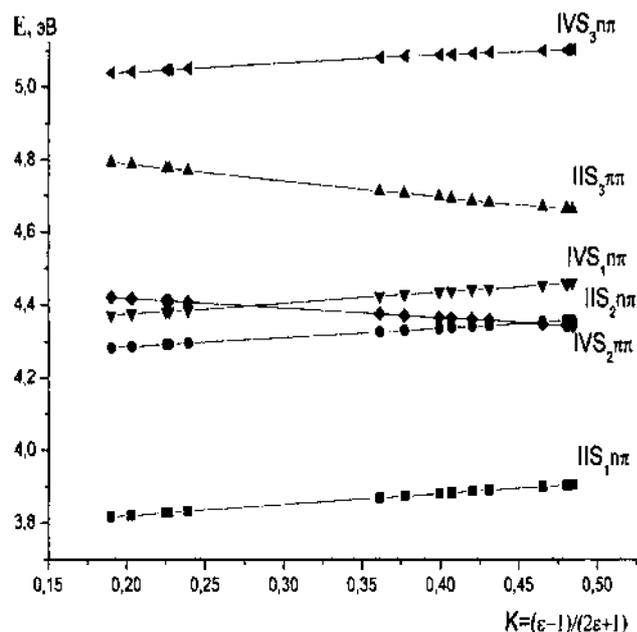


Рис. 1. Зависимость энергии низших синглетных уровней  $\pi\pi$ - и  $\pi\pi$ -типа молекул II и IV как функция константы Кирквуда–Онзагера по данным метода TD/CЕР.

Т а б л и ц а 2

Энергии переходов ( $E$ ), сила осциллятора ( $f$ ) и дипольные моменты ( $\mu$ ) исследуемых хромофоров по данным метода РМЗ

Молекула	Структурная формула	Уровень	$E$ , $\text{cm}^{-1}$	$f$	$\mu_g$ , D	$\mu_e$ , D	$\mu_{ag}$ , D	$\beta$	$E_{\text{эксп}}$ , $\text{cm}^{-1}$
I		$S_1$	27520	0.000	8.63	5.46	0.00		28249
		$S_2$	28345	0.319		12.06	4.89	10.0	
		$S_3$	28778	0.002		10.88	0.00		
II		$S_1$	26666	0.000	9.02	6.64	0.00		26315
		$S_2$	28039	0.000		7.57	0.00		
		$S_3$	29593	0.259		10.49	4.34	3.1	
III		$S_1$	26641	0.000	8.04	5.50	0.00		26595
		$S_2$	29763	0.019		4.35	1.14		
		$S_3$	31101	0.272		11.08	4.33	5.7	
IV		$S_1$	26191	0.251	7.69	12.63	4.52	14.3	26178
		$S_2$	28891	0.289		10.82	4.61	7.8	
		$S_3$	30341	0.024		8.42	1.29	0.1	
V		$S_1$	20510	0.900	10.66	12.29	9.66	35.5	19607
		$S_2$	27809	0.005		13.31	0.59		
		$S_3$	29784	0.008		20.63	0.75		
VI		$S_1$	17515	1.73	13.12	13.82	14.49	46.8	15923
		$S_2$	27143	0.04		26.03	1.81		
		$S_3$	27610	0.02		18.10	1.46		

ние диэлектрической проницаемости и величины константы Кирквуда–Онзагера сопровождалось увеличением дипольного момента основного состояния:  $\Delta\mu_g$  (II) = 1.63 D,  $\Delta\mu_g$  (IV) = 1.0 D.

Результаты расчетов электронных спектров, дипольных моментов основных, возбужденных состояний и дипольных моментов переходов исследуемых хромофоров по данным метода РМЗ представлены в табл. 2. Из данных табл. 1 и 2 следует, что оба метода адекватно отражают последовательность расположения энергетических уровней.

Сравнение величин дипольных моментов и энергии электронных переходов позволило установить, что в молекулах II и III, в которых  $\text{NH}_2$ -группа заменена более сильными донорами, основные изменения связаны с изменением дипольного момента при электронном возбуждении: для хромофора II  $\Delta\mu_{03}$  = 1.47 D, для хромофора III  $\Delta\mu_{03}$  = 3.03 D.

В молекуле IV наибольшее влияние на величину  $\beta$  оказывают первое и второе возбужденные состояния, для молекул V и VI, главным образом, — первое. Таким образом, в молекулах, дипольный момент переходов в которых меняется незначи-

льно, но  $\Delta\epsilon$  меняется сильно, корректировать  $\beta$  можно с помощью растворителя.

Проблема влияния характеристик среды на энергетические параметры молекул ранее обсуждалась нами для гетероароматических молекул, имеющих планарную структуру [12]. Однако до настоящего времени не существует единого мнения по этому вопросу и сильное влияние растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики объясняется различными факторами. Ввиду того, что пространственное строение нежестких молекул в значительной степени зависит от внешних факторов, преимущественное содержание той или иной формы в растворах может определяться природой растворителя.

Расчет энергии уровней различных конформаций *n*-нитроанилина, отвечающих последовательному повороту нитро- и аминогрупп, выполнен методом РМЗ. Рассмотрены все структуры, отвечающие пошаговому ( $5^\circ$ ) изменению угла поворота  $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$ . Угловые зависимости энергетических параметров модельных конформаций *n*-нитроанилина представлены на рис. 2.

Согласно полученным данным, выведение  $\text{NO}_2$ -группы из плоскости бензольного кольца с последующим ее вращением относительно связи C–N в указанном диапазоне приводит к незначительным изменениям энергии синглетных уровней *np*- и *np'*-типа (рис. 2, а). Рассмотрим характер поведения низших синглетных уровней *np*- и *np'*-типа, который, как представлено на рис. 2, а, принципиально изменяется при повороте  $\text{NH}_2$ -группы относительно плоскости бензольного кольца. Согласно данным расчетов, при достижении угла поворота  $\varphi = 19^\circ$ , происходит инверсия *np*- и *np'*-уровней,  $E_{np}$ -уровня в интервале от 0 до  $19^\circ$  уменьшается на  $385 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_{np'}$  — на  $381 \text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем при увеличении угла поворота до  $25^\circ$  энергия *np*-уровня последовательно снижается, энергия  $S'_{np'}$ -уровня с малой силой осциллятора практически не меняется, в то время как существенно уменьшается энергия  $S'_{np'}$ -уровня с большой силой осциллятора, на  $6920 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к значительному увеличению  $\beta$  (~ на 68 %).

Результаты модельных расчетов показывают, что поворот  $\text{NO}_2$ -группы относительно плоскости бензольного кольца практически не влияет на НЛО-свойства исследуемых молекул, в то время как поворот  $\text{NH}_2$ -группы оказывает значительное влияние.

Ранее нами на примере ряда производных кумарина и хинолина была установлена корреляция между энергией *np*-уровня и длиной  $>\text{C}=\text{O}$  и

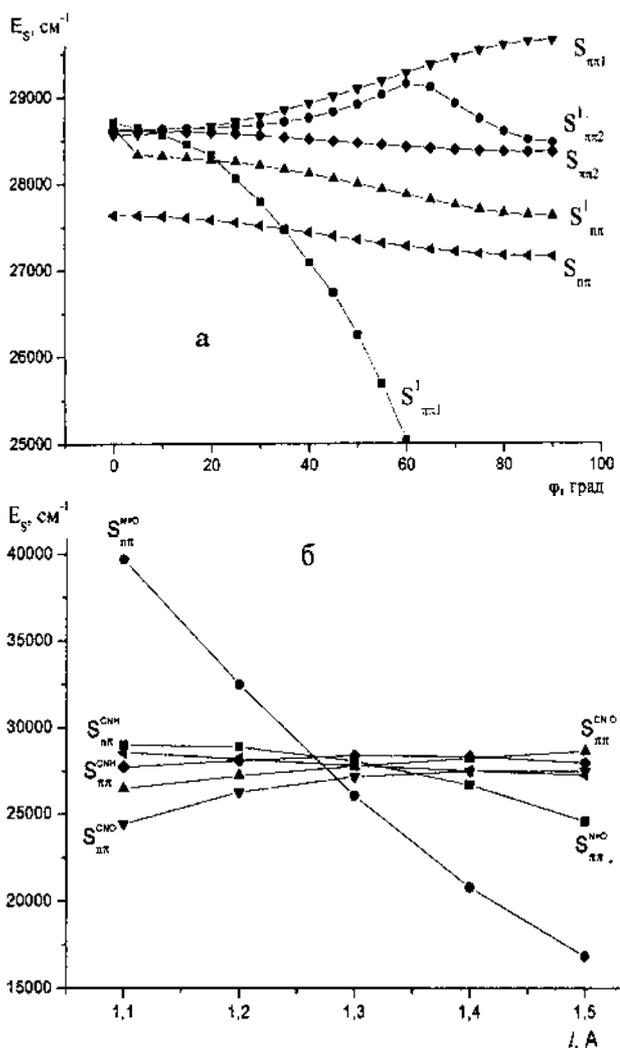


Рис. 2. Зависимости энергии уровней НЭВС *n*-нитроанилина: а — от величины угла поворота нитро- и амино- (со штрихом) групп относительно плоскости бензольного кольца при плоском строении обеих групп; б — от длины связи в исследуемом фрагменте.

$>\text{C}=\text{N}$ -фрагментов молекул, которая может варьироваться вследствие проявления природы растворителя, изменения температуры или агрегатного состояния системы [13]. Подобную взаимосвязь исследовали и для данного ряда молекул, поскольку изменение относительного положения уровней энергии низших электронно-возбужденных состояний (НЭВС) приводит к изменению фотохимических и нелинейно-оптических характеристик. Длину связи в изучаемом фрагменте  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{NO}$ ,  $\text{C}-\text{NH}$  изменяли от 1.1 до 1.5 Å. При выполнении расчетов для каждого значения деформации исследуемой связи геометрия всех остальных фрагментов не изменялась и оставалась следующей:  $l_{\text{N}=\text{O}} =$

=1.276,  $l_{C-NO}$ =1.45,  $l_{C-NH}$ =1.367 Å. Полученные данные представлены на рис. 2, б. Анализ показывает, что изменение длин связей приводит к изменению энергии уровней и, в некоторых случаях, их относительного положения, что скажется на нелинейных свойствах молекул.

В рамках методов ТД/СЕР и РМЗ исследован ряд НЛО-соединений, построенных в результате замещения amino- и нитрогрупп в молекуле *p*-нитроанилина на более сильные доноры и акцепторы. Рассчитаны электронные спектры полученных модельных соединений в растворителях различной полярности. Показано, что в результате введения донорных групп значения  $\beta$  относительно ниже, чем в *p*-нитроанилине, однако введение акцепторных групп (трициановинильных и трицианохинодиметидных заместителей) значительно увеличивает величину поляризуемости второго порядка. К увеличению величины  $\beta$  и, следовательно, нелинейности, может привести и увеличение полярности растворителя, что, главным образом, отображается на дипольном моменте и силе осцилляторов электронных переходов, особенно хромофоров с сильным акцептором электронов.

Полученные результаты значений энергии НЭВС, дипольных моментов основного, возбужденного состояний и электронных переходов позволяют прогнозировать НЛО-свойства тех форм хромофоров, для которых в настоящее время еще отсутствуют экспериментальные данные, а также связать их изменения не только с характером заместителя, но и с реализацией процессов сольватации в растворителях различной полярности.

**РЕЗЮМЕ.** Представлены результаты квантово-химического исследования нелинейно-оптических характеристик ряда органических НЛО-хромофоров с донорно-акцепторными группами, расположенными в пара-положении в бензольном кольце, аналогичные классическому 4-нитроанилину (*p*-NA) НЛО-прототипу. В рамках двухуровневой модели рассчитаны значения нелинейных восприимчивостей второго порядка исследуемых соединений, результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Предложенный подход позволяет теоретически определять квадратичные восприимчивости органических молекул и коррелировать их с помощью растворителя.

**SUMMARY.** The paper presents the results of quantum-chemical investigation of non-linear optical characteristics series of organic NLO-phores with donor-acceptor groups attached in para-position to a benzene moiety, similar to the classical 4-nitroaniline (*p*-NA) NLO-prototype. Within the two-level model (TLM) the quadratic hyperpolarizabilities of investigation compounds have been achieved, the calculations well correlated with experiment. The present method can be used for theoretical prediction of nonlinear responses of molecular systems and modify its by solvent.

1. Супоницкий К.Ю., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю. // Успехи химии. -2006. -**75**, № 6. -С. 515—556.
2. Ганев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Установ Т. // Оптика и спектроскопия. -2001. -**91**, № 6. -С. 936—941.
3. Третьякова И.Н., Черный В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 11—12. -С. 85—92.
4. Korotkova I.V., Sakhno T.V., Pustovit S.V., Yaremko R.V. // SPIE. -2003. -**5257**. -P. 275—279.
5. Blanchard-Desce M., Alain V., Bedworth P.V. et al. // Chem. Eur. J. -1997.-**3**, № 7. - P. 1091—1104.
6. Лю Йонцзюн, Лю Йин, Кон Хайнхе и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 6. -С. 333—341.
7. Фурер В.Л. // Соросовский образоват. журн. -2004. -**8**, № 1. -С. 38—43.
8. Boldt P., Eisentrager T., Glania C. // Adv. Materials. -1996. -**8**, № 8. -P. 672—675.
9. Kurtz H.A. // Intern. J. Quant. Chem. -1990. -**24**. -P. 791—795.
10. Kurtz H.A., Stewart J.J., Deiter K.M. // J. Comput. Chem. -1990. -**11**. -P. 82—88.
11. Wurthner F., Yao S., Schilling J., Wortmann R. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**. -P. 2810—2824.
12. Сахно Т.В., Короткова И.В., Щербань Т.П. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 8. -С. 110—113.
13. Короткова И.В., Сахно Т.В., Барашков Н.Н. // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 1. -С. 83—86.