

双核金属茂合物 $Zn_2(\eta^5-E_5)_2$ ($E = N, P, As, Sb$) 电子结构和三阶非线性光学性质的理论研究

赵树魁¹, 孙秀云¹, 方亮², 朱玉兰³

(1. 吉林化工学院数理学院, 吉林 132022; 2. 东北师范大学化学学院功能材料化学研究所, 长春 130024;
3. 淮阴师范学院化学系, 淮安 223001)

摘要 运用密度泛函 PBE0 方法研究了双核金属茂合物 $Zn_2(\eta^5-E_5)_2$ ($E = N, P, As, Sb$) 的电子结构, 运用自然键轨道(NBO)方法对该体系的电荷分布及成键特征进行了分析. 此类体系中存在 Zn—Zn 的 σ 单键, 为近似纯 s 成分的成键方式. 用含时密度泛函理论(TDDFT)完全态求和(SOS)方法计算了该体系的三阶非线性光学系数, 结果表明, γ 值与最大吸收波长 λ_{max} 成正比, 在各个分量中, 对 $\langle \gamma \rangle$ 起主要贡献的是 γ_{zzz} , 最大吸收波长对应的电子跃迁是从 Zn—Zn 的 σ 成键轨道到 Zn—Zn 的 σ^* 反键轨道.

关键词 双核金属茂合物; 非线性光学性质; 自然键轨道; 含时密度泛函理论; 态求和方法

中图分类号 O641 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)09-1731-04

近年来, 在有机金属化学领域中的一个令人瞩目进展是合成了 $(\eta^5-Me_5C_5)_2Zn_2$ ^[1], 这是首例合成的扩展金属茂合物, 其在两个 C_p 环之间包括一对金属原子 (Zn_2^{2+}). 由于 $N5$ 环与 Cp^* (C_5H_5) 环电子数相等, Gross^[2] 和 Scherer 等^[3~5] 在实验上首先合成了具有 η^5-E_5 ($E = P, As$) 茂结构的过渡金属配合物, 随后, 已有很多从实验和理论上对 N 族五元环与过渡金属形成 η^5 键金属茂合物的结构和性质的研究报道^[6~11]. 二茂铁及其衍生物是一类优良的非线性光学材料, 在非线性光学材料领域具有重要的应用前景. 同种金属原子结合形成金属-金属键在化学及相关领域中起到重要的作用, 本文设计了包含双核的金属茂合物 $Zn_2(\eta^5-E_5)_2$ ($E = N, P, As, Sb$) (**1~4**), 采用密度泛函理论(DFT)方法, 对配合物体系的电子结构及三阶非线性光学性质进行了理论研究. DFT 方法被认为是一种对金属茂合物和有机金属化合物进行理论计算研究的有效方法^[12~14].

1 计算方法

本文运用密度泛函 PBE0 方法^[15,16] 对体系 **1~4** 进行了几何优化(计算模型见图 1), 采用 D_{5h} 对称

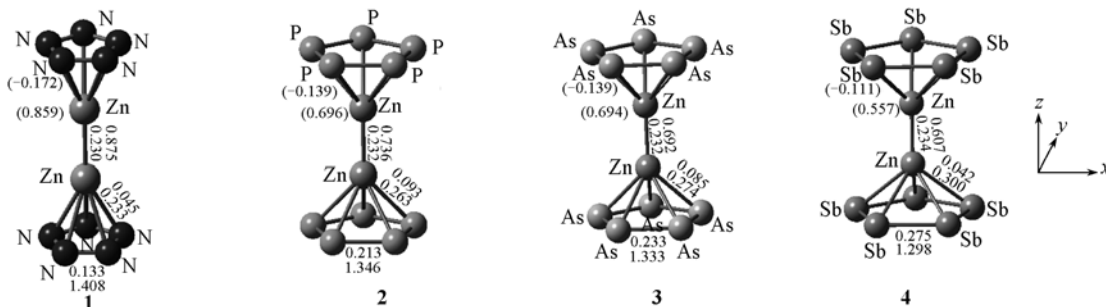


Fig. 1 Optimized structures of complexes $Zn_2(\eta^5-E_5)_2$ ($E = N, P, As$ and Sb)

Bond length in nm, Wiberg bond intensity (in bold font), natural charge (in parentheses).

收稿日期: 2007-01-28.

基金项目: 吉林省科技厅“分子模拟技术在催化中的应用”项目(批准号: 20030119)资助.

联系人简介: 孙秀云, 女, 博士, 教授, 从事理论化学研究. E-mail: fangl653@nenu.edu.cn

朱玉兰, 女, 教授, 从事光电功能材料研究. E-mail: liangzichem@yahoo.com.cn

性^[17]. 对 Zn 和 Sb 原子使用了有效核势(ECP)方法, 采用了 SDD 基组^[18]. 对 N, P 和 As 原子采用了 6-31G + (d) 基组. 使用同样的方法, 对优化的结构进行了频率分析. 运用自然键轨道(NBO)方法^[19]对该体系的电荷分布及成键特征进行了分析. 用含时密度泛函理论 TDDFT 和同样的方法及基组计算了分子的激发能与跃迁偶极矩, 所有计算均采用 Gaussian 03W 程序包^[20]完成.

利用微扰理论和辐射场与电子偶极相互作用及 Born-Oppenheimer 近似可导出分子极化率和三阶非线性光学系数张量元的完全态求和公式^[21]

$$\gamma_{ijkl} = \frac{4\pi^2}{3\eta^3} P(i, j, k, l; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3) \times$$

$$\sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \sum_{p \neq g} \left[\frac{(\mu_i)_{gm} (\bar{\mu}_j)_{mn} (\bar{\mu}_k)_{np} (\mu_l)_{pg}}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma - i\Gamma_{mg})(\omega_{ng} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{ng})(\omega_{pg} - \omega_3 - i\Gamma_{pg})} \right] -$$

$$\sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \left[\frac{(\mu_i)_{gm} (\mu_j)_{mg} (\mu_k)_{gn} (\mu_l)_{ng}}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma - i\Gamma_{mg})(\omega_{ng} - \omega_2 - i\Gamma_{ng})(\omega_{ng} - \omega_3 - i\Gamma_{pg})} \right] \quad (1)$$

式中, $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ 是极化响应角频率. $P(i, j, k, l; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ 表示对 (ω_σ, i) , (ω_1, j) , (ω_2, k) , (ω_3, l) 各种可能的交换求和, 展开后一共有 24 项. i, j, k, l 是分子的笛卡尔坐标. $(\mu_i)_{gm}$ 是 i 方向上分子从 $|g\rangle$ 态到 $|m\rangle$ 态跃迁偶极矩, $(\bar{\mu}_j)_{ng} = (\mu_j)_m - (\mu_j)_{gg}$; $h\omega_{ng}$ 是从 $|g\rangle$ 态到 $|n\rangle$ 态的跃迁能; Γ_{mg} 是 $|m\rangle$ 态的阻尼因子, 其大小决定于电子的能级宽度. 在非共振三阶非线性光学性质的讨论中, 能级宽度对其影响不大, 因此可在计算时假设 $\Gamma_{mg} = \Gamma_{ng} = \Gamma_{pg} = 0$.

由公式(1)可知, 分子的二阶超极化率的大小由基态和各激发态的能量、基态到激发态及激发态之间的跃迁偶极矩决定. 理论上, 任何一种自洽场分子轨道(SCFMO)程序结合组态相互作用(CI)都能给出计算式(1)所需要的物理量. 在此, 用 DFT 方法的输出结果, 结合完全态求和公式(SOS)自编程序计算出体系 1~4 的三阶非线性光学系数. TDDFT-SOS 方法的准确性已有研究报道证明^[22~25].

2 结果与讨论

2.1 电子结构

体系 1~4 的优化结构见图 1, 频率分析结果表明除体系 1 有 4 个虚频以外, 体系 2~4 均没有虚频. 其中计算出的 Zn—Zn 键长分别为 0.230(1), 0.232(2), 0.232(3) 和 0.234 nm(4), 与实验得到的 $(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{Zn}_2$ 茂合物中 Zn—Zn 键长 0.231 nm 非常接近^[1]. 随着茂环原子从 N 到 Sb, Zn—Zn 的键长有所增大, Zn 与茂环的距离也依次变长, 茂环上相邻原子间的键长相应增长.

NBO 分析结果表明, Zn 的自然电荷分别为 0.859, 0.696, 0.694 和 0.557, Zn—Zn 的 Wiberg 键级(WBI)分别为 0.875, 0.736, 0.692 和 0.607, 表明存在 Zn—Zn 单键. Zn—Zn 的强度大小顺序为 1 > 2 > 3 > 4, 其轨道杂化分别为 $sp^{0.03}d^{0.01}$, $sp^{0.02}$, $sp^{0.02}$ 和 $sp^{0.02}$, 表明为近似纯 s 成分的 σ 键. Zn—E 之间的 Wiberg 键级分别为 0.045, 0.093, 0.085 和 0.042. 通过 NBO 的二级微扰稳定化能分析得出, 体系 1~4 中茂环与中心金属的作用方式相同, 主要通过五元环上 E 原子的 p_z 轨道作为给体, Zn—Zn 的 σ^* 反键轨道(主要成分为 4s)作为受体, 形成 $E5^- \rightarrow \text{Zn}$ 的给受体相互作用. 从体系的自然电荷分布可以发现, 配体 $E5^- \rightarrow \text{Zn}$ 之间存在明显的电荷转移, 分别为 0.140, 0.305, 0.305 和 0.445 e. 通过基组重迭误差平衡校正(BSSE)计算得出茂环与中心金属的结合能分别为 17.31(1), 19.67(2), 20.24(3) 和 20.94 eV(4). 五元环中相邻 E—E 之间的 Wiberg 键级为 1.408(1), 1.346(2), 1.333(3) 和 1.298(4), 处于标准单键(1.0)和双键(2.0)之间, 表明存在强的电子离域作用. 计算得到的体系 1~4 的最高占据轨道 HOMO, 最低空轨道 LUMO 以及 HOMO 和 LUMO 之间的能隙列于表 1.

2.2 电子光谱

在 PBE0 优化结构的基础上, 通过 TDPBE0 方法计算得到体系 1~4 最大吸收波长 λ_{\max} ($f > 0.1$),

Table 1 Orbital energy (eV) of systems 1—4

Energy	1	2	3	4
E_{LUMO}	-3.90	-3.15	-3.11	-3.11
E_{HOMO}	-10.41	-7.60	-7.03	-6.11
$E_{\text{H-L}}$	6.51	4.45	3.92	3.00

* H-L: The difference of energy between HOMO and LUMO.

对应的跃迁偶极矩, 振子强度 f 和主要的轨道贡献(表 2), 相应的轨道见图 2. 结果表明, 最大吸收波长分别为 193.88(1), 232.52(2), 252.03, 250.23(3) 和 313.46 nm(4), 从体系 1 到 4 逐渐增大, 即所需的跃迁能逐渐减小, 这主要是因为从体系 1 到 4, LUMO 和 HOMO 之间的能隙减小(表 1); 对应的跃迁偶极矩在 z 方向, 主要的电子跃迁是从 Zn—Zn 的 σ 成键轨道到 Zn—Zn 的 σ^* 反键轨道.

Table 2 Computed absorption wavelength, transition moment(in $10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$), oscillator strengths(f), and transition nature of the studied systems

System	State	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	TM(z direction)	f	Major contribution
1	A_2''	193.88	-20.95	0.956	HOMO-8→LUMO(72%)
2	A_2''	232.52	-26.09	1.237	HOMO→LUMO+4(84%)
3	A_2''	252.03	-19.12	0.613	HOMO→LUMO+4(32%)
	A_2''	250.23	-16.73	0.473	HOMO→LUMO+4(38%)
4	A_2''	313.46	-26.30	0.932	HOMO→LUMO+8(83%)

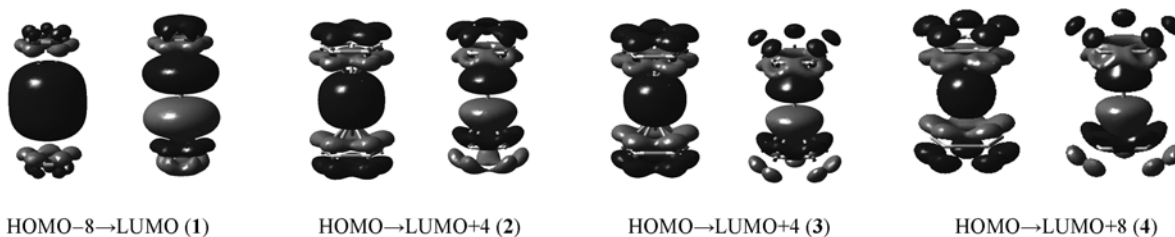


Fig. 2 Frontier molecular orbitals constituting maximal absorption to systems 1—4

2.3 三阶极化率

三阶静态极化率即为零频率下的二阶超极化率, 是衡量在没有任何共振影响下分子固有的三阶极化率响应的指标. 计算得到的三阶极化率及分量见表 3. 在同样计算水平下计算了二茂铁的三阶静态极化率(γ)为 $8.134(10^{-36} \text{ esu})$, 本文所研究体系 1~4 的三阶静态极化率与其相比均有较大提高, 分别为 20.465, 37.534, 45.754 和 $109.325(10^{-36} \text{ esu})$, 顺序为 $1 < 2 < 3 < 4$. 在各个分量中, 对 $\langle \gamma \rangle$ 主要的贡献是 γ_{zzz} , 位于 C5 轴方向(z 方向).

Table 3 Calculated static third-order polarizabilities(10^{-36} esu)

System	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzz}	γ_{xyyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle \gamma \rangle$
1	3.626	3.626	71.180	1.209	5.3810	5.381	20.465
2	1.693	1.693	159.800	0.564	5.4880	5.488	37.534
3	2.059	2.059	196.400	0.686	6.7180	6.718	45.754
4	3.243	3.045	484.900	1.048	13.2900	12.890	109.325

对于 SOS 方法, 三阶极化率主要由跃迁偶极矩和跃迁能决定, 理论研究表明跃迁能是决定三阶极化率强度的重要因素^[26]. 因此, 最大吸收波长对应的电子跃迁对体系三阶极化率大小起着关键作用. 表 2 数据表明, λ_{max} 顺序为 $1 < 2 < 3 < 4$, 与相应的三阶极化率大小一致. 随着茂环原子的改变(N→Sb), 体系的跃迁性质不变, 但能够调节吸收波段, 使最大吸收波段红移, 起主要贡献的电子跃迁发生在 z 方向, 是从 Zn—Zn 的 σ 成键轨道到 Zn—Zn 的 σ^* 反键轨道, 也说明了 γ_{zzz} 分量在各个体系中对 $\langle \gamma \rangle$ 贡献最大的原因.

参 考 文 献

- [1] Resa I., Carmona E., Gutierrez-Puebla E., *et al.*. Science[J], 2004, **305**: 1136—1138
- [2] Gross R.. Angew. Chem. [J], 1986, **98**: 346—347
- [3] Scherer O. J., Brück T.. Angew. Chem. [J], 1987, **99**: 59
- [4] Scherer O. J., Brück T., Wolmershäuser G.. Chem. Ber. [J], 1988, **121**: 935—938
- [5] Scherer O. J., Blath C., Wolmershäuser G. J. Organomet. Chem. [J], 1990, **387**: C21—C24
- [6] Lein M., Frunzke J., Timoshkin A., *et al.*. Chem. Eur. J. [J], 2001, **7**: 4155—4163
- [7] Tsepis A. C., Chaviara A. T.. Inorg. Chem. [J], 2004, **43**: 1273—1286

- [8] Zhang X. H. , Li S. , Li Q. S. . J. Theor. Comp. Chem. [J], 2006, **5**: 475—487
- [9] Urnézius E. , Brennessel W. W. , Cramer C. J. , *et al.* . Science[J], 2002, **295**: 832—834
- [10] Frunzke J. , Lein M. , Frenking G. . Organometallics[J], 2002, **21**: 3351—3359
- [11] Lein M. , Frunzke J. , Frenking G. . Inorg. Chem. [J], 2003, **42**: 2504—2511
- [12] Xu Z. F. , Xie Y. M. , Feng W. L. , *et al.* . J. Phys. Chem. A[J], 2003, **107**: 2716—2729
- [13] Ziegler T. . Can. J. Chem. [J], 1995, **73**: 743—761
- [14] Wang H. M. , Yang C. L. , Wan B. S. , *et al.* . J. Theor. Comp. Chem. [J], 2006, **5**: 461—473
- [15] Perdew J. P. , Burke K. , Ernzerhof M. . Phys. Rev. Lett. [J], 1997, **78**: 1396
- [16] Adamo C. , Barone V. . J. Chem. Phys. [J], 1999, **110**(13): 6158—6170
- [17] Xie Y. M. , Schaefer H. F. III, King R. B. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 2818—2819
- [18] Schwerdtfeger P. , Dolg M. , Schwarz W. H. E. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1989, **91**: 1762—1774
- [19] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 03W, Revision C.02[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc. 2003
- [20] Reed A. E. , Curtiss L. A. , Weinhold F. . Chem. Rev. [J], 1988, **88**: 899—926
- [21] Bredas J. L. , Adant C. , Tackx P. , *et al.* . Chem. Rev. [J], 1994, **94**: 243—276
- [22] Cheng W. D. , Wu D. S. , Lan Y. Z. , *et al.* . Phys. Rev. B[J], 2004, **70**: 155401—155406
- [23] Li X. D. , Cheng W. D. , Wu D. S. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 5574—5579
- [24] Yang G. C. , Su Z. M. , Qin C. C. . J. Phys. Chem. A[J], 2006, **110**: 4817—4821
- [25] QIN Chun-Sheng(秦春生), YANG Guo-Chun(杨国春), SU Zhong-Min(苏忠民), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(2): 290—293
- [26] Kamada K. , Ueda M. , Nagao H. , *et al.* . J. Phys. Chem. A[J], 2000, **104**: 4723—4734

Theoretical Studies on Electronic Structures and Third-order Nonlinear Optical Properties of Di-metallocene Complexes

$Zn_2(\eta^5-E_5)_2$ (E = N, P, As, Sb)

ZHAO Shu-Kui¹, SUN Xiu-Yun^{1*}, FANG Liang², ZHU Yu-Lan^{3*}

(1. School of Science Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry,
Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

3. Department of Chemistry, Huaiyin Teachers College, Huai'an 223001, China)

Abstract Electronic structures of di-metallocene complexes $Zn_2(\eta^5-E_5)_2$ (E = N, P, As, Sb) were investigated with DFT PBE0 method. Charge distribution and bonding characters are analyzed with Natural Bond Orbital(NBO) Theory. The results show that a single σ -bond of Zn—Zn exists in these complexes with a nearly pure *s* character. The nonlinear third-order polarizabilities (γ) were calculated for the four di-metallocene complexes by time-dependent density functional theory (TD-DFT) combined with sum-over-states (SOS) method. The calculated results show that γ value is in direct proportion to the maximum absorption wavelength (λ_{max}). Analysis of the main contributions to the third-order polarizability suggests that electron transfer (Zn—Zn σ -bond \rightarrow Zn—Zn σ^* -bond) along *z*-axis direction plays a key role in the nonlinear optical response.

Keywords Di-metallocene complexes; NLO property; NBO; TD-DFT; SOS method

(Ed. : Y, I)