

β -二酮环金属铂配合物的电子光谱和非线性光学性质的理论研究

陈俊蓉, 李 权, 赵可清

(四川师范大学化学与材料科学学院, 先进功能材料四川省高校重点实验室, 成都 610066)

摘要 采用密度泛函理论, 对磷光材料 β -二酮环金属铂配合物的电子吸收光谱和二阶与三阶非线性光学性质进行理论计算研究. 计算结果表明, 基态到第一激发态的跃迁全部来源于配体到配体和金属到配体的混合跃迁. 此类配合物具有较好的非线性光学性质, 产生二阶非线性光学性质的主要原因是左边配体间的 π - π^* 跃迁, 产生三阶非线性光学性质的主要原因则是金属 Pt 原子到 2,4-戊二酮上的 d - π^* 电荷跃迁, 同时左边配体间的 π - π^* 的跃迁也有重要影响.

关键词 β -二酮环金属铂配合物; 电子光谱; 非线性光学性质; 密度泛函理论

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)S0-0062-06

非线性光学(NLO)材料可利用谐波产生电光与光学参量振荡等, 在现代激光技术、光学通讯、数据存储、光信息处理等方面具有潜在应用价值, 设计非线性光学特性强而响应速度极快的新型材料成为此领域的主要课题之一^[1-8]. 金属有机配合物兼具无机, 有机非线性光学材料的特点, 具有结构类型丰富、过渡金属多价态和配体易修饰等优点备受关注, 从而成为功能材料研究的热点^[9-11].

近年来, 环金属铂配合物磷光材料在有机发光二极管(OLEDs)的应用引起广泛关注. 金属 Pt 配合物磷光材料具有良好的光物理性质, 其发光来源主要有金属簇中心、金属到配体的电荷转移(MLCT)、金属金属到配体的电荷转移(MMLCT)、配体到配体的电荷转移(LLCT)等, 从而使得该类金属配合物在有机电致发光器件、太阳能电池、生物分子中的光感受器以及光动力治疗等方面具有重要的应用^[12-16]. 本文对 β -二酮环金属铂配合物的非线性光学性质和紫外吸收光谱进行理论研究, 分析配体结构以及配体上取代基的影响, 以期对设计新的光学材料提供理论帮助.

1 计算方法

在均匀静电场中, 分子体系的能量可按 Taylor 级数展开

$$E = E^0 - \mu_i F_i - 1/2\alpha_{ij} F_i F_j - 1/6\beta_{ijk} F_i F_j F_k - 1/24\gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (1)$$

式中, 各下标选取笛卡尔坐标, 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 为分子偶极矩在 i 方向的分量, α_{ij} 为线性极化率张量的分量, β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 分别为一阶超极化率和二阶超极化率张量的分量.

实验上采用电场诱导二次谐波产生(EFISHG)方法测定在偶极矩方向的二阶 NLO 系数 β_μ , 三阶 NLO 系数可通过三次谐波(THG)产生, 再用简并四频混波(DFWM)等方法进行测定. 理论上可采用有限场 FF 方法, 态求和(SOS)方法, 耦合微扰(CP)HF 方法及含时密度泛函(TDDFT)方法等^[17-21] 预测体系的 NLO 系数. 本文利用有限场 FF 方法, 求出二阶 NLO 系数和三阶 NLO 系数的各分量, 按以下公式分别计算二阶和三阶 NLO 系数^[22]

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

收稿日期: 2009-07-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50811140156), 四川省教育厅自然科学基金(批准号: 07ZA093)和四川师范大学科研创新团队研究基金(批准号: 025156)资助项目.

联系人简介: 李 权, 男, 博士, 教授, 主要从事研究方向. E-mail: liquan6688@163.com

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

$$\gamma = (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xyxy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz})/5 \quad (4)$$

式中 μ_x, μ_y, μ_z 分别为偶极矩在 x, y, z 方向的分量, β_i 是二阶非线性光学性质在 i 方向的分量, β_{ikk} 为三阶张量分量.

本文使用密度泛函理论 B3LYP 方法, 金属 Pt 用 LanL2DZ 有效核势及基函数, 非金属原子用 6-31+G* 基函数, 对如图 1 所示的七个化合物分子进行理论计算研究. 所有分子均具有 C_s 对称性, 取中心原子 Pt 坐标为直角坐标系的原点, 垂直于纸面的方向为 z 轴.

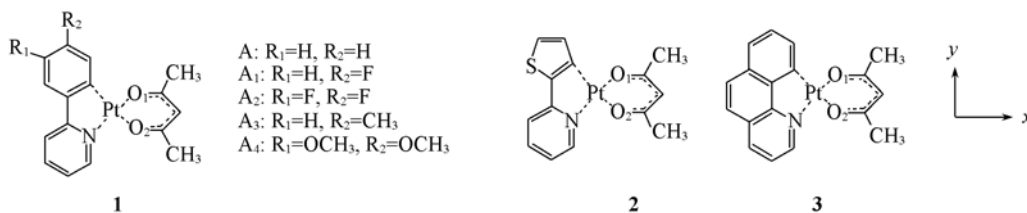


Fig. 1 Structure of the target compound

2 结果与讨论

2.1 结构优化

优化得到目标化合物分子的主要结构参数见表 1. (B) 分子 2 与 1(A) 分子比较, Pt—O¹, Pt—O² 和 Pt—C 键长均明显减小, Pt—N 键长增长, 这是由于噻吩中 C 原子富电子, 吡啶缺电子, 致使 Pt 原子与噻吩和 β -二酮环作用更强. 分子 3 相对于分子 1(A), Pt—O¹ 和 Pt—O² 键长减小, Pt—C 和 Pt—N 键长增大, 同时因苯并喹啉的结构导致键角 C—Pt—N 增大, C 分子中 Pt 趋向于配体 β -二酮环. 比较分子 1(A) 和 1(A₁), 1(A₂) 结构参数, 苯基配体上引入 F 原子导致 Pt—O¹, Pt—O² 和 Pt—N 键长减小, Pt—C 明显增长, 因为 F 是强吸电子基团, 使苯环电子云密度降低, 导致 Pt 原子与苯基的作用减弱. 比较分子 1(A) 和 1(A₃), 1(A₄) 结构参数, 苯基上甲氧基的引入对结构参数影响较小.

Table 1 Key structure parameters of title compound molecules [bond length in nm and bond angle in(°)]

Molecule	Pt—O ¹	Pt—O ²	Pt—N	Pt—C	C—Pt—O ¹	N—Pt—O ²	O ¹ —Pt—O ²	C—Pt—N
1(A)	0.2045	0.2155	0.2022	0.1981	94.1	94.3	90.4	81.2
1(A ₁)	0.2042	0.2133	0.2015	0.1987	94.2	94.1	90.2	81.4
1(A ₂)	0.2042	0.2131	0.2015	0.1987	94.2	94.2	90.3	81.4
1(A ₃)	0.2043	0.2156	0.2022	0.1981	94.1	94.1	90.4	81.4
1(A ₄)	0.2045	0.2155	0.2021	0.1982	94.3	94.3	90.4	81.1
2	0.2040	0.2140	0.2040	0.1976	94.0	94.1	91.0	80.9
3	0.2040	0.2147	0.2035	0.1991	93.5	93.3	91.1	82.0

2.2 电子吸收光谱

采用含时密度泛函理论 TD-B3LYP 方法计算了所有目标化合物分子的 70 个单重-单重激发态, 表 2 列出最低能量和振子强度大于 0.1 的激发态, 分子前线轨道如图 2 所示. 由图 2 可知, 所有配合物分子的前线轨道类似, HOMO 轨道由 Pt 原子的 d 轨道和苯环的 π 轨道构成, LUMO 主要由吡啶环的 π^* 反键轨道和苯基的 π^* 反键轨道组成. 配合物 2 分子的前线轨道类似, HOMO 主要由 Pt 原子的 d 轨道和噻吩环的 π 轨道组成, LUMO 主要由吡啶环和噻吩环 π^* 反键轨道组成. 配合物分子 3 的前线轨道类似, HOMO 主要由 Pt 原子的 d 轨道和一个苯环的 π 轨道组成, LUMO 主要是喹啉环的 π^* 反键轨道.

由表 2 可知, 对于最低能量的激发态, 所有配合物的跃迁均是 HOMO 到 LUMO 的 MLCT, LLCT 混合跃迁; 与化合物 1(A) 相比, 化合物 2 波长蓝移, 而化合物 3 波长红移; 系列化合物 1 中 A₁ 和 A₃ 与 A 相比, 波长均有较小程度的蓝移, 化合物 1(A₂) 有较小的红移, 化合物 1(A₄) 表现出明显红移. 比较化合物 1(A) 的轨道图可知, 对于 HOMO 轨道, 一取代配合物 1(A₁) 与 (A₃) 中 F 原子和甲氧基的位置是电子云的节点位置, 所以均有利于电子的平均分配, 降低 HOMO 的能量, 对于 LUMO 轨道, 则能增大

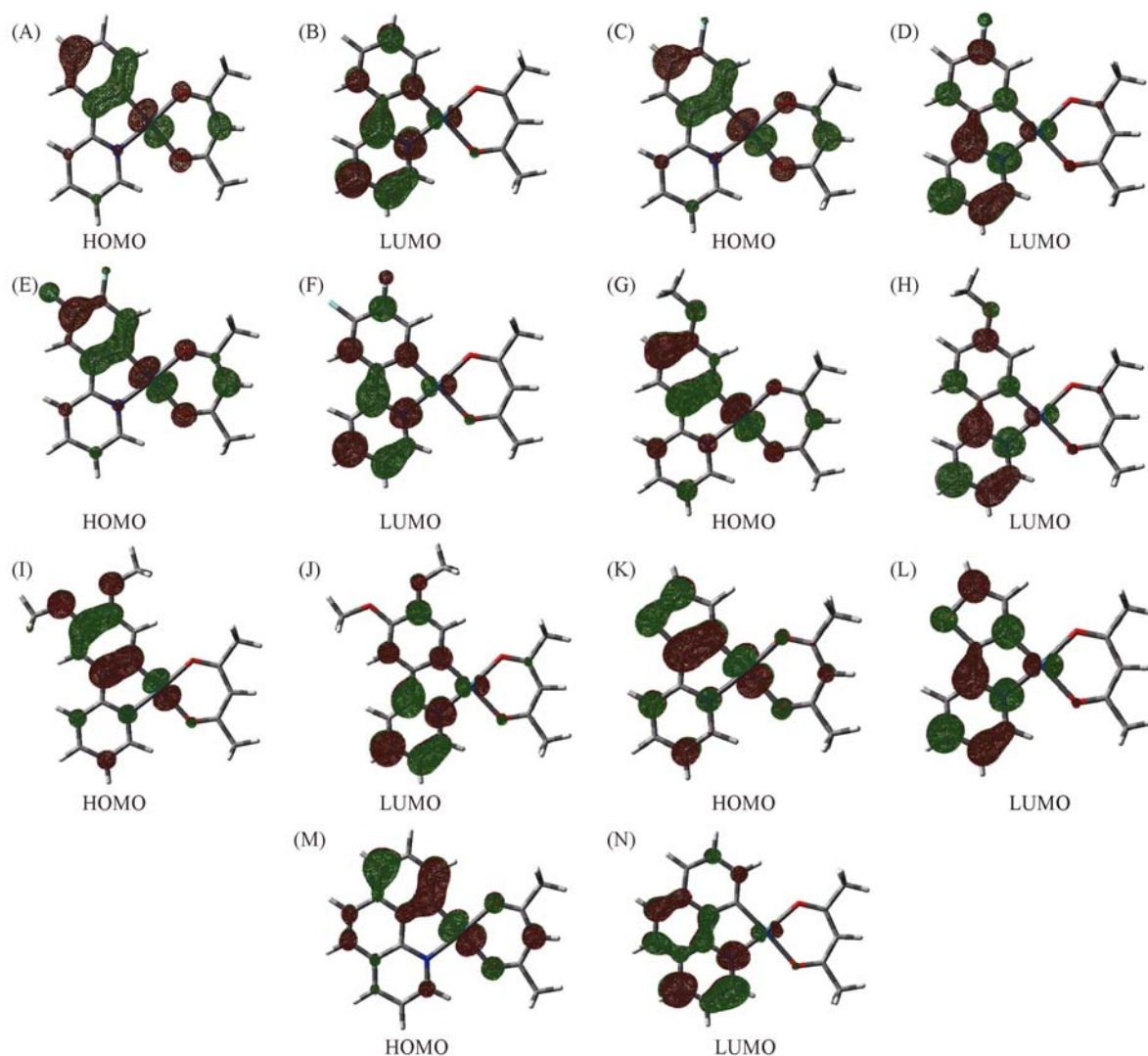


Fig. 2 Frontier orbitals of Compounds 1 [(A)–(K)], 2 (K, L) and 3 (M, N)

Table 2 E , f and character of the target compounds

Compound	E/eV	f	λ/nm	Major contribution *	Character
1 (A)	3.07	0.0241	404	H→L(64.1%)	MLCT, LLCT
	4.49	0.1306	267	H-4→L(50%), H-3→L+1(14%)	MLCT, LLCT
	4.74	0.1492	261	H-3→L+1(71%)	LLCT
	5.30	0.1851	234	H-1→L+3(34%), H→L+3(33%)	MLCT, LLCT
1(A ₁)	3.10	0.0239	400	H→L(62.5%)	MLCT, LLCT
	4.27	0.1546	290	H-3→L(45%), H-1→L+2(24%)	MLCT, LLCT
	5.25	0.2578	236	H→L+3(21%), H-1→L+3(16%)	MLCT
1(A ₂)	3.04	0.0287	407	H→L(62.8%)	MLCT, LLCT
	4.42	0.1898	280	H-4→L(44%), H-3→L(16%)	LLCT, MLCT
	5.09	0.1000	244	H-5→L+4(45%), H→L+3(29%)	LMCT, MLCT
	5.22	0.2326	237	H-1→L+3(18%), H-4→L+2(17%)	MLCT, LLCT
1(A ₃)	3.16	0.0311	392	H→L(64.8%)	MLCT, LLCT
	3.50	0.1092	355	H-1→L(84%)	MLCT, LLCT
	4.14	0.1909	299	H-1→L+2(48%), H-3→L(16%)	MLCT, LLCT
	4.54	0.1092	273	H-4→L(44%), H-2→L+4(34%)	MLCT, LLCT
	5.17	0.1033	240	H→L+3(33%), H-1→L+3(16%)	MLCT, LLCT, LC
	5.27	0.1657	235	H-4→L+2(38%), H→L+3(14%)	LLCT, MLCT
1(A ₄)	2.82	0.0477	439	H→L(65.8%)	MLCT, LLCT
	3.57	0.1199	347	H-1→L(88%)	MLCT, LLCT
	4.17	0.1715	297	H-1→L+2(62%), H-3→L(13%)	MLCT, LLCT

Continued

Compound	E/eV	f	λ/nm	Major contribution *	Character
1 (A_4)	5.00	0.2243	248	H \rightarrow L+4(38%), H-4 \rightarrow L+2(28%)	MLCT, LC
	3.43	0.0040	361	H \rightarrow L(69.8%)	MLCT, LLCT
	3.65	0.1438	339	H \rightarrow L+1(66%), H-1 \rightarrow L(21%)	MLCT, LLCTB
	4.30	0.1297	288	H-1 \rightarrow L+2(43%), H-3 \rightarrow L(24%)	MLCT, LLCT
	4.64	0.1150	267	H-3 \rightarrow L+1(45%), H-4 \rightarrow L(25%)	LLCT, MLCT
	2.92	0.0325	425	H \rightarrow L(64.7%)	MLCT, LLCT
	3.62	0.1259	342	H \rightarrow L+1(69%), H-1 \rightarrow L(12%)	MLCT, LLCT, LCC
	5.14	0.1114	241	H-6 \rightarrow L+1(31%), H-1 \rightarrow L+3(13%)	LLCT, LC
	5.49	0.4191	226	H \rightarrow L+5(26%), H-8 \rightarrow L(17%)	LLCT, LC

* H and L denote the highest occupied and lowest virtue molecular orbital (HOMO and LUMO), respectively.

其能量, 从而化合物 **1A₁** 和化合物 **1A₃** 的能隙均增大, 使波长蓝移. 对于二取代配合物 **1**(A_2) 和 **1**(A_4), 由于取代基位置的影响, 既能产生斥电子效应, 又可产生分散电子云的作用, 但斥电子效应影响更大, 使能隙减小, 两配合物的光谱均产生红移, 且由于给电子基甲氧基上富电子, 与苯环上电子云产生更大的斥电子作用, 因此, 分子 **1A₄** 的红移现象更为明显.

模拟的电子光谱如图 3 ~ 图 5 所示, 可知, 在 200 ~ 300 nm 范围内, 所有目标化合物分子都有较强吸收, 由表 2 可知, 这部分吸收的跃迁主要有 MLCT, LLCT, LC; 此范围内, 化合物 **3** 的光学性质最好, 而化合物 **2** 配合物 **2** 最差, 由于化合物 **3** 配合物 **3** 中苯并噻啉的芳香性最强, 同时环与环之间的电荷转移较强, 使得金属到配体或者配体到金属间的电荷转移作用增强, 而化合物 **2** 配合物中噻吩芳香性最差, 电荷的跃迁作用较弱. 对于系列配合物 **1**, 在苯基上引入取代基对最大吸收波长的位置和吸光度产生影响, 化合物 **1**(A_1), (A_2), (A_3) 与化合物 **1** 的最大吸收波长基本一致, 在 235 nm 左右, 而 A_4 的最大吸收波长在 248 nm, 明显红移.

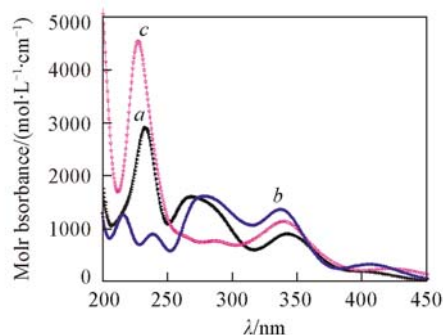


Fig. 3 Electron absorbance spectra of compound **1**(A) (*a*), **1**(B) (*b*) and **1**(C) (*c*)

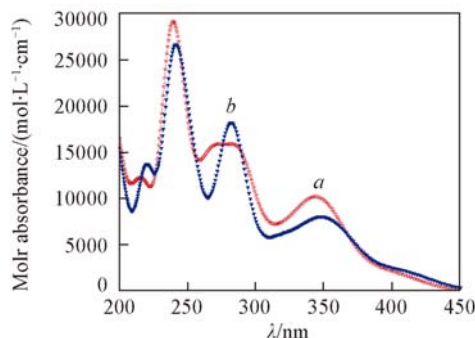


Fig. 4 Electron absorbance spectra of compounds **1**(A) (*a*) and **1**(A_2) (*b*)

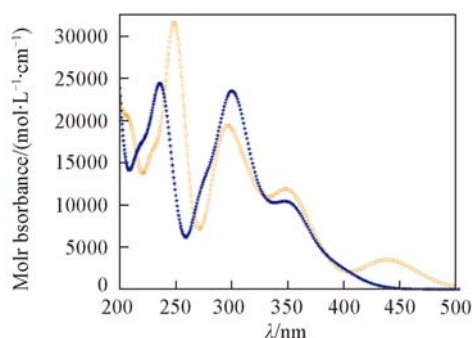


Fig. 5 Electron absorbance spectra of compounds **1**(A_3) (*a*) and **1**(A_4) (*b*)

2.3 非线性光学性质

计算得到标题配合物分子的二阶和三阶 NLO 系数分别见表 3 和表 4. 由表 3 可知, 对于所有配合物分子的二阶非线性光学性质均较好, 其中 β_y 的量是该类配合物二阶 NLO 系数的主要部分, 所以左边配体间的电荷跃迁 (LLCT) 是二阶非线性光学性质的主要来源.

对比化合物 **1**(A), **2**, **3**, 分子 **1**(A) 的二阶非线性光学性质最好. 配合物 **2** 中噻吩芳香性最差, x 和 y 方向上的电荷转移均较弱, 故配合物 **2** 的二阶非线性光学性质不如分子 **1**(A) 好; 配合物 **3** 与 **1**(A) 的二阶非线性光学性质差不多, 配合物 **3** 中苯并噻啉的共轭效应较好, 但 x 和 y 方向上偶极矩均比分子 **1**(A) 的小, 故其共轭性的增强并未增强二阶非线性光学性质.

对于系列配合物 **1**, 加取代基均能改善二阶非线性光学性质, 吸电子基和供电子基的影响因素不同. 在苯环上加吸电子基 F, 能使 y 方向上的偶极矩显著增大, 同时 F 原子的数量增多, 偶极矩的值也明显增大, 同时使苯环上吸电子能力增加, 从而间接促进电子转移, 使二阶 NLO 系数增加(表 3), 增加 F 原子的个数, 能增大二阶 NLO 系数, 但是并不显著; 而在苯环上加供电子基甲氧基, 能显著增加苯环上电子云密度, 使 y 方向上电荷转移更容易, 这样达到增大二阶 NLO 系数的目的, 增加甲氧基的数量, 能大大改善二阶 NLO 系数, 由此可知, 在苯环上加供电子基能显著改善二阶非线性光学性质.

Table 3 Dipole μ (in D) and second-order nonlinear optical property β of title compounds (in 10^{-30} esu)

Compound	μ_x	μ_y	μ_z	μ	β_x	β_y	β_z	β_μ
1 (A)	-0.6111	-2.7789	0	2.8453	8.3790	9.6749	0	-11.2486
1 (A ₁)	0.0953	-5.0535	0	5.0544	6.8110	14.7796	0	-14.6486
1 (A ₂)	1.8921	-6.4052	0	6.6788	4.4474	16.9912	0	-15.0352
1 (A ₃)	-1.8741	-1.6645	0	2.5006	5.7950	23.6328	0	-20.0264
1 (A ₄)	-0.4281	-2.2314	0	2.2399	-1.2406	30.4266	0	-29.6824
2	0.3989	-2.2004	0	2.2362	7.6469	9.4557	0	-7.9401
3	-0.5023	-2.4639	0	2.5146	9.1209	9.2409	0	10.8768

由表 4 可知, 该类配合物具有较大的三阶非线性光学活性, 从分量可以看出, γ_{xxxx} 的值最大, γ_{yyyy} 其次, 说明 xy 平面内的电荷跃迁是产生三阶非线性光学性质的主要原因, 其中最主要的因素是 x 方向上的 Pt 原子到 2, 4-戊二酮配体上的跃迁 (MLCT), 属于 $d \rightarrow \pi^*$ 电荷跃迁.

Table 4 Third-order nonlinear optical property γ of title compounds (in 10^{-30} esu)

Compound	γ_{xxxx}	γ_{xyxy}	γ_{xxzz}	γ_{yyyy}	γ_{yyzz}	γ_{zzzz}	γ
1 (A)	2691.0218	444.6152	179.9792	1335.1788	159.9815	293.2994	1177.7290
1 (A ₁)	2653.9008	432.6411	163.1043	1354.5950	138.2240	270.9190	1149.4708
1 (A ₂)	2652.5186	378.7338	135.4595	1339.3906	113.3437	251.5677	1099.7101
1 (A ₃)	2591.7000	434.0234	185.2202	2389.8930	165.8688	301.3283	1370.6292
1 (A ₄)	3140.4493	341.4133	193.5136	2634.5494	165.8688	312.3862	1497.7953
2	2719.9352	361.0832	188.8781	1248.6055	168.7305	283.4672	1137.9204
3	3101.6410	585.2656	185.3119	1057.8775	167.9806	291.9662	1265.7172

由表 4 可知, 化合物 **1** (A₁) 和 (A₂) 的三阶非线性光学性质不如配合物 **1** 的好, 说明在配合物 **1** 的苯环上加吸电子 F 原子, 使金属 Pt 原子上电子云密度减少, 金属到配体的电荷跃迁变得较弱, 从而三阶非线性光学性质变差, 随着 F 原子的个数的增加, 三阶 NLO 系数逐渐变低. 而在苯环上加供电子基甲氧基, 则可增大苯环和 Pt 原子上电子云密度, 有利于 xy 平面内的电荷跃迁, 特别是 y 方向上的配体到配体的跃迁 (LLCT) 和 x 方向上的金属到配体的跃迁 (MLCT), 这两个方向上的电荷跃迁均是三阶非线性光学活性的重要因素, 因此, 增加供电子基烷氧基, 有利于提高三阶 NLO 系数, 同时随着烷氧基个数的增大, 三阶非线性光学性质也增大.

对比配合物 **1** (A), **2** 和 **3** 的三阶非线性光学性质, 由于配合物 **3** 在 x 方向上共轭活性较大, 可与金属 Pt 原子形成更大的共轭效应, 有利于金属到配体间的跃迁 (MLCT), 因此表现出比配合物 **1** 和 **2** 更好的三阶非线性光学性质, 配合物 **2** 中的噻吩由于芳香性最差, 故三阶非线性光学性质相应较差.

由此可知, 对于此类化合物分子, 三阶和二阶非线性光学性质的来源不同, 要获得较好的二阶非线性光学活性, 可设计在 y 方向上具有较大偶极矩, 较大电荷跃迁和具有较大共轭活性的分子; 要想得到较好的三阶非线性活性, 则需要设计有利于在 x 方向上和 y 方向上电荷跃迁的分子.

3 结 论

应用密度泛函理论对 β -二酮的环金属铂配合物进行结构优化, 电子光谱和非线性光学性质的计算, 计算表明, 低能吸收全部来源于配体到配体 (LLCT) 和金属到配体 (MLCT) 的混合跃迁, 在配体上加取代基, 根据取代基的不同位置, 可使吸收波长发生蓝移或红移. 该类配合物均具有较好的二阶和三阶非线性光学性质, 但二阶和三阶非线性光学性质来源不同, 二阶非线性光学性质主要来源于左边配体到配体的 $\pi-\pi^*$ 的电荷跃迁, 三阶非线性光学性质主要来源于金属到配体的 $d-\pi^*$ 电荷跃迁, 同时

配体到配体间的 π - π^* 电荷跃迁也有重要影响, 因此可根据需要设计不同非线性光学活性的材料.

参 考 文 献

- [1] Liu C. G. , Qiu Y. Q. , Sun S. L. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J] , 2007 , **443** : 163—168
- [2] Liu C. G. , Qiu Y. Q. , Sun S. L. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J] , 2006 , **429** : 570—574
- [3] Guthmuller J. , Simon D. . J. Phys. Chem. A [J] , 2006 , **110** : 9967—9973
- [4] Karton A. , Iron M. A. , Boom M. E. , *et al.* . J. Phys. Chem. A [J] , 2005 , **109** : 5454—5462
- [5] Silva I. C. , Silva R. M. , Silva K. M. N. . J. Mol. Struct. [J] , 2005 , **728** : 141—145
- [6] Liyanage P. S. , Silva R. M. , Silva K. M. N. . J. Mol. Struct. [J] , 2003 , **639** : 195—201
- [7] LIU Cai-Ping(刘彩萍) , LIU Ping(刘萍) , WU Ke-Chen(吴克琛) . Acta Chem. Sin. (化学学报) [J] , 2008 , **6** : 729—737
- [8] LI Guang-Xue(李广学) , PENG Xin-Hua(彭新华) , LV Chun-Xu(吕春绪) . J. Organic Chem. (有机化学) [J] , 2006 , **26** : 839—844
- [9] DING Fu-Jiang(丁涪江) , HE Yun-Qing(何云清) , LIU Liu-Xie(刘柳斜) , *et al.* . Acta. Chem. Sin. (化学学报) [J] , 2005 , **63** : 2199—2204
- [10] DING Fu-Jiang(丁涪江) , ZHAO Ke-Qing(赵可清) . Acta. Chem. Sin. (化学学报) [J] , 2006 , **64** : 2003—2007
- [11] Long N. J. . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J] , 1995 , **34** : 21—38
- [12] CHEN Xin(陈新) , LI ying(李瑛) , JING Qing(蒋青) . Acta. Phys.-Chim. Sin. (物理化学学报) [J] , 2008 , **24** : 1797—1802
- [13] Brooks J. , Babayan Y. S. , Lamansky S. , *et al.* . Inorganic. Chem. [J] , 2002 , **41** : 3055—3066
- [14] Connick W. B. , Miskowski V. M. , Houlding V. H. , *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 2000 , **39** : 2585—2592
- [15] Connick W. B. , Marsh R. E. , Schaefer W. P. , *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 1997 , **36** : 913—922
- [16] Connick W. B. , Henling L. M. , Marsh R. E. , *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 1996 , **35** : 6261—6265
- [17] Li J. , Feng J. K. , Sun J. C. . J. Phys. Chem. [J] , 1994 , **15** : 587—601
- [18] QIU Yong-Qing(仇永清) , YU Hai-Ying(于海英) , SU Zhong-Min(苏忠民) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2004 , **25**(12) : 2335—2338
- [19] Kurtz H. A. , Stewart J. J. P. , Dieter K. . J. Comp. Chem. [J] , 1990 , **11** : 82—87
- [20] Karna S. P. , Dupuis M. . J. Comput. Chem. [J] , 1991 , **12**(4) : 487—504
- [21] Jensen L. , Duijnen P. T. , Snijders J. G. . *et al.* Chem. Phys Lett. [J] , 2002 , **359** : 524—529
- [22] FENG Ji-Kang(封继康) . Acta Chem. Sin. (化学学报) [J] , 2005 , **63** : 1245—1256
- [23] LIU Xiao-Dong(刘晓东) , FENG Ji-Kang(封继康) , REN Ai-Min(任爱民) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2008 , **29**(3) : 600—604

Theoretical Studies on Electronic Spectra and Nonlinear Optical Properties of Cyclometalated Platinum Complexes with β -Diketonate Ancillary Ligands

CHEN Jun-Rong, LI Quan^{*}, ZHAO Ke-Qing

(College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Sichuan Province Higher Education System Sichuan, Chengdu 610066, China)

Abstract DFT study on the electronic absorption spectra, second-order and third-order nonlinear optical properties of important phosphorescent materials: cyclometalated platinum complexes with β -Diketonate ancillary ligands are performed on Gaussian 03 package. Analysis on the frontier orbital of ground states shows that the electronic transition from the ground state to the first excited state are LLCT and MLCT transition. These complexes display good nonlinear optical properties. The predominant for second-order nonlinear optical properties is the charge transfer with π - π^* character occurring between the left ligands. The third-order nonlinear optical properties is main determined by the charge transfer with d - π^* character from metal Pt atom to β -Diketonate ancillary ligands, in addition, the transition between the left ligands is also play an important role.

Keywords Cyclometalated platinum complexes with β -Diketonate ancillary ligand; Electronic spectrum; Nonlinear optical property; Density functional theory