

# 具腓基、胺基鋅紫質衍生物的 一階非線性光學係數之研究

顧永傑\*

## 摘要

本研究利用半經驗 ZINDO 程式計算鋅紫質衍生物的最佳化結構及一階非線性光學係數  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 。在鋅紫質的 meso 碳、 $\beta$  碳位置接推電子取代基  $\text{NH}_2$ ，以及接上由  $-\text{CH}=\text{CH}-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  連接的不同強度之拉電子取代基 (MN、CN)，並改變  $-\text{CH}=\text{CH}-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  鏈長 ( $n=1,2$ )，分別探討紫質接上不同取代基及改變連接紫質與拉電子取代基的共軛長度時  $\beta$  值的變化。由計算出的最佳化結構得知，當鋅紫質分子接上取代基後，大致上紫質大環仍維持馬鞍型。從  $\beta$  值結果顯示，一般  $\text{NH}_2$  與 MN (或 CN) 排列位置在同一直線 meso 碳或長軸的兩邊對稱  $\beta$  碳上，其  $\beta$  值較大；另外， $\beta$  值隨共軛長度而增加，同時也發現同碳數的共軛架橋，乙炔影響  $\beta$  值的增加速度不如乙烯系列。由基態與激發態的電子密度差異圖顯示，由於推、拉電子取代基的影響，鋅紫質衍生物有分子內電荷轉移現象，也證明了這些分子具有效的  $\pi$  電子共軛系統。

## 目次

- |         |
|---------|
| 一、前言    |
| 二、計算方法  |
| 三、結果與討論 |
| 四、結論    |
| 五、參考文獻  |
| 六、附錄    |

關鍵詞：紫質，非線性光學

## 一、前言

最早被實驗證實的非線性光學性質是能把部分入射光的頻率加倍，即所謂的二倍 (second

---

顧永傑\* 高雄高工化工科教師/國立台灣科技大學化學工程技術系學士，國立成功大學化學工程研究所四十學分班結業，國立高雄師範大學化學系碩士

harmonic generation, SHG)。<sup>1</sup>圖 1 是倍頻效應，並沒有真正產生電子的能階躍遷，而只是經由虛擬(virtual)的能階躍遷產生頻率恰為入射光頻率兩倍的光子，這需功率密度夠高才能實現。由於並沒有牽涉到真正的能階躍遷，也就不會有廢熱的問題〔例如，吸收了兩個 1 電子伏特 (eV) 的光子而放出一個 1.8 電子伏特的光子，就會有 0.2 電子伏特的廢熱累積〕，是材料使用時的優點。另外，能夠產生二倍頻的材料，一定要沒有中心對稱性 (central symmetry)。<sup>2</sup>

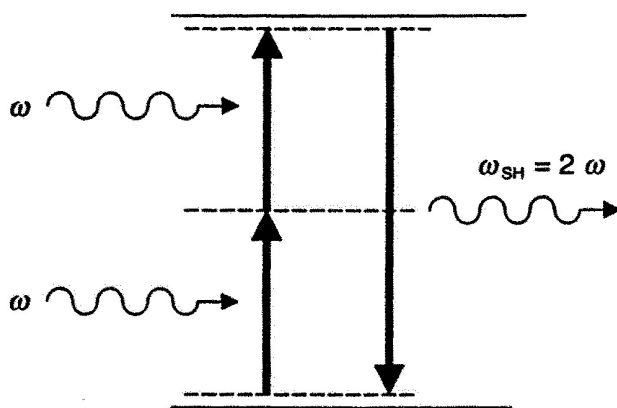


圖 1 二倍頻原理示意圖

對於有機材料的非線性光學性質的研究，一直到了 1970 年代才逐漸蓬勃的發展。俄國科學家戴維多夫 (Davydov) 等人首先證實了在苯環接上了推電子和拉電子官能基可擁有二倍頻的非線性光學效應。<sup>3,4</sup> 由過去的研究至今證實了下面簡單的經驗法則：當不對稱的  $\pi$  共軛的系統越長時，一階非線性光學係數 (first hyperpolarizability,  $\beta$ ) 會增加；當推電子或拉電子官能基的強度越強時， $\beta$  也會越大。<sup>5</sup>

接著直到 1992 年才開始有關於紫質類分子在  $\beta$  值的研究發表。<sup>6</sup> 由於紫質大環間具有強烈的  $\pi$ - $\pi$  電子作用，任何  $\pi$  電子雲的變動與化合物取代基的改變、電子組態的異動都有密切的關係。這些取代基的種類及性質，它們可以利用其推電子及拉電子能力來調節紫質的非定域 (delocalized)  $\pi$  電子雲系統，<sup>7</sup> 或是由取代基的立體效應來改變其幾何結構，以利用於各種光化學、光物理性質的進行，在光電材料的開發上具有深厚的潛力。

### (一)非線性光學

布拉同 (Blaton) 於 1934 年曾經提出，兩個頻率  $\omega$  的光子與某些物質相互作用，可能產生一個頻率為  $2\omega$  的光子。光二倍頻的產生，不僅是最早發現的強光光學非線性效應，也是目前最成熟的非線性光學技術。利用倍頻技術，可以得出我們所需要的各種波長的相干光，例如紫外光、X 光等等。目前製造雷射的科技，是以製造紅光或近紅外光雷射最為有效 (光源強、穩定、成本低)，例如被廣泛使用在雷射唱片機 (compact-disk players)、光碟驅動器 (optical-disk drivers)，雷射印表機內作為讀取數據或產生訊號用的半導體雷射。短波長的雷射讀取頭已是必然取向，因為從繞射理論上來看，光碟容量和雷射波長平方成反比。<sup>8,9</sup> 另外通過由材料產生的倍頻光波強度變化規律，也能夠提供該材料的色散、吸收特性，材料的宏觀和微觀對稱性等信息。

對有機化合物的非線性光學感應在於分子的  $\pi$  電子極化。<sup>10-12</sup> 受到外加電場影響，分子產生感應偶極矩 (induced dipole moment)。且此感應偶極矩  $\mu_{\text{induced}}$  和外加電場  $E$  的關係可以

用泰勒 (Taylor) 展開式來表示，

$$\mu_{induced} = \mu_0 + \alpha \cdot E + \left(\frac{1}{2!}\right)\beta \cdot E \cdot E + \left(\frac{1}{3!}\right)\gamma \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (1)$$

其中  $\mu_0$  為基態偶極矩， $\alpha$  是線性光學係數 (polarizability)，也就是分子能量對電場的二次微分，描述分子與光場 (optical field) 的關係，與線性光學效應有關。 $\beta$ 、 $\gamma$  分別為一階、二階非線性光學係數，描述分子的非線性光學性質。<sup>11-16</sup> 從(1)展開式中，可知  $\alpha(-\omega; \omega)$  是與頻率有關的線性光學效應； $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  是二倍頻與非線性光學效應相關，依此類推出各種不同的頻率轉換現象。且透過控制外加場可以控制光的傳播方向、相位、振幅、偏振狀態而用以處理光資訊。但並非所有的晶體都能產生倍頻效應，若是中心對稱的，則當外加電場反向時，其能量不因電場方向不同而改變，也就不可能產生倍頻效應。

分子內  $\beta$  值之大小與結構中含偶極矩之發色團 (chromophore) 有關； $\beta$  值 (1) 正比於從基態到激發態的偶極矩之變化的大小；(2) 正比於此基態到激發態的躍遷矩；(3) 反比於入射光能和此基態到激發態之能量的差。<sup>17,18</sup>

針對第 (1) 點，類似電荷轉移 (charge-transfer) 分子，其偶極矩之變化顯著。至於第 (2)、(3) 點，有長鏈之  $\pi$ -電子共軛分子其基態到激發態之躍遷矩大，而隨著共軛鏈加長，其激發態能量接近於在紅外光波長的入射光能量，於是  $\beta$  會變大。但當激發能量愈接近入射光能量，雖然會有共振加強的效果，但光吸收也會大增，使入射光衰減太快，故需要在第 (3) 點上和共振的吸收取得平衡點。

通常可行的非線性光學元件，大多是在非共振的情況下運作，以減低入射光的衰減。也就是說，雖然有  $\beta$  之產生，但並非源自從基態到激發態的激發，只是因為在基態附近的低能量激發態可供價電子佔據，則價電子易受光波電場極化。易受極化的價電子加上不對稱的鍵結環境會增強  $\beta$ 。<sup>19</sup> 對有機分子材料來說，藉由推電子和拉電子官能基來極化  $\pi$  電子系統，達成非對稱的電子分佈，由此可以提高二次非線性光學效應的可能性。<sup>20</sup>  $\beta$  值是判斷良好的非線性光學材料的指標， $\beta$  值愈大，愈適合作為非線性光學材料，此外其亦具有良好的熱穩定性。

## (二)紫質化學

紫質這類化合物又稱之為**卟啉**。大自然的神奇世界，許多生物化學反應程序中，例如：細胞呼吸作用中，可逆地氧分子傳送者—血紅素 (hemoglobin)，電子之傳遞者—細胞色素 (cytochromes)，皆為含鐵 (II) 的紫質化合物；在植物的光合作用裡，葉綠素扮演著重要角色，經由光物理、光化學變化，最後把吸收的光能轉變為化學能，其能量傳遞及電子轉移等特性是由一個鎂金屬離子與帶有取代基的紫質配位基所構成。這些反應活性中心都具有類似的分子結構—金屬紫質。科學家們嘗試著改變周邊官能基及中心金屬離子的方式進行一系列的研究，希望能對化合物的幾何結構及電子組態的互動關係，能有完整的認識。紫質的結構變化多端，就像其顏色的變化般多彩多姿，故有“生命之色彩源”之稱。<sup>21</sup> 如果我們能了解這些分子的本質與光電性質，而製造出類似較簡單具有金屬紫質之分子元件 (devices)，則將來就能夠以人為的方式控制此類生化反應與組合光電系統。

紫質結構是由四個吡咯五員雜環經由本身的不飽和  $\alpha$  碳原子，以四個-CH=連接所鍵結的

平面大環，具有高度共軛  $\pi$  電子（共 22 個），圖 2 表示其結構式及可接取代基的位置。

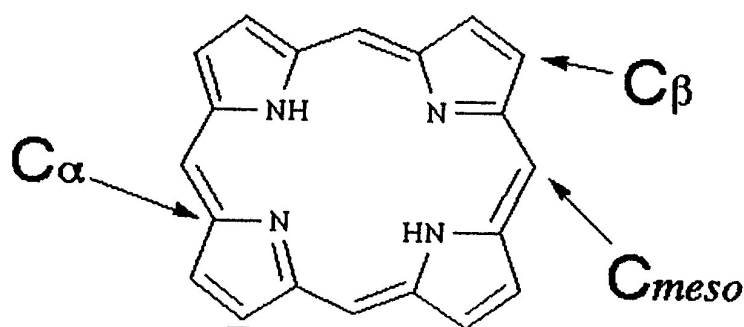
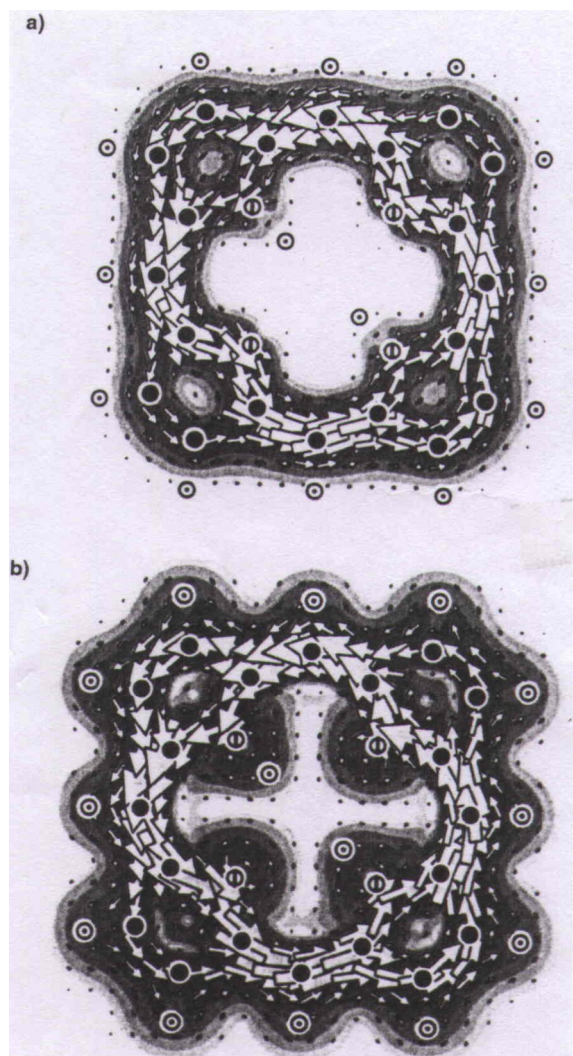


圖 2 紫質大環的基本結構及其取代基位置

圖中紫質大環上周圍有十二個位置可接上取代基，包括八個  $\beta$  位置及四個 meso 位置。自然界發現的紫質都是氫原子有被取代的化合物，取代基是不對稱的型式遠比完全對稱的型式多。紫質環中兩個吡咯氮可以接受兩個質子形成 +2 價二酸 (diacid)，或是移去兩個質子而形成 -2 價陰離子，利用後一種形式與金屬結合形成金屬紫質錯合物。<sup>22</sup> 通常我們把紫質環中兩個沿著對角吡咯氮的方向分別定為 x、y 軸，z 軸則垂直大環平面，沿著軸配基的方向。當過渡金屬配位於大環中心時， $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  為  $\pi$  對稱的軌域，隨著金屬、紫質及軸配基的改變， $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  可呈鍵結或反鍵結性質， $d_z^2$  電子密度主要分布於軸的方向，軸配基愈多愈強時， $d_z^2$  呈現愈強的  $\sigma$  反鍵結性質，能量也愈高。<sup>23</sup> 在圖 3 中為計算的紫質電流密度分布區域，是由垂直於分子平面的單一磁場所誘發。箭頭代表電流密度平面內 (in-plane) 的投射，反磁性循環是逆時針方向，順磁性循環則為順時針方向。 $\pi$  電子整個環繞的反磁性循環支配著紫質環，連續擴及於全部 24 個不飽和的原子； $\sigma$  電子僅少許分布在分子平面以上的範圍中。<sup>24</sup>

有關紫質化合物性質研究，如光物理<sup>25,26</sup> 及分子軌域 (molecular orbital, MO) 理論計算<sup>27-31</sup> 可預測分子的結構，其他發展由 The Porphyrin Handbook<sup>32</sup> 之合輯可看出涵蓋領域。使用 X-光結晶學的構造解析方法，獲得大環變形的非平面紫質可分為六種不同類型的構形，分別為馬鞍型 (saddled)、皺摺型 (ruffled)、圓頂型 (domed)、波浪型 [waved(x), (y)] 及螺旋型 (propellered)，如圖 4 所示。<sup>33</sup>

紫質分子為近似平面的結構，造成平面結構變形的原因主要為所接環上周圍的取代基、中心金屬、核心氮的取代基及軸配基，甚至改變了整個化合物的電子組態。<sup>27-29,34,35</sup> 中心金屬及取代基對於紫質大環結構的影響，可從金屬 (M)、氮原子 (N)、meso 碳 ( $C_m$ )、 $\alpha$  碳 ( $C_\alpha$ ) 彼此間的鍵長與鍵角得知。當中心金屬愈大時，造成鍵長 M-N 較長，鍵長 N- $C_\alpha$  減小，鍵角  $C_\alpha$ -N- $C_\alpha$ 、 $C_\alpha$ - $C_m$ - $C_\alpha$  較大，而使得整個紫質分子的結構變形。<sup>29</sup> 圖 2 中，當兩個鄰近的碳原子都接有取代基時，容易造成立體障礙，且所接取代基愈大，會與環上鄰近的碳原子產生相互作用，而導致整個結構變形。所以接上愈多取代基或取代基愈大會使環的結構變得更為非平面，以便分子的總能量較低，減少周圍立體應力變形 (strain)。而 Zn(II)、Cd(II) 及 Mg(II) 的錯合物會移轉電子密度給紫質大環。目前的情況，我們知道推-拉取代基支配非線性的效應，而金屬的配位幫助推-拉發色團的共軛，使在激發態有較大的電荷轉移。<sup>36</sup>



Atomic symbols are ● for carbon, ⊙ for nitrogen, ⊕ for hydrogen

圖 3 紫質的電流密度圖。a)  $\pi$  電子分布區域圖 b)  $(\sigma + \pi)$  電子總分布區域

紫質分子，由於擁有龐大的  $\pi$  共軛環狀結構，適合用來作為非線性光學材料。以紫質為本的推－拉電子基分子，近年來引起了眾多矚目，有效的推拉效果，產生分子內電荷轉移（intramolecular charge-transfer, ICT），加強分子被極化的現象，避免立體障礙所導致非共平面的問題，以形成有效共軛。<sup>37-39</sup> 分子的非線性材料，與傳統的非線性固態無機鹽類比較，有許多吸引人的性質，包括極快的響應時間（小於  $10^{-12}$  秒），直流（DC）介電常數低，顯著改善的處理能力（容量較高），低溫製備環境及靈巧的三維設計潛能，因而具有較佳的光電特性的優勢。<sup>40</sup> 這是繼二次非線性光學液晶及高分子與複合材料型式後的新方向，<sup>41</sup> 設計的想法表明紫質的非線性發色團結構特色，不僅提供顯著分子的  $\beta$  值，也顯示特別的熱穩定性，在材料被實際使用時將是一大優點。並且推－拉式紫質的發色團已成功合成入蘭密而－布羅傑（Langmuir-Blodgett, LB）薄膜，表現出相當大的非線性光學效應。<sup>42</sup>

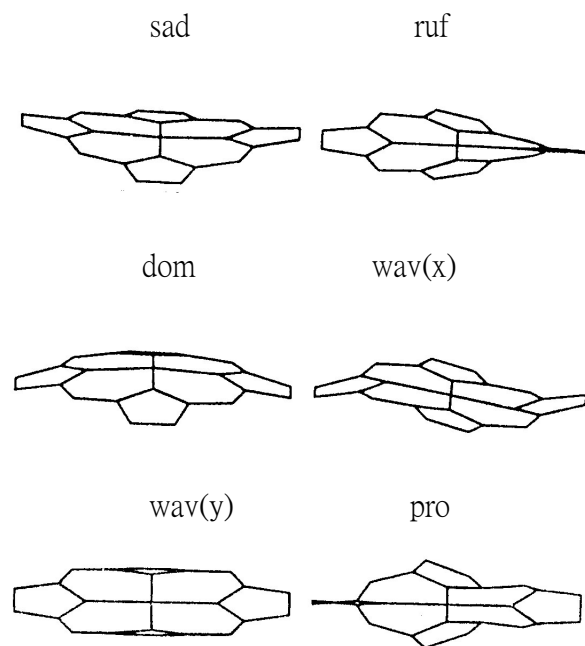
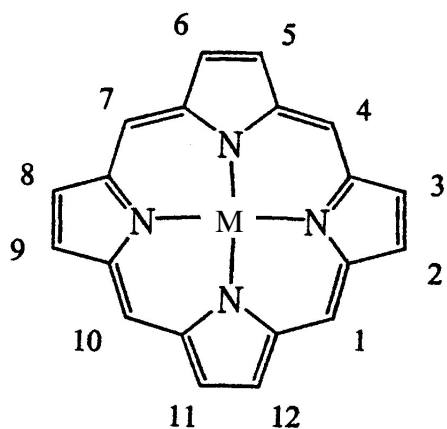


圖 4 非平面的紫質大環的類型

### (三)研究目標

我們以鋅 (Zn) 當作紫質的中心金屬，有系統地研究推—拉官能基的影響，通常預期推—拉官能基的位置彼此遠離時，將是最有效的排列。在紫質的 meso 碳或  $\beta$  碳位置上連接推—拉官能基：推電子基僅有  $\text{NH}_2$ ，強度不同的拉電子基有 malononitrile (MN) 與 nitrile (CN)。MN 基以  $-\text{CH}=\text{CH}-$  連接，並且改變  $-\text{CH}=\text{CH}-$  鏈的長度，作為  $\pi$  電子共軛的橋樑，但是必須視雙鍵所接的拉電子基強弱而定；而 CN 基以  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  當架橋作連結，同樣也可變更鏈的長度，構成有效  $\pi$  電子共軛系統，避免立體障礙所導致非共平面的問題。這些金屬紫質分子為： $\text{NH}_2\text{-Zn (P) -n-MN}$ ， $\text{NH}_2\text{-Zn (P) -n-CN}$  ( $n=1, 2$ ； $\text{P}=\text{Porphyrins}$ )，如圖 5、表 1 所示，亦可缺推電子基。從計算結果得知各分子的最佳化結構，進一步依結果算出分子的非線性光學係數  $\beta$ 。

有了對於形成有效紫質共軛系統條件的認知後，理論上的研究主要是希望能了解非線性光學的模型及提供實驗者合成的方向，而減少錯誤的嘗試。



M= Zn

Push	Pull
none	1-3
2-7	1
1,3-12	2

圖 5 紫質大環的官能基連接位置，並加以編號

表 1 所使用的推—拉官能基

Push	Pull
-NH <sub>2</sub>	

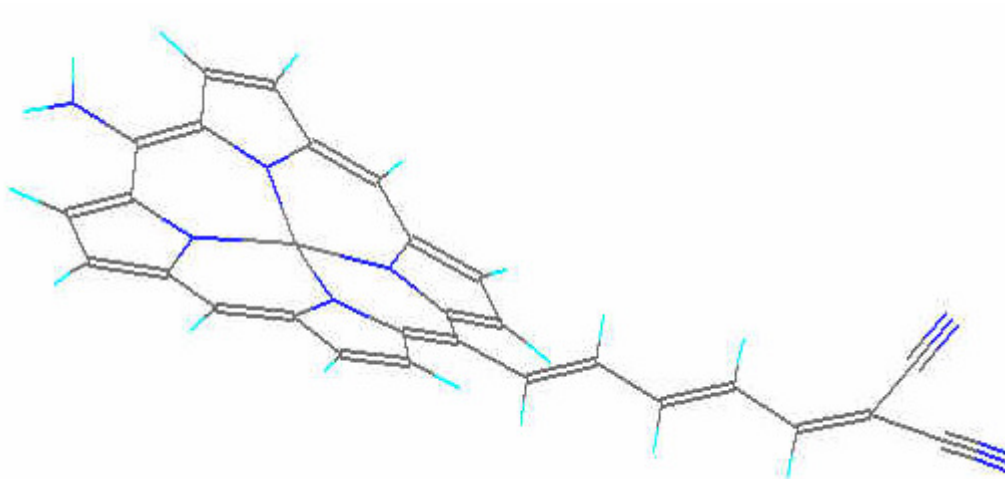
## 二、計算方法

採用左納（Zerner）等人所發展出來的 ZINDO 程式來作計算，以 INDO/1 參數組來計算各分子幾何最佳化結構和總能量的比較。並利用輔助的程式以 INDO/S 為參數值計算與頻率相關的  $\beta$  ( $-2\omega; \omega, \omega$ ) 數值。此輔助程式是基於時間相依性哈粹—佛克（time-dependent Hartree-Fock, TDHF）理論<sup>43,44</sup>，以便研究鋅紫質衍生物的非線性光學性質。而在入射光波長 1907nm 時， $\beta$  值計算採 40×40 單激發的組態作用（configuration interaction over singles, CIS）空間，以達到收斂限制，接近於定值，作為比較的基準。

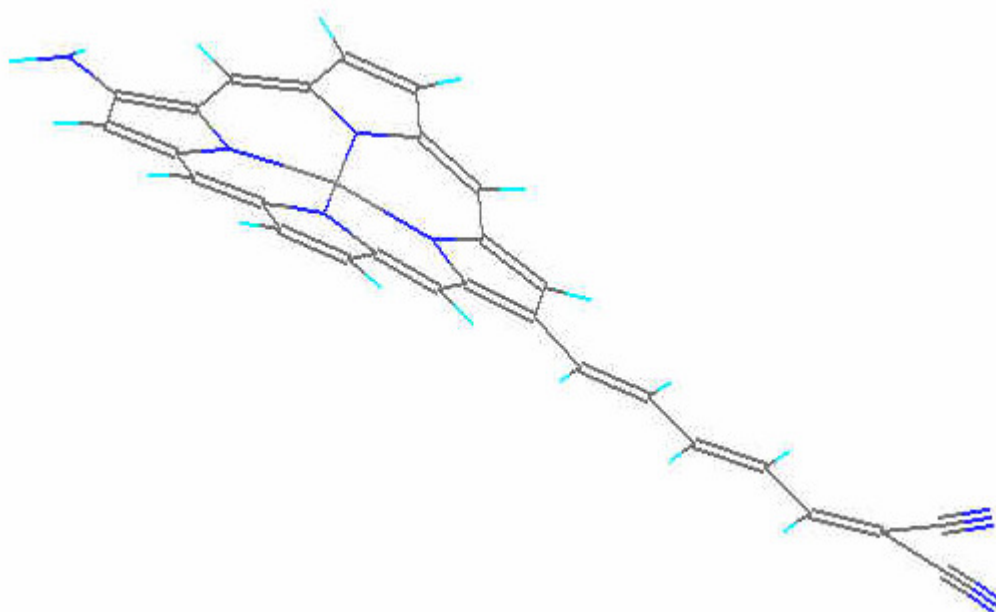
## 三、結果與討論

### (一)最佳化結構

我們加上取代基，及改變-CH=CH-或-C≡C-共軛長度的各鋅紫質分子，在紫質大環的部分大致上仍維持為馬鞍型。圖 6~7 是不同取代基的 Zn (P) (n=2) 若干代表性分子最佳化結構的計算結果。

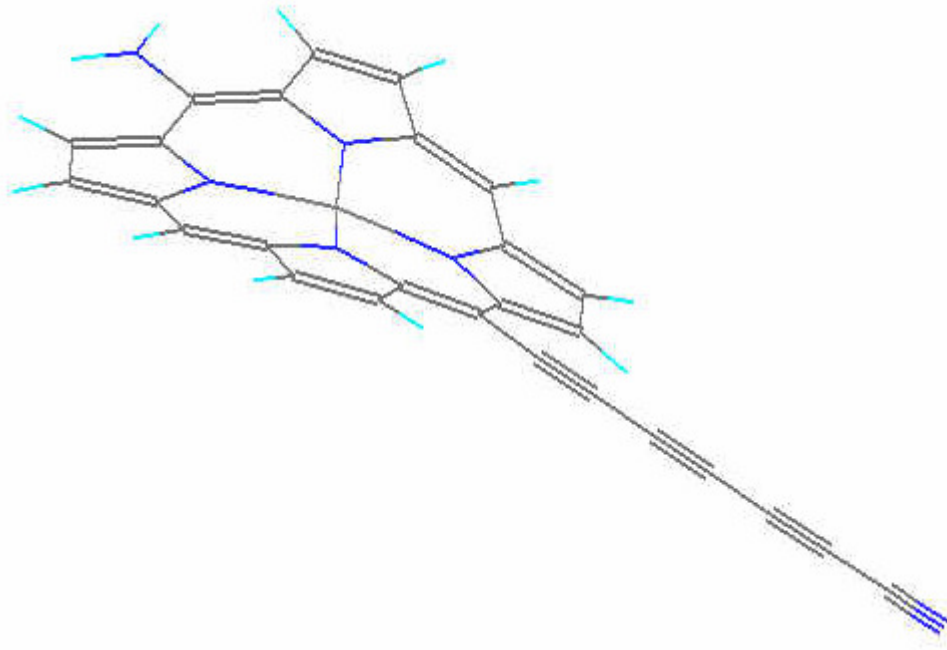


a) 位置編號，MN : 1，NH<sub>2</sub> : 7

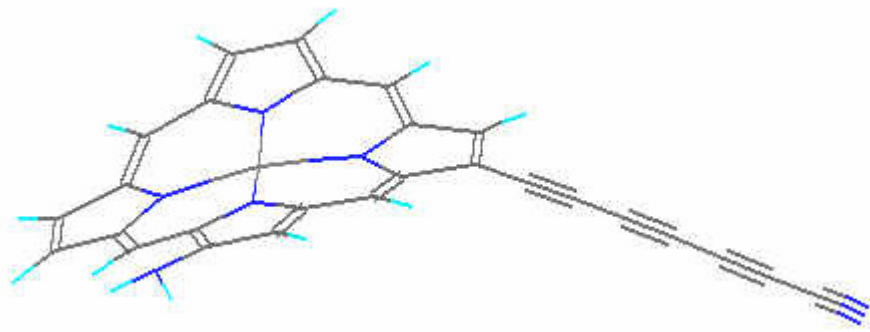


b) 位置編號，MN : 2，NH<sub>2</sub> : 8

圖 6 具取代基 MN、NH<sub>2</sub> 的 Zn(P)最佳化結構



a) 位置編號，CN：1，NH<sub>2</sub>：7



b) 位置編號，CN：2，NH<sub>2</sub>：11

圖 7 具取代基 CN、NH<sub>2</sub> 的 Zn(P)最佳化結構

## (二) $\beta$ 值部分

此研究分別計算在紫質大環上接了不同取代基及改變共軛長度時，所呈現沿偶極矩方向的  $\beta$  向量部份，即  $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$  數值（入射光波長 1907nm）。

爲了簡化理論上的複雜性及比較容易得到一般化的概念，考慮電荷轉移共振（charge-transfer resonance）對  $\beta$  的貢獻，最常用的是二能態模型（two-level model）<sup>11</sup>，來解釋  $\beta$  與分子結構之間定性上的特性，以供設計新的 NLO 發色團的指引。對於具推—拉電子基系統的有機 NLO 材料， $\beta$  值主要由分子內電荷極化、振動強度  $f_{ec}$ （oscillator strength, OSC）及化合物的激發態所決定。而此模型假設  $\beta$  僅主歸因於推—拉電子的發色團之間分子內電荷轉移的

影響。分子內電子重新分佈或電荷轉移躍遷沿著一個方向，其  $\beta_{\text{two-level}}$  可表示為

$$\beta_{\text{two-level}} = \frac{3e^2}{2\hbar^3} \frac{\omega_{ge} f_{ge} \Delta\mu_{ge}}{(\omega_{ge}^2 - \omega^2)(\omega_{ge}^2 - 4\omega^2)}$$

其中  $\omega_{ge}$  為躍遷頻率 (transition frequency)， $\Delta\mu_{ge}$  是激發態與基態之偶極矩差。<sup>45</sup> 根據這模型，一階非線性光學係數端視  $\omega_{ge}$ 、 $f_{ge}$  及  $\Delta\mu_{ge}$  而定。振動強度一般用來表示電子吸收光譜中之吸收峰強度，若分子的電子轉移躍遷能力越強，亦即振動強度越大。而躍遷頻率與最大吸收峰之波長  $\lambda_{\text{max}}$  成反比。推-拉電子取代基的強度變異會改變  $\Delta\mu_{ge}$  和振動強度，而  $\pi$ -共軛影響躍遷頻率最大。為獲得大的 SHG 係數，發色團必須擁有大的振動強度，躍遷頻率要低 (較高波長的吸收，即  $\lambda_{\text{max}}$  較大)，且  $\Delta\mu_{ge}$  變化需要大。本研究對分子結構改變對於  $\beta$  值的影響進行探討，分子結構改變分別為接上具推電子、不同強度的拉電子取代基，及改變連接紫質大環與取代基間的共軛長度。

根據二能態模型，在紫質大環上接不同取代基，因取代基之推電子、拉電子能力，使電子轉移增加，導致電荷分配不對稱，取代基之推電子、拉電子能力越強，電荷轉移越強， $\beta$  值會增加。(1) 首先比較 Zn (P) 的  $C_m$  或  $\beta$  碳 ( $C_\beta$ ) 位置接上不同的拉電子取代基，以 Zn (P) -2-MN\_1~3 為例 (附錄表 S1)，其中各接於  $C_\beta$  兩個位置的  $\beta$  值相差不多，但都大於  $C_m$  位置，因後者-CH=CH-與紫質大環間會有立體障礙的問題，不是共平面，造成拉電子基 MN 對紫質的  $\pi$  電子，無法行有效的共軛來加強分子被極化的現象。再分別比較 Zn (P) -2-CN\_1~3 的分子 (附錄表 S2) 也是如此，但  $C_m$  或  $C_\beta$  位置的  $\beta$  值相當接近，這是由於乙炔作為連接 CN 與紫質大環間的  $\pi$ -共軛橋樑，避免立體障礙所導致非共平面的關係。(2) 其次比較 Zn (P) 的位置 1 接上不同的拉電子取代基，推電子取代基  $\text{NH}_2$  位置： $x=2\sim7$ ，用  $\text{NH}_2_x\text{-Zn (P) -2-MN}_1$  為例 (附錄表 S1)， $\text{NH}_2$  位置接於 2 的  $C_\beta$  上，與鄰近上  $C_m$  的 MN 容易造成立體障礙，故  $\beta$  值最小，甚至比不接  $\text{NH}_2$  還低。而  $\text{NH}_2$  在位置 7 的  $C_m$  上，正好與位置 1 的  $C_m$  上 MN 排列在同一直線上互相共軛，其  $\beta$  值最大。另外拉電子取代基換為 CN，情形亦類似。(3) 最後比較 Zn(P) 的位置 2 接上不同的拉電子取代基，推電子取代基  $\text{NH}_2$  位置： $x=1,3\sim12$ ，以  $\text{NH}_2_x\text{-Zn (P) -2-MN}_2$  (附錄表 S1) 為例，同理  $\text{NH}_2$  位置為 1 與接於 2 的 MN，其  $\beta$  值最小，也是比不接  $\text{NH}_2$  低。而  $\text{NH}_2$  在位置 8 的  $C_\beta$  上，剛好與位置 2 的  $C_\beta$  上的 MN 排列在長軸的對稱上互相共軛，故  $\beta$  值最大。接著拉電子取代基換為 CN (附錄表 S2)， $\beta$  值偏離此趨勢，以  $\text{NH}_2$  在位

置 12 的  $\beta$  值最小，較不接  $\text{NH}_2$  低。而  $\text{NH}_2$  在位置 11 的  $\beta$  值最大。且共軛長度  $n=1$  時亦與此情形相同。

此外，已知拉電子基的強度為  $\text{MN} > \text{CN}$ 。相同的共軛長度，除了  $\text{NH}_2\text{-Zn(P)-1-MN}_1$  之外，接上 MN 時， $\beta$  值皆比接 CN 大，同時也可發現同碳數的共軛架橋，乙炔影響  $\beta$  值的增加速度不如乙烯系列，例如圖 8、9 的比較。這由文獻中研究也可以得到佐證，<sup>46</sup> 主要是因為乙炔的  $\text{SP}$  混成軌域和末端紫質大環的  $\text{SP}^2$  碳軌域在能量上差距較大，因而導致較差的  $\pi$ -電子非定域作用 (delocalization)。

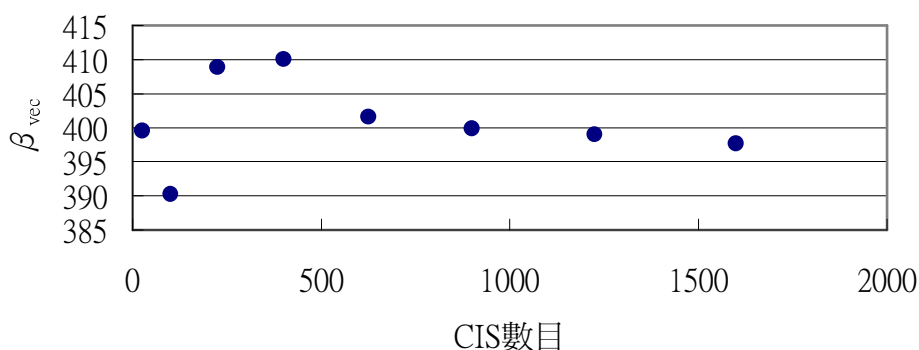


圖 8  $\text{NH}_2\text{-12-Zn(P)-2-MN}_2$  之  $\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$  與 CIS 數目作圖

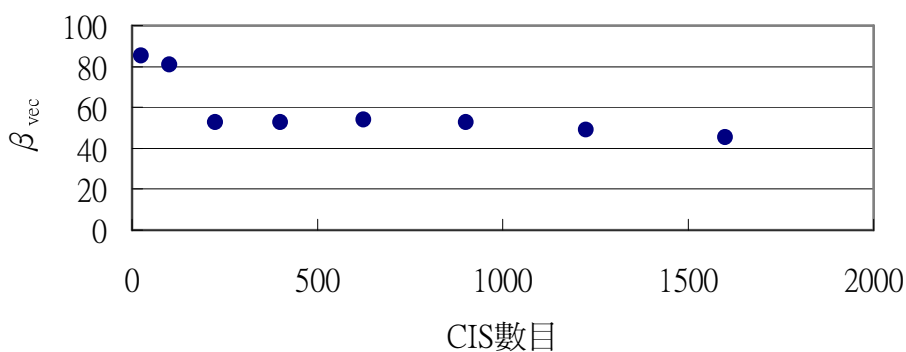


圖 9  $\text{NH}_2\text{-12-Zn(P)-2-CN}_2$  之  $\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$  與 CIS 數目作圖

接著當增加連接紫質大環與取代基之間的  $-\text{CH}=\text{CH}-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  鏈長時，分子結構對稱性會降低，使得電子密度分配不均勻，表示  $\beta$  值應會增加。計算的結果， $n=2$  的  $\beta$  值都大於  $n=1$ ，例如圖 9、10 的比較。綜合上述， $\text{NH}_2\text{-8-Zn(P)-2-MN}_2$  是所有分子當中， $\beta$  值最大。

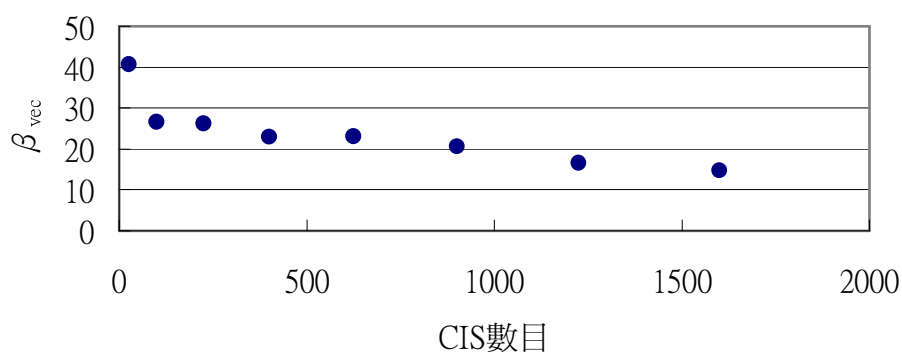


圖 10 NH<sub>2</sub>\_12-Zn(P)-1-CN\_2 之  $\beta_{vec}$  ( $\times 10^{-30}$  esu) 與 CIS 數目作圖

我們認為紫質接上推、拉電子取代基後，都具有分子內電荷轉移現象。因此採用 MOPAC 中 MOS-F 的程式軟體，以 INDO/S 半經驗方法計算基態與激發態之間的電子密度差別，如圖 11~12 所示為不同取代基的 Zn (P) (n=2) 代表例子，藍色表示電荷轉移躍遷過程中電子密度減少，紅色象徵電子密度累積，箭頭為  $\Delta \mu_{gc}$ 。由這些圖可以看出，激發態則有部份電子移到拉電子取代基 (MN 或 CN)。由此證明，這些分子的推、拉電子取代基和紫質大環之間可形成電子通路，而使整個分子具有有效共軛。

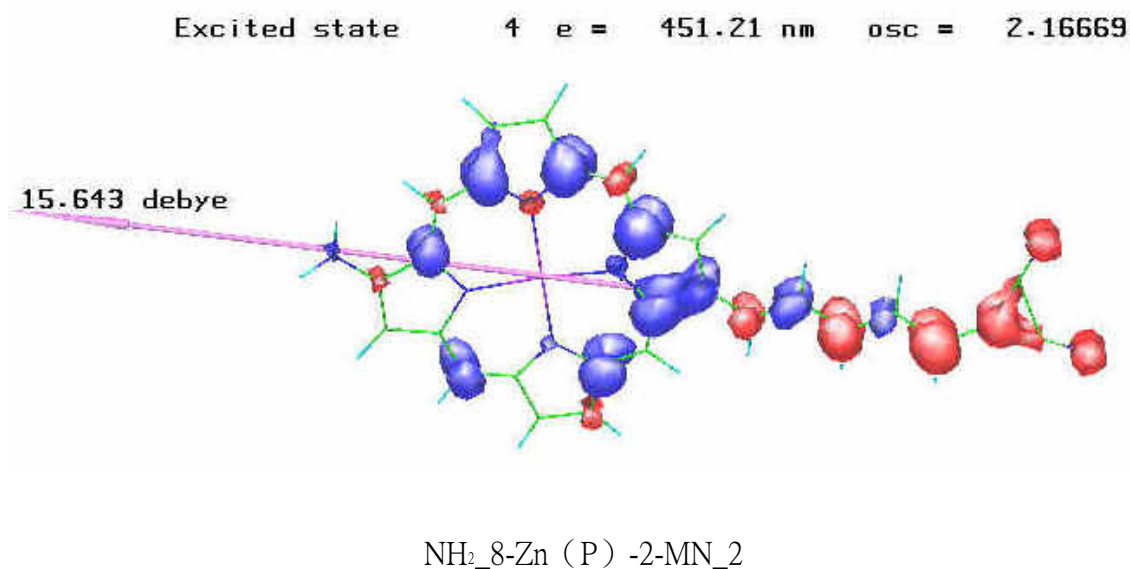
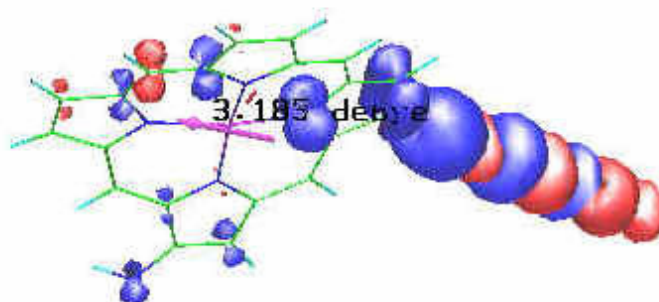


圖 11 具取代基 MN、NH<sub>2</sub> 的 Zn(P) 在基態與激發態間之電子密度差異

Excited state 4 e = 401.43 nm osc = 0.52697



NH<sub>2</sub>\_11-Zn (P) -2-CN\_2

圖 12 具取代基 CN、NH<sub>2</sub> 的 Zn(P) 在基態與激發態間之電子密度差異

#### 四、結論

我們所計算的一系列鋅紫質分子最佳化結構，當 Zn(P) 在 C<sub>m</sub>、C<sub>β</sub> 位置上，以推電子取代基 NH<sub>2</sub>、-CH=CH- 或 -C≡C- 連接強度不同拉電子取代基時，紫質大環大致上仍維持馬鞍構形。

由 β 之計算結果，可得知在紫質大環上接不同強度之取代基，所呈現之 β 值不同。當 NH<sub>2</sub> 與 MN(或 CN) 排列在 C<sub>m</sub> 同一直線上互相共軛，是這一系列中，會得到最大的 β 值。另外 NH<sub>2</sub> 與 MN 排列在長軸的兩邊對稱 C<sub>β</sub> 上互相共軛，β 值屬這一系列中最大，但 NH<sub>2</sub> 與 CN 的系列不符合此趨勢。β 值亦與連接紫質大環與取代基之共軛長度有關，β 值隨著 -CH=CH- 或 -C≡C- 鍵長而增加。這些趨勢以強拉電子基 MN 最為明顯，同時也發現同碳數的共軛架橋，乙炔影響 β 值的增加速度不如乙烯系列。因此，上述可得知在鋅紫質大環接上取代基 MN(位置編號 2)、NH<sub>2</sub>(位置編號 8)，且連接取代基與紫質大環上的共軛長度 n=2 時，會得到所有系列分子中最大的 β 值。

此外，從基態與激發態之間電子密度差異分布來看，由於推、拉電子基的影響，激發態都具有分子內電荷轉移現象。由此可知，這些取代基和紫質之間能夠形成電子通路，也就是說，這些紫質分子都具有有效 π 電子共軛系統。

#### 五、參考文獻

1. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
2. 朱士維; 孫啓光 *科儀新知* **2001**, 22, 77.
3. Davydov, B. L.; Dekacheva, L. D.; Dunina, V. V.; Zhabotinskii, M. E.; Zolin, V. F.; Koreneva, L. G.;

- Samokhina, M. A. *JETP Lett.* **1970**, *12*, 16.
4. Davydov, B. L.; Dekacheva, L. D.; Dunina, V. V.; Zhabotinskii, M. E.; Zolin, V. F.; Koreneva, L. G.; Samokhina, M. A. *Opt. Spectrosc.* **1970**, *30*, 274.
  5. 陳錦地 *Chemistry* **2000**, *58*, 517.
  6. Suslick, K. S.; Chen, C.-T.; Meredith, G. R.; Cheng, L.-T. *J. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6928.
  7. Meot-Ner, M.; Adler, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *18*, 5107.
  8. 張守進; 劉醇星; 姬梁文 *科學發展* **2002**, *349*, 14.
  9. 蔣安忠; 黃衍介 *科儀新知* **1999**, *21*, 78.
  10. Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690.
  11. Chemla, D. S.; Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press: Orlando, **1987**.
  12. Prasad, P. N.; Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley: New York, **1991**.
  13. Shen, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley: New York, **1986**.
  14. Willetts, A.; Rice, J. E.; Burland, D. M.; Shelton, D. P. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
  15. Orr, B. J.; Ward, J. F. *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 513.
  16. Kott, K. L.; Whitaker, C. M.; McMahan, R. J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 426.
  17. (a) Lytel, R.; Lipscomb, G. F.; Thackara, J.; Elizondo, P.; Stiller, M.; Sullivan, B. *Nonlinear and Electro-optic Organic Devices*, in *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Prasad, P. and Ulrich, D.R. Eds., Plenum Press, New York, **1988**.
  - (b) Lytel, R.; Lipscomb, G. F.; Thackara, J. and Ticknor, A. J. *Organic Integrated Optical Devices*, in *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Messier, J., Majzar, F., Prasad, P. and Ulrich, D. Eds., Kluwer Academic, Boston, **1989**.
  18. (a) Tripathy, S.; Cavicchi, E.; Kumar, J. and Kumar, R. S. *Organic Materials for Nonlinear Optics (I)*, **1989**, 20.
  - (b) Tripathy, S.; Cavicchi, E.; Kumar, J. and Kumar, R. S. *Organic Materials for Nonlinear Optics (II)*, **1989**, 747.
  19. Mohlmann, G. R. *Synt. Meta.* **1990**, *37*, 207.
  20. Allis, D. G.; Spencer, J. T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3373.
  21. Milgrom, L. R. *The Colours of Life*, Oxford University Press: Oxford, **1997**.
  22. Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press: London, **1992**.
  23. 陳如珍; 陳炳宇 *Chemistry* **2000**, *58*, 459.
  24. Steiner, E.; Fowler, P. W. *CHEMPHYSICHEM* **2002**, *3*, 114.
  25. Gentemann, S.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; Fajer, J. and Holten, D. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7363.
  26. Drain, C. M.; Kirmaier, C.; Medforth, C. J.; Nurco, D. J.; Smith, K. M. and Holten, D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11984.

27. Barkigia, K. M.; Berber, M. D.; Fajer, J.; Medforth, C. J.; Renner, M. W. and Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851.
28. Song, X.-Z.; Jentzen, W.; Jia, S.-L.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J; Medforth, C. J.; Smith, K. M. and Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12975.
29. Sparks, L. D.; Medforth, C. J.; Park, M.-S.; Chamberlain, J. R.; Ondrias, M. R.; Senge, M. O.; Smith, K. M. and Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581.
30. Nguyen, K. A.; Day, P. N. and Pachter, R. *J. Phys. Chem A.* **1999**, *103*, 9378.
31. Jentzen, W.; Hobbs, J. D.; Song, X.-Z.; Simpson, M. C.; Taylor, K. K; Ema, T.; Nelson, N. Y.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Veyrat, M.; Mazzanti, M.; Ramasseul, R.; Marchon, J.-C.; Takeuchi, T.; Goddard III, W. A. and Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085.
32. Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The porphyrin handbook*, Academic Press, **2000**.
33. Jentzen, W.; Song, X. Z. and Shelnutt, J. A. *J. Phys. Chem B.* **1997**, *101*, 1684.
34. Senge, M. O.; Forsyth, T. P.; Nguyen, L. T. and Smith, K. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2485.
35. Senge, M. O. and Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1994**, 923.
36. Lacroix, P. G.; Bella, S. D.; Ledoux, I. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 541.
37. Chen, C.-C.; Yeh, H.-C.; Zhang, X.; Yu, J. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1767.
38. Karki, L.; Vance, F. W.; Hupp, J. T.; LeCours, S. M.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2606.
39. Yeung, M.; Ng, A. C. H.; Drew, M. G. B.; Vorpagel, E.; Breitung, E. M.; McMahon, R. J.; Ng, D. K. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7143.
40. Allis, D. G.; Spencer, J. T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3373.
41. LeCours, S. M.; Guan, H.-W.; DiMagno, S. G.; Wang, C. H.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497.
42. Chou, H.; Suslick, K. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 383.
43. Yu, J.; Zerner, M. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7487.
44. Rice, J. E.; Amos, R. D.; Colwell, S. M.; Handy, N. C.; Sanz, J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8828.
45. Cumming, S. D.; Cheng, L.-T.; Eisenberg, R. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 440.
46. Cheng, L.-T.; Tam, W.; Warder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G. and Spangler, C.W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643.

## 六、附錄

表 S1 具取代基 MN、NH<sub>2</sub> 的 Zn (P) 之  $\beta$  值

MN 的位置編號	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=1	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=2
1	121	231
2	291	390
3	294	415

MN 的位置編號：1

NH <sub>2</sub> 的位置編號	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=1	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=2
2	28	177
3	190	290
4	157	287
5	115	206
6	166	292
7	233	392

MN 的位置編號：2

NH <sub>2</sub> 的位置編號	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=1	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=2
1	58	166
3	269	427
4	272	443
5	267	430
6	349	441
7	332	438
8	342	511
9	302	420
10	262	329
11	298	498
12	240	398

表 S2 具取代基 CN、NH<sub>2</sub> 的 Zn (P) 之  $\beta$  值

CN 的位置編號	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=1	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=2
1	53	73
2	58	79
3	58	83

CN 的位置編號：1

NH <sub>2</sub> 的位置編號	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=1	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=2
2	35	67
3	82	116
4	65	94
5	49	67
6	85	114
7	107	150

CN 的位置編號：2

NH <sub>2</sub> 的位置編號	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=1	$\beta_{\text{vec}} (\times 10^{-30} \text{esu})$ , n=2
1	46	74
3	97	135
4	59	96
5	29	56
6	95	115
7	127	157
8	90	128
9	57	76
10	83	91
11	130	160
12	15	45