

# 硼氮掺杂富勒烯 $C_{34}BN$ 的分子第一超极化率理论研究

钱旭, 朱小蕾, 邵志雅

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 利用 HF/3-21G 方法优化了  $C_{34}BN$  的 17 种异构体的结构. 通过频率分析考察了优化的结构是否稳定. 利用 CPHF/3-21G 方法计算了体系的第一超极化率. 结果表明,  $C_{34}BN$  中 B 和 N 原子的取代位置、体系的共轭程度、极化率和偶极矩明显地影响体系的第一超极化率.

[关键词]  $C_{34}BN$  富勒烯, CPHF, 第一超极化率

[中图分类号] O612.4 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)01-0068-06

## Theoretical Study on the Molecular First Hyperpolarizability of B and N-Doped Fullerene $C_{34}BN$

Qian Xu, Zhu Xiaolei, Shao Zhiya

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract** The geometries of 17 isomers of  $C_{34}BN$  are optimized at the HF/3-21G level. Vibrational frequency analysis is carried out at the same level to examine whether the optimized structures are stable or not. The first hyperpolarizabilities of these isomers are computed at the CPHF/3-21G level of the theory. The results demonstrate that the substituted positions of B and N atoms in  $C_{34}BN$ , conjugated contents, polarizabilities and dipole moments of systems significantly affect the first hyperpolarizabilities of the isomers of  $C_{34}BN$ .

**Key words**  $C_{34}BN$  fullerene, CPHF, first hyperpolarizability

非线性光学材料由于其共振光产生装置和光电信号处理方面的广泛的应用前景, 已经引起了科技工作者的广泛关注<sup>[1-22]</sup>. 1961年, 首次利用红宝石激光器观察到二次谐波的产生. 此后非线性光学的发展十分迅速, 发现了各种非线性光学效应, 如光电效应、光整流效应、光参量放大与振荡、自聚焦现象、双光子吸收、受激喇曼散射、受激布里渊散射等等, 利用这些效应制成了各种器件, 使得非线性光学成为高科技领域引人注目的科学分支. 近年来, 有机金属配合物<sup>[5]</sup>、二维电荷转移体系<sup>[6]</sup>、有机盐<sup>[7]</sup>、以及八极体系的非线性光学性质<sup>[8]</sup>成为广大理论和实验科技工作者的研究热点.

非线性光学现象的研究促使人们去寻找更好的非线性光学材料. 1985年 Kuroto 等人进行了石墨激光蒸馏实验, 并报道了  $C_{60}$  团簇的存在<sup>[9]</sup>. 1990年, Kraetschmer 等人<sup>[10]</sup>首次发现用石墨棒在氦气中电弧放电, 可以合成一定量 (以克计) 的  $C_{60}$ , 称之为足球烯或者富勒烯 (fullerene 或 buckminsterfullerene). 以  $C_{60}$  为代表的各种富勒烯的特殊结构<sup>[11, 12]</sup>及其制备方法的成功, 正吸引着众多的科学家从事更深入的研究.

$C_{36}$  是最近合成出的富勒烯, 人们对其结构和电性质进行了广泛的研究<sup>[13, 14]</sup>.  $C_{36}$  具有两种可能的异构体, 它们分别具有  $D_{6h}$  和  $D_{2d}$  对称性. 实验合成出的晶体的对称性为  $D_{6h}$ , 但气相色谱结果显示两种结构都同样稳定<sup>[15]</sup>. 值得注意的是, 计算表明  $D_{6h}$  结构亲电性能力很强, 并且具有多个对称元素, 可以作为亲电中心用于设计具有非线性光学响应的分子.

收稿日期: 2008-01-14

基金项目: 国家自然科学基金 (20876073)、江苏省科技厅自然科学基金 (BK2008372) 资助项目.

通讯联系人: 朱小蕾, 博士, 教授, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xzh@njut.edu.cn

在本文的研究工作中,我们设计了硼氮替代掺杂富勒烯  $C_{34}BN$  的 17种异构体,利用 HF/3-21G//CPHF/3-21G方法研究了这些体系的优化结构和第一超极化率,探讨了影响  $C_{34}BN$  体系第一超极化率大小的各种因素,为实验工作者合成新型的非线性光学材料提供了理论依据。

## 1 计算方法

$C_{36}$ 结构如图 1(a)所示,在  $D_{6h}$ 点群的  $C_{36}$ 分子中存在着  $\sigma_{xz}$ 和  $\sigma_{yz}$ 对称面。我们可以将  $C_{36}$ 的结构分为 6个原子层,即图 1(a)中所示的 1, 2, 3, 3', 2', 1' 原子层,每层包含 6个碳原子,其中 1和 1', 2和 2', 3和 3'的相应原子互为等价关系。分子中碳碳键长为 141 ~ 150 pm,介于碳碳单键(154 pm)与双键(134 pm)<sup>[16]</sup>之间,说明  $C_{36}$ 团簇中存在着离域  $\pi$ 键。本文掺杂取代过程中尽量保持分子具有一定的对称性,这样可以保证基态为单态<sup>[15]</sup>,因而可以缩短计算时间,也使得计算结果的分析简化。

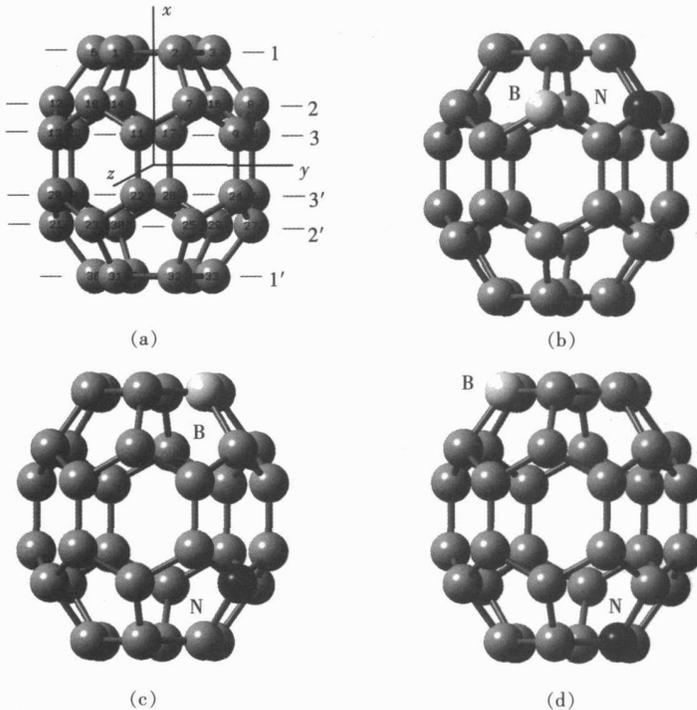


图 1  $C_{36}$  和  $C_{34}BN$  的结构  
Fig.1 Structures of  $C_{36}$  and  $C_{34}BN$

在本文中,研究的体系是  $C_{34}BN$  的 17种异构体,即将  $C_{36}$ 中的某 2个碳原子替换成硼原子和氮原子,变为  $C_{34}BN$ 。为方便讨论,将本文研究的 17种异构体分为 3个系列。系列 1是 B和 N原子分别替换在同一层中的碳原子(图 1(b),表 1中体系 1-8);系列 2是 B和 N原子分别取代在  $XZ$ 平面同一侧的碳原子(图 1(c),表 1中体系 9-13);系列 3是 B和 N原子分别取代在  $XZ$ 平面异侧、并且是  $YZ$ 平面的异侧的碳原子(图 1(d),表 1中体系 14-17)。

考虑到  $C_{34}BN$  体系的大小,我们拟采用 HF/3-21G<sup>[23]</sup>方法对研究体系进行了结构优化和频率分析,并用 CPHF/3-21G<sup>[23]</sup>方法计算体系的第一超极化率。为了考察该方法的可靠性,我们使用 HF/3-21G//CPHF/3-21G方法对图 2中的 13种有机分子进行了结构优化、频率分析和第一超

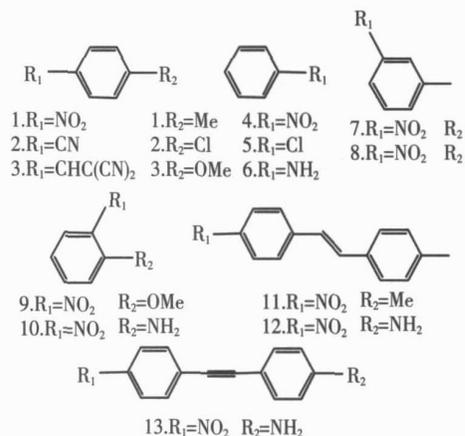


图 2 用于验证方法可靠性计算的分子结构  
Fig.2 The molecular structures used for benchmark calculation

极化率的计算. 用选择的方法得到的计算值与实验值<sup>[17]</sup> 具有较好的线性关系, 相关系数为 0.98 说明采用 HF/3-21G//CPHF/3-21G 方法得到的计算结果可以预测同系列分子的第一超极化率的变化趋势.

## 2 结果与讨论

通过计算得到了 C<sub>34</sub>BN 的 17 种异构体的物理性质 (见表 1). 从表 1 和图 1 可以看出, 经 B 和 N 替位掺杂后的 C<sub>34</sub>BN 的部分异构体 (体系 1 和 9~17) 具有 C<sub>s</sub> 点群, 其余异构体没有任何对称性. 从优化的几何参数来看, 尽管掺杂了 B 和 N 原子之后, 体系的对称性由 C<sub>36</sub> 的 D<sub>6h</sub> 降低到 C<sub>34</sub>BN 的 C<sub>s</sub> 或 C<sub>1</sub> 对称, 然而, 体系的键长、键角和二面角的变化是微小的.

表 1 17 种 C<sub>34</sub>BN 异构体的物理性质. (RE 表示 C<sub>34</sub>BN 不同异构体的相对能量, ΔE 表示前线轨道能隙, 比值表示最大的 β 张量的主对角元 (main diagonal element of β tensor; β<sub>MDE</sub><sup>max</sup>) 与最大的 β 张量的非主对角元 (non main diagonal element of β tensor; β<sub>NMDE</sub><sup>max</sup>) 之间的比值, α 为极化率.

Table 1 The physical properties of 17 isomers of C<sub>34</sub>BN. (RE is relative energy, ΔE = E<sub>LUMO</sub> - E<sub>HOMO</sub>, the "Ratio" stands for the ratio of the maximum main diagonal element of β tensor (β<sub>MDE</sub><sup>max</sup>) and maximum non-main diagonal element of β tensor (β<sub>NMDE</sub><sup>max</sup>), and α is polarizability.)

C <sub>34</sub> BN 异构体	点群	B 和 N 位置	β (× 10 <sup>30</sup> , esu)				比值	RE (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	α (10 <sup>-3</sup> nm <sup>3</sup> /atom)
			β	β <sub>(y)</sub>	β <sub>MDE</sub> <sup>max</sup>	β <sub>NMDE</sub> <sup>max</sup>					
1	C <sub>s</sub>	3, 6	226.04	-220.17	-157.7	39.7	4.0	2.12	4.40	5.36	1.14
2	C <sub>1</sub>	1, 3	12.60	8.28	10.9	-6.5	1.7	2.29	5.56	2.55	1.09
3	C <sub>1</sub>	1, 2	197.05	-193.29	-106.8	-47.0	2.3	1.23	4.35	7.99	1.10
4	C <sub>s</sub>	8, 12	6.97	-6.90	-4.8	-3.4	1.4	0.81	6.13	1.26	0.99
5	C <sub>1</sub>	8, 10	14.15	13.38	7.3	-5.9	1.4	0.95	5.94	1.75	1.03
6	C <sub>1</sub>	7, 8	16.09	-12.58	-9.1	-6.4	1.4	1.44	5.74	2.18	1.05
7	C <sub>1</sub>	9, 13	80.28	72.33	56.8	17.9	3.2	2.74	5.13	4.71	1.10
8	C <sub>1</sub>	9, 11	153.27	145.83	94.8	32.0	3.0	2.75	4.55	6.61	1.10
9	C <sub>s</sub>	3, 8	19.58	19.56	16.0	-4.7	3.4	1.33	5.67	0.97	1.03
10	C <sub>s</sub>	3, 27	18.14	14.43	4.0	6.8	0.6	1.01	6.55	1.89	1.02
11	C <sub>s</sub>	3, 33	15.29	-14.75	4.0	-11.5	0.4	1.21	6.28	2.01	1.02
12	C <sub>s</sub>	9, 24	20.66	11.03	8.0	7.9	1.0	1.36	5.44	2.39	1.07
13	C <sub>s</sub>	8, 27	22.30	-20.76	-16.1	-3.7	4.4	0.00	6.27	2.64	1.01
14	C <sub>s</sub>	8, 21	39.68	38.07	23.4	-10.6	2.2	0.12	6.36	2.08	1.06
15	C <sub>s</sub>	6, 33	23.19	-6.98	-4.7	11.6	0.4	1.34	6.40	1.43	1.03
16	C <sub>s</sub>	6, 27	28.27	26.09	8.3	9.2	0.9	1.03	6.16	1.97	1.04
17	C <sub>s</sub>	27, 6	41.09	38.88	10.3	14.7	0.7	0.36	6.10	2.63	1.03

从表 1 的 C<sub>34</sub>BN 体系的第一超极化率的张量元可以看出, 最大的主对角元与最大的非主对角元的数值之比 (Ratio) 在 0.4~4.0 之间. 系列 1 的异构体 1~8 系列 2 的异构体 9, 12, 13 和系列 3 的异构体 14 的 Ratio 比值都大于 1, 但不像传统的 D-π-A 体系的 Ratio 特别大, 是准一维的电荷转移体系, 其余的异构体是二维的电荷转移体系<sup>[18]</sup>.

由系列 1 体系的电荷分布来看, 异构体 1, 2, 4, 5, 7, 8 的基态与激发态之间的电荷转移是从 YZ 平面的上侧 (B, N 取代的一侧) 转移至 YZ 平面的下侧, 而异构体 3 和 6 与上述异构体相反. 我们定义  $\sum \Delta q = \left| \sum_j (q_j^g - q_j^e) \right|$ , 其中, q<sub>j</sub><sup>g</sup> 为第 j 个原子的基态电荷, q<sub>j</sub><sup>e</sup> 为第 j 个原子的第一激发态的电荷,  $\sum_j$  表示对 YZ 平面上侧所有原子求和. 如果用系列 1 体系的 β 值对  $\sum \Delta q$  作图, 可得图 3 从图 3 可以看出, 系列 1 体系的总电荷转移量 (ΣΔq) 增加时, 有利于体系 β 的增加. 通过分析系列 1 体系的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 发现, 体系的前线轨道组成的变化与上述的电荷转移方向一致.

用 HF/3-21G 方法计算的 C<sub>36</sub>(D<sub>6h</sub>) 的能隙为 3.65 eV. 表 1 中列出了所有体系的能隙 (ΔE). 这些体系的能隙均大于 3.65 eV. 结果说明, 用 B 和 N 原子替位掺杂 C<sub>36</sub> 变成 C<sub>34</sub>BN 之后, 体系的共轭程度降低了.

图 4表示系列 1 的体系的  $\beta$  随能隙的变化. 从图 4 可以看出, 系列 1 体系的  $\beta$  与能隙成近似的线性关系, 相关系数为  $-0.96$  该结果说明, 系列 1 体系的能隙变小, 体系的共轭程度增加, 有利于体系  $\beta$  的增加. 表 1 也列出了  $C_{34}BN$  不同异构体的相对能量 (RE), 这些异构体的最大能差为  $2.75$  eV, 说明这些异构体都有可能存在.

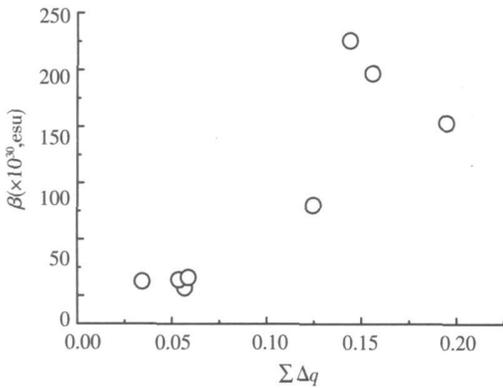


图 3 系列 1 分子的  $\beta_{ca}$  与  $\Sigma \Delta q$  的关系

Fig.3 Plot of  $\beta_{ca}$  against  $\Sigma \Delta q$  for the molecules of series-1

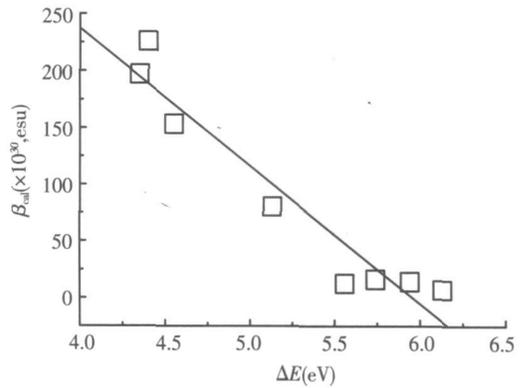


图 4 系列 1 分子的  $\beta_{ca}$  值和能隙之间的关系

Fig.4 Relationship between  $\beta_{ca}$  values for the molecules of series-1 and energy gap

图 5 显示了系列 1 体系的  $\beta$  随体系极化率的变化. 有趣的是, 体系的极化率在  $0.99 \sim 1.08 (10^{-3} \text{ nm}^3 / \text{atom})$  附近时, 体系的  $\beta$  几乎不变, 而体系的极化率在  $1.09 (10^{-3} \text{ nm}^3 / \text{atom})$  附近时, 体系的  $\beta$  急剧增加, 这些还有待于进一步研究. 图 6 反映了系列 1 体系的  $\beta$  随体系偶极矩的变化情况. 由图 6 可以看出, 增加体系的偶极矩有利于体系  $\beta$  的增加.

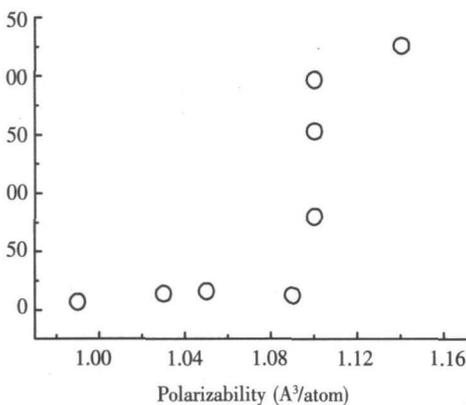


图 5 系列 1 分子的  $\beta_{ca}$  与极化率的相关

Fig. 5 Correlation of  $\beta_{ca}$  values for molecules of series-1 with polarizability

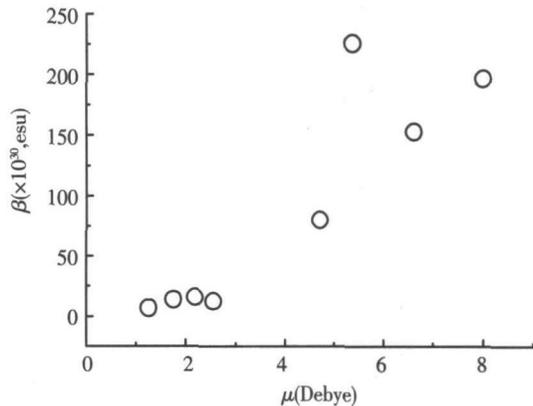


图 6 系列 1 分子的  $\beta$  与偶极矩的关系

Fig.6 Correlation of  $\beta$  values for molecules of series-1 with their dipole moments

对于系列 2 体系, 把 B、N 取代位置设置在 XZ 平面的同一侧 (如图 1(c), 异构体 9-13), 它们都具有  $C_2$  点群. 若固定 B 原子位置, 仅移动 N 原子, 考察了 3 种可能的结构 (异构体 9~11). 随着 B、N 间距离的增大 (异构体 9 10 11 的 B 和 N 原子间距离分别为  $1.49$   $4.30$   $5.32 (10^{-1} \text{ nm})$ ), 偶极矩变大,  $\beta$  值却有减小的趋势. 虽然这个结果与系列 1 的结果相反, 但是,  $\beta$  值较大的异构体都在系列 1 中. 总体来看, 体系偶极矩的增加有利于体系  $\beta$  值的增加.

系列 3 体系是 B 和 N 原子位置相距较远的几种结构 (异构体 14~17, 图 1(d)), 将 B 原子和 N 原子分别放在了笼内距离最远的两端, 即 B 和 N 原子位于 XZ 平面的异侧并且在 YZ 平面的异侧. 从表 1 可以看出, 该类异构体随着偶极矩的增大,  $\beta$  值有逐渐增大的趋势. 通过分析系列 3 体系的最高占据轨道和最低空轨道发现, 体系的最高占据轨道主要由 N 原子一侧的原子的轨道组成, 而体系的最低空轨道主要由 B 原子一侧的原子的轨道组成. 这说明, 体系由基态转变成第一激发态的电子跃迁过程中, 电子由富电子的 N 原子一侧转移到缺电子的 B 原子一侧. 由于异构体 15~17 是二维电荷转移体系 (表 1 中, 这些异构体的

Ratio < 1), 这些体系中的实际电荷转移情况比上面论述的要复杂得多.

从表 1 可以看出, 系列 2 和系列 3 的大部分体系的能隙比系列 1 的体系大, 而  $C_{34}BN$  的  $\beta$  值较大的体系在系列 1 中. 由此可以看出,  $C_{34}BN$  体系的较大的共轭程度有利于  $\beta$  的增加.

在通常的  $D-\pi-A$  体系中, 起主要作用的是主对角元的分量. 通过考察  $\beta$  张量的分量, 我们发现, 大部分体系的  $\beta_{yyy}$  分量都较大. 这与  $D-\pi-A$  体系的性质类似. 然而, 在部分体系中,  $\beta_{xyy}$  比  $\beta_{yyy}$  分量大. 从表 1 可以看出, 部分体系 (异构体 1, 3, 4, 6, 11, 13) 的  $y$  方向的分量之和 ( $\beta_y$ ) 是负值, 这意味着第一超极化率的方向与基态偶极矩的方向相反. 这些特征表明, 这些体系的第一超极化率综合了偶极和八极的特性<sup>[19]</sup>. 在具有非零偶极矩的体系中, 尽管区分“八极”和“偶极”对  $\beta$  的贡献大小没有实际意义, 但能有助于从本质上分析奇数阶的光学性质产生的原因<sup>[15]</sup>. 众所周知, 跟八极体系相比, 偶极体系对于共轭链的长度更敏感<sup>[20]</sup>. 因此, 具有八极性质的非线性光学材料不必要设计长的共轭链. 理论上, 如果八极特性是影响分子性质的主要因素, 那么如果想要从本质上理解超极化率的电性质方面的起因, 就必须用更实际的三级模型代替被广泛使用的双级模型<sup>[21]</sup>.

### 3 结 论

我们利用 HF/3-21G//CHF/3-21G 方法研究了硼氮替位掺杂富勒烯  $C_{34}BN$  的 17 种异构体的优化结构和第一超极化率, 获得了下列结果:

- (1) 具有  $D_{6h}$  对称的  $C_{36}$  的第一超极化率为 0. B 和 N 原子替位掺杂  $C_{36}$  形成  $C_{34}BN$  后, 体系的对称性和共轭程度降低, 但体系的第一超极化率明显增加;
- (2)  $C_{34}BN$  的不同异构体的共轭程度和偶极矩的增加有利于体系  $\beta$  的增加;
- (3) B 和 N 原子位于  $C_{34}BN$  笼的第一层的邻位 (异构体 3)、第一层的对位 (异构体 1)、第三层的邻位 (异构体 8) 和第三层的间位 (异构体 7), 体系的  $\beta$  较大;
- (4)  $\beta$  较大的异构体 1 和异构体 3 的第一超极化率兼具了偶极和八极的特性;
- (5)  $C_{34}BN$  的不同异构体的极化率对体系的  $\beta$  的影响非常微妙, 当极化率在  $1.09(10^{-3} \text{ nm}^3/\text{atom})$  附近时, 体系的  $\beta$  急剧增加, 这些还有待于进一步研究.

### [参考文献]

- [1] 秦金贵. 若干有机新型光电材料的分子设计、合成与性能研究 [J]. 有机化学, 2001, 2(11): 1081-1089.
- [2] 周为群, 曹阳. 香豆素衍生物分子二阶非线性光学效应理论研究 [J]. 化学物理学报, 1998, 11(2): 105-108.
- [3] 封继康, 王海船. 偶氮系列分子二阶非线性光学性质的理论研究 [J]. 高等化学学报, 1996, 14(4): 596-600.
- [4] 邓卫, 钱鹰. Schiff 碱化合物的分子二阶非线性极化率 [J]. 功能材料, 2001, 32(3): 321-324.
- [5] Benjamin J C, James A H, Inge A, et al. Pentacyanoion (II) as an electron donor group for nonlinear optics mediated responsive properties and comparisons with related pentamminenuthenium (II) complexes [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(37): 12192-12204.
- [6] Edith Botek, Milena Spassova, Benoit Champagne, et al. Hyper-Rayleigh scattering of neutral and charged helicenes [J]. Chem Phys Lett, 2005, 412(4/6): 274-279.
- [7] Benjamin J C, James A H, Bruce S B, et al. Molecular salts with diquat based electron acceptors for nonlinear optics [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(10): 3284-3285.
- [8] Inge Asselberghs, Gunther Henrich, Koen Clays. Proton triggered octopolar NLO chromophores [J]. J Phys Chem A, 2006, 110(19): 6271-6275.
- [9] Keith H W, Heath J R, O'Brien S C, et al.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318(14): 162-163.
- [10] Katscher W, Lamb L D, Fostiropoulos K. Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon [J]. Nature, 1990, 347(27): 354-358.
- [11] 郭志新, 李玉良. 富勒烯的化学研究进展 [J]. 化学进展, 1998, 10(1): 1-15.
- [12] 朱玉兰, 尹起范, 曹丽, 等. 2-(4,5-二硫甲基-1,3-二硫环戊烯基)-3,4-富勒吡咯烷的合成表征及电子光谱的 IN-DO/S 研究 [J]. 化学物理学报, 2004, 17(2): 126-130.
- [13] Fowler P W, Mitchell D, Zerbetto F.  $C_{36}$ : the best fullerene for covalent bonding [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(13): 3218-3219.
- [14] Yuan L, Yang J, Deng K, et al. A first principles study on the structural and electronic properties of  $C_{36}$  molecules [J]. J

- Phys Chem A, 2000 104( 28): 6 666-6 671
- [ 15] Barbosa A G H, Nascimento M A C. A new approach for designing molecules with large hyperpolarizabilities substituted  $C_{36}$  fullerenes as a test case [ J]. Chemical Physics Letters, 2001, 343( 1/2): 15-20
- [ 16] Warren J H, Leo R, Paul V R, et al. Ab Initio Molecular Orbital Theory [ M]. New York: Wiley, 1986
- [ 17] Matsuzawa N, Dikon D A. Semiempirical calculation of hyperpolarizabilities for donor-acceptor molecules: comparison to experiment [ J]. J Phys Chem, 1992, 96( 15): 6 232-6 234
- [ 18] 黎俊波, 王世敏, 等. 二维电荷转移有机二阶非线性光学活性生色团设计合成进展 [ J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2003, 25(3): 348-353
- [ 19] Zyss J, Ledoux I. Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments [ J]. Chem Rev, 1994, 94(1): 77-105
- [ 20] Illien B, Botrel A. Vectorial and octupolar components of the first order hyperpolarizability in push-pull benzopyranic series [ J]. Mol Eng, 1998, 8(1): 1-7
- [ 21] Bishop D M. Molecular vibration and nonlinear optics [ J]. Adv Chem Phys, 1998, 104( 1): 1-40
- [ 22] 王娟娟, 朱小蕾, 陈凯. 1, 2, 3, 4-四氢喹啉衍生物的第一超极化率的理论研究 [ J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2006, 29(2): 66-72
- [ 23] Frisch M J, Trucks G W, et al. Gaussian 94 Revision D. 1 [ CP]. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc, 1995

[责任编辑: 顾晓天]