

新设计的 α - 低聚呋喃 - 碱金属配合物的 第一超极化率的理论研究

顾景阳 史荣卫 江丽芝 王 寅 朱小蕾

(南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室 江苏 南京 210009)

[摘要] 采用 B3LYP/6-31G(d)//BHandHLYP/6-31G(d) 方法研究了 36 个低聚呋喃-碱金属配合物的结构、分子的第一超极化率和其他物理性质. 研究表明, 体系的能隙、 R^2 、极化率、碱金属间的距离、碱金属上的电荷转移以及氧环大小等对体系的第一超极化率有影响. 本文的研究结果对设计和合成新型的非线性光学(NLO)材料有一定帮助.

[关键词] α -低聚呋喃 非线性光学 第一超极化率 密度泛函

[中图分类号] O616.1 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)03-0084-06

Theoretical Study on the First Hyperpolarizability of New α -oligofuran-alkali Metal Complexes

Gu Jingyang ,Shi Rongwei ,Jiang Lizhi ,Wang Yin ,Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering ,College of Chemistry and Chemical Engineering ,
Nanjing University of Technology ,Nanjing 210009 ,China)

Abstract: The optimized geometries , first hyperpolarizabilities , and other physical properties of 36 α -oligofuran-alkali metal complexes are studied at the B3LYP/6-31G(d)//BHandHLYP/6-31G(d) level. The effect of energy gap (ELUMO and EHOMO) , R^2 , polarizability , the distance between two alkali metal atoms , charge transfer on alkali metals , and size of oxygen ring on the first hyperpolarizabilities of systems is discussed based on the calculated results , which provides help for designing and synthesizing new nonlinear optical (NLO) materials.

Key words: α -oligofuran , non-linear optics , first hyperpolarizability , DFT

由于非线性光学发展迅速,其应用涉及了激光、通信、医学器械、核聚变和光计算机众多领域.近几十年来,人们在非线性光学领域做了大量的研究工作,并不断合成出新型的非线性材料^[1-3].其中有很多工作证实了一些可以明显增大第一超极化率的重要影响因素,这些设想很大程度上促使人们去设计一系列新型的非线性光学(Nonlinear optics, NLO)材料.通过研究发现,有机金属化合物具有特殊的结构,因而有着较强的非线性光学响应,并具有高稳定性和电子多样性等性质^[4].

近来,戴及其合作者^[5]合成出带有松散过剩电子的 2 种新型化合物:即电子化物和碱金属化物,这在化学合成、催化、以及功能材料研究方面引起了人们的关注.电子化物是阴离子部分被电子占据的离子盐.而碱金属化物是含有碱金属阴离子的离子盐.目前有人设计了一系列具有较大第一超极化率的电子化物和碱金属化物.如: $(\text{FH})_2\{e\}$ 、 (HF) 、 $(\text{H}_2\text{O})_3\{e\}$ 、 $\text{Li}@\text{calix}[4]\text{pyrrole}$ 、 $\text{Li-doped fluorocarbon chain}$ 等为电子化物; $\text{K}^+(\text{aza222})\text{Na}^-$ 、 $\text{K}^+(\text{aza222})\text{K}^-$ 、 $\text{Li}^+(\text{calix}[4]\text{pyrrole})\text{M}^-$ 、 $\text{Li}^+(\text{NH}_3)_4\text{M}^-$ 、 $(\text{M}^+@n^6\text{adz})\text{M}^-$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 等为碱金属化物.人们发现很多由 Li 或其他碱金属掺杂配体得到的化合物对增大分子第一超极化率有着显著的作用.重要的是,与电子化物相比,碱金属化物在主要的激发态中有着较大的振子强度,因而碱金属化物有着较大的第一超极化率.此外,由于体系的第一超极化率对几何结构非常敏感,因而我

收稿日期: 2010-10-18.

基金项目:江苏省科技厅自然科学基金(BK2008372)、国家自然科学基金(20706029, 20876073).

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

们在设计碱金属化物的同时, 充分考虑了碱金属所掺杂的配体的结构. 在前人的工作中, 所选的化合物中包含杯状吡咯和环聚 NH_3 配体.

众所周知, 五元杂环分子聚合物或者含五元杂环基团的化合物具有优良的 NLO 性质^[6]. 与吡咯和噻吩等相比, 呋喃有着较好的非线性光学响应^[7]. 呋喃是一种重要的五元杂环, 每个碳原子 p 轨道中有一个电子, 杂原子 p 轨道中有 2 个电子, 它们一起形成环状离域大 π 键. 与杂原子直接相连的碳原子称为 α 位, 其次为 β 位. 呋喃的取代反应一般在 α 位发生. 这是因为 α 位的 π 电子云密度较 β 位高. 最近, Ori Gidron 等人合成了一系列足够稳定的条状的 α -oligofurans (含有 5 ~ 9 个呋喃), 它在导电材料方面有着优越的特性和广泛的应用^[8].

我们以 α -低聚呋喃(α -oligofurans $n\text{OF}$, $n = 4 \sim 6$) 作为配体, 首先设计了含官能团的呋喃及低聚呋喃化合物结构, 再将条状低聚呋喃连成一个大环, 形成有趣的环状低聚呋喃($n\text{OF}$) (如图 1 所示). 然后用两个碱金属以不同方式掺杂环状低聚呋喃($\text{MM}' - n\text{OF}$), 从而得到一系列碱金属化物的结构. 本文采用了环状低聚呋喃($n\text{OF}$) 为配体, 它具有相对较高的对称性, 并且经过碱金属掺杂后所获得的 β_0 值较大, 远远大于 Li^+ (calix [4]pyrrole) K^- 和 $(\text{M}^+ @ \text{n}^6\text{adz}) \text{M}^-$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 的 β 值 (3.6×10^4 和 $1.6 \times 10^5 - 3.2 \times 10^5$ au).

1 计算细节

体系几何结构对于体系的第一超极化率有明显的影响^[9]. 本文采用 B3LYP/6-31G(d) 方法对设计的体系进行优化, 通过频率分析考察了优化的体系是否是真实的结构. 利用 BHandHLYP/6-31G(d) 方法计算体系的第一超极化率. 体系在电场中的能量表达式如下^[10]

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

上式中包含了电场的各指数项的和, E^0 为没有电场时体系的能量, F_i 为应用电场的分量, μ_i , α_{ij} , β_{ijk} 和 γ_{ijkl} , 分别为偶极矩、极化率、第一和第二超极化率. 偶极矩(μ_0)、极化率(α_0) 和第一超极化率(β_0) 分别定义如下:

$$\mu_0 = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (3)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

其中 $\beta_{i=x, y, z} = \left(\frac{3}{5}\right) \sum_{j=x, y, z} \beta_{ij}$

本文还采用 CPHF/6-31G(d) 方法计算和分析了两种频率依赖的第一超极化率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 和 $\beta(-\omega; \omega, 0)$, 它们分别对应于二阶谐波产生(SHG) 和电光孤立效应(EOTE). 其二次谐波产生(SHG) 和电子-光学孤立效应(EOTE) 定义式^[11] 如下

$$\beta_{\text{rec}}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{5} \sum_{\alpha=x, y, z} (\beta_{\xi\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\xi\alpha}), \quad (5)$$

$$\beta_{\text{rec}}(-\omega; \omega, 0) = \frac{1}{5} \sum_{\alpha=x, y, z} (\beta_{\xi\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\xi\alpha}), \quad (6)$$

其中 ξ 为分子固定偶极矩轴. 本文的所有结果都是利用 GAUSSIAN 09 软件包进行计算的^[12].

2 结果与讨论

2.1 几何结构

本文采用 B3LYP/6-31G(d) 方法优化了体系的结构, 并进行了频率分析. 文献中报道了含有 5 个呋喃环的 α -oligofurans 的取代物^[13]. 本文采用含有 4 ~ 6 个呋喃环的 α -oligofurans 作为配体, 然后将两端对应的 α 位互相连接起来, 形成一种具有较高对称性的环状低聚呋喃. 如表 1 和图 2 所示, 我们用 2 个碱金属原子在同侧(S) 和不同侧(D) 分别掺杂环状低聚呋喃($n\text{OF}$, $n = 4 \sim 6$), 得到了 36 个设计的碱金属化物.

图 2 显示了五聚呋喃的碱金属化物的结构.

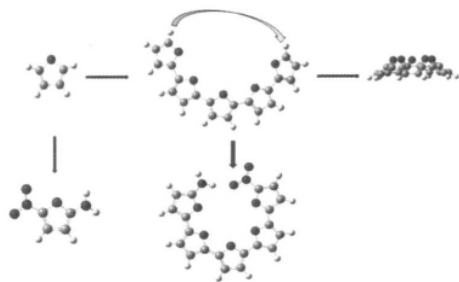


图 1 取代的呋喃和 α -低聚呋喃的几何结构

Fig.1 The structures of substituted furan and α -oligofurans

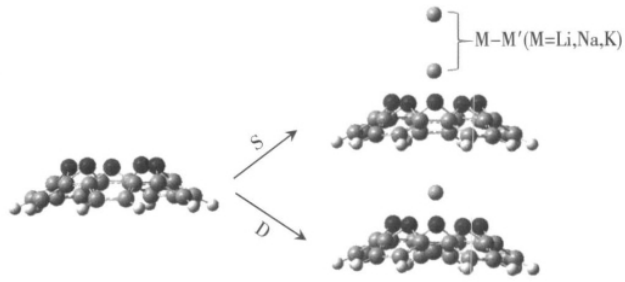


图 2 碱金属掺杂环状低聚呋喃的几何结构

Fig.2 The geometries of alkali metal-doped α -oligofurans

表 1 α -低聚呋喃-碱金属配合物的物理性质

Table 1 The physical properties of α -oligofuran-alkali metal complex

序号	体系	类别	$r_{M-M'}/\text{\AA}$	$r_{M'-nOF}/\text{\AA}$	$r_{M-nOF}/\text{\AA}$	$\Delta q_M + \Delta q_{M'}$	β/au	α/au	$\Delta E/\text{eV}$	R^2
1-40	LiLi-4OF	S	3.121	1.679	4.790	0.248	20 125	460.49	0.74	4 411.55
2-40	LiNa-4OF	S	3.142	2.256	5.397	0.452	15 581	521.10	0.60	4 680.50
3-40	LiK-4OF	S	3.749	2.578	6.328	0.329	34 810	633.12	0.42	5 060.40
4-40	NaNa-4OF	S	3.312	1.957	5.269	0.506	30 656	554.36	0.58	5 540.62
5-40	NaK-4OF	S	3.914	5.269	6.164	0.299	49 169	666.19	0.41	6 225.94
6-40	KK-4OF	S	4.463	1.878	6.340	0.277	100 946	830.06	0.41	7 689.09
7-40	NaLi-4OF	S	3.298	1.381	4.679	0.225	31 624	494.68	0.70	5 097.66
8-40	Na-Li-4OF	D	2.617	0.360	2.256	0.010	868	235.77	1.99	4 432.85
9-40	KLi-4OF	S	3.832	1.021	4.852	0.036	73 039	622.18	0.63	6 000.88
10-40	K-Li-4OF	D	3.022	0.424	2.598	-0.844	439	238.22	1.80	4 738.74
11-40	KNa-4OF	S	3.878	1.607	5.486	0.390	82 910	699.35	0.55	6 676.02
12-40	K-Na-4OF	D	3.772	1.153	2.619	-0.290	1 178	240.28	1.91	4 740.75
13-50	LiLi-5OF	S	3.199	0.154	3.354	0.019	12 823	482.05	0.76	7 612.93
14-50	LiNa-5OF	S	3.260	1.407	4.667	0.464	16 050	561.89	0.63	7 776.03
15-50	LiK--5OF	S	3.623	1.990	5.613	0.574	1 071 718	659.52	0.49	8 131.76
16-50	NaNa-5OF	S	3.460	1.178	4.638	0.442	30 534	598.66	0.60	8 441.60
17-50	NaK-5OF	S	3.788	1.698	5.486	0.572	22 590	698.32	0.48	9 038.91
18-50	KK-5OF	S	4.351	1.453	5.804	0.435	92 407	869.97	0.45	10 310.20
19-50	NaLi-5OF	S	2.341	0.897	1.444	-0.834	222	339.07	1.56	7 628.87
20-50	Na-Li-5OF	D	2.341	0.897	1.444	-0.839	223	338.90	1.53	7 627.41
21-50	KLi-5OF	S	2.772	1.009	1.763	-0.713	3 196	345.67	1.37	7 770.97
22-50	K-Li-5OF	D	2.778	0.967	1.811	-0.715	3 789	346.61	1.34	7 795.66
23-50	KNa-5OF	S	4.058	0.878	4.935	0.269	80 326	747.47	0.56	9 382.13
24-50	K-Na-5OF	D	3.140	1.573	1.567	0.008	1 058	345.53	1.65	7 813.46
25-60	LiLi-6OF	S	3.172	0.247	3.419	0.283	9 880	576.55	0.76	11 929.18
26-60	LiNa-6OF	S	3.466	0.291	3.757	0.315	11 268	609.52	0.66	12 014.63
27-60	LiK-6OF	S	3.783	0.971	4.753	0.442	14 218	691.03	0.53	12 262.4
28-60	NaNa-6OF	S	3.700	0.044	3.744	0.260	24 173	644.52	0.63	12 448.47
29-60	NaK-6OF	S	3.9543	0.780	4.734	0.411	28 573	725.33	0.52	12 949.8
30-60	KK-6OF	S	4.6566	0.560	5.216	0.240	88 086	911.46	0.44	14 052.17
31-60	NaLi-6OF	S	3.3783	0.039	3.417	0.312	20 798	609.93	0.72	12 291.76
32-60	Na-Li-6OF	S	3.4640	3.754	0.290	0.257	20 798	609.39	0.66	12 014.49
33-60	KLi-6OF	S	3.8357	0.302	3.533	-0.032	60 141	722.88	0.65	12 758.8
34-60	K-Li-6OF	D	2.7742	1.033	1.742	-0.837	202	462.99	1.15	12 106.83
35-60	KNa-6OF	S	4.0868	0.366	3.720	-0.038	63 114	752.12	0.58	12 918.33
36-60	K-Na-6OF	D	3.0219	1.247	1.616	-0.840	556	465.46	1.34	12 220.65

所有设计的结构具有 C_{nv} ($n = 4 \sim 6$) 点群. 分子中的 O 原子都在同一个平面上, 掺杂的两个碱金属位于分子的 C_n 轴上. 环状五聚呋喃中的 5 个 O 原子形成的环的直径为 4.436\AA , 掺杂碱金属后, 相应环的直径变为 $3.694 \sim 4.083\text{\AA}$, 这可能是碱金属和氧原子相互作用的结果.

2.2 静态第一超极化率

为了提高化合物的第一超极化率,常用的设计方法包括设计 D- π -A 体系,增长共轭 π 桥,采用新型的取代基团等.在本文中,我们首先以呋喃和条状的 α -oligofurans 分子作为 π 共轭桥,在两边的 α 位分别取代了常见的供电子基团($-\text{NH}_2$)和吸电子基团($-\text{NO}_2$).结果发现被取代条状 α -oligofurans 的 β 值($\beta_0 = 7079\text{au}$)是取代呋喃 β 值($\beta_0 = 639\text{au}$)的 11 倍,说明增长共轭 π 桥是有利于增加体系的第一超极化率.为了进一步提高体系的第一超极化率,我们用两个碱金属原子掺杂环状低聚呋喃,设计了表 1 所列出的化合物.在同侧掺杂的体系第一超极化率远远大于被取代了的条状 α -oligofurans 的第一超极化率. Li 和 K 同侧掺杂的化合物(LiK-5OF)的第一超极化率(1071718au)是取代条状 α -oligofurans β 值(7079au)的 151 倍.

为了探索 Li 和 K 在配体同侧掺杂的化合物(LiK-5OF, K 原子离配体较近, Li 原子离配体较远)的 β 值特别大的原因,我们考察了能隙($\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)、 R^2 (表达电子密度体积的物理特性)、极化率, $r_{\text{M-M'}}$,碱金属上的电荷转移等对体系 β 值的影响.图 3 表示体系的 β 值与能隙的相关.由图 3(a)可以看出,随着 2 个同种碱金属原子的原子序数的增加,体系的能隙减小,体系的 β 值随着能隙的减小而增加.这说明体系较大程度的共轭有利于体系 β 值的增加.由图 3(b)可以看出,对于 LiLi-5OF \rightarrow LiNa-5OF \rightarrow LiK-5OF,随着 2 个碱金属原子的原子序数的增加,体系的能隙减小,体系的 β 值也增加.图 3(c)有类似的规律.图 4 反映了体系的 β 值与 R^2 的变化关系.图 4 表明体系的 β 值随着 R^2 值的增加而增加.随着碱金属原子序数的增加,原子核外电子数增加,核外电子云占据的空间较大,容易被极化,因而体系的 β 值较大.由表 1 数据可以看出,配体同侧的碱金属原子序数之和越大,金属-金属(M-M')之间的距离也越大,这点不难理解.显然,表中的(M-M')之间的距离对体系的第一超极化率也有影响.从表 1 可以看出,对于 LiLi- n OF \rightarrow NaNa- n OF \rightarrow KK- n OF($n = 4 \sim 6$)3 个系列来说,体系中 2 个掺杂的金属间距 $r_{\text{M-M'}}$ 增大时,体系的 β 值明显增加.为了进一步考察影响体系 β 值的因素,我们计算了在配体同侧掺杂的 2 个碱金属上在基态和激发态之间的电荷差的和,即 $\Delta q_{\text{M}} + \Delta q_{\text{M'}}$.从表 1 可以看出,对于 LiLi-5OF \rightarrow LiNa-5OF \rightarrow LiK-5OF 和 LiLi-6OF \rightarrow LiNa-6OF \rightarrow LiK-6OF 2 个系列来说, $\Delta q_{\text{M}} + \Delta q_{\text{M'}}$ 越大,2 个碱金属向配体转移的电荷越多,体系的 β 值越大.表中的大部分体系具有上述的规律.从表 1 中可以看出, LiK-5OF 化合物的能隙(0.42 eV)较小, R^2 (8131.76au)较大,极化率(659.52au)较大, $r_{\text{M-M'}}$ (3.623Å)较大, $\Delta q_{\text{M}} +$

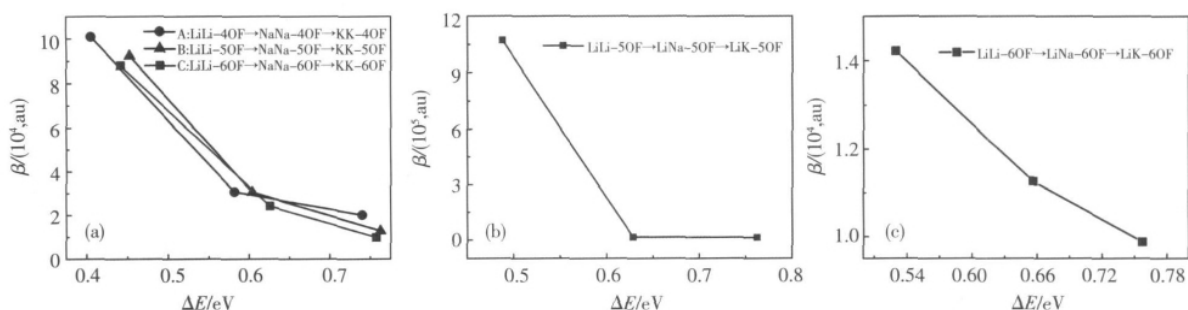
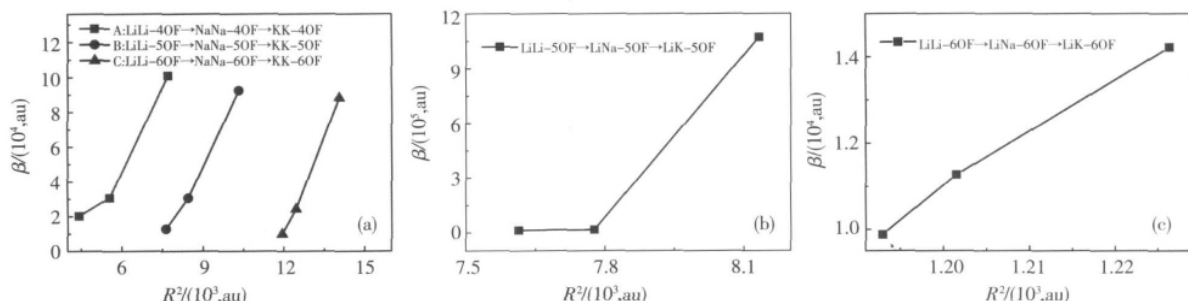


图 3 第一超极化率与能隙的关系

Fig.3 The relationship between β and energy gap图 4 第一超极化率与 R^2 的相关性Fig.4 Correlation of β with electronic spatial extent R^2

Δq_M (0.574e) 较大,导致了该体系具有较大的 β 值.另外,由表1的数据可以看出,几个呋喃构成的氧环的大小对体系的 β 值也有一定的影响.对于 $\text{LiLi} - n\text{OF} \rightarrow \text{NaNa} - n\text{OF} \rightarrow \text{KK} - n\text{OF}$ ($n = 4 \sim 6$) 3个系列来说,随着氧环的增大,体系的 β 值略有下降.这与 Li 掺杂环聚氨^[14]的结果相反.我们考察了 5OF、LiK - 5OF 和 Li - Na - 5OF 3个体系的前线轨道.结果表明,对 LiK - 5OF 体系来说,电子从碱金属转移到低聚呋喃上,这与 $\Delta q_M + \Delta q_{M'}$ 的结果是一致的.

如表1所示,我们也设计了两个碱金属在配体两侧掺杂的碱金属化物.计算结果发现,它们的 β 值相对较小,在此没有详细地讨论.

2.3 频率依赖的第一超极化率

为了深入了解 β 值的色散效应,在本文工作中我们利用公式(5)和(6)在CPHF/6-31G(d)水平上估算了 LiK - 5OF 体系的二次谐波产生 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (SHG) 和电光孤立效应 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ (EOPE). 计算结果表明 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (SHG) 和 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ (EOPE) 在大约 $\omega = 0.04\text{au}$ 和 0.046au 的 β_0 值远远大于所对应的静态的 β_0 值. $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 曲线上有着明显的二阶响应,在 $\omega = 0.04\text{au}$ 前曲线较为平滑,第一峰值接近体系静态第一超极化率的3倍.因而,该体系的二阶响应频率接近于 $\omega = 0.04\text{au}$.而 $\beta(-\omega; \omega, \omega)$ (EOPE) 随外场频率的变化曲线仅有1个明显的负峰($\omega = 0.046\text{au}$),其强度大约是体系静态第一超极化率的175倍.因此,在筛选NLO材料时,不仅要考察静态的第一超极化率,还要考察与外场频率相关的非线性光学响应.

3 结论

本文利用 B3LYP/6-31G(d) // BHandHLYP/6-31G(d) 方法研究了设计体系的第一超极化率和其他物理性质,并探讨了非线性光学响应产生的机理.对于 $\text{LiLi} - n\text{OF} \rightarrow \text{NaNa} - n\text{OF} \rightarrow \text{KK} - n\text{OF}$ ($n = 4 \sim 6$) 3个系列来说,它们的 β 值随着能隙的减小而增加.这揭示了体系的较大程度的共轭有利于体系 β 值的增加.对于 $\text{LiLi} - 5\text{OF} \rightarrow \text{LiNa} - 5\text{OF} \rightarrow \text{LiK} - 5\text{OF}$ 以及 $\text{LiLi} - 6\text{OF} \rightarrow \text{LiNa} - 6\text{OF} \rightarrow \text{LiK} - 6\text{OF}$ 体系也有相似的规律.而且,体系的 β 值随着 R^2 、极化率、碱金属之间的距离、2个碱金属上基态和激发态电荷差的增加而增加.另一方面,随着体系中的氧环的减小,体系的 β 值略有增加.在设计的配合物中, LiK - 5OF 具有相对较小的能隙、较大的极化率、 R^2 、 $r_{M-M'}$ 和 $\Delta q_M + \Delta q_{M'}$,因而该配合物具有较大的 β 值.本文的研究对于设计和合成新型的NLO材料有一定的指导意义.

[参考文献]

- [1] Marder S R, Torruellas W E, et al. Large molecular third-order optical nonlinearities in polarized carotenoids [J]. Science, 1997, 276(5316): 1233-1236.
- [2] Cheng W D, Xiang K H, Pandey R, et al. Calculations of linear and nonlinear optical properties of H-silsesquioxanes [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(29): 6737-6742.
- [3] Ichida M, Nakamura S T. Third-order nonlinear optical properties of C_{60} CT complexes with aromatic amines [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(30): 7082-7084.
- [4] Tiznado W, Perez-Peralta N, Islas R, et al. Designing 3-D molecular stars [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(26): 9426-9431.
- [5] Chen W, Li Z R, Wu D, et al. Nonlinear optical properties of alkalides $\text{Li}^+(\text{calix}[4]\text{pyrrole})\text{M}^-$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$, and K): alkali anion atomic number dependence [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(4): 1072-1073.
- [6] Rao V P, Wong K Y, Jen A K Y, et al. Functionalized fused thiophenes: a new class of thermally stable and efficient second-order nonlinear optical chromophores [J]. Chem Mater, 1994, 6(12): 2210-2212.
- [7] Keshari V, Wijkoon W M K P, Prasad P N, et al. Hyperpolarizabilities of organic molecules: ab initio time-dependent coupled perturbed Hartree-Fock-root haan studies of basic heterocyclic structures [J]. J Phys Chem, 1995, 99(22): 9045-9050.
- [8] Gidron O, Diskin-Posner Y, Bendikov M. α -oligofurans [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(7): 2148-2150.
- [9] Prasad P N, Reinhardt B A. Is there a role for organic materials chemistry in nonlinear optics and photonics? [J]. Chem Mater, 1990, 2(6): 660-669.
- [10] Kurtz H A, Stewart J J P, Dieter K M. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules [J]. Journal of Computational Chemistry, 1990, 11(1): 82-87.

- [11] Normana P , Bishop D M , et al. Nonlinear response theory with relaxation: the first-order hyperpolarizability [J]. Chemical Physics 2005 ,123(19) : 194-103.
- [12] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , et al. Gaussian 09 , Revision A. 02 [M]. USA: Gaussian Inc Wallingford CT , 2009.
- [13] Yasuo Miyata ,Tohru Nishinaga ,Koichi Komatsu. Synthesis and structural , electronic , and optical properties of oligo(thienylfuran) s in comparison with oligothiophenes and oligofurans [J]. J Org Chem 2005 ,70 (4) : 1 147-1 153.
- [14] Li Z J ,Li Z R ,Wang F F ,et al. A dependence on the petal number of the static and dynamic first hyperpolarizability for electride molecules: many-petal-shaped li-doped cyclic polyamines [J]. J Phys Chem A , 2009 , 113(12) : 2 961-2 966.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第 83 页)

- [16] Shao Y Y , Wang J , Wu H , et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review [J]. Electroanal , 2010 ,22(10) : 1 027-1 036.
- [17] Xu Y , Bai H , Lu G , et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. Journal of the American Chemical Society , 2008 ,130(18) : 5 856-5 857.
- [18] Kovtyukhova N I , Ollivier P J , Martin B R , et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations [J]. Chemistry of Materials , 1999 ,11(3) : 771-778.
- [19] Ge B , Tan Y M , Xie Q J , et al. Preparation of chitosan-dopamine-multiwalled carbon nanotubes nanocomposite for electro-catalytic oxidation and sensitive electroanalysis of NADH [J]. Sensor Actuat B-Chem , 2009 ,137(2) : 547-554.
- [20] Xue H , Shen Z. A highly stable biosensor for phenols prepared by immobilizing polyphenol oxidase into polyaniline-polyacrylonitrile composite matrix [J]. Talanta , 2002 ,57(2) : 289-295.

[责任编辑:顾晓天]