

# C<sub>36</sub> 富勒烯氮杂环衍生物的分子 第一超极化率理论研究

钱 旭, 朱小蕾, 邵景玲, 贾玉波

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 利用 HF/3-21G 方法对 18 种 C<sub>36</sub> 富勒烯氮杂环衍生物进行了结构优化, 并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及其它物理性质. 计算结果表明, 设计的分子属于一维电荷转移体系, 然而, 其性质与传统的 D- $\pi$ -A 体系的性质有许多差异. 取代基 R 为吸电子基以及体系较小的能隙能有效地提高体系的第一超极化率. 本文设计的 C<sub>36</sub> 氮杂环衍生物的  $\beta/\lambda_{\max}$  较大, 是一类非线性光学响应强且透光性好的新型非线性光学材料.

[关键词] C<sub>36</sub> 富勒烯衍生物, CPHF, 第一超极化率

[中图分类号] O 613.71 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)03-0066-05

## Theoretical Study on the Molecular First Hyperpolarizability of the C<sub>36</sub> Fullerene Derivatives With Nitrogen Heterocycle

Qian Xu, Zhu Xiaolei, Shao Jingling, Jia Yubo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 21009, China)

**Abstract** The structures of 18 C<sub>36</sub> fullerene derivatives with nitrogen heterocycle are optimized at the HF/3-21G level. Vibrational frequency analysis is performed at the same level to assure whether the optimized structures are stable or not. The first hyperpolarizabilities and other physical properties of them are calculated at the CPHF/3-21G level. Results demonstrate that the designed molecules are one-dimensional charge transfer systems, but some properties of these molecules are different from those of the traditional D- $\pi$ -A systems. The substitute (R) with acceptors and smaller frontier orbital energy gap can effectively increase the first hyperpolarizability of the systems. The C<sub>36</sub> fullerene derivatives with nitrogen heterocycle are novel non-linear optical materials with large  $\beta/\lambda_{\max}$  and good visible-transparency.

**Key words** C<sub>36</sub> fullerene derivative, CPHF, first hyperpolarizability

近年来, 由于非线性光学 (NLO) 材料在光学信息存储等领域的广泛应用, 引起了广大科技工作者的密切关注<sup>[1-5]</sup>. 与无机 NLO 材料相比, 有机 NLO 材料具有非线性光学系数大、响应速度快、光学损伤阈值高、易裁剪修饰等优点, 已经逐渐成为非线性光学材料领域实验和理论研究的热点. 有机 NLO 材料种类较多, 包括偶氮类化合物、尿素衍生物、硝基苯胺衍生物、简单多烯类化合物、稠杂环类化合物、席夫碱系化合物、酞菁类化合物、花菁染料类化合物和大环化合物以及富勒烯等<sup>[6]</sup>. 另外, 现在还出现了一些无机有机杂化的新型非线性光学材料, 如金属有机化合物等<sup>[7]</sup>.

富勒烯 (Fullerene) 又名足球烯, 是由 Kroto 等<sup>[8]</sup>于 1985 年在研究激光蒸发石墨的过程中首先发现的, 并于 1990 年常规量制备成功<sup>[9, 10]</sup>. 富勒烯体系结构较多, 如 C<sub>24</sub>, C<sub>48</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> 等. C<sub>36</sub> 是最近合成出的富勒烯<sup>[11, 12]</sup>, 其电性质已经得到了广泛的研究<sup>[13, 14]</sup>. C<sub>36</sub> 有 2 种可能的异构体, 它们分别具有 D<sub>6h</sub> 和 D<sub>2d</sub> 对称性, 实验合成出的晶体的对称性为 D<sub>6h</sub><sup>[15]</sup>.

收稿日期: 2008-03-23

基金项目: 国家自然科学基金 (2087603)、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: xkhu@njut.edu.cn

随着富勒烯衍生化方法的快速发展<sup>[16-17]</sup>,人们开始合成和研究富勒烯衍生物<sup>[18-19]</sup>.  $C_{60}$ 与叠氮化合物在光照或加热条件下的反应,有开环和闭环 2 种方式. 如当叠氮化合物中叠氮基相连的是芳基、酰基时,富勒烯一般发生闭环反应;若为烷基时,则富勒烯一般发生开环反应<sup>[20]</sup>. 基于上述反应,本文设计了  $C_{36}$ 富勒烯与烷基叠氮化合物进行  $C_{36}$ 开环反应后的一系列衍生物,首次利用量子化学方法研究了它们的非线性光学性质,考察了影响体系第一超极化率大小的因素,为实验工作者合成非线性光学响应强的新型非线性光学材料提供基础数据.

## 1 计算方法

如图 1 所示,在  $D_{6h}$ 点群的  $C_{36}$ 分子中存在 4 种不同的 C—C 键,即  $C_1 - C_2$ 、 $C_1 - C_3$ 、 $C_3 - C_4$  和  $C_4 - C_5$  键. 在这 4 种 C—C 键位置用基团 ( $NCH-CHNO_2$ ) 分别开环取代  $C_{36}$ , 然后进行结构优化、频率分析及分子第一超极化率的计算. 计算结果表明,在  $C_1 - C_2$  位置开环加入取代基后  $\beta$  值相对较大. 因而,本文研究的体系是在  $C_{36}$ 的  $C_1 - C_2$  处用不同基团 ( $NCH-CHR$ ,  $R$  为不同的吸电子基和供电子基) 开环. 本文设计的体系见图 2 其中 1~10 体系中  $R$  为吸电子基, 11~18 体系中  $R$  为供电子基.

我们采用 HF/3-21G 方法对设计的体系进行了全结构优化和频率分析,并用 CPHF/3-21G 方法计算了体系的第一超极化率和其它物理性质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构

如图 2 所示,如果把  $C_{36}N$  视为一个基团,从形式上来看,设计的体系 1~18 类似于 D- $\pi$ -A 结构. 优化结构的几何参数表明,在  $C_{36}$ 开环处,原子的几何参数变化较大,其余部分变化不大.  $-CH-CH-R$  的共面性取决于  $R$  基团. 除  $C_{36}NCH-CH-NH_2$  的结构具有  $C_s$  对称外,其余体系的优化结构没有对称性.

### 2.2 分子的第一超极化率

表 1 中列出了本研究工作得到的体系 1~18 的物理性质. 体系的第一超极化率与基态和第一激发态的分子内电荷转移、偶极矩、前线轨道能隙和极化率等因素有关. 从体系第一超极化率的最大主对角元与最大非主对角元的比值 (Ratio, 见表 1) 来看,体系 1~18 的 Ratio 均大于 2,属于一维电荷转移体系<sup>[21]</sup>.

#### (1) 取代基对体系 $\beta$ 值的影响

从表 1 中的数据可以看出,体系中的  $R$  基团是吸电子基时能有效提高体系的  $\beta$  值. 在体系 1~10 中,体系的  $R$  均为吸电子基,体系的  $\beta$  值相对较大,体系 8 中的  $R$  为强吸电子基  $NO_2$ ,其  $\beta$  值最大. 对于体系 11~18  $R$  为供电子基,体系的  $\beta$  值相对较小. 从后面的电荷转移分析可以看出,供电子基改变时,对体系  $\beta$  值的影响较复杂. 实际上  $R$  为强供电子基时,并不能有效提高体系的  $\beta$  值. 然而,易极化的  $SCH_3$  和  $SH$  基团有利于体系  $\beta$  值的提高.

#### (2) 分子内电荷转移对体系 $\beta$ 值的影响

在未发生取代的  $C_{36}$ 分子中,基态与第一激发态之间的电荷转移主要发生在中间 4 层碳原子之间 (如图 1, 第一层与第六层、第二层与第五层、第三层与第四层中的相应碳原子相互等价). 第二和第五层碳原

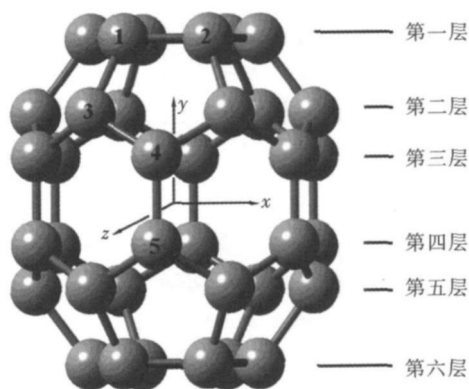


图 1  $C_{36}$  富勒烯 ( $D_{6h}$ ) 的结构  
Fig.1 The structure of  $C_{36}$  fullerene

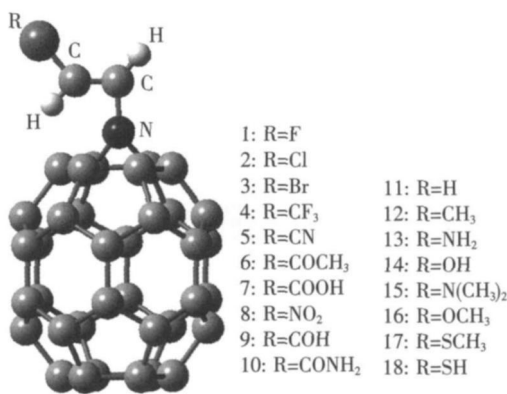


图 2  $C_{36}$  氮杂环衍生物的结构  
Fig.2 The structures of  $C_{36}$  derivatives with nitrogen heterocycle

子表现为供电子 ( + 0. 185 4e), 第三和四层碳原子表现为吸电子 ( - 0. 164 4e). 中间 4 层碳原子之间以六元环的方式相互连接, 其共轭性明显优于一、二和五、六层之间的五元环. 引入取代基之后, C<sub>36</sub>内的电荷转移发生了显著的变化. 虽然电荷转移仍然主要发生在中间的二、三、四、五层, 但第三层中所有的碳原子全部由吸电子转变为供电子, 而发生开环连接取代的第一层碳原子电荷变化的量很小. 如果将 C<sub>36</sub>N 作为一个基团来看, 在本文研究的体系中表现为供电性. 由表 2 中 C<sub>36</sub>N, C<sub>left</sub>, C<sub>right</sub>和 R 基团上基态和第一激发态的电荷转移量可以发现, 无论 R 基团是吸电子基还是供电子基, 电子都是通过 C - C 桥从 C<sub>36</sub>N 端转向 R 端的, 说明在设计的体系中, C<sub>36</sub>N 基团的供电性比一般的供电基团的供电性要强. 在体系 8(R 为硝基)的情况下是例外的. 众所周知, 硝基本来是吸电子基, 但在本文研究的体系中, 表现为强供电性, 此时 C<sub>36</sub>N 为弱的电子接受体, 这与体系 8 的 HOMO 和 LUMO 的组成是一致的. 如果用体系的 β 值对 Δ*q*(C<sub>36</sub>N) 作图, 可得到图 3 由图 3 可以看出, C<sub>36</sub>N 基团上的电荷转移量减小有利于体系 β 的增加. R 为供电子基团时, C<sub>36</sub>N 基团上的电荷转移量相对较大, 不利于体系 β 的增加. 这与传统的 D - π - A 体系的结果是相反的. 值得注意的是, 从体系的 HOMO 和 LUMO 组成可以看出, 体系 3、6 和 10 的基态与激发态之间的电荷转移主要发生在 C<sub>36</sub>内部, 这可能与这些体系较弱的吸电子基团 (体系 3、6 和 10 的 R 分别为 Br, COCH<sub>3</sub>和 CONH<sub>2</sub>) 有关, 因而体系的 Δ*q*(C<sub>36</sub>N) 较小, β 较大. 然而, 体系 13、15 和 17 的 R 分别为 NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>) 和 SCH<sub>3</sub>, 其电荷转移也主要发生在 C<sub>36</sub>内部, 它们对体系 β 的影响较复杂, 这些还有待于进一步研究.

表 1 18 种设计分子的物理性质 (Δ*E* 表示前线轨道能隙, μ 表示偶极矩, Ratio 表示最大的 β 主对角元张量与最大的 β 非主对角元张量之间的比值, α 为极化率, β 为第一超极化率, β/λ<sub>max</sub> 为 β 与最大吸收波长的比值)

Table 1 The physical properties of the molecules designed (Δ <i>E</i> = <i>E</i> <sub>LUMO</sub> - <i>E</i> <sub>HOMO</sub> , μ is the dipole moment, Ratio = β <sub>xxx</sub> /β <sub>yyx</sub> , α stands for polarizability, β is the first hyperpolarizability, and β/λ <sub>max</sub> is the ratio of the first hyperpolarizability and maximum absorption wavelength)							
No	R	Δ <i>E</i> /eV	μ /Debye	Ratio	α / ( Å <sup>3</sup> /atom )	β / ( 10 <sup>-30</sup> esu )	(β/λ <sub>max</sub> ) / ( 10 <sup>-30</sup> esu /nm )
1	F	4. 23	6. 97	2. 42	1. 03	261. 37	1. 15
2	Cl	4. 20	6. 48	2. 51	1. 09	297. 85	
3	Br	4. 23	7. 13	2. 40	1. 10	277. 79	
4	CF <sub>3</sub>	4. 17	5. 69	2. 95	1. 02	338. 05	1. 47
5	CN	4. 15	5. 41	3. 02	1. 10	378. 16	1. 65
6	COCH <sub>3</sub>	4. 21	7. 42	2. 42	1. 02	317. 35	1. 38
7	COOH	4. 19	6. 95	2. 42	1. 04	330. 13	1. 46
8	NO <sub>2</sub>	4. 10	4. 89	4. 56	1. 09	495. 61	2. 17
9	CHO	4. 18	6. 54	2. 83	1. 06	344. 52	1. 52
10	CONH <sub>2</sub>	4. 21	9. 28	2. 34	1. 02	302. 09	1. 32
11	H	4. 28	8. 64	2. 23	1. 03	226. 21	0. 99
12	CH <sub>3</sub>	4. 30	9. 10	2. 35	1. 00	218. 46	0. 95
13	NH <sub>2</sub>	4. 35	13. 00	3. 89	1. 01	184. 39	0. 60
14	OH	4. 28	9. 33	2. 36	1. 02	226. 01	0. 98
15	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4. 30	9. 01	2. 19	0. 96	223. 45	0. 97
16	OCH <sub>3</sub>	4. 29	9. 74	2. 41	0. 99	226. 54	0. 99
17	SCH <sub>3</sub>	4. 25	8. 95	2. 22	1. 06	271. 31	1. 18
18	SH	4. 23	8. 14	2. 38	1. 09	279. 35	1. 22

( 3) 其它因素对体系 β 值的影响

从图 4 可以看出, 体系 β 值随偶极矩的减小有减小的趋势, 这与传统的 D-π-A 体系的结果相反. 另一方面, 体系中 R 为供电子基时, 偶极矩相对较大, 导致体系较小的 β 值. 图 5 反映了体系的 β 值随体系极化率的变化情况. 从图 5 可以看出, 随着极化率的增加, 体系的 β 值有缓慢增加的趋势. R 为供电子基的体系 (体系 11~ 18), 它们的 β 值相对较小, 而且, 随着体系 11~ 18(R 为供电子基) 的极化率的增加, 体系的 β 值变化不大. 前线轨道能隙 ( Δ*E* = *E*<sub>LUMO</sub> - *E*<sub>HOMO</sub>) 对体系 β 值的影响见图 6 图 6 反映了体系的 β 值近似反比于体系的能隙, 这与大多数有机非线性光学分子的特性是一致的. R 为供电子基的体系的能隙相对较大, 因而不利于体系 β 值的提高.

2. 3 电子光谱

众所周知, 采用 ZNDO /S 预测分子的电子光谱比较准确, 因而, 我们利用 Hyperchem 软件中的 ZN-

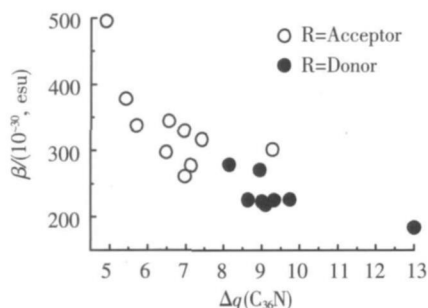


图 3 设计分子的  $\beta$  与  $\Delta q(C_{36}N)$  的关系

Fig.3 Plot of  $\beta$  against  $\Delta q(C_{36}N)$  for the designed molecules

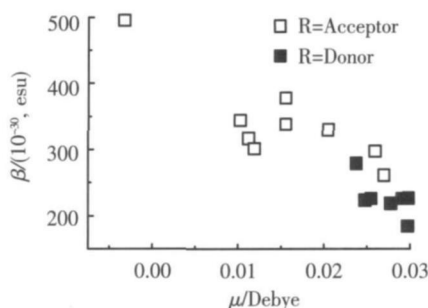


图 4 设计分子的  $\beta$  与偶极矩的关系

Fig.4 Correlation of  $\beta$  values for the designed molecules with their dipole moments

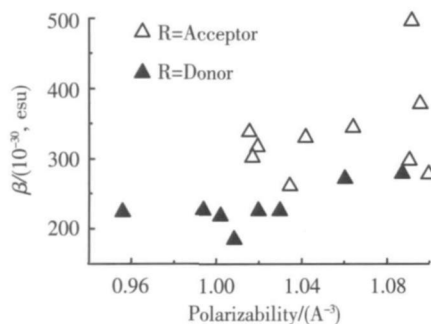


图 5 设计分子的  $\beta_{\text{cal}}$  与极化率的相关性

Fig.5 Correlation of  $\beta_{\text{cal}}$  values for the designed molecules with polarizability

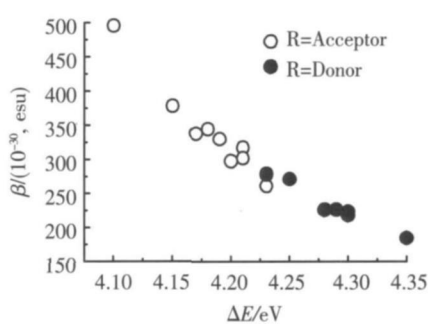


图 6 设计分子的  $\beta$  值和能隙之间的关系

Fig.6 Relationship between  $\beta$  values for the designed molecules and energy gap

DO /S方法计算了体系的电子光谱,并作了相应的校正<sup>[22]</sup>. 计算结果表明,本文设计的各体系主要吸收峰均在 200~ 400 nm 之间,即 C<sub>36</sub>氮杂环衍生物在可见光区内几乎没有吸收峰.表 1 中的数据表明,设计的体系的  $\beta/\lambda_{\text{max}}$  值比较大,它们是一类有应用前景的二阶非线性光学材料.

### 3 结论

我们利用 HF/3-21G//CPHF/3-21G 方法计算了 C<sub>36</sub>氮杂环衍生物的优化的结构、分子第一超极化率和其它物理性质,获得了如下结果: (1)从结构的角度来看, C<sub>36</sub>氮杂环衍生物类似于 D- $\pi$ -A 结构,然而,其性质与传统的 D- $\pi$ -A 体系的性质有许多差异; (2)对本文研究的 C<sub>36</sub>氮杂环衍生物来说, C<sub>36</sub>N 是一个较强的供电子基团; (3)取代基 R 为吸电子基以及体系较好的共轭程度能有效提高体系的  $\beta$  值;对于 R 为供电子基的体系来说,影响  $\beta$  值的因素较为复杂,这些有待于进一步研究; (4)本文设计的 C<sub>36</sub>氮杂环衍生物的  $\beta/\lambda_{\text{max}}$  较大,是一类非线性光学响应强且透光性好的新型非线性光学材料.

### [参考文献]

- [1] Ren A M, Feng J K, Liu X J Theoretical studies on the third-order nonlinear optical properties and two-photon absorption of stilbene derivatives[ J]. Chinese J Chem, 2004, 22( 3): 243-251.
- [2] Zhou X, Ren A M, Feng J K. Second-order nonlinear optical properties of a series of az-ulene derivatives[ J]. Chinese J Chem, 2004, 22( 1): 38-46
- [3] 李振, 黄成, 秦金贵, 等. 新型含有砷基吡啶发色团侧基的聚硅氧烷的合成与非线性光学性能研究 [ J]. 化学学报, 2004, 62( 4): 410-413
- [4] 钱旭, 朱小蕾, 邵志雅. 硼氮掺杂富勒烯 C<sub>34</sub>BN 的分子第一超极化率理论研究 [ J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32( 1): 68-73
- [5] 邵志雅, 朱小蕾, 钱旭. 氮蒽衍生物的分子第一超极化率的理论研究 [ J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2008, 31(2): 80-86
- [6] Hou H M, Song Y L, Fan Y T, et al A novel coordination polymer [ Co(NCS)<sub>2</sub>( bpm s)<sub>2</sub> ]<sub>n</sub> ( bpm s= 4, 2-bis(4-pyridyl)-

- ethyl disulfenyl): Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical properties [J]. *Inorg Chim Acta*, 2001, 316 (1/2): 140-144.
- [7] Hou H M, Meng X R, Song Y L, et al. Two-dimensional rhombohedral grid coordination polymers  $[M(\text{bbbt})_2(\text{NCS})_2]_n$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ , or  $\text{Cd}$ ;  $\text{bbbt} = 1, 1'-(1, 4\text{-butadienyl})\text{-bis-1H-benzotriazole}$ ): Synthesis, crystal structures and third-order nonlinear optical properties [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(15): 4068-4075.
- [8] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al.  $\text{C}_{60}$ : Buckminster fullerene [J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-164.
- [9] Kratschmer W, Lamb L, Fostiropoulos K. Solid  $\text{C}_{60}$ : A new form of carbon [J]. *Nature*, 1990, 347(6291): 354-358.
- [10] Kratschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the  $\text{C}_{60}$  molecule [J]. *Chem Phys Lett*, 1990, 170(2/3): 167-170.
- [11] Piskoti C, Yarger J, Zettl A.  $\text{C}_{36}$ , a new carbon solid [J]. *Nature*, 1998, 393(6687): 771-774.
- [12] Heath J R. Fullerenes:  $\text{C}_{60}$ 's smallest cousin [J]. *Nature*, 1998, 393(6687): 730-731.
- [13] Fowler P W, Mitchell D, Zebetto F.  $\text{C}_{36}$ : The best fullerene for covalent bonding [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(13): 3218-3219.
- [14] Yuan L, Yang J, Deng K, Zhu Q. A first-principles study on the structural and electronic properties of  $\text{C}_{36}$  molecules [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(28): 6666-6671.
- [15] Barbosa A G H, Nascimento M A C. A new approach for designing molecules with large hyperpolarizabilities: Substituted  $\text{C}_{36}$  fullerenes as a test case [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 343(1/2): 15-20.
- [16] Hirsch A. *The Chemistry of Fullerenes* [M]. Stuttgart: Thieme, 1994.
- [17] Diederich F, Thilgen C. Covalent fullerene chemistry [J]. *Science*, 1996, 271(5247): 317-324.
- [18] Anderson J L, An Y Z, Rubin Y, et al. Photophysical characterization and singlet oxygen yield of a dihydrofullerene [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(21): 9763-9764.
- [19] Lin S K, Shiu L L, Chien K M, et al. Fluorescence of fullerene derivatives at room temperature [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99: 105-111.
- [20] Bensasson R V, Bienvue E, Janot J M, et al. Photophysical properties of three hydrofullerenes [J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 245(6): 566-570.
- [21] Pecul M. Density functional and coupled cluster calculations of dynamic hyperpolarizabilities and their geometry derivatives [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 404(1/3): 217-226.
- [22] Zhu X L, You X Z, Zhang Y. A novel approach to calculation of the second-order nonlinear optical susceptibilities of organic crystals based on energy band theory [J]. *Chem Phys*, 2000, 254(2/3): 287-296.

[责任编辑: 顾晓天]