

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## C<sub>50</sub> 富勒烯及其二聚物 C<sub>100</sub>、C<sub>101</sub> 的光学性质

李晓东\*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

**摘要:** 运用 B3LYP 方法在 6-31G\* 基组水平上对 C<sub>50</sub> 富勒烯以及它的两个不同二聚物 C<sub>100</sub>、C<sub>101</sub> 的几何构型进行了全优化. 在优化所得构型的基础上, 采用 TDB3LYP 方法在 3-21G\* 基组水平上对其激发态性质、电子吸收光谱进行了研究, 根据计算得到的态态间跃迁偶极矩和跃迁能等数据, 结合使用态求和公式进一步计算得到了它们不同光学过程中的三阶非线性极化率. 结果表明, 当 C<sub>50</sub> 富勒烯二聚以后, 其电子吸收光谱的最大波长吸收峰发生了明显的红移, 三阶非线性极化率有了较大的提高. 其中, [5,5]-[5,5]哑铃型二聚物 C<sub>101</sub> 有着比 [2+2] 闭环型二聚物 C<sub>100</sub> 更大的三阶非线性极化率.

**关键词:** C<sub>50</sub> 富勒烯; 二聚物; 吸收光谱; 三阶非线性光学极化率

**中图分类号:** O641; O644

## Optical Properties of C<sub>50</sub> Fullerene and Its Two Dimers C<sub>100</sub> and C<sub>101</sub>

LI Xiao-Dong\*

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, P. R. China)

**Abstract:** Configurations of C<sub>50</sub> fullerene and its two dimers C<sub>100</sub> and C<sub>101</sub> were optimized at B3LYP/6-31G\* level. On the basis of the optimized geometrical structures, their excited states, electronic absorption spectra and third-order nonlinear optical polarizabilities in different optical processes were investigated at TDB3LYP/3-21G\* level coupled with sum-over-states method. The results obtained from the electronic absorption spectra showed that the largest wavelength absorption peaks of C<sub>50</sub> fullerene dimers had a remarkable red shift compared with that of C<sub>50</sub> fullerene, and their third-order nonlinear optical polarizabilities increased after the dimerization. Especially, [5,5]-[5,5] dumbbell-like C<sub>50</sub> fullerene dimer C<sub>101</sub> had a larger third-order nonlinear optical polarizability than [2+2]-closed C<sub>50</sub> fullerene dimer C<sub>100</sub>.

**Key Words:** C<sub>50</sub> fullerene; Dimer; Absorption spectrum; Third-order nonlinear optical polarizability

富勒烯的发现引起了各学科的广泛关注, 随着富勒烯化学的不断发展, 许多哑铃状富勒烯二聚物的全碳分子, 如 C<sub>120</sub>、C<sub>121</sub>、C<sub>122</sub>、C<sub>141</sub> 等已通过不同的化学方法被合成. 1997 年, Komatsu 等<sup>[1]</sup>用高速振动磨技术(HSVM)以 KCN 为催化剂在固相中使 C<sub>60</sub> 发生反应成功合成了 C<sub>120</sub>、C<sub>122</sub> 于 1998 年由 Strongin 等<sup>[2]</sup>合成, 并用高效液相色谱(HPLC)分离得到. 在这之后不久, Dragoe 等<sup>[3]</sup>合成并分离出了 C<sub>121</sub>. 2004 年 Zhao 等<sup>[4]</sup>又合成出了 C<sub>131</sub> 和 C<sub>141</sub>. 富勒烯的二聚物分子作为聚合物科学、纳米结构、超分子化学的模型近

年来被广泛研究<sup>[5-7]</sup>.

2004 年 Xie 等<sup>[8]</sup>合成出了新型稳定的 C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub>, 成功地用氯捕获和稳定了小富勒烯 C<sub>50</sub>. 此后, Xie 等<sup>[9]</sup>运用含时密度泛函理论(TDDFT)方法对 C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub>、C<sub>50</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>50</sub>Cl<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub> 的电子吸收光谱进行理论计算, 从理论上表征了它们的吸收光谱; Xu 等<sup>[10]</sup>对 C<sub>50</sub>O 的八种可能的异构体在 B3LYP/3-21G 水平上进行了计算, 并找到了其最稳定的异构体. Lu 等<sup>[11]</sup>通过对 C<sub>50</sub> 富勒烯及其衍生物 C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub> 的理论研究发现, 五元环与五元环相连的碳碳键是 D<sub>5h</sub> 对称性的 C<sub>50</sub> 分子构型中

Received: May 7, 2007; Revised: July 19, 2007; Published on Web: September 3, 2007.

\*Corresponding author. Email: lixiaodong1@njnu.edu.cn; Tel/Fax: +8625-83598053.

南京师范大学校科研启动基金(2005103XGQ2B83)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化学活性最大的部位,它可以与氯发生加成反应,或生成二聚物、多聚物等. Zhechkov 等<sup>[12]</sup>通过对 C<sub>50</sub>、C<sub>50</sub>H<sub>x</sub> 的低聚物、多聚物的研究发现, C<sub>50</sub> 易于生成低聚物、多聚物. Yang 等<sup>[13]</sup>通过理论计算表明, C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub> 及其衍生物可能具有很好的非线性光学效应. 可以说, C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub> 的发现必将激起又一波关于富勒烯及其衍生物的研究热潮.

本文将对 D<sub>5h</sub> 对称性的 C<sub>50</sub> 富勒烯及它的 [2+2] 闭环型二聚物 C<sub>100</sub>、[5,5]-[5,5] 哑铃型二聚物 C<sub>101</sub> 的几何构型运用 Gaussian 03 程序<sup>[14]</sup>中的从头算方法进行全优化; 在优化所得构型的基础上, 运用含时密度泛函理论对它们的激发态性质、电子吸收光谱进行研究; 高三阶极化率的非线性光学材料可以实现全光学开关、调制和计算装置实际运作, 满足信息高速公路要求极快地处理和传输日益增多的数据和信息, 而具有离域化电子结构的共轭体系是首选的后备材料. 因此本文中运用态求和方法计算了它们在不同光学过程的频率相关的三阶非线性极化率, 讨论了三阶极化率的色散行为, 分析了对三阶非线性极化率起主要贡献的电子跃迁性质.

## 1 计算方法

在 D<sub>5h</sub> 对称性的 C<sub>50</sub> 分子结构中, 共存在有六种不同的碳碳化学键, 五元环与五元环共用边标记为 [5,5] 键, 五元环与六元环共用边标记为 [5,6] 键, 六元环与六元环共用边标记为 [6,6] 键, 其中, [5,5] 键只有一种, [5,6] 键有三种, 在图 1 中分别标记为 [5,6]a、[5,6]b、[5,6]c; [6,6] 键有两种, 分别记为 [6,6]a、[6,6]b. 通过不同的碳碳化学键相连, 可以形成许多种二聚物 C<sub>100</sub>, 以及哑铃型二聚物 C<sub>101</sub>. 但是在前人的研究工作中发现<sup>[11,12]</sup>, D<sub>5h</sub> 对称性的 C<sub>50</sub> 分子结构中, [5,5] 碳碳键具有最高的化学活性, 加成反应优先发生在 [5,5] 碳碳键上, 同时研究表明 [2+2] 闭环型的二聚物在能量上比 [2+4]、[4+4] 及 [2+2] 开环型的二聚物要稳定. 因此, 本文把 C<sub>50</sub>、[2+2] 闭环型的二聚物 C<sub>100</sub>、[5,5]-[5,5] 哑铃型二聚物 C<sub>101</sub> 作为目标分子进行研究. 图 1 给出了它们的几何构型及部分原子标号.

首先运用 Gaussian 03<sup>[14]</sup>程序中的密度泛函理论采用 B3LYP<sup>[15]</sup>方法在 6-31G\* 基组水平上对研究对象的几何构型进行全优化. 在优化过程中采用了对称性限制, 得到的 C<sub>50</sub> 构型具有 D<sub>5h</sub> 对称性, C<sub>100</sub> 具有 D<sub>2h</sub> 对称性; C<sub>101</sub> 具有 D<sub>2d</sub> 对称性. 在优化所得构型的基础上, 再运用含时密度泛函理论<sup>[16-18]</sup>采用

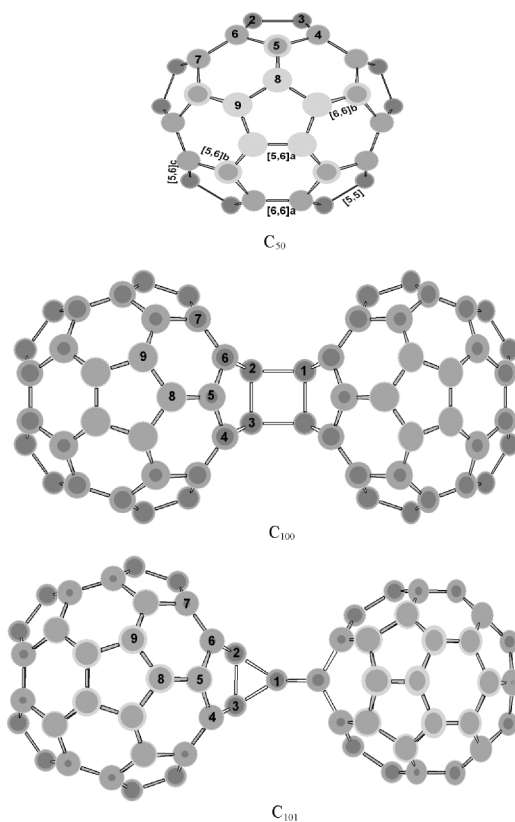


图 1 C<sub>50</sub>、C<sub>100</sub> 和 C<sub>101</sub> 的几何构型及部分原子的原子标号  
Fig.1 Optimized geometrical configurations and corresponding atomic numbering of C<sub>50</sub>, C<sub>100</sub>, and C<sub>101</sub>

TDB3LYP 方法在 3-21G\* 基组水平上计算它们的基态 S<sub>0</sub> 到激发单态 S<sub>n</sub> 的垂直跃迁能及振子强度、态态间的跃迁能、跃迁偶极矩, 根据所得数据可得它们的电子吸收光谱. 最后结合态求和方法根据公式 (1)<sup>[19,20]</sup>可计算得到它们三种不同光学过程: 三次谐波产生 (THG)、电场诱导的二次谐波产生 (EFISHG)、简并四波混合 (DFWM) 中的三阶非线性光学极化率及它们的色散行为.

$$\gamma_{abcd}(-\omega_p; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^3 K(-\omega_p; \omega_1, \omega_2, \omega_3) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \times$$

$$\left\{ \sum_p \left[ \sum_{i,j,k} \frac{\langle o | r_a | k \rangle \langle k | r_b^* | j \rangle \langle j | r_c^* | i \rangle \langle i | r_d | o \rangle}{(\omega_{ko} - \omega_p)(\omega_{jo} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{io} - \omega_1)} \right] - \right.$$

$$\left. \sum_p \left[ \sum_{j,k} \frac{\langle o | r_a | j \rangle \langle j | r_b | o \rangle \langle o | r_c | k \rangle \langle k | r_d | o \rangle}{(\omega_{jo} - \omega_p)(\omega_{jo} - \omega_1)(\omega_{ko} + \omega_2)} \right] \right\} \quad (1)$$

上式中各符号的物理意义和取值规定见文献[19].

## 2 结果和讨论

### 2.1 C<sub>50</sub>、C<sub>100</sub>、C<sub>101</sub> 的几何构型

图 1 给出了 C<sub>50</sub>、C<sub>100</sub>、C<sub>101</sub> 的几何构型, 表 1 列出了它们的主要构型参数.

在  $D_{5h}$  对称性的  $C_{50}$  中, 六种不同的化学键键长 [5,5]、[5,6]a、[5,6]b、[5,6]c、[6,6]a、[6,6]b 分别为 0.1470、0.1465、0.1469、0.1417、0.1415 和 0.1391 nm. 在它的二聚物  $C_{100}$  和  $C_{101}$  中, 其聚合位置附近的构型参数有了大的变化: 在  $C_{100}$  中, C2—C3 和 C3—C4 键长分别为 0.1562 和 0.1523 nm, 比  $C_{50}$  的分别增大了 0.0092 和 0.0106 nm; C4—C5 和 C6—C7 键长分别为 0.1435 和 0.1384 nm, 比  $C_{50}$  的分别减小了 0.0034 和 0.0031 nm; 在  $C_{101}$  中, 构型参数也有类似的变化: C2—C3 和 C3—C4 键长分别为 0.1574 和 0.1506 nm, 比  $C_{50}$  的分别增大了 0.0104 和 0.0089 nm; C4—C5 和 C6—C7 键长分别为 0.1440 和 0.1382 nm, 比  $C_{50}$  的分别减小了 0.0029 和 0.0033 nm. 可以看出, 在二聚物中, 键 C2—C3 和 C3—C4 比  $C_{50}$  中表现出更多的单键性质, 而键 C4—C5 和 C6—C7 比  $C_{50}$  中表现出更多的双键性质. 在  $C_{100}$  中, 连接两个  $C_{50}$  的化学键 C1—C2 为 0.1593 nm, 而在  $C_{101}$  中, C1—C2 键长为 0.1488 nm. 在键角方面,  $C_{50}$  二聚以后, 变化最为明显的是键角 C2C3C4 和 C3C4C5, 在  $C_{100}$  中, 它们分别为 105.0° 和 110.0°, 分别比  $C_{50}$  减小和增大了 3.8° 和 3.2°; 在  $C_{101}$  中, 它们分别为 105.0° 和 110.3°, 分别比  $C_{50}$  减小和增大了 3.8° 和 3.5°. 此外, 键角 C1C2C3 在  $C_{100}$  和  $C_{101}$  中分别为 90.0° 和 58.1°. 在二面角方面, 二聚后也有大的变化, 比如, 二面角 C3C4C5C6 在  $C_{100}$  和  $C_{101}$  中比在  $C_{50}$  中分别增大了 7.7° 和 6.2°.

表 1  $C_{50}$ 、 $C_{100}$  和  $C_{101}$  的主要构型参数

Table 1 Some optimized geometrical parameters of  $C_{50}$ ,  $C_{100}$ , and  $C_{101}$

		$C_{50}$	$C_{100}$	$C_{101}$
Bond length (nm)	C1—C2		0.1593	0.1488
	C2—C3	0.1470	0.1562	0.1574
	C3—C4	0.1417	0.1523	0.1506
	C4—C5	0.1469	0.1435	0.1440
	C5—C8	0.1391	0.1420	0.1417
	C6—C7	0.1415	0.1384	0.1382
	C8—C9	0.1465	0.1443	0.1447
	Bond angle (°)	C1—C2—C3		90.0
C2—C3—C4		108.8	105.0	105.0
C3—C4—C5		106.8	110.0	110.3
C4—C5—C6		108.6	109.9	109.5
C6—C5—C8		118.9	120.2	119.8
Dihedral angle (°)		C1—C2—C3—C4		122.0
	C2—C3—C4—C5	2.4	-2.3	-1.4
	C3—C4—C5—C6	-3.8	3.9	2.4
	C7—C6—C5—C8	2.4	-2.0	-1.4

## 2.2 激发态和电子吸收光谱性质

分子的电子吸收光谱可以根据计算得到的从基态到高能激发单态的垂直跃迁能及相应的振子强度所获得.

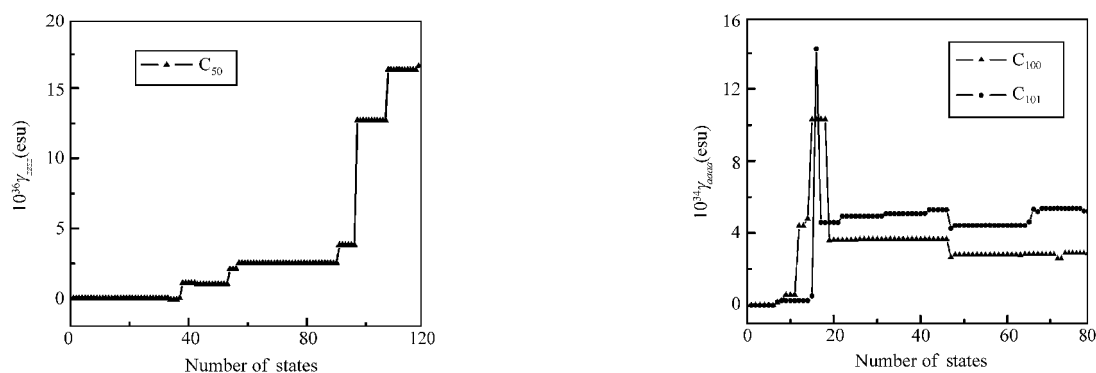
表 2 列出了  $C_{50}$ 、 $C_{100}$ 、 $C_{101}$  的从基态  $S_0$  到激发单态  $S_n$  的垂直激发能、对应波长、振子强度及主要电子跃迁形式. 从表中可以看出,  $C_{50}$  富勒烯的第一激发单态的跃迁能为 0.7626 eV, 与  $C_{60}$  (2.4351 eV)<sup>[20]</sup> 的相比小了很多, 说明其化学活性比  $C_{60}$  要大, 它对应于电子从最高占据轨道(HOMO)到最低空轨道(LUMO)的跃迁. 它的第一个定则允许的电子跃迁为从基态  $S_0$  到激发单态  $S_8$  的跃迁, 对应为电子从 (HOMO-8) 到 LUMO 的跃迁, 振子强度为 0.0103, 对应的吸收波长为 564.8 nm. 其最强吸收峰出现在 238.2 nm, 振子强度为 0.2382, 对应于电子从 (HOMO-10) 到 (LUMO+3) 的跃迁. 在它的二聚物  $C_{100}$  中, 第一激发单态的跃迁能为 1.3594 eV, 对应于电子从 HOMO 到 (LUMO+1) 的跃迁. 它的第一个定则允许的电子跃迁为基态  $S_0$  到激发单态  $S_2$  的跃迁, 对应为电子从 HOMO 到 LUMO 的跃迁, 振子强度为 0.0188, 对应的吸收波长为 901.0 nm, 与  $C_{50}$  相比其吸收峰的位置发生了较大红移. 其最强吸收峰出现在 572.2 nm, 振子强度为 0.1290, 对应于电子从 HOMO-4 到 LUMO+1 的跃迁. 在它的二聚物  $C_{101}$  中, 第一激发单态的跃迁能为 1.2422 eV, 对应于电子从 HOMO 到 LUMO 的跃迁. 同时它也是第一个定则允许的电子跃迁, 振子强度为 0.0082, 对应的吸收波长为 998.2 nm, 与  $C_{50}$  相比其吸收峰的位置发生了较大红移. 其最强吸收

表 2  $C_{50}$ 、 $C_{100}$  和  $C_{101}$  的电子吸收光谱

Table 2 The electronic absorption spectra of  $C_{50}$ ,  $C_{100}$ , and  $C_{101}$

		Excited state	Transition energy (eV)	$\lambda$ /nm	$f$	Transition nature
$C_{50}$	$S_1$		0.7626	1625.9	0.0000	MO <sub>150</sub> →MO <sub>151</sub>
	$S_8$		2.1949	564.8	0.0103	MO <sub>142</sub> →MO <sub>151</sub>
	$S_{16}$		3.0101	411.9	0.0203	MO <sub>148</sub> →MO <sub>152</sub>
	$S_{07}$		5.2051	238.2	0.2382	MO <sub>140</sub> →MO <sub>154</sub>
$C_{100}$	$S_1$		1.3594	912.1	0.0000	MO <sub>300</sub> →MO <sub>302</sub>
	$S_2$		1.3761	901.0	0.0188	MO <sub>300</sub> →MO <sub>301</sub>
	$S_{12}$		2.0198	613.8	0.0110	MO <sub>299</sub> →MO <sub>304</sub>
	$S_{19}$		2.1668	572.2	0.1290	MO <sub>296</sub> →MO <sub>302</sub>
$C_{101}$	$S_1$		1.2422	998.2	0.0082	MO <sub>303</sub> →MO <sub>304</sub>
	$S_7$		1.8037	687.4	0.0386	MO <sub>303</sub> →MO <sub>306</sub>
	$S_{16}$		2.0785	596.5	0.0527	MO <sub>302</sub> →MO <sub>307</sub>
	$S_{17}$		2.1751	570.3	0.1867	MO <sub>299</sub> →MO <sub>304</sub>

$f$ : oscillator strength

图2 C<sub>50</sub>、C<sub>100</sub> 和 C<sub>101</sub> 的三阶极化率与选取态数目的收敛情况Fig.2 Convergent behaviors of  $\gamma_{aaaa}$  with number of states for C<sub>50</sub>, C<sub>100</sub>, and C<sub>101</sub>

峰出现在 570.3 nm, 振子强度为 0.1867, 对应于电子从(HOMO-4)到(LUMO+1)的跃迁.

从上述讨论中可以看出, 当 C<sub>50</sub> 二聚后, 其电子吸收光谱无论是最大波长吸收峰还是最强吸收峰与 C<sub>50</sub> 富勒烯相比都发生了明显的红移.

### 2.3 不同光学过程中的三阶非线性极化率及其色散行为

在讨论三阶极化率与输入光子能量的变化之前, 有必要先讨论三阶极化率与选取态数目的收敛情况. 图 2 给出了在 DFMW 过程中 C<sub>50</sub>、C<sub>100</sub> 和 C<sub>101</sub> 的三阶极化率与选取态数目的收敛情况.

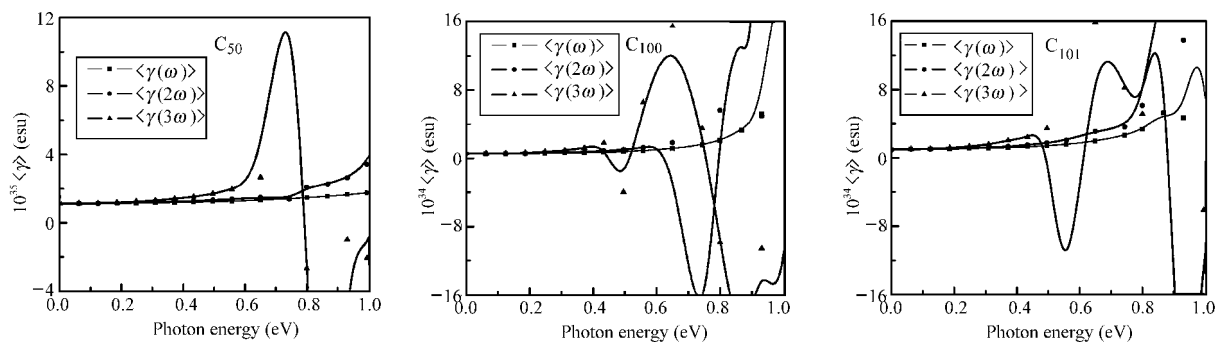
从图2中可以看出, C<sub>50</sub>的收敛较为缓慢, 因此对其截取了100个态. 而C<sub>100</sub>和C<sub>101</sub>的收敛较快, 对其截取了80个态. 从图2中可以看出, 对于C<sub>50</sub>富勒烯, 在第96个态之前曲线相对较平, 前96个态对 $\gamma_{zzz}$ 约有23%的贡献, 而从态97开始曲线变陡, 其中第97态对 $\gamma_{zzz}$ 的贡献约54%, 可见对C<sub>50</sub>的 $\gamma_{zzz}$ 值起主要贡献的态为第97态. 对于C<sub>100</sub>来说, 在图2中的a方向代表x轴方向, 也就是说其 $\gamma_{xxxx}$ 对 $\langle\gamma\rangle$ 贡献最大. 从图中可以看出, 对C<sub>100</sub>的 $\gamma_{xxxx}$ 贡献最大的态是第12态; 对于C<sub>101</sub>来说, 在图2中的a方向代表z轴方向, 也就是说其 $\gamma_{zzzz}$ 对

$\langle\gamma\rangle$ 贡献最大. 从图中可以看出, 对C<sub>101</sub>的 $\gamma_{zzzz}$ 贡献最大的态是第16态.

图 3 为频率范围从 0.0 到 1.0 eV·h<sup>-1</sup> 的不同光学过程的动态 $\langle\gamma\rangle$ 曲线图. 在输入光子能量为零的静态条件下, 同一个分子在不同物理过程中的 $\langle\gamma\rangle$ 值是一样的. 其相应值 C<sub>50</sub> 为  $0.11\times 10^{-34}$  esu, C<sub>100</sub> 为  $0.52\times 10^{-34}$  esu, C<sub>101</sub> 为  $1.00\times 10^{-34}$  esu. 可以看出, 静态时二聚物 C<sub>101</sub> 的 $\langle\gamma\rangle$ 值最大.

当输入的光子能量为 0.65 eV 时, C<sub>50</sub> 的 $\langle\gamma(\omega)\rangle$ 、 $\langle\gamma(2\omega)\rangle$ 和 $\langle\gamma(3\omega)\rangle$ 分别为  $0.13\times 10^{-34}$ 、 $0.15\times 10^{-34}$  和  $0.27\times 10^{-34}$  esu; C<sub>100</sub> 的 $\langle\gamma(\omega)\rangle$ 、 $\langle\gamma(2\omega)\rangle$ 和 $\langle\gamma(3\omega)\rangle$ 分别为  $1.1\times 10^{-34}$ 、 $1.8\times 10^{-34}$  和  $15.5\times 10^{-34}$  esu; C<sub>101</sub> 的 $\langle\gamma(\omega)\rangle$ 、 $\langle\gamma(2\omega)\rangle$ 和 $\langle\gamma(3\omega)\rangle$ 分别为  $2.0\times 10^{-34}$ 、 $3.1\times 10^{-34}$  和  $15.8\times 10^{-34}$  esu. 可以看出, 在输入光子能量为 0.65 eV 时, 二聚物 C<sub>101</sub> 的值同样是最大的.

从上述讨论中可以看出, C<sub>50</sub> 富勒烯二聚以后, 可以明显提高其三阶非线性极化率. 在 C<sub>50</sub> 中, 态97对三阶极化率的贡献最大, 其基态到第 97 激发单态的跃迁偶极矩和跃迁能分别为 3.4736 a.u 和 5.2051 eV; 在 C<sub>100</sub> 中, 态 12 对三阶极化率的贡献最大, 其基态到第 12 激发单态的跃迁偶极矩和跃迁能分别

图3 C<sub>50</sub>、C<sub>100</sub> 和 C<sub>101</sub> 的三阶极化率的色散行为Fig.3 Calculated dispersion behaviors of third-order polarizability for C<sub>50</sub>, C<sub>100</sub>, and C<sub>101</sub>

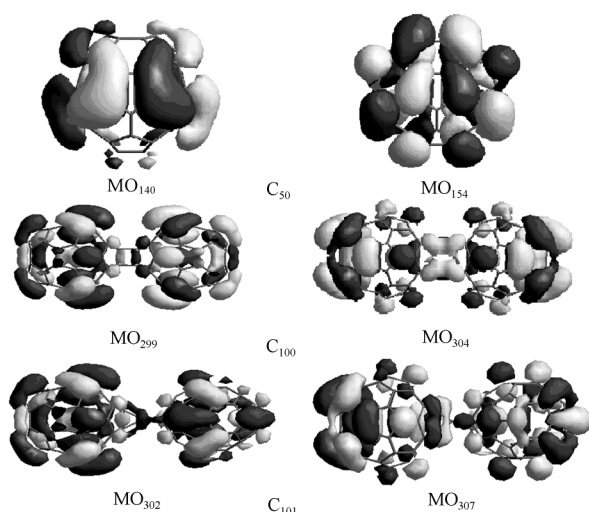


图4  $C_{50}$ 、 $C_{100}$  和  $C_{101}$  中对三阶极化率起主要贡献的电子跃迁形式的相应分子轨道

Fig.4 The corresponding molecular orbitals of electronic transition largely contributing to third-order polarizability for  $C_{50}$ ,  $C_{100}$ , and  $C_{101}$

为 1.1992 a.u 和 2.0198 eV; 在  $C_{101}$  中, 态 16 对三阶极化率的贡献最大, 其基态到第 16 激发单态的跃迁矩和跃迁能分别为 4.7577 a.u 和 2.0785 eV. 由此可以看出, 在  $C_{50}$  中, 尽管其跃迁偶极矩较大, 但由于其跃迁能也比较大, 从而使得其三阶极化率较小; 在  $C_{101}$  中, 它的跃迁能与  $C_{100}$  相差很小, 但由于其有较大的跃迁偶极矩, 从而使其有大的三阶极化率. 图 4 给出了对三阶极化率起主要贡献的电子跃迁形式的相应分子轨道, 从图 4 中可以看出, 在  $C_{50}$ 、 $C_{100}$  和  $C_{101}$  中, 其电子跃迁形式主要是  $\pi$ - $\pi$  跃迁, 同时发现在  $C_{50}$  的二聚体  $C_{100}$  和  $C_{101}$  中, 它们的电荷分布更为广泛, 也即电荷的离域性较大, 不单单是局限于某一  $C_{50}$  笼上, 由此也可以解释正是由于它们的电荷离域性的增强, 从而使其电子吸收光谱红移, 电子跃迁能减小, 最终导致其三阶非线性极化率的增强. 对于这两种不同的  $C_{50}$  富勒烯二聚物, 由于其单体间连接方式不同, 分子所属点群不同, 导致其电子结构也有所不同, [5,5]-[5,5]哑铃型二聚物  $C_{101}$  有着比 [2+2] 闭环型二聚物  $C_{100}$  更大的跃迁偶极矩, 从而也就有相对更大的三阶非线性极化率.

### 3 结论

$C_{50}$  富勒烯二聚以后, 其电子吸收峰发生了明显的红移, 三阶非线性极化率有了较大的提高. 分析其产生主要贡献的电子跃迁形式及相应的分子轨道成

分发现, 其吸收主要为  $\pi$ - $\pi$  跃迁产生, 在  $C_{50}$  的二聚体中, 电荷的离域性明显增强, 从而导致吸收峰的红移和跃迁能的降低, 最终导致了其三阶极化率的增强. 其中, [5,5]-[5,5]哑铃型二聚物  $C_{101}$  有着比 [2+2] 闭环型二聚物  $C_{100}$  更大的三阶非线性极化率.

### References

- 1 Wang, G. W.; Komatsu, K.; Murata, Y.; Shiro, M. *Nature*, **1997**, **387**: 583
- 2 Fabre, T. S.; Treleaven, W. L.; McCarley, T. D.; Newton, C. L.; Landry, R. M.; Saraiva, M. C.; Strongin, R. W. *J. Org. Chem.*, **1998**, **63**: 3522
- 3 Drago, N.; Tanibayashi, S.; Nakahara, K.; Nakao, S.; Shimotani, H.; Xiao, L.; Kitazawa, K.; Achiba, Y.; Kikuchi, K.; Nojima, K. *Chem. Commun.*, **1999**: 85
- 4 Zhao, Y. L.; Chen, Z. L.; Gao, X. F.; Qu, L.; Chai, Z. F.; Yuan, H.; Xing, G. M.; Yoshimoto, S.; Tsutsumi, E.; Itaya, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 11134
- 5 Sun, D.; Reed, C. A. *Chem. Commun.*, **2000**: 2391
- 6 Forman, G. S.; Tagmatarchis, N.; Shirohara, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **124**: 178
- 7 Gromov, A.; Ballenweg, S.; Giesa, S.; Lebedkin, S.; Hull, W. E.; Krättschmer, W. *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, **267**: 460
- 8 Xie, S. Y.; Gao, F.; Lu, X.; Huang, R. B.; Wang, C. R.; Zhang, X.; Liu, M. L.; Deng, S. L.; Zheng, L. S. *Science*, **2004**, **304**: 699
- 9 Xie, R. H.; Bryant, G. W.; Cheung, C. F.; Smith, V. H.; Zhao, J. J. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **121**: 2849
- 10 Xu, X. F.; Xing, Y. M.; Yang, X.; Wang, G. C.; Cai, Z. S.; Shang, Z. F.; Pan, Y. M.; Zhao, X. Z. *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, **101**: 160
- 11 Lu, X.; Chen, Z. F.; Thiel, W.; Schleyer, P. v. R.; Huang, R. B.; Zheng, L. *J. Am. Soc. Chem.*, **2004**, **126**: 14871
- 12 Zhechkov, L.; Heine, T.; Seifert, G. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 11733
- 13 Yang, Y.; Wang, F. H.; Zhou, Y. S. *Phys. Rev. A*, **2005**, **71**: 013202
- 14 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003
- 15 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 16 Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 8218
- 17 Bauemschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **256**: 454
- 18 Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 4439
- 19 Pierce, B. M. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**: 791
- 20 Orr, B. J. J.; Ward, F. *Mol. Phys.*, **1971**, **20**: 513
- 21 Li, X. D.; Cheng, W. D.; Wu, D. S.; Zhang, H.; Gong, Y. J.; Lan, Y. Z. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **380**: 480