

[通 讯]

C₆₀ 腈胺类衍生物的合成及三阶非线性光学性质*

李宏波 韩 峰 陈慧英 羌 笛 王树峰¹ 黄文涛¹ 龚旗煌¹

(北京大学化学与分子工程学院, ¹北京大学物理系, 北京 100871)

关键词: C₆₀, 非线性光学, 电荷转移

学科代码: B030703

C₆₀ 的三阶非线性光学性质的研究是近年来富勒烯物理化学性质的研究热点之一^[1]. 研究显示, 尽管 C₆₀ 具有三维共轭的 π 电子体系, 其本身并不具有大的三阶非线性系数^[2,3]. 但由于 C₆₀ 分子具有较低的三重简并 LUMO 能级, 显示出较强的电负性, 能够与适当的供电子体形成相应的电荷转移体系, 其三阶非线性系数可提高一至两个量级^[3-6]. 本文通过合成 C₆₀ 的腈胺和双聚腈胺衍生物及其 Fe(III) 配合物, 对其三阶非线性光学性质及电荷转移作了初步探讨.

1 合成及表征

实验所用试剂均为分析纯, C₆₀ 由北京大学化学系无机化学研究所提供 (纯度 > 99.5%), 腈胺、双聚腈胺为 Sigma 公司产品.

1.1 C₆₀ 腈胺衍生物

20 mg C₆₀ 溶于 20 mL 甲苯中, 350 mg 腈胺(NH₂CN) 及 50 mg 相转移催化剂四丁基碘化铵溶于 10 mL 1.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中, 在室温搅拌下进行两相反应, 直至甲苯相紫色逐渐褪去, 水相由无色变为褐色悬浊液, 反应完全需时 14 d. 分出水相, 向其中加入适量乙醇使沉淀完全, 离心分出沉淀. 沉淀用甲苯洗去未反应的 C₆₀, 再分别用丙酮、甲醇各洗三次, 真空干燥.

FT-IR 显示 1442、590、539 cm⁻¹ 为 C₆₀ 骨架振动峰, 3426 及 2150 cm⁻¹ 分别为 N-H 及 C≡N 振动峰. FAB-MS 在 906 处的峰为 C₆₀(NH₂CN)₅ 分子失去两个碳的碎片峰. 元素分析结果显示, 平均加成到 C₆₀ 上的腈胺分子数为 5, 与质谱结果相一致. 故其分子式可简写为 C₆₀(NH₂CN)₅.

1.2 Fe(III) 配合物的制备

将 0.001 mol·L⁻¹ 的 Fe(NO₃)₃ 水溶液逐滴加入至 0.001 mol·L⁻¹ 的 C₆₀(NH₂CN)₅ 水溶

1996-06-11 收到初稿, 1999-08-08 收到修改稿. 联系人: 羌 笛. * 国家自然科学基金 (No. 19525412 及 19884001) 及国家“攀登”计划资助项目

液中至过量, 并始终控制体系的 pH 值 < 2 , 常温搅拌下反应 2h, 溶液逐渐变混. 将反应液离心, 得棕色沉淀, 沉淀用蒸馏水洗涤多次, 以除去未反应的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{C}_{60}(\text{NH}_2\text{CN})_5$, 再用丙酮、甲醇各洗涤三次, 真空干燥.

FT-IR 显示 2150 cm^{-1} 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 峰移动至 2188 cm^{-1} , 远红外显示 384 cm^{-1} 处为 Fe-N 配位键的特征振动. 元素分析及 ICP 结果显示一个 Fe(III) 离子与一个 $\text{C}_{60}(\text{NH}_2\text{CN})_5$ 分子配位, 配合物分子组成可表示为 $\text{C}_{60}[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CN})_5](\text{NO}_3)_3$.

1.3 C_{60} 双聚脲胺衍生物及 Fe(III) 配合物的制备

用同样方法制备了 C_{60} 双聚脲胺 ($\text{NH}_2\text{CN}(\text{CNH}_2)$) 衍生物及 Fe(III) 配合物. FAB 质谱及元素分析显示平均加成到 C_{60} 上的双聚脲胺分子数为 5, 元素分析及 ICP 结果显示一个 Fe(III) 与一个 $\text{C}_{60}(\text{NH}_2\text{CN}(\text{CNH}_2))_5$ 分子配位, 其配合物组成可表示为 $\text{C}_{60}[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CN}(\text{CNH}_2))_5](\text{NO}_3)_3$. 值得指出的是, C_{60} 与双聚脲胺的反应比其与脲胺单体更易进行. 在相同条件下, C_{60} 与双聚脲胺的反应只需一天, 而 其与脲胺单体的反应需 14 d 以上. 对此的解释为双聚脲胺比脲胺单体有更强的供电子能力, 更易与 C_{60} 产生电荷转移而增大了其反应活性.

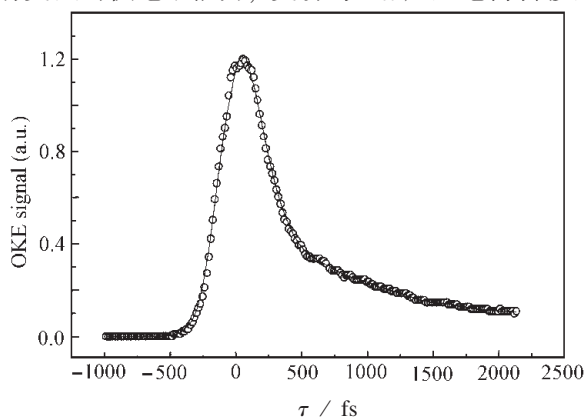


图 1 CS_2 光 Kerr 曲线

Fig. 1 The OKE response of CS_2

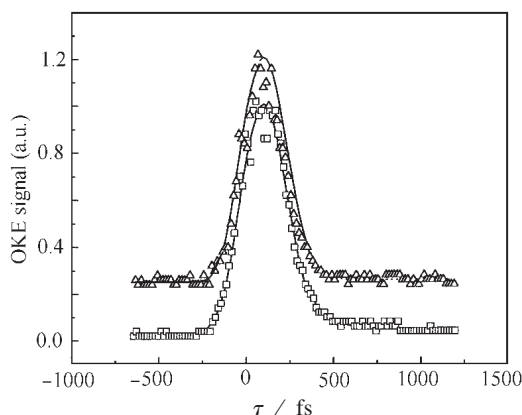


图 2 C_{60} 邻二甲苯溶液及溶剂光 Kerr 曲线

Fig. 2 The OKE response of C_{60} o-xylene solution (triangle) and pure o-xylene (square)

2 结果与讨论

2.1 三阶非线性光学系数的测定

通过飞秒超快光 Kerr 效应测定了 C_{60} 母体及其脲胺、双聚脲胺及 Fe(III) 衍生物的三阶非线性光学系数.

激光光源使用飞秒 Ti: Sapphire (Mira 900F, Coherent Co. Ltd, USA) 激光器, 频率 76 MHz, 工作波长为 810 nm. 飞秒激光脉冲经分束镜分成光强为 10:1 的两束光, 分别用作泵浦光和探测光束. 理论上光 Kerr 效应可以作为一个简并四波混频过程来处理, Kerr 效应的信号光强:

$$I \propto (\chi^{(3)}/n)^2 L^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe}} [(1 - e^{-\alpha L}) / (\alpha L)]^2 e^{-\alpha L}$$

其中 α 是样品的吸收系数, L 是样品池的长度, n 是样品的折射率, $\chi^{(3)}$ 为三阶非线性极化率. 在相同条件下, 测量样品的 Kerr 信号 I_s 及参比样品的信号 I_r , 然后利用公式:

$$|\chi_s^{(3)}| = |\chi_r^{(3)}| \times \left(\frac{I_s}{I_r}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n_s}{n_r}\right)^2 \quad (1)$$

即可得到样品的三阶非线性极化率 $|\chi^{(3)}|$ 值. 选用 CS_2 作为参比样品, 当采用的激光脉冲宽度 100 fs 时, 已知 CS_2 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $1.0 \times 10^{-13} \text{esu}^{[7]}$. 本实验中, 样品及参比样品的吸收可忽略.

与三阶非线性极化率表征样品宏观非线性系数 $\chi^{(3)}$ 相对应, γ 表示单个分子的三阶光学非线性系数. 考虑局域场修正后, 有:

$$\gamma = \frac{\chi^{(3)}}{NL} \quad (2)$$

其中 N 为分子的数密度. L 为局域场修正系数, 由公式 $[(n^2 + 2)/3]^4$ 给出, 由于所测样品浓度很稀, 可将 n 看做溶剂的折射率.

首先测定了标准参比 CS_2 的光 Kerr 信号, 如图 1 所示. 可以看出, 信号为双指数衰减, 结果与以前的报导相一致^[8,9], 证明该光路可行.

接着测定了 C_{60} 邻二甲苯溶液及溶剂邻二甲苯的光 Kerr 信号, 如图 2 所示. 由图中可以看出, 两条曲线有大致相同的动力学过程和峰强. 由此可以推断, 在 810 nm 处飞秒时间域内测量, C_{60} 的三阶非线性光学效应几乎测量不到. 若假设在此溶液中, C_{60} 的三阶非线性极化率是邻二甲苯的 10%, 其 γ 值的上限为 $9 \times 10^{-35} \text{esu}$, 这个数值与 Geng 与 Wright 等人报导的用非简并四波混频在 308 nm 处测得的 $\gamma(3.7 \times 10^{-35} \text{esu})$ 值相近.

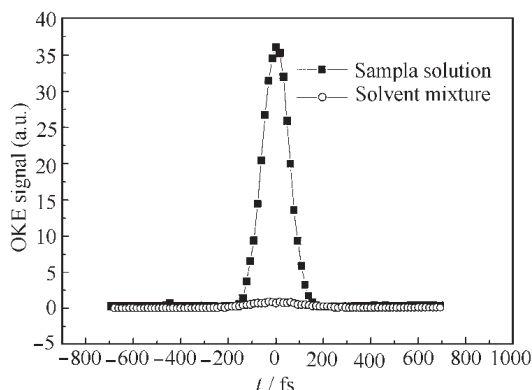


图 3 C_{60} 双聚脲胺溶液($1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)及溶剂光 Kerr 曲线

Fig. 3 The OKE response of C_{60} dicyandiamide solution with a molar concentration of 1.0×10^{-3} (square) and pure solvent (circle)

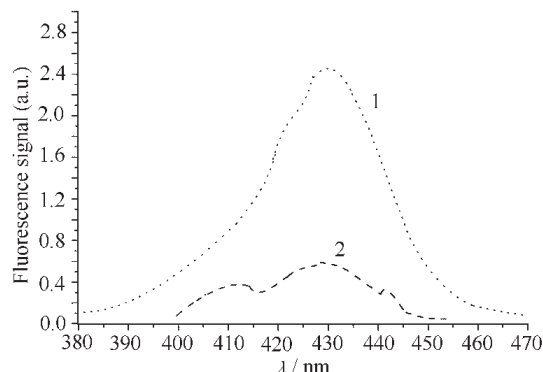


图 4 C_{60} -脲胺及其 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物荧光图谱

Fig. 4 The fluorescence spectra of C_{60} -aminonitrile and its $\text{Fe}(\text{III})$ complex
1) C_{60} -aminonitrile, 2) C_{60} -aminonitrile $\text{Fe}(\text{III})$ complex

然后测定了 C_{60} -脲胺、 C_{60} -双聚脲胺及其相应 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物的光 Kerr 信号. 图 3 为 C_{60} -双聚脲胺($1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在 $\text{DMSO-H}_2\text{O}(9:1)$ 溶液及溶剂的光 Kerr 信号, 可以看出, 衍生物溶液具有比溶剂大得多的信号. 利用公式(1)、(2), 计算出了衍生物的 γ 值, 结果列于表 1. 由表 1 可知, 相对于 C_{60} 母体而言, 其脲胺衍生物的非线性系数 γ 提高了两个量级, 而双聚脲胺衍生物又比脲胺单体衍生物提高约 4 倍. 同时, Fe 的络合相应降低了分子的非线性响应.

2.2 荧光光谱的测定

用 FL4500 荧光光度计(Xe 灯光源)测定了 $\text{C}_{60}(\text{NH}_2\text{CN})_5$ 及其 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物的荧光光谱, 如图 4 显示, 二者在 320 nm 处均可激发 430 nm 荧光, 但 $\text{Fe}(\text{III})$ 的引入大大降低了荧光强度

(强度由 2.5 a. u. 降至 0.5 a. u.).

2.3 讨论

以上结果显示, 脒胺及双聚脒胺的引入, 产生了相应的电荷转移, C_{60} 母体接受部分电荷, 由此大大提高了三阶非线性系数, 这一结果与我们以前的结果^[4, 10]及其它理论、实验结果^[5, 6, 11, 12]相一致.

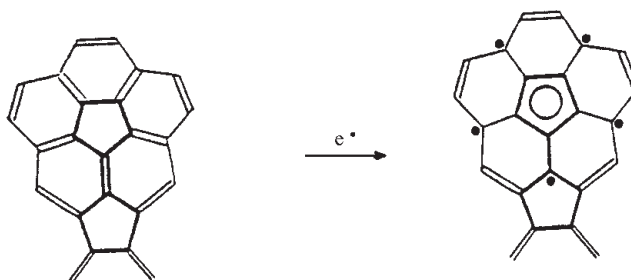


图 5 Pyracyclene 环烯结构及其电荷转移示意图

Fig. 5 Diagram of Pyracyclene structure and its charge transfer

在我们以前的工作中, 合成并测定了 C_{60} -多聚脒胺链衍生物的 γ 值, 为 $3.2 \times 10^{-33} \text{esu}$ ^[4]. 尽管 C_{60} -多聚脒胺衍生物的脒胺链平均共轭重复单元数多达 6, 但该衍生物为单加成产物, 即每个 C_{60} 球体上只加成一条链. 为提高体系的三阶非线性响应, 我们合成了多加成衍生物: C_{60} -脒胺及 C_{60} -双聚脒胺衍生物, 其 γ 值比 C_{60} -多聚脒胺链衍生物大了近一个量级. 其主要原因在于, C_{60} 分子为避免产生五员环内双键, 而采取 pyracyclene 环烯结构, 如图 5 所示. 在接受一个电子后, 该结构可转变为芳香五员环而大大提高离域效果^[13]. 因 C_{60} 分子内共有六个此类结构, 故 C_{60} 最多可接受六个电子. 因此多加成产物相对于单加成产物能更大幅度地通过电荷转移而提高分子离域程度以提高其三阶非线性光学响应. 最近的研究也有类似的结论, Wright 等人^[5, 6]发现, C_{60} 多电子还原所形成的 C_{60}^{3-} 的 γ 值 ($7.6 \times 10^{-33} \text{esu}$) 远大于单电子还原产物 C_{60}^- 的 γ 值 ($2.4 \times 10^{-33} \text{esu}$).

表 1 C_{60} 及其衍生物的三阶非线性光学系数 γ

Table 1 Third order optical nonlinearity of C_{60} and its derivative

| Samples | $10^{-35} \gamma / \text{esu}$ |
|---|--------------------------------|
| C_{60} | 9* |
| $C_{60}(\text{NH}_2\text{CN})_5$ | 1200 |
| $C_{60}[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CN})_5](\text{NO}_3)_3$ | 890 |
| $C_{60}(\text{NH}_2\text{C}(\text{N})\text{CNH}_2)_5$ | 4400 |
| $C_{60}[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CN}(\text{NCNH}_2)_5)](\text{NO}_3)_3$ | 3100 |

* Estimated high-limit value

二聚脒胺由于其更强的供电子能力及更长的共轭链结构, 其衍生物的 γ 值比脒胺单体衍生物提高约 4 倍. $\text{Fe}(\text{III})$ 的引入之所以降低了 γ 值, 我们认为这是由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 为高阶阳离子, 具有强的接受电子能力, 它的引入削弱了电荷向 C_{60} 的转移, 并导致电荷反向转移至 Fe 离子上, 从而降低了 γ 值.

3 结论

合成了 C₆₀ 腈胺及双聚腈胺衍生物及其 Fe(III) 络合物, 通过飞秒超快 Kerr 效应测定了其三阶非线性光学系数 γ . 结果表明, 腈胺类基团的引入能大大提高 C₆₀ 母体的三阶光学非线性系数 γ , 且多加成产物的 γ 值远大于单加成产物, 而金属离子的络合则相应降低其 γ 值, 这些都与分子体系的电荷转移效果有密切关系.

参 考 文 献

- 1 Huang H, Gu G, Yang S. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **272**: 427
- 2 Geng J, Wright J C. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **249**: 105
- 3 Wang Y, Cheng L T. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 1530
- 4 Li J, Wang S, Yang H, Gong Q, An X, Cheng H, Qiang D. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **288**: 175
- 5 Lascola R, Wright J C. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **269**: 79
- 6 Lascola R, Wright J C. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **290**: 117
- 7 Minoshima K, Taiji M, Kobayashi T. *Opt. Lett.*, **1991**, **16**: 1683
- 8 Kalpouzos C, Lotshaw W T, McMorrow D, Kenney-Wallace G A. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 2028
- 9 Greene B I, Farrow R C. *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, **98**: 273
- 10 Zhang T, Feng W, Yang H, An X, Chen H, Qiang D. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **301**: 343
- 11 Iglesias M, Santos A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, **248**: 67
- 12 Zhang T, Li J. *et al. Opt. Comm.*, **1998**, **150**: 201
- 13 Taylor R, David R M. Walton, *Nature.*, **1993**, **363**: 689

Synthesis And Third-order Optical Nonlinearity of C₆₀ Derivative*

Li Hongbo Han Feng Chen Huiying Qiang Di Wang Shufeng¹ Huang Wentao¹ Gong Qihuang¹
(*Department of Chemistry, Peking University, ¹Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract We have synthesized the C₆₀ aminonitrile and dicyandiamide derivatives and their Fe(III) complex. The second-order hyperpolarizability γ for these derivatives has been measured by using the femtosecond optical Kerr effect at 810 nm. The relation between the value of γ and the characteristic of charge transfer has been investigated.

Keywords: C₆₀, Third-order optical nonlinearity, Charge transfer

Received 1999-06-11. Revised 1999-08-08. Correspondent: Qiang Di. *The Project Supported by NSFC and the National Climbing