

文章编号: 1001-3806(2012)03-0330-04

山梨酸酯类 C_{60} 衍生物的合成及非线性光学性质

李 丽¹, 刘 冰¹, 陈改荣¹, 刘书芝^{1,2}, 唐光诗²

(1. 新乡学院 化学与化工学院, 新乡 453003; 2. 北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 为了更深入地探讨 C_{60} 衍生物的非线性光学性质, 用 5-(2-硫甲基-4-甲基)-嘧啶基-戊二炔-1-醇山梨酸酯与富勒烯 C_{60} 进行加成反应, 获得了一种新型的山梨酸酯类 C_{60} 衍生物, 用 MALDI-TOF-MS, IR, UV-vis, ¹H NMR, DEPT 和 ¹³C NMR 进行了结构表征。利用 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 激光脉冲以及 z 扫描技术和光限幅实验研究了该化合物的非线性折射和光限幅特性, 并获得了 3 阶非线性光学系数和非线性吸收系数。结果表明, C_{60} 衍生物有很强的非线性吸收和非线性折射, 并具有较低的光限幅阈值, 是一种非常有前途的非线性光学材料。

关键词: 非线性光学; 表征; z 扫描; 光限幅; C_{60} 衍生物; 嘧啶环取代二炔

中图分类号: O621.3 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.03.011

Synthesis and nonlinear optical properties of C_{60} derivative by sorbate

LI Li¹, LIU Bing¹, CHEN Gai-rong¹, LIU Shu-zhi^{1,2}, TANG Guang-shi²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to study the nonlinear optical properties of C_{60} derivative, a new bridged C_{60} derivative was prepared through the interaction between 5-(2-methylthio-4-methyl-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadiyne-1-ol-sorbate and C_{60} . The molecular structure was identified and characterized by MALDI-TOF-MS, IR, UV-vis, ¹H NMR, DEPT and ¹³C NMR spectra. The optical nonlinear properties were investigated by z-scan technique and optical limiting experiment with Q-switched, double frequency ns/ps Nd:YAG laser pulse. The experimental results show that the values of third-order optical nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$ and nonlinear absorption coefficient β . The lower value of optical limiting clamp of C_{60} derivative were also found. It has a good optical limiting performance.

Key words: nonlinear optics; characterization; z-scan; optical limiting; C_{60} derivative; diacetylene substituted by pyrimidine

引 言

随着激光在军事上的广泛应用, 迫切需要一种理想的光限幅材料, 以有效地保护人眼及光学器件^[1-2]。 C_{60} 具有优异的非线性光学性能, 但 C_{60} 溶解性能不好, 使其应用受到限制。为了克服 C_{60} 的不足之处, 充分利用它独特的性质, 用其它的基团对 C_{60} 进行化学修饰是可行的途径。以 C_{60} 为母体的复合材料及其衍生物的非线性光学研究已有大量报道^[3-10]。

共轭双炔类有机分子具有较好的非线性, 如果将

其与 C_{60} 进行反应, 可设计合成一类新的非线性光学材料^[11-14]。将 C_{60} 与双炔类化合物结合在一起设计非线性光学材料是一个有意义的设想。作者正是在这一研究背景下, 设计合成了新型的嘧啶环取代二炔类 C_{60} 衍生物(5-(2-methylthio-4-methyl-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadiyne-1-ol-sorbate- C_{60} , C_{60} SPD) 通过红外、紫外、核磁和质谱对其结构进行了表征, 并用 z 扫描技术和光限幅实验研究了它们的非线性光学性质。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

C_{60} (质量分数为 0.999) 购自河北天安集团; 5-(2-硫甲基-4-甲基)-嘧啶基-戊二炔-1-醇山梨酸酯(5-(2-methylthio-4-methyl-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadiyne-1-ol-sorbate, SPD) 按参考文献[15]中的制备, 溶剂使用前先纯化。

基金项目: 河南省重点科技攻关资助项目 (112102210433)

作者简介: 李 丽 (1980-), 女, 助教, 硕士, 主要从事有机功能材料方面的研究工作。

E-mail: liliengineer@163.com

收稿日期: 2011-03-04; 收到修改稿日期: 2011-03-16

仪器与测试方法: 高压汞灯为 Riko UVL-400P (100W); UV-vis 谱在 SHIMADZU 公司 UV-2501PC 型紫外可见分光光度计上测试; FTIR 在德国 BRUKER Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪上测试, KBr 压片; ¹H NMR, ¹³C NMR 在 Varian 公司 INOVA500 型超导核磁共振仪上测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标。

1.2 嘧啶环取代二乙炔类 C₆₀ 衍生物 (C₆₀ SPD) 的合成

嘧啶环取代二乙炔类 C₆₀ 衍生物的合成路线如图 1 所示。

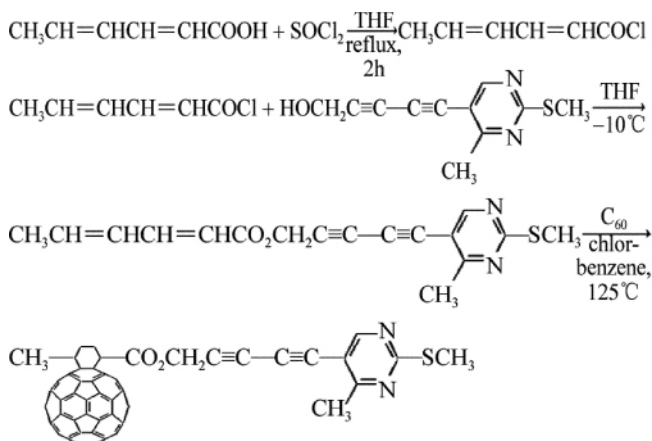


Fig. 1 Reaction scheme of C₆₀SPD

称取 250mg (0.35mmol) C₆₀ 和 130mg (0.42mmol) SPD, 溶于 250mL 干燥的氯苯中, 氮气保护和避光条件下, 于 125°C 反应 14h。反应液用真空旋转蒸发仪处理, 出去溶剂, 得到黑棕色固体, 分别用正己烷、丙酮、乙醇、蒸馏水依次洗涤各 5 次, 所得固体 38°C 真空干燥 18h, 得到 126mg 纯的 C₆₀ SPD, 产率 20% (以消耗 C₆₀ 计)。

1.3 C₆₀ SPD 的特征

C₆₀ SPD 的 MALDI-TOF MS 如图 2 所示, 基峰质荷比 $m/z = 1033$ 为准分子离子峰, 即 $[M+1]^+$ 峰, 没有得到分子离子峰, 这是由于嘧啶环和炔键部分富含电子, 易于与 H⁺ 形成 $[M+H]^+$ 所造成的。次强峰 $m/z = 720$ (95%) 为 C₆₀ 的碎片离子, $m/z = 1049$ 为分子的氧化峰。

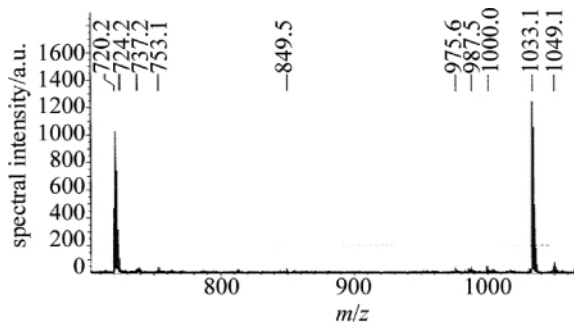


Fig. 2 MALDI-TOF-MS spectra of C₆₀SPD

C₆₀ SPD 的 IR (KBr, 波数的单位为 cm⁻¹) 如图 3 所

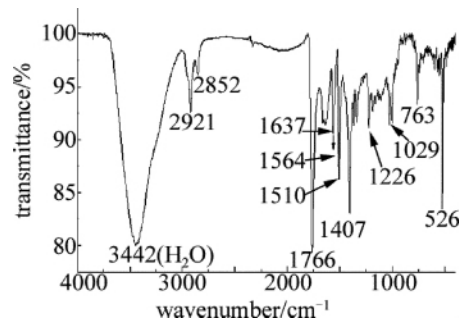


Fig. 3 IR spectra of C₆₀SPD

示。2921cm⁻¹, 2852cm⁻¹ (w, CH₂, CH₃), 1766cm⁻¹ (vs, C=O), 1637cm⁻¹ (w), 1564cm⁻¹ (w), 1510cm⁻¹ (s) (嘧啶环), 1407cm⁻¹ (vs), 1226cm⁻¹ (w), 1029cm⁻¹, 1003cm⁻¹ (w, C—O—C), 763cm⁻¹ (m), 526cm⁻¹ (s, C₆₀)。其中 w, m, s, vs 分别表示弱、中强、强、非常强。

C₆₀ SPD 的 UV-vis (CHCl₃) 如图 4 所示, 有两个明显的吸收峰, 波长分别 262nm 和 269nm。

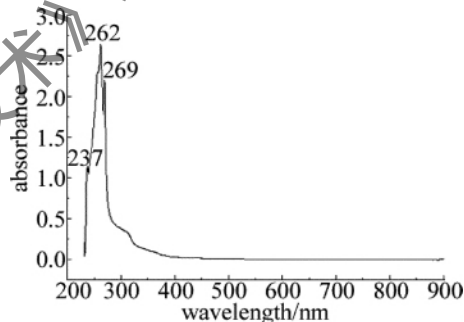


Fig. 4 UV-vis spectra of C₆₀SPD in CHCl₃ solution

C₆₀ SPD 的 ¹H NMR (CS₂, 500MHz) 如图 5 所示: δ : 8.21Hz (s, 1H, C₆H₃N₂-H), 5.33Hz (q, $J = 18$ Hz, 2H, OCH₂), 4.642Hz (t, $J = 3$ Hz, 1H, CH), 3.81Hz (M, 1H, CH), 3.690Hz (ddd, $J = 13$ Hz, $J = 9.5$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H, CH₂), 2.497Hz (s, 3H, Ar-CH₃), 2.486Hz (s, 3H, SCH₃), 1.970Hz (ddd, $J = 13$ Hz, $J = 4.5$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H, CH₂), 1.583Hz (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH₃)。其中, s 指单峰, t 指三重峰, q 指四重峰, M 指多重峰, d 指二重峰, ddd 是指 3 个二重峰, J 是耦合常数 (单位是 Hz), δ 是化学位移。

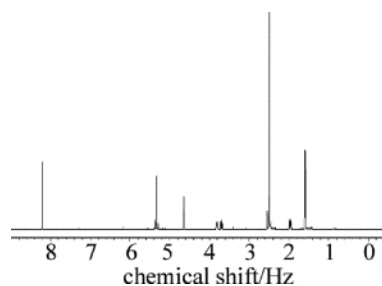
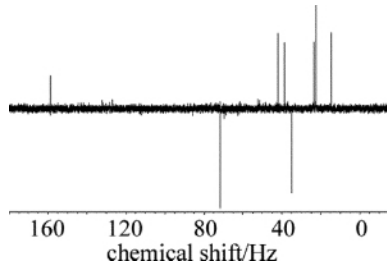


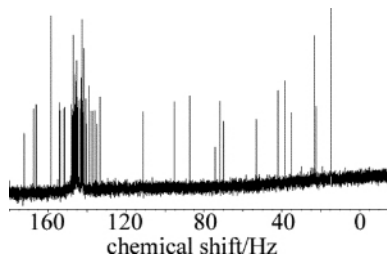
Fig. 5 ¹H NMR spectra of C₆₀SPD (CS₂, 500MHz)

C₆₀ SPD 的 DEPT (CS₂, 125.6MHz) 如图 6 所示 (谱图数据中显示的 Ar 代表苯环), δ : 14.823Hz (CH₃),

Fig. 6 DEPT spectra of $C_{60}SPD$ (CS_2 , 125.6 MHz)

22.504 Hz (CH_3), 23.509 Hz (CH_3), 35.036 Hz (CH_2), 38.489 Hz (CH), 41.923 Hz (CH), 71.683 Hz (CH_2), 158.596 Hz ($HC=$, Ar)。

$C_{60}SPD$ 的 ^{13}C NMR (CS_2 , 125.6 MHz) 如图 7 所示, δ : 14.823 Hz (SCH_3), 22.504 Hz (CH_3), 23.509 Hz (CH_3), 35.036 Hz (CH_2), 38.489 Hz (CH), 41.923 Hz (CH), 53.023 Hz ($C_{60}-sp^3$), 70.067 Hz ($-C$), 71.683 Hz (CH_2O), 74.418 Hz ($C_{60}-sp^3$), 87.191 Hz ($C\equiv$), 95.254 Hz ($C\equiv$), 111.473 Hz (Ar), 133.386 Hz ($C\equiv$), 135.017 Hz (1C), 135.770 Hz (1C), 136.908 Hz (1C), 137.832 Hz (1C), 139.181 Hz (1C), 140.502 Hz (1C), 140.796 Hz (1C), 141.679 Hz (2C), 141.801 Hz (1C), 141.885 Hz (1C), 142.095 Hz (1C), 142.171 Hz (1C), 142.229 Hz (1C), 142.309 Hz (1C), 142.401 Hz (1C), 142.473 Hz (1C), 142.523 Hz (2C), 142.871 Hz (1C), 142.982 Hz (1C), 142.997 Hz (2C), 143.058 Hz (1C), 143.230 Hz (1C), 143.398 Hz (1C), 144.582 Hz (1C), 144.658 Hz (1C), 144.708 Hz (1C), 144.868 Hz (1C), 144.945 Hz (1C), 145.315 Hz (1C), 145.437 Hz (1C), 145.644 Hz (2C), 145.728 Hz (1C), 145.773 Hz (1C), 145.854 Hz (1C), 145.938 Hz (1C), 145.987 Hz (1C), 146.148 Hz (1C), 146.461 Hz (1C), 146.499 Hz (2C), 146.518 Hz (1C), 146.698 Hz (1C), 146.835 Hz (1C), 146.900 Hz (2C), 146.981 Hz (1C), 147.286 Hz (1C), 147.706 Hz (1C), 147.932 Hz (1C), 151.415 Hz (1C), 151.614 Hz (1C), 154.039 Hz (1C), 154.402 Hz (1C) ($C_{60}-sp^2$), 158.596 Hz ($HC=$), 166.094 Hz ($C=$), 167.710 Hz ($C=O$), 167.767 Hz (Ar), 172.309 Hz (Ar)。

Fig. 7 ^{13}C NMR spectra of $C_{60}SPD$ (CS_2 , 125.6 MHz)

综合以上谱图,得到了目标化合物 $C_{60}SPD$ 。又从图 4 可知,在大于 450 nm 波长时,该化合物无明显线

性吸收,是非常好的非线性光学材料^[2]。

2 非线性光学性质

2.1 非线性光学实验

激光光源为调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲系统 (Continuum 公司) 输出光波长 532 nm, 半峰全宽 8 ns, 重复频率 10 Hz。在 z 扫描实验中, $C_{60}SPD$ 的甲苯溶液在焦距为 30 cm 的透镜焦点附近沿光路传播方向移动。透过率由两个积分能量计 D_1 和 D_2 检测,由 T_{D_2}/T_{D_1} 测得的比值直接反映非线性折射的强弱。实验光路如图 8 所示。激光脉冲能量为 160 μJ 。样品溶液放在 2 mm 厚的比色皿中,线性透过率为 73%,分束片的分束比为 1:1。光限幅实验跟 z 扫描实验类似,不同的是将样品放在 D_1 的后面,同时移去 D_2 前的小孔,并且将样品固定在纯折射归一化透过率的谷值处,光路如图 9 所示。测量时调节衰减棒 At (Newport 公司) 可连续调节脉冲的能量,由能量计 D_1 和 D_2 监测输入和输出的能量。样品溶液放在 5 mm 厚的比色皿中,线性透过率为 60%。

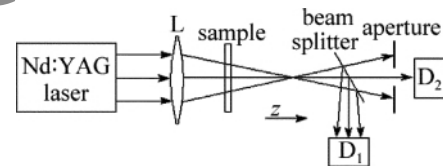


Fig. 8 Experimental set-up of z-scan

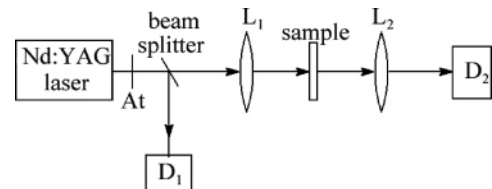
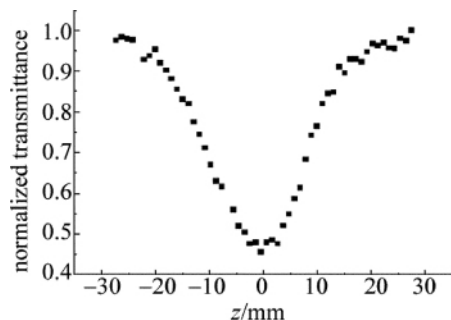


Fig. 9 Experimental set-up of optical limiting

2.2 结果与讨论

2.2.1 非线性光学性质 鉴于 3 阶非线性光学系数是衡量非线性光学材料的重要指标之一,采用了光路简单、灵敏度高的 z 扫描技术来观察其非线性光学效果。开孔 z 扫描归一化能量透过率实验结果如图 10 所示。

Fig. 10 Result of open aperture z-scan for $C_{60}SPD$ (linear transmission is 73%)

由图中可以看出 样品呈现了较强的非线性吸收, 谷值达 0.45。从线性吸收谱(见图 4)可以看出 样品在 532nm 附近没有任何吸收峰,说明在此波长的线性吸收非常弱,这表明其非线性吸收来自样品的激发态吸收。样品在焦点时照射光强最大,但透过率却最低,说明样品的吸收随光强的增加而增加,即为反饱和吸收。由参考文献[16]中提供关于 z 扫描理论的计算公式,计算出了样品的非线性吸收系数为 $\beta = 1.63 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ 非线性折射率 $n_2 = 1.45 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 3 阶非线性系数为 $\chi^{(3)} = 5.4 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。

由实验结果可以看出, C₆₀SPD 呈现了较强的非线性吸收和非线性折射,具有较大的 3 阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 。原因归结于:富勒烯衍生物结构越不对称越有利于非线性光学响应。这是由于衍生物中的 π 电子被大量保存,引入的功能基团破坏了 C₆₀ 的对称中心,偶极矩变大,同时引入的功能基团与 C₆₀ 形成共轭体系时,体系的电荷转移趋势会增大,从前线分子轨道能量与组成都会改变,使基态和激发态的差值增大,其非线性系数会明显增大^[3]。

2.2.2 光限幅 为了研究样品的光限幅特性的强弱,作者对样品的光限幅特性进行了测量,结果如图 11 所示。由图 11 可以看出,当输入光强为 500 μJ 时,输出光强约 96 μJ ,输入光强继续增大,输出光强基本不变,即光限幅箝位值约为 96 μJ ,开始箝位时的输入光强为 500 μJ 。而光限幅箝位值是最能直接反映材料限幅性能的一项重要指标,光限幅箝位值越小,则材料的光限幅效应越强。

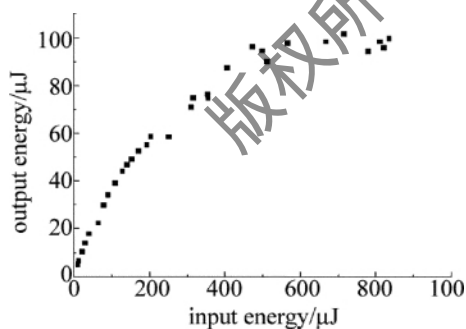


Fig. 11 Experimental result of optical limiting for C₆₀SPD in toluene solution

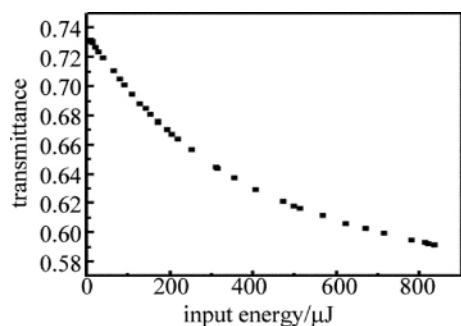


Fig. 12 Transmittance curve of C₆₀SPD

将上述结果稍作变换,可得 C₆₀SPD 对 532nm 和 8ns 激光的透射率变化曲线,结果如图 12 所示。从图中能进一步看出 C₆₀SPD 有明显的光限幅特性,随入射光强增加,透射率迅速下降,吸收系数迅速增加。

综上所述,由开孔 z 扫描实验结果知道, C₆₀SPD 具有很强的激发态吸收和折射,因此,样品强的光限幅效应起源于强的非线性吸收和非线性折射。由光限幅实验又进一步验证了 C₆₀SPD 有较强的非线性和光限幅效应,富含电子的嘧啶环取代二炔与电负性的 C₆₀ 母体相键连,明显提高了材料的非线性光学特性。

3 结 论

在 532nm 和 8ns 激光脉冲条件下研究了氮杂桥 C₆₀ 嘧啶环取代二炔衍生物 C₆₀SPD 的非线性和光限幅特性。根据 z 扫描理论计算求得了非线性吸收系数为 $\beta = 1.63 \times 10^{-10} \text{ m/W}$, 3 阶非线性系数为 $\chi^{(3)} = 5.4 \times 10^{-12} \text{ esu}$; 通过光限幅实验发现 C₆₀SPD 具有较低的光限幅箝位值。对于光限幅材料而言, C₆₀ 衍生物不论在材料上还是在应用上都是一个值得研究的课题,进一步的研究工作正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] SCHICK G, JARROSSON T. Formation of an effective opening within the fullerene core of C₆₀ by an unusual reaction sequence [J]. *General & Introductory Chemistry*, 1999, 38(16): 2360-2363.
- [2] ISSACS L, WEHRIG A, DIEDERICH F. Improved purification of C₆₀ and formation of σ - and π -homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1993, 76(3): 1231-1236.
- [3] LIU S Z, TANG G S, WANG J. Synthesis, characterization and intramolecular Diels-Alder reaction tandem dehydroaromatization of a diene-diyne [J]. *Organic Chemistry*, 2005, 36(49): 938-939.
- [4] LI L, JIA R L, LIANG Y, et al. Synthesis of diaza-bridged C₆₀ and its nonlinear and optical properties [J]. *Laser Technology*, 2011, 35(5): 636-638 (in Chinese).
- [5] SONG Y L, WANG Y X, LI J Q, et al. Excited state absorption and optical limiting properties of fullerene derivatives in red range [J]. *Laser Technology*, 1999, 23(2): 77-79 (in Chinese).
- [6] TANG G S, CHEN X L, ZHANG S Y, et al. The first trisazabridged [60] fulleroid: drilling a hole on the fullerene [J]. *Organic Letters*, 2004, 6(22): 3925-3928.
- [7] GOH H W, GOH S H, XU G Q, et al. Optical limiting properties of double-C₆₀-end-capped poly(ethylene oxide) /double-C₆₀-end-capped poly(ethylene oxide) /poly(ethylene oxide) blend, and double-C₆₀-end-capped poly(ethylene oxide) /multiwalled carbon nanotube composite [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2003, B107(25): 6056-6062.
- [8] YANG K, KUMAR J, LEE D C, et al. Determining the dispersions of the fifth- and seventh-order nonlinear optical susceptibilities of a poly(4-BCMU) film through electroabsorption spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2000, 25(16): 1186-1188.
- [9] HE J A, YANG K, KUMAR J, et al. Electrostatic self-assembly of

谱相的贡献正比于自由电子在光场中飞行时间 τ 。据此由图6可知,各长轨迹电子产生的高次谐波其谐波谱相之间几乎不存在线性关系,而短轨迹电子产生的高次谐波谱相之间则存在着良好的线性关系。因此,在高次谐波产生阿秒脉冲群或单阿秒脉冲实验中,如果能采用其它辅助实验条件抑制长轨迹电子对高次谐波产生的贡献,那么这将非常有利于产生宽度更小的阿秒脉冲。

在考虑驱动光场相位的情况下,也即 $\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega_1 t + \varphi) \hat{x}$,由上面 $\varphi = 0$ 情况下高次谐波产生过程理论描述及相关参量的求解过程可知,光场相位 φ 仅影响原子内部电子隧穿电离时间 t_i 及返回原子核的时间 t_r (相对于光场函数坐标系),电子自由运动时间 τ 及返回动能 W_{kin} 仍将保持不变。因此,上述理论分析可视为高次谐波产生过程的通用解析描述。

3 结论

根据高次谐波产生过程的理论描述解析式,分析了阿秒脉冲产生过程中的高次谐波本征原子相位,得到结论:除最高阶谐波之外,对同一阶高次谐波产生有贡献的电子均有两类——在外光场中飞行时间较长的长轨迹电子以及飞行时间相对较短的短轨迹电子,各长轨迹电子产生的高次谐波其谐波谱相之间几乎不存在线性关系,而短轨迹电子产生的高次谐波谱相之间则存在着良好的线性关系。结果表明:抑制各高次谐波长轨迹电子有助于产生更小脉宽阿秒脉冲。本文中的理论分析结果对产生极紫外阿秒脉冲实验中的高次谐波相位匹配有重要的参考价值。

文章中部分概念的理解得到了 CORKUM P B 教

授(National Research Council of Canada)在2009年第2届阿秒物理国际会议期间的指点,在此特别表示感谢。

参考文献

- [1] KRAUSZ F, IVANOV M. Attosecond physics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 163-234.
- [2] SALIERES P, CARRE B, DEROFF L L, *et al.* Feynman's path-integral approach for intense-laser-atom interactions[J]. *Science*, 2001, 292(5518): 902-905.
- [3] CHANG Z H. Single attosecond pulse and xuv supercontinuum in the high-order harmonic plateau[J]. *Physical Review*, 2004, A70(4): 043802/1-043802/8.
- [4] AGOSTINE P, DIMAURO L F. The physics of attosecond light pulses[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2004, 67(6): 813-855.
- [5] SANSONE G, BENEDETTI E, CALEGARI F, *et al.* Isolated single-cycle attosecond pulses[J]. *Science*, 2006, 314(5798): 443-446.
- [6] GOULIELMAKIS E, SCHULTZE M, HOFSTETTER M, *et al.* Single-cycle nonlinear optics[J]. *Science*, 2008, 320(5883): 1614-1617.
- [7] CORKUM P B, KRAUSZ F. Attosecond science[J]. *Nature Physics*, 2007, 3(3): 381-387.
- [8] UBERACKER M, UPHUES Th, SCHULTZE M, *et al.* Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms[J]. *Nature*, 2007, 446(7135): 627-632.
- [9] BRABEX T, KRAUSZ F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2000, 72(2): 545-591.
- [10] CORKUM P B. Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization[J]. *Physics Review Letters*, 1993, 71(13): 1994-1997.
- [11] SALIERES P, L' HULLIER A, LEWENSTEIN M. Coherence control of high-order harmonics[J]. *Physics Review Letters*, 1995, 74(19): 3776-3779.
- [12] ANTOINE Ph, L' HULLIER A, LEWENSTEIN M. Attosecond pulse trains using high-order harmonics[J]. *Physics Review Letters*, 1996, 77(7): 1234-1237.
- [13] SONG Y L, FANG G Y, WANG Y X, *et al.* Excited state absorption performance and optical limiting properties of new organometallic fullerene-C₆₀[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(3): 332-334.
- [14] SHEIK B M, SAID A A, WEI T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, QE26(4): 760-769.
- [15] LI L, HUANG Y Q, LIU S Z, *et al.* Synthesis of novel nonlinear optical material of 5-(2-methylthio-4-methyl-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadienyl sorbate[J]. *Journal of Luoyang Institute of Technology*, 2010, 31(4): 101-104(in Chinese).
- [16] SHEIK B M, SAIDA A, STRYLAND E W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements[J]. *Optics Letters*, 1989, 14(17): 955-957.

(上接第333页)

- polydiacetylene nanocrystals: nonlinear optical properties and chain orientation[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1999, B103(50): 11050-11056.
- [10] ZHOU N Z, ERIKA F, ZHAO Y M. Preparation of fullerene-polyene nanospheres via thermally induced solid-state polymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(41): 14154-14155.
 - [11] CHEN Q Y, LI K, WANG Z Y, *et al.* Cross-linked C₆₀ polymer breaches the quantum gap[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(9): 1673-1675.
 - [12] SUN Y P, LAWSON G E, RIGGS J E, *et al.* Photophysical and nonlinear optical properties of C₆₀ fullerene derivatives[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, A102(208): 5520-5528.