

线型碳链 $LC_{2n}Li$ 的结构和电子光谱的密度泛函理论研究

吴文鹏¹, 张敬来^{1*}, 王连宾¹, 曹泽星²

(1 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475001;

2 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用密度泛函理论, 在 B3LYP/6-31G(d) 水平上优化得到了线型簇合物 $LC_{2n}Li$ ($n=1\sim 10$, $D_{\infty h}$) 的基态平衡几何构型, 并计算了它们的谐振动频率. 利用含时密度泛函理论, 计算了簇合物 $LC_{2n}Li$ 的 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 跃迁的垂直激发能, 以及相应的振子强度. 基于计算结果, 建立了跃迁能和体系大小 n 的解析关系式. 同时也计算了体系的第一绝热电离能, 讨论了体系的电离能与体系大小 n 的关系.

关键词: 线型簇合物 $LC_{2n}Li$; 密度泛函理论; 电子光谱; 电离能; 解析表达式

中图分类号: O641.12

文献标识码: A

文章编号: 1008-1011(2005)01-0072-04

Structure and Electronic Spectrum of Linear Carbon Chains $LC_{2n}Li$ Studied with Density Functional Theory

WU Wen-peng¹, ZHANG Jing-lai¹, WANG Lian-bin¹, CAO Ze-xing²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, Henan, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract The geometries and the vibrational frequencies of linear chains $LC_{2n}Li$ ($n=1\sim 10$) were investigated by density functional theory at the B3LYP/6-31G(d) level. Time-dependent density functional theory was used to calculate the vertical transition energies and oscillator strengths of $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ transitions in $LC_{2n}Li$. Based on the present calculations, the explicit analytic expression between the vertical transition energies and n was obtained. Meanwhile, the first adiabatic ionization energies were calculated, and the relationship between the adiabatic ionization energies and n has also been discussed.

Keywords linear $LC_{2n}Li$; density functional theory; electronic spectra; ionization energy; analytic expression

由于线型碳链在星际化学中的重要地位以及和纳米科学的密切关系^[1], 使得对其结构特征和光谱性质的研究成为人们感兴趣的领域. 线型的纯碳链具有较高的化学活性, 极易与其它原子, 如 B, Al, P, As, Bi 以及过渡金属原子 V, Cr, W, Fe 和 Ni 等结合, 形成 XC_n 和 XC_nX 等线型簇合物^[2]. 在过去几十年中, 文献已报道了许多碳链的实验和理论光谱数据, 如 $HC_{2n+1}H$ ($n=2\sim 7$)^[3] 和 $C_{2n}H$ ($n=3\sim 8$)^[4]. Scamama 等用密度泛函理论计算了 $HC_{2n-1}N$ ($n=1\sim 7$) 和 $NC_{2n}N$ ($n=1\sim 8$) 的几何参数和谐振动频率, 用半经验方法计算了它们的电子跃迁能^[5,6]. 然而, 有关碱金属与线型碳链形成的簇合物很少见诸文献, 因此作者用密度泛函理论

收稿日期: 2004-09-09

基金项目: 固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)开放课题基金(200306); 国家自然科学基金(20173042); 河南省自然科学基金资助项目(0311011200).

作者简介: 吴文鹏(1984-), 男, 硕士生, 主要从事量子化学的研究. 通讯联系人: 张敬来, E-mail: zhangjinglai@henu.edu.cn.

大,这可由表 1数据得到解释.由表 1可看出,除 $n = 2$ 外,体系的 π -HOMO和 π -LUMO轨道能级都随着 n 的增大而逐渐减小,但后者减小的程度比前者减小的程度大,因此能隙 ϵ 逐渐减小(可能是由于随着 n 的增大,体系的共轭程度增强),导致 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 电子跃迁所需的能量越来越小,跃迁所需吸收光子的波长逐渐增大,由此可知,随着 n 的增大电子跃迁将会越来越容易进行.

表 1 $LC_{2n}Li$ 的前线轨道能级和能隙 ϵ (a.u.)Table 1 The energy levels of frontier orbitals and ϵ of $LC_{2n}Li$ (a.u.)

n	π -HOMO	π -LUMO	ϵ	n	π -HOMO	π -LUMO	ϵ
1	-0.159 00	0.015 07	0.174 07	8	-0.178 54	-0.077 20	0.101 34
2	-0.157 24	-0.000 03	0.157 21	9	-0.180 68	-0.084 55	0.096 13
3	-0.161 94	-0.014 91	0.147 03	10	-0.182 49	-0.090 88	0.091 61
4	-0.166 31	-0.030 51	0.135 80	11	-0.184 16	-0.096 21	0.087 95
5	-0.170 13	-0.045 11	0.125 02	12	-0.185 60	-0.100 87	0.084 73
6	-0.173 34	-0.057 76	0.115 58	13	-0.186 87	-0.104 97	0.081 90
7	-0.176 07	-0.068 40	0.107 67	14	-0.188 11	-0.108 48	0.079 63

计算表 2中相邻 λ_2 之间的差值,结果为: -1.43 3 64 7.57, 12.96 nm,显然,体系的跃迁能与 n 的关系是非线性的.为了更精确地说明这种关系,拟合 λ_2 数据,可得到表达式:

$$\lambda = An^2 + Bn + C$$

其中, $A = 2.336 43$, $B = -13.022 43$, $C = 321.854$,拟合误差和相关系数分别为 0.053 41 nm 和 0.999 73,表明该公式具有较高的精度.很明显, λ 和 n 之间存在近似二次函数的关系.

表 2 $LC_{2n}Li$ 的垂直跃迁能 λ 和振子强度 f Table 2 Vertical transition energies λ and oscillator strengths (f) of $LC_{2n}Li$

n	transition	λ_1^a /nm	f^a	λ_2^b /nm	f^b
2	$1\pi_g \rightarrow 2\pi_u$	307.51	0.692 3	305.16	0.564 6
3	$2\pi_u \rightarrow 2\pi_g$	306.07	1.220 5	303.73	1.060 6
4	$2\pi_g \rightarrow 3\pi_u$	309.63	1.980 4	307.37	1.834 9
5	$3\pi_u \rightarrow 3\pi_g$	316.64	3.164 4	314.94	3.073 1
6	$3\pi_g \rightarrow 4\pi_u$	328.95	4.646 5	327.90	4.625 4
7	$4\pi_u \rightarrow 4\pi_g$	346.29	6.024 7		
8	$4\pi_g \rightarrow 5\pi_u$	360.82	7.055 4		
9	$5\pi_u \rightarrow 5\pi_g$	389.02	7.799 7		

a TD-B3LYP/6-311G(d); b TD-B3LYP/6-311G(3df, 2pd)

2.3 电离能

用 B3LYP/6-311G(3df, 2pd)计算得到的线型簇合物 $LC_{2n}Li$ ($n = 2 \sim 10$)的第一绝热电离能(E_{ai})的结果列于表 3,为清楚起见, $LC_{2n}Li$ 和 $LC_{2n}Li^+$ 的总能量(E)和零点振动能(E_{zp})也一并列入表 3中.从表 3数据可以看出,体系的 E_{ai} 随着 n 的增大而逐渐降低($n = 9$ 例外).

表 3 $LC_{2n}Li$ ($n = 2 \sim 10$)的电离能(a.u.)Table 3 The adiabatic ionization energy of $LC_{2n}Li$ ($n = 2 \sim 10$) (a.u.)

n	$LC_{2n}Li^+$		$LC_{2n}Li$		E_{ai}
	E	E_{zp}	E	E_{zp}	
2	-167.175 99	0.019 53	-167.414 25	0.020 10	0.237 69
3	-243.369 20	0.029 45	-243.604 50	0.030 01	0.234 74
4	-319.559 18	0.040 07	-319.792 76	0.040 59	0.233 06
5	-395.747 76	0.050 78	-395.980 05	0.051 30	0.231 77
6	-471.936 73	0.061 56	-472.166 66	0.062 24	0.229 25
7	-548.123 94	0.072 26	-548.352 70	0.073 11	0.227 91
8	-624.310 65	0.082 48	-624.538 66	0.084 13	0.226 36
9	-700.496 93	0.093 78	-700.724 59	0.095 00	0.226 44
10	-776.682 97	0.103 94	-776.910 14	0.105 19	0.225 92

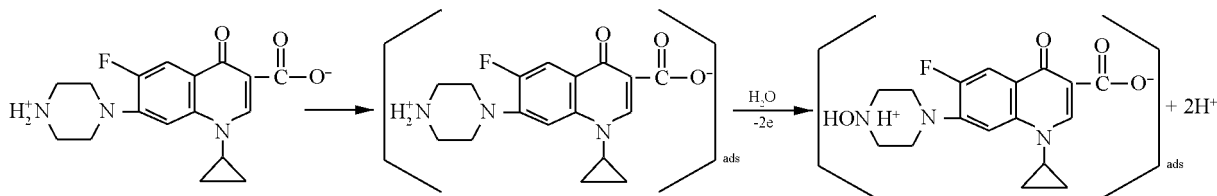
结论: 应用 B3LYP 方法, 计算了线型簇合物 $LC_{2n}Li$ ($n = 1 \sim 10, D_{\infty h}$) 的基态平衡几何构型和谐振振动频率. 计算结果表明, 线型簇合物 $LC_{2n}Li$ 具有类似聚炔 (polyacetylene) 单、叁键交替的结构特征, 且都是稳定的. TD-B3LYP/6-311G (3df, 2pd) 计算结果显示体系 $LC_{2n}Li$ 的跃迁能与体系的大小 n 之间存在近似二次函数的关系. 根据体系电离能的计算结果, 讨论了体系的电离能与体系大小 n 之间的关系.

参考文献:

- [1] Robertson N, McGowan C A. A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics [J]. *Chem Soc Rev*, 2003, 32: 96–103.
- [2] Bumin A, BelBruno J J. SC_n linear chain production by direct laser ablation [J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 9547–9553.
- [3] Fulara J, Freivogel P, Fomey D, et al. Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices III $HC_{2n+1}H$ [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8805–8810.
- [4] Freivogel P, Fulara J, Jakob iM, et al. Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices II $C-2n$, C_{2n} , and $C_{2n}H$ [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103: 54–59.
- [5] Scemama A, Chaquin P, Gazeau M C, et al. Theoretical study of the structure and properties of polyynes, monocyno and dicyanopolyynes: predictions for long chain compounds [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 3828–3837.
- [6] Scemama A, Chaquin P, Gazeau M C, et al. Semi-empirical calculation of electronic absorption wavelengths of polyynes, monocyno- and dicyanopolyynes: Predictions for long chain compounds and carbon allotrope carbine [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 361: 520–524.
- [7] 张聪杰, 曹泽星, 武海顺, 等. 聚炔烃电子吸收光谱的理论研究 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(7): 585–589.
- [8] Zhang C J, Cao Z X, Wu H S, et al. Linear and non linear feature of electronic excitation energy in carbon chains $HC_{2n+1}H$ and $HC_{2n}H$ [J]. *Int J Quantum Chem*, 2004, 98: 299–308.

(上接第 61 页)

Arenaza 等人^[7]研究了氯普唑仑在 CPE 上的电氧化反应, 认为电氧化反应发生在哌嗪基团的氮原子上, 产生了 N-O 基团. 在环丙沙星中也有一个哌嗪基团, 而且有两个电子和两个质子参与了电氧化反应, 可以推测环丙沙星中的哌嗪基团的氮原子参与了电氧化反应. 根据前面的研究结果和环丙沙星的结构, 其可能的电氧化反应为:



参考文献:

- [1] 张兰桐, 袁志芳, 陈汝红. 差示紫外分光光度法测定盐酸环丙沙星片剂的含量 [J]. *药物分析杂志*, 1997, 17(1): 33–34.
- [2] Morley J A, Elrod L. Determination of fluoroquinolone antibiotics as *N*-acyl derivatives [J]. *Chromatographia*, 1993, 37(56): 295–298.
- [3] 何治柯, 袁良杰, 马容明, 等. 邻菲咯啉钼(Ⅲ)化学发光分析测定环丙沙星 [J]. *武汉大学学报 (自然科学版)*, 1998, 44(6): 714–716.
- [4] 谭学才, 黄在银. 环丙沙星的极谱测定及电化学研究 [J]. *广西民族学院学报 (自然科学版)*, 2003, 9(3): 36–39.
- [5] Smyth F, Ivaska A. A study of the electrochemical oxidation of some 1,4-benzodiazepines [J]. *Analyst*, 1985, 110: 1377.
- [6] Kauffmann JM, Patriarche G J. Comportement électrochimique anodique de divers neuroleptiques en milieu aqueux et non-aqueux [J]. *Electrochim Acta*, 1982, 27(6): 721–727.
- [7] Arenaza J, Galb B. Electrooxidation and determination of the 1,4-benzodiazepine bprazolam at the carbon paste electrode [J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 305: 91–95.