线型碳链 LiC₂ 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 B3LY P /6-31G(*d*)水平上优化得到了线型簇合物 L C_{2n}L i($n = 1 \sim 10, D_{\infty h}$)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 L C_{2n}L i的 $X^1 \Sigma_{g}^+ = 1^1 \Sigma_{u}^+$ 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 LIC_{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:0641.12 文献标识码:A 文章编号:1008-1011(2005)01-0072-04

Structure and E lectronic Spectrum of L inear Carbon Chains $L iC_{2n} L i$ Studied with D ensity Functional Theory

WU W en-peng¹, ZHANG Jing-lai¹, WANG Lian-b in¹, CAO Ze-x ing²

(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 $L C_{2n} L i(n = 1 \sim 10)$ 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 $X^1 \Sigma_g^+ = 1^1 \Sigma_u^+$ transitions in $L C_{2n} L i$ B ased on the present calculations, the explicit analytic expression between the vertical transition energies and n was obtained M earwhile, the first adiabatic inization energies were calculated, and the relationship between the adiabatic ionization energies and n has also been discussed

Keywords linear $L\mathcal{L}_{2n}L$; density functional theory, electron ic spectra, ionization energy, analytic expression

由于线型碳链在星际化学中的重要地位以及与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, A J P, A s B j 以 及过渡金属原子 V, C r, W, Fe和 N i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]. Scem ana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 shangjingla@ henu. edu cn.

^{© 1994-2013} China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(DFT)对线型碳链 LLC_{2n}Li($n = 1 \sim 10, D_{\infty h}$)进行了理论研究,确定了线型链状体系的平衡结构,讨论了体系的跃迁能和电离能与体系大小n的关系.

1 计算方法

线型簇合物 LC_{2n}Li($n=1 \sim 10, D_{\infty h}$)的基态几何结构由 B3LYP/6-31G(d)计算确定,谐振动频率的计算 用于确定线型结构的稳定性.在优化几何构型下,垂直激发能用含时密度泛函理论的 TD-B3LYP方法,分别 在 6-311G(d)和 6-311G(3df, 2pd)基组水平上计算确定.先前的计算研究表明^[7,8],对单、叁键交替的共轭体 系,TD-B3LYP计算可以给出可靠的激发能.体系的第一绝热电离能(E_{ai})是在优化几何构型下,在 B3LYP/6-311G(3df, 2pd)水平上,由公式

 $E_{ai} = [E(LC_{2n}L^{\dagger}) + E_{ap}(LC_{2n}L^{\dagger})] - [E(LC_{2n}L^{i}) + E_{zp}(LC_{2n}L^{i})]$ 计算得到. 式中 E 为在各自平衡结构下的总能量, E_{ap} 为零点振动能. 所有计算采用 Gaussian 98程序完成.

2 结果与讨论

2 1 平衡几何结构和谐振动频率

图 1给出了 B3LYP /6-31G(*d*)优化得到的 LC_{2n}Li(*n*= 1~ 10, $D_{\infty h}$)的基态平衡键长.显然,碳碳键长的 变化具有明显的单、叁键交替的直链结构特征.只是由于共轭效应的存在,使得 C-C单键的键长比一般的 (0 154 nm)短,而 C≡C叁键的键长比一般的(0 120 nm)长.

0.1884 0.1253 Li —C ≡C — Li
0.1886 0.1366 0.1242 Li—C≡C—C≡C—Li
$\begin{array}{cccc} 0.1895 & 0.1356 \ 0.1231 & 0.1243 \\ \text{Li} &\text{C} = \text{C} &\text{C} = \text{C} &\text{Li} \end{array}$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} 0.1909 \\ \text{Li} \longrightarrow C = C \longrightarrow C \longrightarrow$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} 0.1914 \\ \text{Li} \longrightarrow \text{C} = \text{C} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow$
$\begin{array}{c} 0.1915 \\ \text{Li} \longrightarrow \text{C} = \text{C} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

图 1 优化得到的 LC_{2n}L 的键长数据(mm)

Fig 1 Optimized bond lengths(mm) for $\operatorname{LiC}_{2n}\operatorname{Li}$

从图 1可以看出,随着 *n*的增加, C-Li键键长从 0 188 4 m 逐渐增加到 0 191 7 nm,而与 C-Li相连的 C=C 叁键键长大约为 0 124 3 nm. 在同一个碳链中,从两端到中间,C-C单键的键长逐渐减小,除与 C-Li相连的 C=C 叁键外,其余的 C=C 叁键键长逐渐增加.

计算得到的谐振动频率都是正值,不存在虚频,表明优化得到的线型结构均是稳定结构.

2 2 L C_{2n} L i的 $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ 1¹ Σ_{u}^{+} 电子跃迁

由于分子中电子的跃迁和前线轨道密切相关,因此在表 1中列出了在 B3LYP/6-31G(d)水平优化几何 构型下得到的 L C_{2n} L $i(n = 1 \sim 14)$ 的 π -HOMO和 π -LUMO前线轨道能级及其能级差 ε 的值.

表 2列出了用 TD-B3LYP/6-311G(3*df*, 2*pd*)计算获得的 L \mathbb{C}_{2n} Li(*n* = 2~ 6)的电子跃迁能和强度 *f*. 为 了比较,由 TD-B3LYP/6-311G(*d*)计算得到的 L \mathbb{C}_{2n} Li(*n* = 2~ 9)的电子跃迁能和强度也一并列入表 2中.

从表 2可以看到,采用不同基组得到的结果差别不大,还可看出所有的 $X^1 \Sigma_{\pm}^* = 1^1 \Sigma_{\pm}^*$ 跃迁都来自于 π_u $\pi_{\pm}(n_{\lambda})$ 为 新时,)或 π_{\pm} $\pi_{\pm}(n_{\lambda})$ 偶数时,)的电子激发,而且随着 n 的增大,除 n = 2 外,其余波长都逐渐增 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 $X^{1}\Sigma_{g}^{*}$ 1¹ Σ_{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}L的前线轨道能级和能隙 $\epsilon(a u)$

Table 1 The energy leve	b of frontier	orb its and ε	ofLC ₂ Li	(au)
-------------------------	---------------	---------------------------	----------------------	------

n	π-номо	π-LUMO	ε	n	π-HOMO	π-LUM O	8
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, $\lambda \pi n$ 之间存在近似二次函数的关系.

表 2 LiC_{2n}Li的垂直跃迁能 λ 和振子强度 f

Table 2	Vertical tran	nsition energie	es λ and	oscillator	strengths	(f)	ofLC	$_{2n}L$	i
		0				~ /		21	

n	transition	λ_1^a /m	f^{a}	$\lambda_2^{ m b}$ /mm	$f^{ m b}$
2	1π _g 2π _u	307. 51	0. 692 3	305. 16	0.5646
3	2π _u 2π _g	306.07	1. 220 5	303. 73	1. 060 6
4	2π _g 3π _u	309.63	1. 980 4	307. 37	1. 834 9
5	3π _u 3π _g	316.64	3. 164 4	314.94	3. 073 1
6	3л _g 4л _u	328 95	4. 646 5	327. 90	4. 625 4
7	4 m _ 4 m _ g	346.29	6 024 7		
8	471 g 571 u	360.82	7. 055 4		
9	5π _u 5π _g	389.02	7. 799 7		

23 电离能

用 B3LYP /6-31 IG (3df, 2pd)计算得到的线型簇合物 L C_{2n} L i($n = 2 \sim 10$)的第一绝热电离能 (E_{ai})的结果 列于表 3,为清楚起见, L C_{2n} L i和 L C_{2n} L i 的总能量 (E)和零点振动能 (E_{ap})也一并列入表 3中. 从表 3数据 可以看出,体系的 E_a 随着 n的增大而逐渐降低 (n = 9例外).

表 3	$\operatorname{LiC}_{2n}\operatorname{Li}(n=2)$	~ 10)的电离能((au)
-----	---	------------	------

Table 3	The adiabatic	ion ization	energy	of $\operatorname{LiC}_{2n}\operatorname{Li}(n=2)$	~ 10) (a u)	
---------	---------------	-------------	--------	--	---------------	--

	LC_{2n}	$\overline{\operatorname{LiC}_{2n}\operatorname{Li}^{\dagger}}$		$L C_{2n} L^{\dagger}$ $L C_{2n} L^{\dagger}$		L C _{2n} L i	
n	E	$E_{ m zp}$	E	$E_{ m zp}$	L _{ai}		
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	0.04007	- 319 792 76	0. 040 59	0. 233 06		
5	- 395. 747 76	0.05078	- 395 980 05	0. 051 30	0. 231 77		
6	- 471. 936 73	0.06156	- 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		

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

75

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 (3*df*, 2*pd*)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:

- Robertson N, McGowan CA. A comparison of potential molecular wires as components form olecular electronics [J]. Chen Soc Rev, 2003, 32 96-103.
- [2] Bumin A, Be Bruno J J SC, S linear chain production by direct laser ablation [J]. J Phy Chan A, 2003, 107: 9547-9553.
- [3] Fukra J. Freivogel P., Forney D., et al. Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices III HC_{2n+1}H
 [J]. J Chan Phys. 1995 103: 8805-8810
- [4] Freivogel P, Fulara J Jakobi M, et al Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices II C-2n, C_{2n}, and C_nH [J]. J Chan Phys, 1995, 103, 54-59.
- [5] Scem an a A, Chaquin P, Gazeau M C, et al. Theoretical study of the structure and properties of polyynes, monocyano and dicyanop lynes, predictions for long chain compounds [J]. J Phys Chem A, 2002, 106 3828-3837.
- [6] Scemana A, Chaquin P, Gazeau M C, et al Semi-empirical calculation of electronic absorption wavelengths of polyynes monocyano- 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, W u H S *et al* Linear and nonlinear 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)

A ren aza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, Elod L. Determination of fluoroquinobne antibacterials as N-acyl derivatives [J]. Chron atographia, 1993, 37 (56): 295-298
- [3] 何治柯,袁良杰,马容明,等. 邻菲咯啉钌()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] Snyth F, Ivaska A. A study of the electrochemical oxidation of some 1, 4-benzod in azepines [J]. Analyst, 1985, 110, 1377.
- [6] Kauffn ann JM, Patriarche G J Comportem en telectroch in ique anod ique de divers neuroleptiques en milieu aqueux et non-aqueux
 [J]. Electrichin A cta, 1982 27(6): 721-727.
- [7] Arenaza J, G alb B. Electrooxidation and determination of the 1, 4-benzodiazep ine bprazokam at the carbon paste electrode [J]. Anal Chim A cta, 1995, 305, 91-95.