

不同位置取代的二氰基乙烯基蒽的密度泛函研究

张敬来 苗体方 王 华 田安民[#]

(河南大学化学化工学院 河南开封 475001 [#]四川大学化学系 成都 610064)

摘 要 用量子化学限制性自洽场和密度泛函方法, 在 B3LYP/6-311+G(d,p)//RHF/6-31G(d,p)水平上, 对 2-二氰基乙烯基蒽(2-DCVA)和 9-二氰基乙烯基蒽(9-DCVA)分子进行了理论计算: 优化得到了它们的平衡几何构型, 并计算了它们的谐振动频率。结果表明: 基态 9-DCVA 比基态 2-DCVA 的总能量高; 在 $-180^\circ \sim 180^\circ$ 的范围内, 旋转二氰基乙烯基和蒽基的夹角, 计算了 2-DCVA 和 9-DCVA 的势能曲线, 以寻找其可能存在的其它平衡几何构型, 结果发现: 2-DCVA 有两个能量不同的稳定构型和一个过渡构型, 而 9-DCVA 有一个稳定构型和两个过渡构型, 2-DCVA 的平面性比 9-DCVA 的好。在 PM3/CIS 水平上计算了它们的电子光谱, 得到了由基态到各激发态的垂直跃迁能和相应的振子强度, 计算结果与实验符合得很好。

关键词 2-二氰基乙烯基蒽 9-二氰基乙烯基蒽 密度泛函 电子光谱

Density Function Theory Study on Anthracene Substituted by Dicyanovinyl in Different Positions

Zhang Jinglai, Miao Tifang, Wang Hua

(Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001)

Tian Anmin

([#] Chemistry Department of Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Results of restricted Hartree-Fock(RHF) and density function theory(DFT) calculations are reported for 2-dicyanovinyl anthracene(2-DCVA) and 9-dicyanovinyl anthracene(9-DCVA) at B3LYP/6-311+G(d,p)//RHF/6-31G(d,p) level, the equilibrium geometries of 2-DCVA and 9-DCVA have been optimized and the harmonic vibrational frequencies have been calculated. The calculating results show that the ground state of 9-DCVA is higher than that of 2-DCVA in total energy; Having revolved angles between anthracene and dicyanovinyl from -180.0° to 180.0° , their potential energy curves are obtained to find their equilibrium geometries. The results show that there are two different stable geometries in energy and a transition geometry for 2-DCVA while there are a stable geometry and two transition geometries for 9-DCVA, the structure of 2-DCVA is more planar than 9-DCVA. At PM3/CIS level, their electronic spectrum were calculated and the vertical excitation energies and corresponding oscillator strengths from the ground states to the excited states are obtained. These results are in good agreement with the results obtained from experiment.

Key words 2-Dicyanovinyl anthracene, 9-Dicyanovinyl anthracene, Density function theory, Electronic spectrum

近年来, 具有共轭 π 电子的电子授-受化合物之所以能引起人们的广泛兴趣^[1~4], 是因为这类化合物在光诱导下能够发生分子内电荷转移, 从而使得分子处于激发态时的偶极矩远大于其基态时的偶极矩。实验表明, 2-二氰基乙烯基蒽(2-DCVA)和 9-二氰基乙烯基蒽(9-DCVA)在不同的极性溶剂中该二化合物均发分子内电荷转移态的荧光, 但 2-DCVA 的荧光量子产率远大于 9-DCVA 的荧光量子产率, 并推测分子的平面性是造成这一现象的主要原因, 它们的发射光谱对介质的极性、粘度和温度等都十分敏感, 且随分子结构的变化而改变, 展现出特有的光电性质, 可以用来作为非线性光学材料, 光电转换材料以及极性、粘度的荧光探针等^[5]。因此, 人们已对这类化合物的合成方法和光谱行为等开展了许多研究, 得到了一些有意义的结果^[6,7]。如果能从理论上进一步认识这类化合物的几何构型和电子结构, 对探讨其结构与发光性质间的关系无疑是十分必要的。

由于分子的平面性可能是造成该二化合物光谱性质差异的主要原因, 因此, 笔者用量子化学从头算方法(ab initio), 对共轭型的 D-A 化合物: 2-DCVA 和 9-DCVA 进行了理论研究, 考察了二氰基乙烯基与蒽之间的旋转作用势, 寻找并得到了该二化合物可能存在的稳定构型和过渡构型, 并计算了它们的电子光谱, 得到了由基态到各激发态的垂直跃迁能和相应的振子强度, 为实验研究提供理论信息。

1 计算方法

在 HF/6-31G**水平上, 对 2-DCVA 和 9-DCVA 的几何构型进行了优化, 经谐振动频率分析, 得到了它们的稳定几何构型; 总能量是在 B3LYP/6-311+G(d,p)的水平上计算得到的, 这种计算可记为 B3LYP/6-311+G(d,p)//RHF/6-31G(d,p), 计算涉及原子数为 30 个, 500 个原子基函数, 780 个初始高斯函数。

势能曲线的计算是在 HF/6-31G 水平上, 以二氰基乙烯基与蒽之间的二面角为变量, 在 -180° ~ 180° 的范围内, 每给定一个二面角的值, 优化其它几何参数, 得到该二面角值下的稳定构型和能量, 每个分子都计算了 90 多个点。

电子光谱的计算是在 2-DCVA 和 9-DCVA 基态平衡几何构型下, 用 PM3/CIS 方法, 选取不同的活化空间计算得到的。计算激发态的常用方法有两种: 单激发态组态相互作用(简称 CI-Singlet)^[8]和多组态自洽场方法(简称 MCSCF)^[9~11], 由于多组态自洽场方法对计算条件要求较高, 计算较大的体系不现实, 因此笔者采用了单激发态组态相互作用 CIS 方法。经验表明, 如果优化构型和 CIS 计算都用半经验方法计算, 对共轭有机分子也能得到较理想的结果, 计算结果也印证了这点。所有的计算是用 G98W 量子化学程序, 在微机上完成的。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

在 RHF/6-31G**水平上优化 2-DCVA 得到两个稳定构型, 它们是 2-DCVA 的两个异构体, 分别记作 2-DCVA(1)和 2-DCVA(2), 图 1、图 2 给出了 2-DCVA(2)和 2-DCVA(1)的平衡几何构型及相应的原子编号。表 1 给出了优化后的主要几何参数。由图 1 和图 2 可以看出, 2-DCVA(2)和 2-DCVA(1)都由蒽基和二氰基乙烯基两部分组成。由表 1 数据可以看出, 二者蒽基部分和二

氰基乙烯基部分的平面性都很好。二者不同的是：二面角 $C(1)-C(2)-C(8)-H(15)$ 发生了较大的变化：2-DCVA(1)的二面角 $C(1)-C(2)-C(8)-H(15)$ 为 163.2° ，2-DCVA(2)的二面角 $C(1)-C(2)-C(8)-H(15)$ 为 0° 。

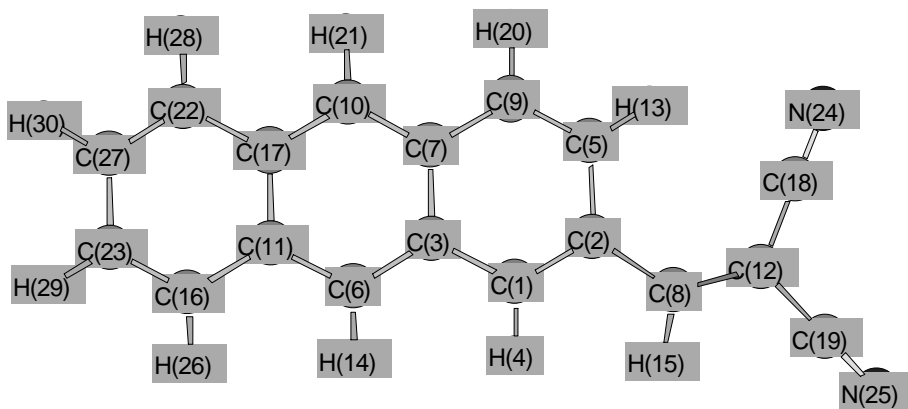


图 1 2-DCVA(2)的分子结构和原子编号

Fig.1 Structure and atomic number of 2-DCVA(2)

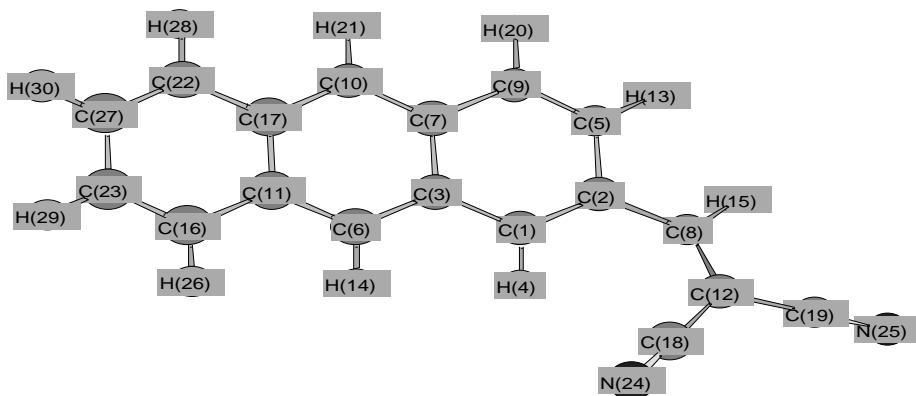


图 2 2-DCVA(1)的分子结构和原子编号

Fig.2 Structure and atomic number of 2-DCVA(1)

表 1 在 RHF/6-31G**水平上，优化 2-DCVA (1)、2-DCVA (2) 和 9-DCVA 得到的主要几何参数

Tab.1 Equilibrium Geometries for Ground state 2-DCVA(1)、2-DCVA(2) and 9-DCVA optimized at RHF/6-31G** level

2-DCVA(2)		2-DCVA(1)	9-DCVA	
键长/nm				
C(1)-C(2)	0.1362	0.1360	C(1)-C(2)	0.1349
C(5)-C(9)	0.1344	0.1344	C(18)-N(19)	0.1135
C(3)-C(7)	0.1423	0.1424	C(13)-C(9)	0.1404
C(11)-C(17)	0.1425	0.1426	C(11)-C(8)	0.1439
C(16)-C(23)	0.1347	0.1347	C(9)-C(15)	0.1485
C(19)-N(25)	0.1136	0.1136	C(15)-C(16)	0.1333
C(8)-C(12)	0.1343	0.1342	C(16)-C(17)	0.1445
C(2)-C(8)	0.1460	0.1463	C(16)-C(18)	0.1444
键角/°				
C(1)-C(2)-C(5)	119.0	119.0	C(13)-C(9)-C(11)	121.0
C(2)-C(8)-C(12)	132.2	131.3	C(11)-C(9)-C(15)	121.2
C(12)-C(19)-N(25)	179.2	179.4	C(9)-C(15)-C(16)	126.7
C(3)-C(7)-C(9)	118.2	118.3	C(15)-C(16)-C(18)	123.5
C(17)-C(11)-C(6)	119.2	119.2	C(16)-C(17)-N(20)	179.3

二面角/°				
C(1)-C(2)-C(8)-H(15)	0.0	163.2	C(11)-C(9)-C(15)-C(16)	68.7
C(5)-C(2)-C(8)-H(15)	180.0	-15.3	C(13)-C(9)-C(15)-H(30)	63.8
C(2)-C(8)-C(12)-C(19)	180.0	179.7	C(9)-C(15)-C(16)-C(17)	180.0
C(6)-C(3)-C(1)-C(2)	180.0	-179.9	C(9)-C(15)-C(16)-C(18)	0.9
C(10)-C(7)-C(9)-C(5)	180.0	-179.8	H(30)-C(15)-C(16)-C(18)	-177.2

图 3 给出了在 RHF/6-31G**水平上优化 9-DCVA 得到的平衡几何构型及相应的原子编号。表 1 给出了优化后的主要几何参数。与 2-DCVA 相比, 蒽基部分与二氰基乙烯基部分的几何构型变化不大, 由于二氰基乙烯基在蒽基上的取代位置发生变化, 蒽基部分构成的平面与二氰基乙烯基部分所构成的平面的夹角发生了较大的变化, 9-DCVA 的二面角 C(11)-C(9)-C(15)-C(16) 为 68.7°。因此, 可以看出: 无论 2-DCVA(1)还是 2-DCVA(2), 其平面性都好于 9-DCVA。

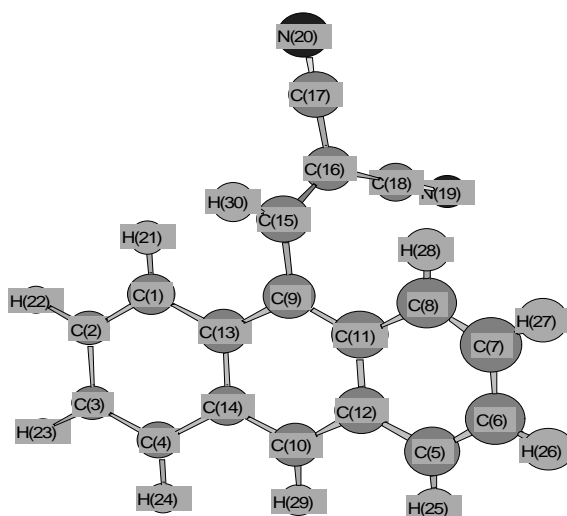


图 3 9-DCVA 的分子结构和原子编号

Fig.3 Structure and atomic number of 9-DCVA

2.2 势能曲线分析

以蒽基和二氰基乙烯基间的二面角($D_{1, 2, 8, 15}$)为变量, 在 RHF/6-31G 水平上, $-180 \sim 180^\circ$ 的范围内, 每给定一个二面角值, 对其它变量进行全优化, 得到该二面角值下的几何构型和单点能量, 结果列于表 2。根据表 2 中的数据, 绘制了蒽基与二氰基乙烯基间的旋转势能曲线(见图 4), 图中每一个极值点对应一个构型。构型 1 和 3 对应于前面所讨论的 2-DCVA(2), 其蒽基与二氰基乙烯基间的夹角(二面角 $D_{1, 2, 8, 15}$)分别为 -165° 和 165° , 其能量相等, 都为 $-796.03516a.u.$, 是一等价构型。构型 2 对应于前面所讨论的 2-DCVA (1), 其蒽基与二氰基乙烯基间的夹角(二面角 $D_{1, 2, 8, 15}$)为 0° , 其能量比 2-DCVA(2)略低, 为 $-796.03558a.u.$, 应为最稳构型。构型 4 和构型 5 的二面角 $D(1, 2, 8, 15)$ 分别为 -88° 和 88° , 其能量相等, 都为 $-796.02797a.u.$, 是一等价过渡构型。在此基础上, 用 Synchronous Tysit-Guided Quasi-Newton(STQN)方法, 在 RHF/6-31G**水平上, 寻找得到了过渡态构型 4 和 5, 并在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上计算了它们的能量(见表 4)。由最稳构型 2 到稳定构型 1 或 3 其旋转势垒为 $0.0114a.u.$ 。

表 2 在 RHF/6-31G 水平上, 旋转二氰基乙烯基和蒽基间的夹角计算得到的能量

Tab.2 The energies are obtained by revolving angles between anthracene and dicyanovinyl at RHF/6-31G level

2-DCVA				9-DCVA			
夹角/°	能量/a.u.	夹角/°	能量/a.u.	夹角/°	能量/a.u.	夹角/°	能量/a.u.
0	-786.03558	178	-786.03516	0	-786.00512	175	-786.00603
10	-786.03546	-5	-786.03555	20	-786.01353	-5	-786.00709
20	-786.03507	-25	-786.03474	40	-786.02043	-20	-786.01353
50	-786.03183	-55	-786.03108	60	-786.02346	-65	-786.02363
83	-786.02799	-78	-786.02822	65	-786.02363	-90	-786.02320
88	-786.02797	-88	-786.02797	75	-786.02353	-114	-786.02364
93	-786.02818	-98	-786.02859	95	-786.02323	-115	-786.02365
118	-786.03146	-138	-786.03408	110	-786.02359	-116	-786.02364
133	-786.03356	-163	-786.03517	115	-786.02365	-124	-786.02338
163	-786.03517	-168	-786.03518	125	-786.02331	-155	-786.01607
168	-786.03518	-178	-786.03516	145	-786.01967	-175	-786.00603

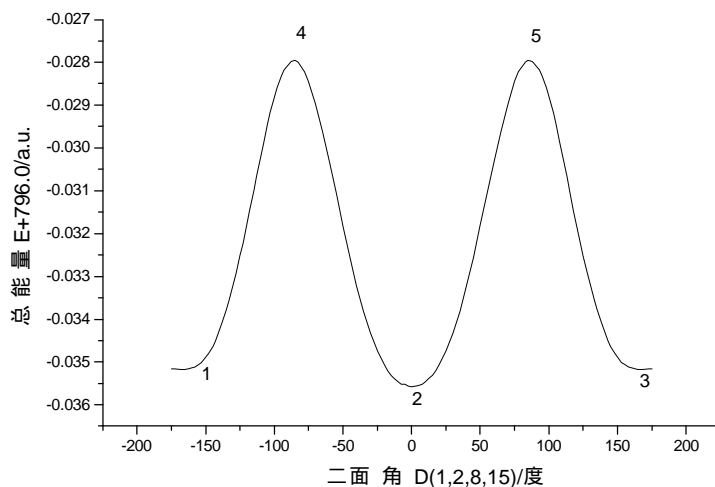


图 4 2-DCVA 的势能曲线

Fig.4 The potential energy curve of 2-DCVA

用相同的方法, 在 $-180^{\circ} \sim 180^{\circ}$ 的范围内, 以二面角 $D(11,9,15,16)$ 为变量, 计算得到了 9-DCVA 的单点能量(结果列于表 2)和过渡态的几何构型, 并得到了其旋转势垒。根据表 2 中的数据, 绘制了 9-DCVA 转动势能曲线(见图 5), 图中每一极值点对应一构型, 从左到右分别记为构型 1~8, 对应的二面角 $D(11, 9,15, 16)$ 分别为 -114° 、 -90° 、 -66° 、 0° 、 66° 、 90° 、 114° 和 180° 。构型 1、构型 3、构型 5 和构型 7 的能量相等, 都为 -796.3495 a.u., 是等价构型。构型 2 和构型 6 为等价过渡构型, 其能量比构型 1、3、5、7 略高, 为 -796.02320 a.u., 构型 4 和构型 8 也是等价构型, 它们的能量最高, 为 -796.00512 a.u., 是最不稳构型。用 STQN 方法, 在 RHF/6-31G**水平上, 寻找得到了过渡态构型 8 和 4, 并在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上计算了它们的能量(见表 4), 由最稳构型 3 到构型 5 其旋转势垒为 0.0099 a.u.。由于过渡构型 2 和 6 的能量与构型 1、3、5、7 的能量差别较小, 用 STQN 方法优化不到构型 2 和 6。

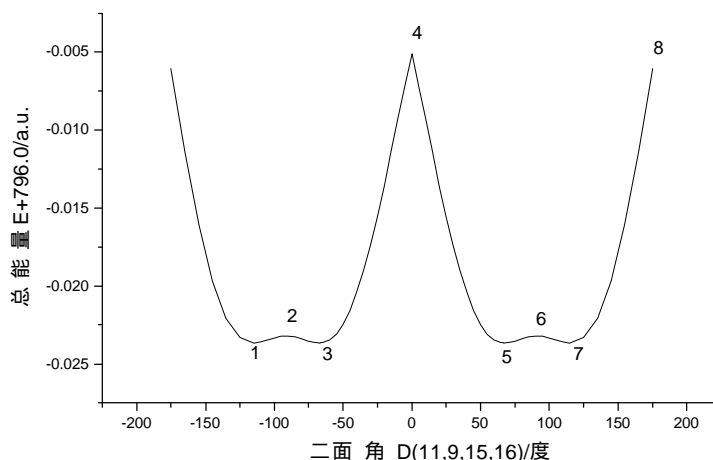


图 5 9-DCVA 的势能曲线

Fig. 5 The potential energy curve of 9-DCVA

对 2-DCVA 和, 9-DCVA 势能曲线上所有的极小点都作了频率计算 (表 3), 结果表明: 它们所有的振动频率都是正的, 没有虚频存在, 证明这些构型确实是能量表面上的极小点, 可以判断为稳定构型。

表 3 在 RHF/6-31G**水平上, 计算 2-DCVA 和 9-DCVA 所得的部分频率
Tab.3 Some calculated frequencies of 2-DCVA and 9-DCVA at RHF/6-31G** level

频率/cm ⁻¹					
2-DCVA(1)		2-DCVA(2)		9-DCVA	
16.77	178.10	18.54	105.57	30.06	58.77
268.32	387.62	274.83	489.03	253.02	449.37
526.37	677.04	588.33	731.17	616.55	730.97
729.19	837.43	858.42	1020.36	825.96	954.02
862.52	1017.09	1120.08	1287.68	1098.40	1178.96
1110.04	1284.50	1416.17	1591.62	1134.03	1521.57
1418.46	1587.62	1794.86	3343.18	1710.11	2613.71
1789.87	3406.28	3350.58	3426.19	3343.05	3395.44

另外, 在计算 9-DCVA 的势能曲线时发现, 由于过渡构型 2 和 6 与稳定构型的能量差别较小, 在 RHF/STO-3G 水平上, 其势能曲线上从构型 1 到 3 和构型 5 到 7 之间是一平台, 过渡构型 2 和 6 显示不出来, 因此在计算时要采用较大的基组, 以提高计算精度。

2.3 能量分析

表 4 给出了在 B3LYP/6-311+G(d,p)//RHF/6-31G(d,p)水平上计算得到的总能量及前沿轨道能量, 由表中的数据可知, 2-DCVA(1)和 2-DCVA(2)的总能量分别为-801.6018 a.u.和-801.6029a.u., 9-DCVA 的总能量为-801.5895a.u., 9-DCVA 的总能量最高, 2-DCVA(2)总能量最低, 从能量的角度考虑, 2-DCVA(2)比 2-DCVA(1)和 9-DCVA 稳定。

表 4 在 RHF/6-31G**和 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上, 计算得到的 2-DCVA 和 9-DCVA 的总能量 E 、前沿轨道能量及其差值 e (a.u.)Tab.4 Some calculated total energies、frontier orbital energies and their gaps e (a.u.) of 2-DCVA and 9-DCVA at RHF/6-31G** and B3LYP/6-311+G(d,p) level

		轨道能量				能隙 e	总能量 E
		SOMO	HOMO	LUMO	SUMO		
RHF/6-31G**	2-DCVA(1)	-0.32337	-0.27802	0.01787	0.06891	0.29589	-796.3608
	2-DCVA(2)	-0.32463	-0.28071	0.01899	0.06374	0.2997	-796.3616
	2-DCVA(4)	-0.32317	-0.27577	0.04814	0.06243	0.32391	-796.3539
	9-DCVA	-0.32570	-0.27925	0.03602	0.06789	0.31527	-796.3495
	9-DCVA(4)	-0.33231	-0.28008	0.00695	0.08599	0.28703	-796.3317
B3lyp/6-11+g**	2-DCVA(1)	-0.26651	-0.22837	-0.11759	-0.07710	0.11078	-801.6018
	2-DCVA(2)	-0.26739	-0.23110	-0.11530	-0.08171	0.1158	-801.6029
	2-DCVA(4)	-0.26608	-0.22387	-0.10164	-0.08557	0.12223	-801.5915
	9-DCVA	-0.26913	-0.22721	-0.10595	-0.08473	0.12126	-801.5895
	9-DCVA(4)	-0.27562	-0.23057	-0.12242	-0.06980	0.10815	-801.5796

由于 2-DCVA 和 9-DCVA 均是共轭大 π 电子体系, 使得 LUMO 和 HOMO 的能量差, 即能隙值 e 较小, 离域的 π 电子很容易激发。如果完全忽略电子交换积分 J_{ij} 和库仑积分 K_{ij} , 则可以用 e 值估算从 HOMO 到 LUMO 的垂直跃迁能。在 B3LYP/6-311+G(d,p)//RHF/6-31G(d,p)水平上, 2-DCVA(1)稳定构型的前线轨道能量分别为 $E_{\text{HOMO}}=-0.22837$ a.u., $E_{\text{LUMO}}=-0.11759$ a.u., 能隙 $e=0.11078$ a.u., 2-DCVA(2)稳定构型的前线轨道能量分别为 $E_{\text{HOMO}}=-0.23110$ a.u., $E_{\text{LUMO}}=-0.11530$ a.u., 能隙 $e=0.1158$ a.u., 与相同水平的 9-DCVA 的结果($E_{\text{HOMO}}=-0.22721$ a.u., $E_{\text{LUMO}}=-0.10595$ a.u., 能隙 $e=0.12126$ a.u.)相比, 2-DCVA(1)的能隙值最小, 根据 e 值与吸收波长的关系, e 值最小, 相对应的最大吸收波长应该最长, 因此大致可以判断 2-DCVA(1)的电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 的吸收波长要比 9-DCVA 和 2-DCVA(2)的吸收波长长。这个结论可用下面的电子吸收光谱的理论计算值加以验证。

从几何构型方面考虑, 对共轭体系来说, 分子的平面性越好, 其共轭程度越大, 其总能量越低。比较 9-DCVA, 2-DCVA(1)和 2-DCVA(2)构型的蒽基与二氰基乙烯基之间的二面角的计算结果可知, 从 9-DCVA、2-DCVA(1)到 2-DCVA(2)构型的平面性越来越好, 其相对应的总能量应该越来越低, 计算结果(分别为 -801.5895 a.u., -801.6018 a.u., -801.6029 a.u.)与上述结论一致。

2.4 电子吸收光谱

用 PM3/CIS 方法, 在不同的组态下, 分别计算了 2-DCVA 和 9-DCVA 的电子光谱, 结果列于表 5。由表 5 的结果可以看到, 2-DCVA(2)、2-DCVA(1)和 9-DCVA 的最大的吸收波长分别为 331.54 nm、331.80 nm 和 261.24 nm, 2-DCVA(1)的最大的吸收波长比 9-DCVA 和 2-DCVA(2)的最大的吸收波长要长, 这与上面 2.3 的推论一致。选取 801 个组态进行计算, 所得结果与实验值基本吻合。对这类分子, 选取不同的活化空间, 对计算结果也有一定的影响, 随着活化空间的逐渐增大, 计算得到的电子吸收光谱的理论波长 λ 也逐渐变大, 当活化空间增大到一定程度后, 吸收波长的增幅逐渐减小。考虑到不同极性介质对其最大吸收光谱峰位的影响以及理论计算时选取不同的活化空间对理论波长 λ 的影响因素, 可以看出, 计算得到的理论谱线与实验值^[7]符合

得很好。

表 5 2-DCVA 和 9-DCVA 的电子光谱的主线与 CIS 组态数的关系

Tab.5 The relationship between CIS configuration I/nm number and the principal lines of electronic spectra in the 2-DCVA and 9-DCVA

组态	2-DCVA(2)	2-DCVA(1)	9-DCVA
(2*2)	285.65	277.87	289.21
(4*4)	316.00	238.42	250.85
(8*8)	322.39	321.65	256.31
(12*12)	324.37	324.47	256.64
(16*16)	329.05	329.08	257.79
(20*20)	331.54	331.80	258.72
$\lambda/nm(\text{exp.})^{[7]}$	330		260

$\lambda/nm(\text{exp.})$ 为文献[7]的实验值

综上所述,通过对 2-DCVA 和 9-DCVA 的理论研究,发现 2-DCVA 有两个稳定的异构体,9-DCVA 仅有 1 个稳定的构型。由于二氰基乙烯基在蒽基上的取代位置不同,分子的平面性也有较大差别,使得 2-DCVA 和 9-DCVA 的最大吸收波长也有较大的差别。可见分子的平面性是造成这类共轭分子光谱性质变化的主要原因。

参考文献

- [1] Rettig W. Appl. Phys, 1988, B45: 45~49.
- [2] Y wang. J. Chem. Soc., Faraday Trans.,2,1988,84(11): 1809~1823.
- [3] S Schneider, H Rehder, M Gahr et al. J. Photochem. Photobiol. A:Chem.,1994,82(1-3): 129~136.
- [4] R O Loufty. Pure Appl. Chem., 1986,58: 1239~1248.
- [5] H Wang, B W Zhang, Y Cao. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 1995, (92): 29~34.
- [6] 王 华, 陈景荣, 张宝文 等.感光科学与光化学, 1996,14(2): 108~114.
- [7] 王 华, 张宝文, 曹 怡 等.化学研究, 1997, 8(3): 1~7.
- [8] J B Foresman, M Head-Gordon, J A Popel. J. Phys. Chem., 1992,96: 135~149.
- [9] D Hegarty, M A Robb. Mol. Phys., 1979,37: 1455~1468.
- [10] R H E Eade, M A Robb. Chem. Phys. Lett., 1981,83: 362~368.
- [11] G Fitzgerald, H F Schaefer. J. Chem. Phys., 1985,83: 1162~1167.