

文章编号: 1000-7032(2012)12-1389-09

# 基于密度泛函理论的非分子结构与光谱研究

邹 乔<sup>1,2</sup>, 姜 龙<sup>1,2</sup>, 杜显元<sup>3</sup>, 李兴春<sup>3</sup>, 李 鱼<sup>1,2\*</sup>

(1. 华北电力大学 资源与环境研究院, 北京 102206;

2. 华北电力大学 区域能源系统优化教育部重点实验室, 北京 102206;

3. 中国石油集团 安全环保技术研究院, 北京 102206)

**摘要:** 选用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法,在6-311++G(d,p)下对非分子结构进行优化,计算了其振动频率、极化率及热力学参数,对比了菲分子实测光谱图,首次对其振动频率进行了完全归属。此外,分析并讨论了其前线分子轨道、分子静电势和密立根布局,获得了HOMO-LUMO能隙、分子静电势分布、原子电荷分布等与分子性质密切相关的重要数据,为后续其他多环芳烃分子的光谱检测技术及其光谱和电子结构的分析提供了理论基础。

**关键词:** 密度泛函理论(DFT); 菲; 振动光谱; 前线分子轨道; 分子静电势

中图分类号: X830.2; O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123312.1389

## Optimization of Phenanthrene Structure and Vibrational Spectra Studies Based on Density Functional Theory

ZOU Qiao<sup>1,2</sup>, JIANG Long<sup>1,2</sup>, DU Xian-yuan<sup>3</sup>, LI Xing-chun<sup>3</sup>, LI Yu<sup>1,2\*</sup>

(1. Resources and Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. MOE Key Laboratory of Regional Energy Systems Optimization, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

3. CNPC Research Institute of Safety &amp; Environment Technology, Beijing 102206, China)

\* Corresponding Author, E-mail: liyuxx8@hotmail.com

**Abstract:** The optimum molecular geometry of phenanthrene (PHE) was calculated by the B3LYP method of density functional theory (DFT) using 6-311++G(d,p) basis sets, and data source of vibration frequency, polarizability, and thermo-dynamical parameters were set up. By contrast with the experimental spectra, the vibrational assignment of PHE was discussed. In addition, part of significant parameters such as HOMO-LUMO energy gap, molecular electrostatic potentials and atomic charge were calculated based on the frontier molecular orbital, molecular electrostatic potentials and Mulliken population analyses. This study provides a theoretical support for the spectral detection technology, especially for the analysis of the electronic structure and spectra of PAHs.

**Key words:** density functional theory (DFT); phenanthrene; vibrational spectra; frontier molecular orbital; molecular electrostatic potentials

收稿日期: 2012-09-05; 修订日期: 2012-09-18

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2008BAC43B01)资助项目

作者简介: 邹乔(1989-), 男, 吉林白城人, 主要从事环境污染控制的研究。

E-mail: jianshoubu@163.com

## 1 引 言

菲(PHE)( $C_{14}H_{10}$ )是一种典型的多环芳烃(PAHs),属于低分子量 PAHs,由 3 个苯环链接而成,其性质稳定,极易在环境中沉积。PHE 在污染环境中的含量高,而且有明显的三致效应<sup>[1-2]</sup>。因其独特的化学结构,PHE 一直成为 PAHs 研究中的代表化合物。但目前对于菲分子的结构、分子轨道、分子振动等微观性质尚研究较少<sup>[1,3]</sup>。

量子化学方法是研究分子微观性质的一种有效手段<sup>[4]</sup>,其中密度泛函理论(Density functional theory, DFT)是近年来用于研究分子的激发态和电子光谱的较好方法之一<sup>[5-7]</sup>,在环境污染物热力学性质的理论计算和预测方面也取得了很大的成功<sup>[8-10]</sup>。通过密度泛函理论计算可以获得优化的几何图形、振动频率、红外强度、拉曼活性、力学常数和热力学特性等<sup>[11]</sup>。本文通过密度泛函理论优化了 PHE 分子结构,并计算其振动光谱、极化率、热力学参数,分析其前线分子轨道、分子静电势及其密立根布局,试图对菲分子的结构和光谱进行综合的分析研究,以揭示其电子结构和光谱性质间的关系,为多环芳烃分子的光谱特征、电子结构与环境行为特征的分析提供理论基础。

表 1 B3LYP/6-311 + +G(d,p)水平下优化后的 PHE 几何参数

Table 1 Optimized geometrical parameters of PHE obtained by B3LYP/6-311 + +G(d,p) basis set

Parameters <sup>a</sup>	B3LYP		B3LYP		B3LYP		B3LYP	
	6-311 + + G(d,p)	Parameters <sup>a</sup>	6-311 + + G(d,p)	Parameters <sup>a</sup>	6-311 + + G(d,p)	Parameters <sup>a</sup>	6-311 + + G(d,p)	
R(1,2)	0.137 9	A(2,3,7)	120.710	A(8,15,24)	119.952	D(19,5,6,20)	0.000	
R(1,6)	0.140 6	A(4,3,7)	119.690	A(14,15,24)	118.568	D(3,7,10,9)	0.000	
R(1,17)	0.108 4	A(3,4,5)	117.889	D(6,1,2,3)	0.000	D(3,7,10,21)	180.000	
R(2,3)	0.141 3	A(3,4,8)	119.112	D(6,1,2,18)	180.000	D(16,7,10,9)	180.000	
R(2,18)	0.108 5	A(5,4,8)	122.999	D(17,1,2,3)	180.000	D(16,7,10,21)	0.000	
R(3,4)	0.142 5	A(4,5,6)	121.481	D(17,1,2,18)	0.000	D(4,8,9,10)	0.000	
R(3,7)	0.143 4	A(4,5,19)	119.952	D(2,1,6,5)	0.000	D(4,8,9,11)	180.000	
R(4,5)	0.141 3	A(6,5,19)	118.568	D(2,1,6,20)	180.000	D(15,8,9,10)	180.000	
R(4,8)	0.145 7	A(1,6,5)	120.374	D(17,1,6,5)	180.000	D(15,8,9,11)	0.000	
R(5,6)	0.138 1	A(1,6,20)	119.909	D(17,1,6,20)	0.000	D(4,8,15,14)	180.000	
R(5,19)	0.108 2	A(5,6,20)	119.717	D(1,2,3,4)	0.000	D(4,8,15,24)	0.000	
R(6,20)	0.108 4	A(3,7,10)	121.198	D(1,2,3,7)	180.000	D(9,8,15,14)	0.000	
R(7,10)	0.135 7	A(3,7,16)	118.349	D(18,2,3,4)	180.000	D(9,8,15,24)	180.000	
R(7,16)	0.108 5	A(10,7,16)	120.453	D(18,2,3,7)	0.000	D(8,9,10,7)	0.000	
R(8,9)	0.142 5	A(4,8,9)	119.112	D(2,3,4,5)	0.000	D(8,9,10,21)	180.000	
R(8,15)	0.141 3	A(4,8,15)	122.999	D(2,3,4,8)	180.000	D(11,9,10,7)	180.000	
R(9,10)	0.143 4	A(9,8,15)	117.889	D(7,3,4,5)	180.000	D(11,9,10,21)	0.000	
R(9,11)	0.141 3	A(8,9,10)	119.690	D(7,3,4,8)	0.000	D(8,9,11,12)	180.000	

## 2 实 验

### 2.1 实验光谱来源

菲的拉曼光谱由便携式拉曼检测仪(Opto Trace Technologies, Inc.)测得,配数据处理软件 Raman Analyzer V3.8.0,激发光源为 785 nm,分辨率小于  $6\text{ cm}^{-1}$ ,环境温度为  $10\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱源自 Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)<sup>[12]</sup>。

### 2.2 量子化学计算

文中量子化学计算均采用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-311 + +G(d,p)水平下完成。利用 Gaussian 03W 程序包对菲分子进行结构优化和频率计算,获得未矫正的频率、红外光谱强度、拉曼光谱强度、极化率和热力学参数。相关研究表明:优化后的结构参数和计算频率存在一定的系统误差,因此要乘以矫正因子(0.981)<sup>[13-15]</sup>。前线分子轨道、分子静电势、密立根布局 and 振动归属分析借助于 Gauss View 5.0 程序完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 分子结构优化

利用 B3LYP/6-311 + +G(d,p)对 PHE 分子

表 1 (续)

Parameters <sup>a</sup>	B3LYP		B3LYP		B3LYP		B3LYP	
	6-311 + + G(d,p)	Parameters <sup>a</sup>	6-311 + + G(d,p)	Parameters <sup>a</sup>	6-311 + + G(d,p)	Parameters <sup>a</sup>	6-311 + + G(d,p)	
<i>R</i> (10,21)	0.108 5	<i>A</i> (8,9,11)	119.600	<i>D</i> (2,3,7,10)	180.000	<i>D</i> (8,9,11,13)	0.000	
<i>R</i> (11,12)	0.108 5	<i>A</i> (10,9,11)	120.710	<i>D</i> (2,3,7,16)	0.000	<i>D</i> (10,9,11,12)	0.000	
<i>R</i> (11,13)	0.137 9	<i>A</i> (7,10,9)	121.198	<i>D</i> (4,3,7,10)	0.000	<i>D</i> (10,9,11,13)	180.000	
<i>R</i> (13,14)	0.140 6	<i>A</i> (7,10,21)	120.453	<i>D</i> (4,3,7,16)	180.000	<i>D</i> (9,11,13,14)	0.000	
<i>R</i> (13,22)	0.108 4	<i>A</i> (9,10,21)	118.349	<i>D</i> (3,4,5,6)	0.000	<i>D</i> (9,11,13,22)	180.000	
<i>R</i> (14,15)	0.138 1	<i>A</i> (9,11,12)	118.608	<i>D</i> (3,4,5,19)	180.000	<i>D</i> (12,11,13,14)	180.000	
<i>R</i> (14,23)	0.108 4	<i>A</i> (9,11,13)	121.109	<i>D</i> (8,4,5,6)	180.000	<i>D</i> (12,11,13,22)	0.000	
<i>R</i> (15,24)	0.108 2	<i>A</i> (12,11,13)	120.283	<i>D</i> (8,4,5,19)	0.000	<i>D</i> (11,13,14,15)	0.000	
<i>A</i> (2,1,6)	119.548	<i>A</i> (11,13,14)	119.548	<i>D</i> (3,4,8,9)	0.000	<i>D</i> (11,13,14,23)	180.000	
<i>A</i> (2,1,17)	120.337	<i>A</i> (11,13,22)	120.337	<i>D</i> (3,4,8,15)	180.000	<i>D</i> (22,13,14,15)	180.000	
<i>A</i> (6,1,17)	120.115	<i>A</i> (14,13,22)	120.115	<i>D</i> (5,4,8,9)	180.000	<i>D</i> (22,13,14,23)	0.000	
<i>A</i> (1,2,3)	121.109	<i>A</i> (13,14,15)	120.374	<i>D</i> (5,4,8,15)	0.000	<i>D</i> (13,14,15,8)	0.000	
<i>A</i> (1,2,18)	120.283	<i>A</i> (13,14,23)	119.909	<i>D</i> (4,5,6,1)	0.000	<i>D</i> (13,14,15,24)	180.000	
<i>A</i> (3,2,18)	118.608	<i>A</i> (15,14,23)	119.717	<i>D</i> (4,5,6,20)	180.000	<i>D</i> (23,14,15,8)	180.000	
<i>A</i> (2,3,4)	119.600	<i>A</i> (8,15,14)	121.481	<i>D</i> (19,5,6,1)	180.000	<i>D</i> (23,14,15,24)	0.000	

<sup>a</sup> Numbering of atom in Fig. 1. *R*: Bond length (nm); *A*: Angle (°) and *D*: Dihedral angle (°)

进行结构优化,最小频率均为正值,无虚频,表明优化后为稳定结构<sup>[16]</sup>。优化后的分子结构及原子编号见图 1,从左至右将苯环编号为 1、2、3。

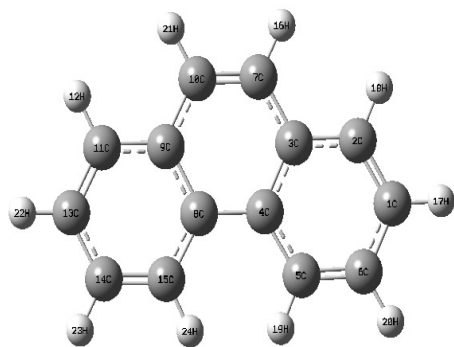


图 1 优化后的 PHE 分子结构

Fig. 1 Optimized molecular structure of PHE

优化后的全局最小能为  $-539.668\ 524\ 69$  Hartrees,表 1 列出了优化后的键长(Bond length)、键角(Bond angles)和二面角(Dihedral angle)。

## 3.2 振动光谱

### 3.2.1 PHE 分子频率计算

利用 B3LYP/6-311 + + G(d,p) 对优化后的 PHE 分子进行频率计算,计算结果表明:PHE 分子属  $C_{2v}$  点群,由 24 个原子组成,包括 66 种振动模式,归属后的对称种类为:

$$\Gamma_{3N-6} = 45A'(in\text{-}plane) + 21A''(out\text{-}of\text{-}plane).$$

(1)

66 种振动模式包括 45 种面内对称、21 种面外对称,同时有 55 个振动为红外活性振动,66 个振动为拉曼活性振动。表 2 列出了 PHE 分子 66 种振动模式的对称要素、矫正及未矫正的计算频率、实测频率、拉曼强度、红外强度和振动归属。

### 3.2.2 PHE 分子实验光谱及计算光谱比较

为验证频率计算的有效性,本文比较 PHE 计算所得红外光谱与 SDBS 中的红外光谱,可以看出,在出峰位置上两者大体保持一致,个别吸收峰的强度也大体相同,例如在  $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$  处均有一处较强的吸收峰。但有些吸收峰在强度上也存在一定的差异,例如在计算光谱中  $752\ \text{cm}^{-1}$  和  $8\ 270\ \text{cm}^{-1}$  处存在较强的吸收峰,而在实测光谱中这两个位置的吸收峰较弱。

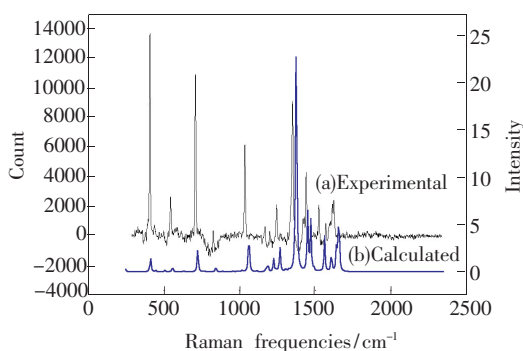


图 2 PHE 的实测拉曼光谱和计算拉曼光谱

Fig. 2 Experimental and calculated Raman spectra for PHE

图 2(a) 为 PHE 的实测拉曼光谱, 比较计算拉曼光谱与实测拉曼光谱, 可以看出 PHE 分子有 9 个较为明显的拉曼振动峰, 分别位于 407, 544, 707, 1 034, 1 267, 1 349, 1 419, 1 569, 1 623  $\text{cm}^{-1}$ 。图 2(b) 为 PHE 的计算拉曼光谱, 计算拉曼光谱亦有 9 个较明显的振动峰, 分别位于 411, 557, 727, 1 061, 1 304, 1 368, 1 374, 1 606, 1 658  $\text{cm}^{-1}$ , 计算拉曼光谱与实测拉曼光谱在强度上也存在一定的差异, 但出峰位置基本相同。

上述分析表明, 利用 DFT/B3LYP/6-311 + +

G(d,p) 计算 PHE 频率所得到的出峰位置同实际出峰位置一致性较强, 但个别峰的强度略有差异, 这种差异可能源自于分子间氢键的作用, 以及由于实测光谱源自于固体样品, 而 Gaussian 计算是采用气体模型。另外, 在频率计算中, 模拟的轨道与真实轨道有所差距, 存在着一定的系统误差。

### 3.2.3 PHE 分子振动归属

从高频到低频可以将 PHE 振动光谱(表 2) 划分为 5 个区域(某些区域出现部分重叠)。

表 2 PHE 分子实测频率、计算频率及振动归属

Table 2 Observed and calculated vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) and assignments of PHE

Mode	Sym	Observed frequencies / $\text{cm}^{-1}$		B3LYP/6-31G + + (d,p)				Approximate description <sup>a</sup>
		FT-IR <sup>b</sup>	FT-Raman <sup>c</sup>	Calculated frequencies / $\text{cm}^{-1}$		IR intensity	Raman activity	
				Unscaled	Scaled			
$\nu_1$	A''	-	-	95	93	0.000	0.374	TTR
$\nu_2$	A''	-	-	100	98	0.896	0.883	Butterfly
$\nu_3$	A''	-	-	227	223	4.051	0.253	CC-t
$\nu_4$	A''	-	-	242	237	0.000	0.989	CC-t
$\nu_5$	A'	-	-	247	242	0.455	3.913	Envelope flap
$\nu_6$	A''	-	395(s)	401	393	0.000	1.388	CC-t; ring def.
$\nu_7$	A'	-	407(vs)	411	403	0.540	22.181	CCC bend. in 2 ring( + )
$\nu_8$	A''	-	439(s)	437	429	7.885	0.119	CC-t
$\nu_9$	A'	436(vs)	-	446	438	1.889	2.354	CCC bend. in 2 ring( - )
$\nu_{10}$	A'	495(vw)	-	506	496	1.010	2.668	CCC bend. in 13 ring
$\nu_{11}$	A''	-	497(m)	508	498	5.589	0.024	CC-t
$\nu_{12}$	A''	-	528(m)	544	533	0.000	0.537	CC-t
$\nu_{13}$	A'	-	544(s)	557	546	0.278	7.672	CC-t; ring def.
$\nu_{14}$	A''	-	580(m)	599	588	0.000	0.067	CC-t
$\nu_{15}$	A'	617(vw)	-	632	620	5.349	1.430	CCC bend. in 1,2,3 ring( - )
$\nu_{16}$	A'	710(vs)	-	723	709	0.074	37.958	CCC bend. in 1,2,3 ring( + )
$\nu_{17}$	A''	716(m)	-	725	712	1.596	0.005	CC-t
$\nu_{18}$	A'	-	707(vs)	727	713	2.080	0.735	CC-t
$\nu_{19}$	A''	731(vw)	-	747	733	90.213	0.046	CH-wagg.
$\nu_{20}$	A''	737(vw)	-	767	752	0.000	0.797	CH-wagg.
$\nu_{21}$	A''	-	753(w)	799	784	0.000	0.255	CC-t; CH-wagg.
$\nu_{22}$	A''	816(vw)	-	827	812	59.872	0.127	CH-wagg. ; ring def.
$\nu_{23}$	A'	821(vw)	-	843	827	0.059	8.460	CCC bend. in 1,3 ring( - ) ; ring def. in 2 ring
$\nu_{24}$	A''	-	826(w)	872	855	0.000	0.000	CH-wagg.
$\nu_{25}$	A''	864(vw)	-	880	863	11.843	0.074	CH-wagg.
$\nu_{26}$	A'	876(s)	-	888	871	2.055	1.236	CC-t; ring def.
$\nu_{27}$	A''	-	942(w)	956	938	0.000	1.613	CH-wagg.
$\nu_{28}$	A''	949(m)	-	966	948	3.277	0.036	CH-wagg.
$\nu_{29}$	A''	-	968(w)	981	963	0.000	0.640	CH-wagg.
$\nu_{30}$	A''	-	972(vw)	992	973	0.000	0.538	CH-wagg.
$\nu_{31}$	A''	-	985(w)	992	973	0.015	0.001	CH-wagg. in 1,3 ring( - )
$\nu_{32}$	A'	1 002(m)	-	1 017	997	2.524	2.778	CCC bend. ; ring def.
$\nu_{33}$	A'	1 039(w)	-	1 060	1 040	7.241	1.510	CC str.
$\nu_{34}$	A'	-	1 034(s)	1 061	1 040	1.657	72.882	CC str.
$\nu_{35}$	A'	1 093(s)	-	1 114	1 093	2.304	1.547	CCC bend. ; CH-bend

表 2(续)

Mode	Sym	Observed frequencies / $\text{cm}^{-1}$		B3LYP/6-31G + + (d,p)				Approximate description <sup>a</sup>
		FT-IR <sup>b</sup>	FT-Raman <sup>c</sup>	Calculated frequencies / $\text{cm}^{-1}$		IR intensity	Raman activity	
				Unscaled	Scaled			
$\nu_{36}$	A'	1 141 (m)	-	1 165	1 143	2.218	0.015	CH-bend
$\nu_{37}$	A'	-	1 168 (m)	1 173	1 151	0.027	5.725	CH-bend
$\nu_{38}$	A'	1 163 (vs)	-	1 186	1 163	0.184	9.781	CH-bend
$\nu_{39}$	A'	1 201 (m)	-	1 189	1 166	0.499	4.250	CH-bend
$\nu_{40}$	A'	1 229 (vs)	-	1 224	1 201	1.822	22.452	CC str. ; CH-bend
$\nu_{41}$	A'	1 234 (s)	-	1 242	1 218	0.508	3.601	CC str. ; CH-bend
$\nu_{42}$	A'	1 244 (w)	-	1 266	1 242	10.216	44.669	CH-bend; ring def.
$\nu_{43}$	A'	-	1 267 (w)	1 304	1 279	0.003	4.198	CH-bend; ring def.
$\nu_{44}$	A'	1 301 (m)	-	1 324	1 299	2.600	2.352	CC str. ; CH-bend
$\nu_{45}$	A'	-	1 349 (s)	1 368	1 342	0.129	24.386	CC str.
$\nu_{46}$	A'	-	1 419 (m)	1 374	1 348	0.809	486.283	CC str.
$\nu_{47}$	A'	1 416 (vs)	-	1 445	1 417	0.447	13.426	CH-bend
$\nu_{48}$	A'	1 430 (s)	-	1 449	1 422	1.418	101.128	CC str.
$\nu_{49}$	A'	1 445 (m)	-	1 470	1 442	3.570	91.476	CC str. ; CH-bend
$\nu_{50}$	A'	1 456 (w)	-	1 489	1 461	10.628	5.353	CC str. ; CH-bend
$\nu_{51}$	A'	1 501 (vw)	-	1 534	1 505	5.889	0.820	CC str. ; CH-bend
$\nu_{52}$	A'	1 526 (s)	-	1 560	1 531	1.944	67.012	CC str.
$\nu_{53}$	A'	-	1 569 (m)	1 606	1 575	0.080	38.000	CC str.
$\nu_{54}$	A'	1 603 (s)	-	1 641	1 609	1.858	61.017	CC str.
$\nu_{55}$	A'	1 620 (vs)	-	1 653	1 622	0.097	64.819	CC str.
$\nu_{56}$	A'	-	1 623 (s)	1 658	1 626	0.181	50.695	CC str. ( + )
$\nu_{57}$	A'	3 025 (m)	-	3 155	3 095	0.129	11.848	CH-str.
$\nu_{58}$	A'	-	-	3 158	3 098	3.277	74.100	CH-str.
$\nu_{59}$	A'	-	-	3 159	3 099	1.974	36.575	CH-str.
$\nu_{60}$	A'	-	-	3 168	3 108	0.039	231.301	CH-str.
$\nu_{61}$	A'	3 041 (m)	-	3 169	3 109	13.465	31.645	CH-str. ( - )
$\nu_{62}$	A'	3 059 (w)	-	3 175	3 115	32.339	166.780	CH-str. ( + ) in 2 ring
$\nu_{63}$	A'	3 102 (s)	-	3 182	3 122	36.796	0.286	CH-str. in 1,3 ring
$\nu_{64}$	A'	3 117 (vs)	-	3 185	3 125	0.759	556.749	CH-str. ( + ) in 1,3 ring
$\nu_{65}$	A'	-	-	3 192	3 131	14.837	11.065	CH-str. in 1,3 ring
$\nu_{66}$	A'	-	-	3 204	3 143	19.534	223.037	CH-str. ( - ) in 1,3 ring

<sup>a</sup>Symbols; TTR, Torsion of two rings against each other; bend, bending; def., deformation; t, torsion; str., stretching; wagg, wagging; vib, vibration; ( - ), out-of-phase; ( + ), in phase; intensity: vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; <sup>b</sup>The observed values taken from the SDBS; <sup>c</sup>The observed values taken from the experimental data above.

### (1) 3 000 ~ 3 200 $\text{cm}^{-1}$

杂环化合物在结构上和苯相似, 苯环在 3 000 ~ 3 010  $\text{cm}^{-1}$  的振动光谱是由于 C—H 伸缩振动引起的<sup>[17-19]</sup>。从 SDBS 中的 PHE 红外谱图可以看出, 此处有一个明显的吸收峰, 同时, 结合实验光谱和 Gaussian 计算结果, 可以判断该区域在 3 025, 3 041, 3 059, 3 102, 3 117  $\text{cm}^{-1}$  处的红外光谱源于 C—H 伸缩振动。

### (2) 1 200 ~ 1 700 $\text{cm}^{-1}$

该区域的振动较为复杂, 部分区域存在双重振动, 但大多数源于 CC 伸缩振动, 同时伴随着 C—H 弯曲振动及苯环骨架振动。此部分振动源于  $\pi$  键中电子的转移导致其向单键转变。结合

实验光谱和 Gaussian 计算结果, 可以判断在 1 229, 1 234, 1 244, 1 301, 1 416, 1 430, 1 445, 1 456, 1 501, 1 526, 1 603, 1 620  $\text{cm}^{-1}$  处的红外光谱和 1 267, 1 349, 1 419, 1 569, 1 623  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼光谱均伴随着 CC 伸缩振动。

### (3) 1 100 ~ 1 400 $\text{cm}^{-1}$

该区域振动主要为 C—H 弯曲振动且该区域振动比较复杂, 同时存在着 C—C 扭转振动、苯环振动、CCC 弯曲振动等其他振动形式。结合实验光谱和 Gaussian 计算结果, 可以判断在 1 093, 1 141, 1 163, 1 201, 1 229, 1 234, 1 244, 1 301, 1 416, 1 445, 1 456, 1 501  $\text{cm}^{-1}$  处的红外光谱和 1 168, 1 267  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼光谱均源于 C—H 弯



曲振动。

(4)  $700 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$

该区域振动主要为 C—H 摇摆振动。结合实验光谱和 Gaussian 计算结果,可以判断  $731, 737, 816, 864, 949\text{ cm}^{-1}$  处的红外光谱和  $753, 826, 942, 968, 972, 985\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼光谱均源于 CH 摇摆振动。

(5)  $0 \sim 700\text{ cm}^{-1}$

该区域振动主要包括 C—C 扭转振动以及各

苯环的 CCC 对称弯曲振动及不对称弯曲振动。同时,在该区域内的 CCC 对称弯曲振动及不对称弯曲振动多数是成对出现的,如  $436\text{ cm}^{-1}$  处的红外光谱和  $407\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼光谱分别源自第 2 个苯环的 CCC 不对称和对称弯曲振动,  $617\text{ cm}^{-1}$  和  $710\text{ cm}^{-1}$  处的红外光谱分别源自 3 个苯环的 CCC 不对称和对称弯曲振动。

利用 Gaussian View 分析在实验光谱中出现的主要峰的简正振动模式,所得示意图见图 3。

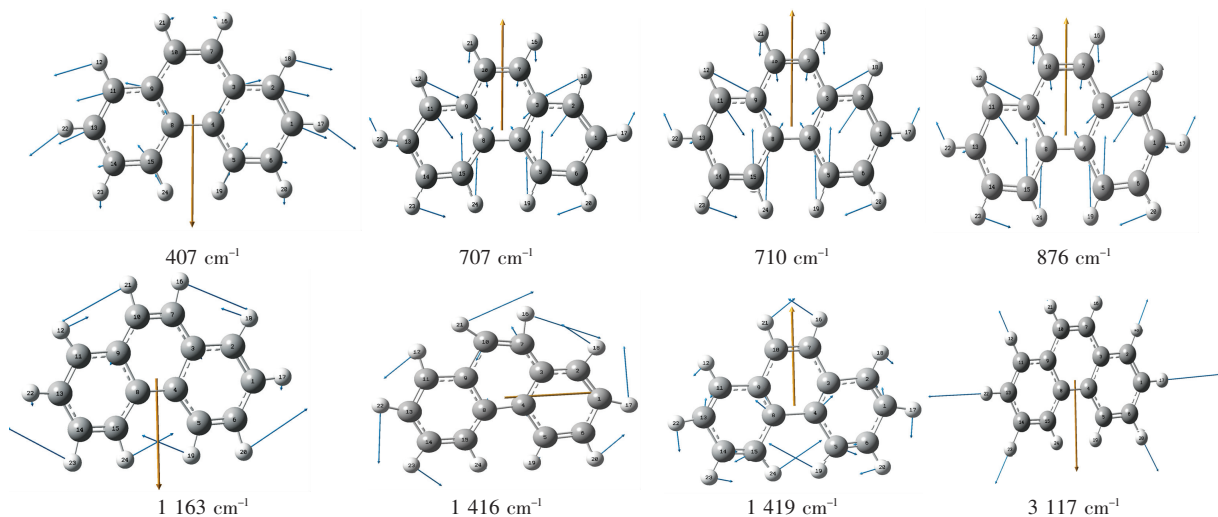


图 3 PHE 主要峰的简正振动模式

Fig. 3 The corresponding normal vibration modes for main peaks of PHE

### 3.3 前线分子轨道分析

分子轨道 (HOMO 和 LUMO) 作为量子化学的一个重要参数,对于分子的物理和化学性质研究十分重要。同时,前线电子密度也被用来预测  $\pi$  键中最具活性位置及共轭体系中的几种反应类型<sup>[20]</sup>。最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 之间的能量差 (即能隙) 是电子激发过程所需的最低能量,是反映物质导电性和发光性质的一个重要参数,同时共轭分子的特点是能隙较小。HOMO 代表提供电子的能力, LUMO 代表接受电子的能力。本文利用 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) 计算 PHE 分子的 HOMO 和 LUMO 能 (图 4)。

$E_{\text{HOMO}} = -0.223\,66\text{ a.u.}$ ,  $E_{\text{LUMO}} = -0.051\,67\text{ a.u.}$ ,  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = 0.171\,99\text{ a.u.}$ 。PHE 具有较低的 HOMO 能,代表其失去电子能力较弱,可以明显看到在 PHE 分子上方形成了共轭的  $\pi$  键,此处电子云密度较高,更容易受到亲电试剂的攻击; LUMO 能也较低,代表其接受电子能力较强,

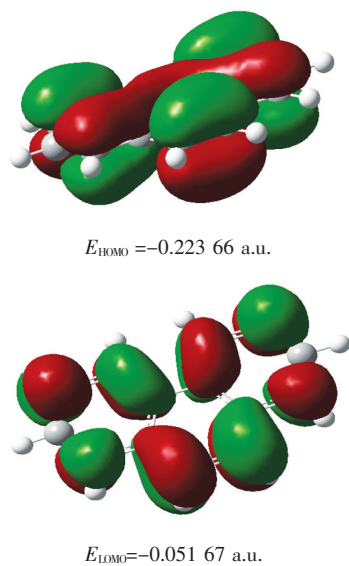


图 4 PHE 分子的 HOMO 和 LUMO 细节图

Fig. 4 The plots of HOMO and LUMO of PHE

更容易受到亲核试剂的攻击,可以看出 PHE 分子含有离域  $\pi$  键。HOMO  $\rightarrow$  LUMO 的过程就是

$\pi^* \rightarrow \pi$  电子跃迁。

### 3.4 分子静电势分析

目前,分子静电势(Molecular electrostatic potentials, MEPs)常被用作研究分子间的相互作用、分子间的反应部位以及分子识别,可以说明分子化学反应活性与分子性质(局部电荷、偶极距、电负性等)之间的关系。本文在优化 PHE 分子结构后分析其表面静电势。如图 5 所示,红色代表负电势区域,与亲电反应相关;蓝色代表正电势区域,与亲核反应相关。可以看出,PHE 中 C 原子附近为负电势区域,在其上方形成  $\pi$  键,由于其高度离域,PHE 分子能量大大降低,而 PHE 分子结构的对称性也使得其电子分布均匀,因此 PHE 分子具有高度的稳定性。在两侧的 C 原子的电子云流动性较大,负电势较弱,更易引起亲电试剂的攻击发生取代反应,为对 PHE 的质子化等重要性质进行预测和解释提供了理论依据。

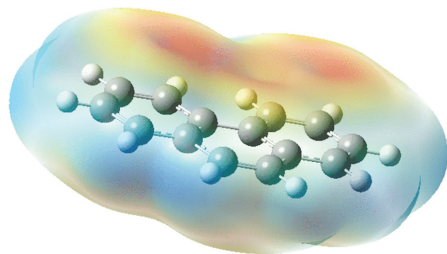


图 5 PHE 分子 MEP 的 3D 图

Fig. 5 3D plots of MEP of PHE

### 3.5 极化率分析

极化率是与分子光学性质密切相关的重要参数,尤其对拉曼光谱研究有着重要的指导意义<sup>[21]</sup>。本文利用 B3LYP/6-311 + +G(d,p) 计算 PHE 在各个方向的精确极化率( $\alpha$ )和估计极化率( $\alpha'$ ),见表 3。根据平均静态极化率计算公式:

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3, \quad (2)$$

PHE 的精确平均静态极化率  $\bar{\alpha}$  为 142.171,估计平均静态极化率  $\alpha'$  为 284.598,可以看出,PHE 分子具有一定的非线性光学性质。

表 3 B3LYP/6-311 + +G(d,p) 计算 PHE 分子极化率( $\alpha$ )

Table 3 Theoretical polarizability ( $\alpha$ ) of PHE using DFT/B3LYP/6-311 + +G(d,p)

Exact polarizability	Values/ a. u.	Approx polarizability	Values/ a. u.
$\alpha_{xx}$	81.465	$\alpha_{xx'}$	129.892
$\alpha_{xy}$	0.000	$\alpha_{xy'}$	0.000
$\alpha_{yy}$	253.541	$\alpha_{yy'}$	412.608
$\alpha_{xz}$	0.000	$\alpha_{xz'}$	0.000
$\alpha_{yz}$	0.000	$\alpha_{yz'}$	0.000
$\alpha_{zz}$	172.972	$\alpha_{zz'}$	311.294

### 3.6 密立根布局分析

密立根布局分析(Mulliken population analysis)后可得分子的原子电荷,进而了解分子极化率、偶极矩、电子结构等分子性质<sup>[22]</sup>。本文对 PHE 分子进行密立根布局分析,得到 PHE 原子电荷(表 4)。从表 4 可以看出,由于 PHE 分子结构的对称性,其内部原子电荷分布也呈一致的对称性。除 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub> 外,其余 10 个和 H 相连的 C 均处于负电荷区域,主要是由于 H 原子均处于正电荷区域;位于中心位置的 C<sub>4</sub> 和 C<sub>8</sub> 呈现出更强的电正性是由于其与 3 个 C 原子相连,并且导致 C<sub>5</sub> 和 C<sub>15</sub> 呈现出更强的电负性;距离 C<sub>4</sub> 和 C<sub>8</sub> 越近的 C 原子电负性越强。C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>11</sub> 明显地存在正负电荷交替分布的情况,亦表明形成了共轭体系。

表 4 B3LYP/6-311 + +G(d,p) 计算 PHE 分子密立根原子电荷

Table 4 Mulliken atomic charges of PHE performed at B3LYP methods with 6-311 + +G(d,p) basis sets

Atom number	Mulliken atomic charges	Atom number	Mulliken atomic charges	Atom number	Mulliken atomic charges	Atom number	Mulliken atomic charges
C <sub>1</sub>	-0.230	C <sub>7</sub>	-0.428	C <sub>13</sub>	-0.230	H <sub>19</sub>	0.055
C <sub>2</sub>	-0.308	C <sub>8</sub>	0.875	C <sub>14</sub>	-0.439	H <sub>20</sub>	0.173
C <sub>3</sub>	0.428	C <sub>9</sub>	0.428	C <sub>15</sub>	-0.549	H <sub>21</sub>	0.135
C <sub>4</sub>	0.875	C <sub>10</sub>	-0.428	H <sub>16</sub>	0.135	H <sub>22</sub>	0.157
C <sub>5</sub>	-0.549	C <sub>11</sub>	-0.308	H <sub>17</sub>	0.157	H <sub>23</sub>	0.173
C <sub>6</sub>	-0.439	H <sub>12</sub>	0.131	H <sub>18</sub>	0.131	H <sub>24</sub>	0.055

### 3.7 热力学参数分析

PHE 分子的零点振动能  $E_{ZPV} = 508.14985$  kJ/mol; 偶极矩  $D = 5.0368 \times 10^{-32}$  C · m; 转动常数  $C_R$  分别为 1.61845, 0.55148, 0.41132 GHz;

转动温度  $T_R$  分别为 0.07767, 0.02647, 0.01974 K。所计算的其他热力学参数还有能量  $E$ 、定压摩尔容量  $V_C$ 、熵  $S$  等, 详见表 5。

表 5 B3LYP/6-311++G(d,p) 计算的 PHE 分子参数

Table 5 Parameters PHE performed at B3LYP methods with 6-311++G(d,p) basis sets

	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_C/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Total	424.9739	135.7706	318.2734
Translational	2.965384	9.943543	138.2223
Rotational	2.965384	9.943543	103.9019
Vibrational	419.0431	115.8835	76.14933

## 4 结 论

本文应用密度泛函理论对菲分子进行结构优化和频率计算, 得到其结构参数、红外光谱和振动光谱。对比实测光谱, 讨论了实测光谱与计算光谱之间的差异, 并且对所有峰值进行归属分析, 同

时得到菲分子的热力学参数, 所得数据可为菲的表征分析提供重要参考。对菲的前线分子轨道、分子静电势、极化率和密立根布局进行了分析探讨, 得到了 HOMO-LUMO 能隙、MEP 分布、原子电荷分布等与分子性质密切相关的重要数据, 为研究菲的光学性质及其反应原理提供了重要依据。

## 参 考 文 献:

- [1] Jin D, Zhang Y J, Li G G, *et al.* Study on three-dimensional fluorescence spectra of phenanthrene [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2009, 29(5):1319-1322 (in Chinese).
- [2] Zhang J, Dong L M, Jiang J X, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  trimellitic acid-1,10-phenanthroline ternary complexes doped with  $\text{La}^{3+}$  ion [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):131-136 (in Chinese).
- [3] Li X, Zhao Y L, Fu X T, *et al.* Synthesis, characterization and studies on fluorescence property of rare earth with azatriphenylenes complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):325-331 (in Chinese).
- [4] Davood N S, Ghanizadeh F R, Hosseini M M, *et al.* Ab initio study and NBO analysis of configurational and conformational properties of eyelododeca-1,2,7,8-tetraene [J]. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 2007, 808(1):135-144.
- [5] Li Q, Hu J D, Huang F Q, *et al.* DFT study on the molecular structure and spectra of new liquid crystal with  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}=\text{N}$  linkages [J]. *J. At. Mol. Phys.* (原子与分子物理学报), 2006, 23(6):1034-1038 (in Chinese).
- [6] Fang X H, Hao Y Y, Xu B S. Theoretical Investigation on photoelectric properties and substituent effect of 8-hydroxyquinoline lithium [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(3):416-420 (in Chinese).
- [7] Chang Q, Wu S X, Kan Y H, *et al.* Theoretical studies on the electronic structure and spectra properties of 1,1-dimethyl-2,5-diaryl-3,4-diphenylsilole [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2008, 29(5):1101-1105 (in Chinese).
- [8] Lee J E, Choi W, Mhin B J J. DFT calculation on the thermodynamic properties of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: Intramolecular Cl-Cl repulsion effects and their thermochemical implications [J]. *Phys. Chem. A*, 2003, 107(15):2693-2699.
- [9] Li X W, Shibata E, Nakamura T J. Theoretical calculation of thermodynamic properties of polybrominated dibenzo-p-dioxins [J]. *Chem. Eng. Data*, 2003, 48(3):727-735.
- [10] Wang Z Y, Han X Y, Zhai Z C, *et al.* Study on the thermodynamic property and relative stability of a series of polychlorinated biphenyls by density functional theory [J]. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2005, 63(11):964-972 (in Chinese).
- [11] Arivazhagan M, Kumar J S. Vibrational assignment, HOMO-LUMO, first-hyperpolarizability and Mulliken's charge analysis of 2,7-dinitrofluorene [J]. *IJPAP*, 2012, 50(6):363-373.



- [12] Fang X H, Hao Y Y, Xu B S. Theoretical investigation on photoelectric properties and substituent effect of 8-hydroxyquinoline lithium [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(3):416-420 (in Chinese).
- [13] Lai Y, Pan W, Ni S. Theoretical evaluation of the configurations and Raman spectra of 209 polychlorinated biphenyl congeners [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3):412-417.
- [14] Onchoke K K, Matthew E P, Nolan A A. A DFT study of the vibrational spectra of 1-and 2-nitrotriphenylene [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2009, 74(6):579-587.
- [15] Srivastava A, Singh V B. Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of naphthalene and its cation [J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2007, 45:714-720.
- [16] Hehre W J, Rado M L, Pople J A. *Ab-Initio Molecular Orbital Theory* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986:227.
- [17] Arivazhagan M, Sampathkumarr K, Jeyavijayan S. Density functional theory study of FTIR and FT-Raman spectra of 7-acetoxy-4-methyl coumarin [J]. *IJPAP*, 2010, 48(10):716-722.
- [18] Arivazhagan M, Krishnakumar. Normal coordinate analysis of 1-choroisoquinoline and 2-methyl-8-nitroquinoline [J]. *IJPAP*, 2005, 43(8):573-578.
- [19] Jeyavijayan S, Arivazhagan M. Study of density functional theory and vibrational spectra of hypoxanthine [J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2010, 48(12):869-874.
- [20] Choi C H, Kertez M. Conformational information from vibrational spectra of styrene, *trans*-stilbene, and *cis*-stilbene [J]. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101(5):3823-3831.
- [21] Alcolea P M, Kertez M. Scaling factors for the prediction of vibrational spectra. I. Benzene molecule [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2000, 77(5):661-683.
- [22] NagabalaSubramanian P B, Karabacak M, Periandy S. FT-IR, FT-Raman, ab initio and DFT structural, vibrational frequency and HOMO-LUMO analysis of 1-naphthaleneacetic acid methyl ester [J]. *Spectrochim. Acta. A*, 2011, 82(5):169-180.