

CO...CO⁺体系相互作用的密度泛函理论研究*

李 平^a, 步宇翔^{a, b, **}

(a. 山东大学理论化学研究所, 济南 250100; b. 曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

摘 要: 在三种密度泛函方法(B3LYP、B3P86 及 B3PW91)和两种适宜基组(6-311 + G * 及 aug-cc-PVDZ)水平上, 对 CO...CO⁺ 耦合体系可能存在的相互作用复合物进行了全自由度能量梯度优化, 发现势能面上存在三个能量极小点, 进而作了振动频率分析加以确认. 其中结构 A、B 为共平面型结构, C 为非共平面型结构. 比较了它们之间的相对稳定性, 并对其进行了轨道成键分析, 计算了各原子之间的键级, 同时探讨了最稳定结构 A 的正则振动模式. 通过消除基函数引起的基组叠加误差(BSSE)和零点振动能(ZPVE)的校正, 精确求出复合物结构 A、B 和 C 的相互作用能 ΔE 分别为 252.47、126.70 和 127.12 kJ/mol, 表明 CO 和 CO⁺ 之间存在较强的相互作用.

关键词: CO...CO⁺ 耦合体系; 密度泛函理论; 相互作用能; 轨道成键分析

中图分类号: O641.12 文献标识码: A

1 引言

CO 和 CO⁺ 的相互作用复合物(CO)₂⁺ 一直是人们关注的焦点之一, 在理论和实验上进行了大量研究^[1-11], 并从质谱图上观察到它的存在^[1]. 鉴于该复合物在结构上不稳定, 通常条件下不易在实验上观察到, 人们利用各种量子力学方法从理论上对其结构和性质进行预测, 但所用方法均受到基组和内存等条件的限制. 近年来由于密度泛函理论(DFT)被广泛用于研究各种化学问题, 所得的分子结构、IR 参量及相关性质与实验值吻合较好^[12-18], 并且具有所需内存和硬盘空间小、计算速度快等优点, 已经成为人们解决化学问题的一个有效工具. 最近 Jursic 利用完备基组方法和密度泛函理论探讨了 CO 和 CO⁺ 反应的势能面^[11], 并详细分析了势能面上存在的一个稳定点. 但其所用的基组较小, 所得数据的精确度不高, 仍不能全面给出该反应体系的完整信息和完全一致的结果, 并且对 CO...CO⁺ 相互作用能的报道从 106.13 kJ/mol 到 258.58 kJ/mol 不一^[5-9, 11]. 本工作拟在密度泛函理论方法的基础上, 利用适宜的基组对 CO...CO⁺ 体系可能存在的相互作用复合物进行系统的研究, 探讨其相互作用模式和成键情况. 通过与其它量子化学从头算方法的结

果及文献值作比较, 来进一步确认 DFT 的适用性, 并利用获得的有关结构、相对稳定性等信息, 对其性质进行预测, 为进一步深入研究 CO...CO⁺ 体系的相关问题奠定理论基础.

2 研究方法

我们选择包含梯度修正的 Becke 三参数交换函数^[19]与非局域相关函数 LYP^[20]、P86^[21]和 PW91^[22]所构成的混合 DFT 法(简记为 B3LYP、B3P86 和 B3PW91)和 6-311 + G *、aug-cc-PVDZ 基组, 对 CO...CO⁺ 体系存在的可能结构进行了优化, 在优化过程中取消对称性限制, 寻找全局势能面上可能存在的所有极小点, 并作了振动频率分析加以确认.

在计算复合物结构的相互作用能时, 对由基函数引起的基组叠加误差(BSSE), 采用 Boys 和 Bernardi 的完全均衡校正法^[23](Full Counterpoise Procedure)加以消除, 同时考虑到零点振动能(ZPVE)的校正.

本工作的计算采用 Gaussian98 程序包^[24], 全部工作在 Pentium III/1G MHz 微机上完成.

3 结果和讨论

3.1 CO 和 CO⁺ 的结构和性质

为选择适合研究 CO...CO⁺ 体系的方法、基组和

* 国家自然科学基金(29973022)、高等院校国家重点实验室访问学者基金及高等学校骨干教师培养基金资助课题.

** 通讯联系人, Email: byx@sdu.edu.cn 收稿日期: 2001-12-13; 修回日期: 2002-05-15.

计算相互作用能,首先采用各种不同的方法和带有适当极化函数和扩散函数的基组,优化了 CO ($X^1\Sigma^+$)和 CO⁺ ($X^2\Sigma^+$)单体的键长、偶极矩、谐振频率和电离势等参数.结果列于表 1.从表 1 可以看出,在相同基组水平上三种 DFT 方法对各参数的计算结果吻合较好,均能在误差允许范围内与实验值基本一致.并且与相同基组水平上 MP2(FULL)和 CCSD(T,F)方法的结果相比,在计算速度和精度方面均显示出其优越性.因此,我们的全部计算均在三种 DFT 方法及 6-311 + G* 和 aug-cc-PVDZ 基组水平上进行.按照分子轨道理论,CO 的电子占据轨道为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^2(1\pi')^2(5\sigma)^2$, 5σ 为弱反键轨道,反键轨道上电子的电离必然导致振动频率增加、键长缩短,偶极矩也随之增大.表中结果均很好地符合上述观点,表明我们的计算结果是可靠的.

3.2 CO...CO⁺复合物的几何构型和性质

在上述三种 DFT 方法和两种基组水平上,对 CO 和 CO⁺之间可能存在的相互作用结构模式进行全自由度几何优化.计算表明,全空间存在三个极值点(如图 1),进一步作了振动频率分析,均无虚频出现.从表 2 可以看出结构 A 和 B 均为共平面型结构,结构 C 为非共面结构,而结构 C 与 B 的差异仅是二面角的不同.对结构 A 而言,在相同基组水平上,三种 DFT 方法计算的 C-O 键的键长及两个分子片之间的接触距离 R_{13} 的大小顺序是: $R_{B3LYP} >$

$R_{B3PW91} > R_{B3P86}$ ($\Delta R \sim 0.1$ pm),而当基组由 6-311 + G* 变为 aug-cc-PVDZ 时,两者的距离均稍微增大,并且增大的程度基本相同($\Delta R \sim 0.7$ pm),表明 C-O 间距及两个分子片之间的接触距离受基组的影响较方法的影响稍大.比较 A_{234} 角不难发现,随着 C1 和 C3 间距离的不断变小,其角度不断增大,但受所使用的方法和基组的影响较小.对结构 B 和 C 而言,在同一基组水平上,各种方法计算的 C1 和 O2 之间的距离 R_{12} 及 C3 和 O4 之间的距离 R_{34} 吻合较好(偏差约为 0.1 pm),而当基组由 6-311 + G* 变为 aug-cc-PVDZ 时,两者的距离均增大,并且增大的程度也基本相同(约为 0.7 pm),同样表明 R_{12} 和 R_{34} 受基组的影响较方法的影响大.但是对于两个分子片之间的接触距离 R_{23} 而言,在相同的基组水平上,三种方法之间的偏差约为 7.7 pm.而当基组由 6-311 + G* 变为 aug-cc-PVDZ 时, R_{23} 均变小并且变化程度约 4.0 pm,表明 R_{23} 受方法的影响较基组的影响

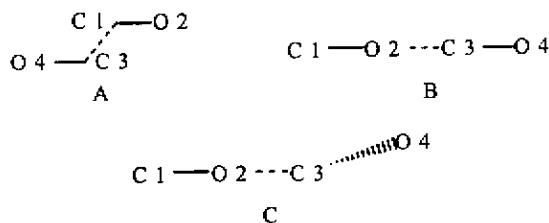


图 1 CO...CO⁺ 体系三种复合物的平面结构图
Fig. 1 The plane sketch maps of three complexes for the CO...CO⁺ system

表 1 不同理论水平上计算的单体分子 CO 和 CO⁺ 的性质参数

Table 1 Calculated parameters of the molecular CO and CO⁺ at different theoretic levels

Method/basis set	Bond length/nm	Dipole moment/Debye	Frequency/cm ⁻¹	IP _a /IP _v /ev
B3LYP/6-311 + G*	0.1128(0.1111)	0.07(2.76)	2211.66(2302.30)	14.19/14.21
B3LYP/aug-cc-PVDZ	0.1134(0.1118)	0.07(2.73)	2185.23(2266.23)	14.19/14.21
B3P86/6-311 + G*	0.1127(0.1109)	0.09(2.77)	2222.86(2326.12)	14.66/14.68
B3P86/aug-cc-PVDZ	0.1130(0.1116)	0.09(2.73)	2198.31(2290.24)	14.67/14.69
B3PW91/6-311 + G*	0.1127(0.1109)	0.09(2.77)	2221.50(2323.55)	14.05/14.08
B3PW91/aug-cc-PVDZ	0.1134(0.1116)	0.10(2.73)	2194.78(2288.52)	14.06/14.08
MP2(FULL)/6-311 + G*	0.1139(0.1090)	0.36(3.07)	2126.02(2886.58)	14.04/14.25
MP2(FULL)/aug-cc-PVDZ	0.1149(0.1100)	0.36(3.05)	2075.61(2849.69)	14.11/14.34
CCSD(T,F)/6-311 + G*	0.1137(0.1120)	0.35(3.13)	2157.62(2283.80)	13.76/13.77
CCSD(T,F)/aug-cc-PVDZ	0.1147(0.1129)	0.35(3.10)	2108.29(2236.82)	13.81/13.84
Exp.	0.1128 ^[25] (0.1115) ^[25]	0.11 ^[26]	2175.10 ^[27] (2215.10) ^[28]	14.01 ^[29]

Notes: The data in parentheses refer to the parameters of CO⁺. IP_a and IP_v denote the adiabatic ionization potential and vertical ionization potential, respectively.

表 2 三种复合物的构型参数及相对能量

Table 2 Calculated geometrical parameters and relative energy for three complexes

Complex	Basis set	R_{12}/nm	$R_{1/23}^*/\text{nm}$	R_{34}/nm	$A_{123}/(^{\circ})$	$A_{234}/(^{\circ})$	$D_{1234}/(^{\circ})$	$E/(\text{kJ/mol})$
A	B3LYP/6-311 + G *	0.1133	0.1450	0.1133	17.90	162.09	0.0	0.0
	B3LYP/aug-cc-PVDZ	0.1140	0.1463	0.1140	18.50	161.50	0.0	0.0
	B3P86/6-311 + G *	0.1132	0.1438	0.1132	17.41	162.59	0.0	0.0
	B3P86/ aug-cc-PVDZ	0.1138	0.1450	0.1138	17.93	162.07	0.0	0.0
	B3PW91/6-311 + G *	0.1132	0.1441	0.1132	17.53	162.47	0.0	0.0
	B3PW91/ aug-cc-PVDZ	0.1139	0.1452	0.1139	17.93	162.07	0.0	0.0
B	B3LYP/6-311 + G *	0.1130	0.2571	0.1116	180.0	180.0	0.0	131.28
	B3LYP/aug-cc-PVDZ	0.1137	0.2529	0.1122	180.0	180.0	0.0	131.28
	B3P86/6-311 + G *	0.1131	0.2495	0.1114	180.0	180.0	0.0	157.53
	B3P86/ aug-cc-PVDZ	0.1138	0.2463	0.1121	180.0	180.0	0.0	157.53
	B3PW91/6-311 + G *	0.1130	0.2560	0.1115	180.0	180.0	0.0	157.53
	B3PW91/ aug-cc-PVDZ	0.1137	0.2518	0.1123	180.0	180.0	0.0	157.53
C	B3LYP/6-311 + G *	0.1130	0.2573	0.1116	179.8	179.6	-166.7	131.28
	B3LYP/aug-cc-PVDZ	0.1137	0.2529	0.1122	179.9	179.7	-168.1	131.28
	B3P86/6-311 + G *	0.1131	0.2495	0.1115	179.8	179.7	-169.3	157.53
	B3P86/ aug-cc-PVDZ	0.1138	0.2463	0.1121	179.8	179.7	-169.2	157.53
	B3PW91/6-311 + G *	0.1130	0.2559	0.1115	179.9	179.7	-167.8	157.53
	B3PW91/ aug-cc-PVDZ	0.1137	0.2518	0.1122	179.9	179.7	-168.3	157.53

* $R_{1/23}$ refers to R_{13} for Complex A and R_{23} for Complex B and C.

较大. 另外, 对结构 C 的二面角而言, 在相同基组水平上, 三种 DFT 方法的结果吻合较好, 其偏差与同一方法下各种基组之间的偏差(约 $0.1 \sim 1.5^{\circ}$) 基本相同. 因此, 本工作所使用的方法和基组均能较一致地反映出 $\text{CO} \cdots \text{CO}^+$ 复合物的结构特征.

从三种复合物的相对能量大小可以看出: 结构 B 和 C 的能量接近相等, 并且在其它构型保持不变的情况下, 改变结构 B 和 C 的二面角进行单点计算, 结果发现它们的能量几乎不变. 不难想象, 结构 B 和 C 的势能面随着二面角的变化是非常平坦的. 在不同的方法和基组水平上它们的总能量均较结构 A 高出 $131 \sim 203 \text{ kJ/mol}$ 表明结构 A 是最稳定的构型.

按照分子轨道理论, 结构 A 的电子组态为 $(\text{core})(3a_g)^2(3b_u)^2(4a_g)^2(4b_u)^2(5a_g)^2(5b_u)^2(1a_u)^2(6a_g)^2(1b_g)^2(6b_u)^1$, 结构 B 和 C 的电子组态为 $(\text{core})(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(1\pi)^2(1\pi')^2(2\pi)^2(2\pi')^2(9\sigma)^2(10\sigma)^1$. 对三种结构进行成键分析(见表 3)表明: 对于结构 A 而言, $3a_g$ 、 $4a_g$ 、 $5a_g$ 、 $1a_u$ 和 $6a_g$ 轨道描述了两个分子片之间的成键作用,

即 C1-C3 之间有 σ 或 π 成键生成. 具体地讲, $3a_g$ ($5a_g$)、 $4a_g$ 、 $6a_g$ 轨道分别是由 CO 分子的 3σ 、 4σ 和 5σ 轨道与 CO^+ 中相应的 3σ 、 4σ 和 5σ 轨道以 σ 成键的方式相互耦合而成, 而 $1a_u$ 轨道则是由 CO 分子的 1π ($1\pi'$) 轨道与 CO^+ 的 1π ($1\pi'$) 轨道以 π 成键的方式相互耦合而成, 其中 $3a_g$ 和 $4a_g$ 的轨道能量较低, 故对 C1-C3 之间的成键贡献最大. 总的结果是使两个分子片的 C-O 距离 (R_{12} 和 R_{34}) 平均化, 并且 C1 和 O2 之间的距离较孤立分子 CO 变化不大, C3 和 O4 之间的距离较孤立分子 CO^+ 增加了 2.2 pm . 而对结构 B 和 C 来说, 两者的成键情况类似, 其中 6σ 、 7σ 、 1π 和 $1\pi'$ 轨道体现出两个分子片之间的成键作用, 描述了 O2 和 C3 之间的成键特征. 分析表明, 6σ 和 7σ 轨道的 σ 成键作用主要来源于 CO 的 3σ 及 4σ 轨道和 CO^+ 相应轨道之间的相互耦合, 两个简并轨道 (1π 和 $1\pi'$) 则分别是由 CO 和 CO^+ 中的两个简并轨道 (1π 和 $1\pi'$) 以 π 成键的方式耦合而成, 但其成键轨道的能量较结构 A 中相应的能量高, 也预示了结构.

表 3 在 B3LYP/6-311 + G * 水平上复合物 A、B 和 C 的成键特征

Table 3 The binding character of complexes A、B and C at B3LYP/6-311 + G * level

A	3a _g	3b _u	4a _g	4b _u	5a _g	5b _u	1a _u	6a _g	1b _g	6b _u
C1 - O2	σ	σ	σ	σ	σ	σ *	π	σ *	π	σ
C3 - O4	σ	σ	σ	σ	σ	σ *	π	σ *	π	σ
C1 - C3	σ	σ *	σ	σ *	σ	σ *	π	σ	π *	σ *
B (C)	5σ	6σ	7σ	8σ	1π	1π'	2π	2π'	9σ	10σ
C1 - O2	σ	σ	σ	σ	π	π	π	π	σ	σ
O2 - C3	σ *	σ	σ	σ *	π	π	π *	π *	σ *	σ *
C3 - O4	σ	σ	σ *	σ	π	π	π	π	σ	σ

Note : σ * and π * denote the corresponding local antibondings.

B 和 C 的相互作用较结构 A 弱. 结果还表明, 在复合物 B 和 C 中, O2 与 C3 之间距离(耦合距离)远超出正常的 C = O 的键长, 原子 C1 - O2 和 C3 - O4 之间的距离较孤立分子的键长变化不明显; 而结构 A 中 C1 和 C3 之间的键长(0. 1450 nm, 耦合距离) 介于正常的 C - C 单键(0. 154 nm) 和 C = C 双键(0. 134 nm) 之间. 因此, 对结构 A 来说, 在某种程度上 C1 与 C3 之间已经形成了部分共价键, 通过对原子间键级的计算也证实了这一点(见表 4).

3.3 相互作用能 ΔE 的精确求算

在各种方法和基组水平上计算的有关能量参数列于表 5. 可以发现在同种基组水平上 B3PW91 的 BSSE 较大, B3LYP 的 BSSE 较小. 随着基组的增大, BSSE 也随之增加. 当基组由小变大时, 结构 A 的

BSSE 增加程度要比结构 B 和 C 的 BSSE 增加程度大. 这说明复合物的相互作用越大, 越容易引起 BSSE, 并且容易看出 BSSE 对基组较方法更敏感.

表 4 在 B3LYP/6-311 + G * 水平上利用 AIM 方法计算的复合物 A、B 和 C 的共价键键级

Table 4 Covalent bond orders within the AIM methodology at B3LYP/6-311 + G * level

Bond order	A	B	C
C1 - O2	1. 86	1. 81	1. 81
C1 - C3	1. 20	0. 45	0. 45
O2 - C3	0. 20	0. 22	0. 21
C3 - O4	1. 86	1. 91	1. 91

表 5 在 DFT 方法水平上计算的复合物 A、B 和 C 的能量性质 *

Table 5 Calculated energy properties of complexes A、B and C at DFT levels *

No.	Method	E _T /a. u.	ΔE _I /(kJ/mol) ^a	ΔE _{BSSE} /(kJ/mol)	ΔE _{ZPVE} /(kJ/mol)	ΔE/(kJ/mol)
A	B3LYP	-226. 28(-226. 24)	264. 90(272. 07)	4. 22(7. 01)	35. 20(34. 90)	252. 47(256. 78)
	B3P86	-226. 74(-226. 70)	280. 76(288. 43)	4. 68(7. 71)	35. 75(35. 42)	267. 55(272. 14)
	B3PW91	-226. 18(-226. 15)	272. 66(280. 42)	4. 61(7. 72)	35. 67(35. 35)	259. 57(264. 17)
B	B3LYP	-226. 23(-226. 19)	129. 77(132. 09)	0. 99(2. 21)	29. 08(28. 97)	126. 70(127. 53)
	B3P86	-226. 68(-226. 64)	124. 40(127. 19)	1. 33(2. 76)	29. 17(29. 19)	121. 12(122. 09)
	B3PW91	-226. 12(-226. 09)	119. 17(121. 91)	1. 24(2. 59)	29. 13(29. 14)	115. 99(116. 99)
C	B3LYP	-226. 23(-226. 19)	129. 77(132. 09)	0. 99(2. 21)	28. 66(28. 49)	127. 12(128. 01)
	B3P86	-226. 68(-226. 64)	124. 40(127. 19)	1. 33(2. 76)	28. 83(28. 68)	121. 46(122. 60)
	B3PW91	-226. 12(-226. 09)	119. 17(121. 91)	1. 24(2. 59)	28. 75(28. 62)	116. 37(117. 52)

Notes : a. ΔE_I is the uncorrected interaction energy.

* The values in parentheses refer to the data computed with the corresponding method at aug-cc-PVDZ level, while the former data are obtained at 6-311 + G * level.

把校正前后的相互作用能作以比较,不难发现三种 DFT 方法均能一致地体现出三种复合物相互作用能的大小,并且 ΔE 受基组的影响较计算方法的影响小. 具体来讲,在同一基组水平上,把三种 DFT 方法计算的相互作用能 ΔE 作以比较,可以看出同种方法对于不同的结构,其影响程度也不同. 当基组由 6-311 + G* 变为 aug-cc-PVDZ 时,三种 DFT 方法计算的 ΔE 在数值上均增大,并且对于不同的结构其增加程度也不同(其顺序为: A > C > B),表明基组的变化对于相互作用能大的结构影响较大. 通过比较校正前后结构 B 和 C 的相互作用能可以发现:结构 C 的相互作用能较结构 B 的大 0.5 kJ/mol,而二者相互作用能的差异主要是由 ZPVE 的不同造成的. 因此,在考虑体系的相互作用时,进行 BSSE 和 ZPVE 校正是必要的.

此外,从目前对 CO...CO⁺ 相互作用能的报道从 106.13 kJ/mol 到 258.58 kJ/mol 不等^[5-9,11]来看,我们的计算结果恰在上述范围之内,说明本工作在 DFT 方法水平上的计算是合理的.

3.4 正则振动频率分析与 IR 光谱

在 B3LYP/6-311 + G* 水平上,对三种复合物结构的正则振动频率和红外强度的计算结果列于表 6.

不难发现,仍然呈现出 CO 和 CO⁺ 的伸缩振动的特征($\nu_{\text{CO}} = 2211.66 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}^+} = 2302.30 \text{ cm}^{-1}$). 由于两个分子之间的相互作用,使得复合物中 CO 和 CO⁺ 的伸缩振动频率降低,均发生不同程度的红移. 计算表明,在数值上,结构 A、B、C 中的 CO 和 CO⁺ 的伸缩振动频率分别较孤立分子的频率减少 85.6 (99.0)、73.5 (22.5)、74.3 cm^{-1} (23.4 cm^{-1}),且结构 B 和 C 的振动频率与一般范德华分子的特征频率类似(结构 B 中的两个简并频率 ν_1 (55.0 cm^{-1}) 和 ν_2 (55.0 cm^{-1}) 及结构 C 中的 ν_1 (59.3 cm^{-1}). 上述结果进一步反映出结构 A 的相互作用较结构 B 和 C 强,结构 C 比结构 B 的相互作用略强. 对结构 A 来说,在 ν_1 (210.0 cm^{-1})、 ν_2 (240.6 cm^{-1})、 ν_5 (2126.0 cm^{-1}) 处出现三个强的红外吸收峰,但在 ν_3 (451.5 cm^{-1})、 ν_4 (652.1 cm^{-1})、 ν_6 (2203.2 cm^{-1}) 处红外吸收强度均为零. 这与表 6 中 Jursic 的计算结果非常吻合^[11],进一步说明了我们的计算是可信的,同时也说明了 DFT 方法计算频率的有效性. 另外,对结构 A 的六种可能正则振动模式进行了探讨(见图 2),其中 ν_1 为面外弯曲振动, ν_2 和 ν_3 为面内弯曲振动, ν_5 和 ν_6 分别为两个 C-O 键的反对称

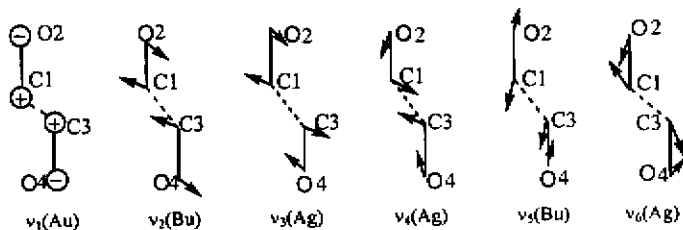


图 2 复合物 A 的正则振动模式解析图

Fig. 2 The analytical figure of normal vibrational frequencies of complex A

表 6 在 B3LYP/6-311 + G* 水平上计算的三种复合物的振动频率和红外强度*

Table 6 The frequencies and IR intensities of three complexes at B3LYP/6-311 + G* level*

No.	Complex A		Complex B		Complex C	
	Frequency/ cm^{-1}	IR intensity/ km mol^{-1}	Frequency/ cm^{-1}	IR intensity/ km mol^{-1}	Frequency/ cm^{-1}	IR intensity/ km mol^{-1}
ν_1	210.0(204.0)	23.84(25.0)	55.0	4.22	59.3	4.27
ν_2	240.6(237.0)	19.56(19.0)	55.0	4.22	98.8	5.77
ν_3	451.5(484.0)	0.00(0.0)	106.9	16.00	107.8	6.28
ν_4	652.1(640.0)	0.00(0.0)	107.0	16.00	109.6	15.90
ν_5	2126.0(2156.0)	355.10(345.0)	108.4	6.310	2137.4	41.16
ν_6	2203.2(2177.0)	0.00(0.0)	2138.2	43.69	2278.9	126.00
ν_7			2279.8	127.70		

* The data in parentheses refer to those from Ref.[11].

伸缩振动及对称伸缩振动,而描述两个 C 原子之间伸缩振动的 ν_4 (652.1 cm⁻¹)则反映了 CO 和 CO⁺ 之间的相互作用,但其数值较正常 C-C 键的伸缩振动频率约小 350.0 cm⁻¹(约 4.1 kJ/mol),这表明,尽管 C1-C3 之间的距离介于正常的 C-C 和 C=C 键之间,但其键的强度仍略小于正常 C-C 键的强度。

总之,本工作在 DFT 中三种混合方法和适宜基组水平上,研究了 CO...CO⁺ 耦合体系的三种相互作用方式,并详细分析了最稳定结构 A 的正则振动模式。三种复合物结构的成键分析表明 CO 和 CO⁺ 之间的相互作用较强。在相同基组水平上,通过 BSSE 和 ZPVE 校正精确算出三种复合物结构的相互作用能分别为 252.47、126.70 和 127.12 kJ/mol,远大于一般分子的氢键(氢键的键能范围从几个到几十个 kJ/mol 不等),进一步证实了 CO 和 CO⁺ 之间存在较强的相互作用,这种作用来源于原子之间的轨道耦合及成键情况,与文献值^[9,11]吻合较好。另外,需要特别强调的是这三种分子复合物是 CO 和 CO⁺ 电子转移的先驱络合物或反应中间体,其不同的结构特征对电子转移机理显然存在着较大的影响,其依赖关系有待进一步地深入探讨。

参 考 文 献

- [1] Saporoschenko M. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**:768
- [2] Chong S L, Franklin J L. *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**:1487
- [3] Beebe N H F, Sabin J R. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **24**:389
- [4] Knight L B Jr, Steadman J, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**:4593
- [5] Blair J T, Weisshaar J C, Carpenter J E, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**:392
- [6] Norwood K, Guo J H, Ng C Y. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**:6026
- [7] Glosik J, Skalsky V, Praxmarer C, *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**:3792
- [8] Chen H, Holmes J L. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1994, **133**:111
- [9] Joachim Mähner, Helmut Baumgärtel, Karl-Michael Weitzel. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**:7016
- [10] Lu W, Tosi P, Bassi D. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**:8852
- [11] Jursic B S. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2001, **540**:101
- [12] Zhou X F, Christine J M, Liu R F. *Vibrational Spectroscopy*, 1996, **12**:53
- [13] Seminario J M, Politzer P. *Modern Density Functional Theory a Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [14] Ziegler T. *Chem. Rev.*, 1991, **91**:651
- [15] Xiao Heming (肖鹤鸣), Chen Zhaoxu (陈兆旭). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1999, **57**:1206
- [16] Chi Xianxing (池贤兴), Tian Shanxi (田善喜), Xu Kezun (徐克尊). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2002, **15**:22
- [17] Zheng Kangcheng (郑康成), Kuang Daibin (匡代彬), Wang Juping (王菊平) *et al.* *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2000, **13**:551
- [18] Liu Ying (刘瑛), He Tianjing (何天敬), Chen Dongming (陈东明) *et al.* *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 2000, **13**:654
- [19] Becke A D. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**:3098
- [20] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**:785
- [21] Perdew J P. *Phys. Rev. B*, 1996, **33**:8822
- [22] Perdew J P, Burke K, Wang Y. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**:16533
- [23] Boys S F, Bernardi F. *Mol. Phys.*, 1970, **19**:553
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* *Gaussian 98 (Version A.1)*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [25] Huber K P, Herzberg G. *Constants of Diatomic Molecules, in Molecular Spectra and Molecular Structure IV*, Litton Educational Publishing Inc., 1979.
- [26] Lide D R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th end., CRC. Press, Boca Raton, 1995.
- [27] Kazutoshi Okada, Suehiro Lwata. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**:1804
- [28] Evans M, Ng C Y. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**:8879
- [29] Gardner J L, James A R Samson. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**:1447

Theoretical Studies on the Interaction of the CO...CO⁺ Coupling System Using Density Functional Theory^{*}

Li Ping^a, Bu Yuxiang^{a, b, **}

(*a. Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100;*

b. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

Abstract Three hybrid density functional theory (DFT) methods (B3LYP (Becke's three-parameter Hybrid Functional using the Lee-Yang-Parr Correlation Function), B3P86 and B3PW91 (Becke's three-parameter Hybrid Functional with Perdew86 and perdew/Wang91 Correlation Functions respectively)) and two appropriate basis sets (6-311 + G * and aug-cc-PVDZ) have been employed to investigate all the possible structures of the CO...CO⁺ coupling system on the global potential energy surface. The results show that there are three relative stable complexes verified by none imaginary frequencies. Among them complexes A and B are co-plane structures except complex C and the subtle difference between complexes B and C is the dihedral of them. Complex A is the most stable structure through the comparison of the energies of three complexes. The orbital binding character using the population analysis and covalent bond orders between atoms within the AIM methodology is also calculated at B3LYP/6-311 + G * level. Then the precise interaction energies of the three complexes have been obtained through the corrections of the basis set superposition error (BSSE) and the zero point vibration energy (ZPVE), and the full counterpoise procedure (FCP) recommended by Boys and Bernardi has been applied for the BSSE correction. The results of the interactive energies are 252.47, 126.70, 127.12 kJ/mol for complexes A, B and C respectively, which are in agreement with the literature data reported before. Finally, we list the normal vibrational frequencies and corresponding IR intensity of the three complexes at B3LYP/6-311 + G * level. Moreover, the analytical figure of normal vibration frequencies for complex A is also displayed at the same time. All computations indicate that the interaction between CO and CO⁺ is strong and DFT methods can serve as an effective tool to predict the molecular geometry, thermodynamics and frequencies that are well close to the experimental values.

Key words CO...CO⁺ coupling system, Density Functional Theory, Interaction energy, Orbital binding analysis

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29973022), the Visiting Scholar Foundation of State Key Laboratory in University and the Foundation for Key Teachers in University of State Ministry of Education of China.

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: byx@sdu.edu.cn