

何仲福¹ 李凌昊¹ 刘玉柱^{1,2} 罗礼海¹ 王亚丽¹ 秦朝朝³

氟利昂 C₂Cl₂F₄ 分子的光谱及解离动力学研究

摘要

采用密度泛函 B3LYP 理论对氟利昂 C₂Cl₂F₄(F-114) 在 6-31G++(d,p) 基组水平上进行分子结构优化、红外光谱计算,理论计算所得结果与实验结果基本吻合.此外又通过从头算 CIS 方法计算了 C₂Cl₂F₄ 及其离子的低激发态,将所得分子低激发态的键长、键角及二面角等参数进行了对比分析,并得到了 C₂Cl₂F₄ 分子的 UV-Vis 光谱和分子前线轨道,最后对 C₂Cl₂F₄⁺ 离子的低激发态光解离动力学进行了分析.

关键词

臭氧空洞;氟利昂 F114;光解离;密度泛函理论;红外光谱;UV-Vis 光谱

中图分类号 O433

文献标志码 A

收稿日期 2015-05-25

资助项目 国家自然科学基金(11304157);河南省教育厅科技研究重点项目(15A140024);南京信息工程大学大创项目(201510300194);南京信息工程大学“优秀本科毕业论文(设计)支持计划”

作者简介

刘玉柱(通信作者),男,博士,讲师,主要从事激光光谱和大气环境光学的研究.

yzhu.liu@gmail.com

1 南京信息工程大学 物理与光电工程学院,南京,210044

2 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

3 河南师范大学 物理与电子工程学院,新乡,210044

0 引言

氟利昂是饱和烃卤代物的总称,而且氯氟碳化合物(CFCs 和 HCFCs)以商品名“氟利昂”著称.1974, Molina 和 Rowland 发表了关于氟利昂中的氯氟碳化合物(CFCs)破坏地球平流层内臭氧层机理的学术论文^[1].从那时开始,关于氟利昂问题的研究引起了越来越多的关注.随着科学研究的深入发展,他们关于氟利昂破坏臭氧层机理的研究得到了世界公认,并于 1995 年获得诺贝尔化学奖.

2007 年,中国台湾的林志民和李远哲研究团队采用精密的分子束技术测量了含氯分子 ClOCl 在激光作用下的解离速率,通过明确的证据平息了学术界关于臭氧层被破坏方式的重大争议,同时提供了一个可以检验臭氧层受损模型的新指标,其精确的实验数据为大气科学家进行深入研究提供了依据,《Science》期刊于同年报道了该项成果^[2],并引起广泛讨论^[3-5].目前已有有人借助各种先进的实验光谱技术对氟利昂中的某些分子进行解离动力学分析^[6].

目前基于第一性原理研究氟利昂分子的报道很少,它是根据原子核和电子互相作用的原理及其基本运动规律,运用量子力学原理,从具体要求出发,经过一些近似处理后直接求解薛定谔方程的算法.本文着重从理论上研究氟利昂中的 F-114(C₂Cl₂F₄) 分子基态、低激发态的光谱及振动模式,并对其离子第一激发态进行解离分析.

1 理论计算

本文的整个理论计算均在 Gaussian09^[7] 量子化学计算软件中进行,先通过 HF/3-21G 对 C₂Cl₂F₄ 构型进行初步优化,然后通过 DFT (Density Functional Theory, 密度泛函理论) 中 B3LYP/6-31G++(d,p) 对其进行精确优化及频率计算,得到 C₂Cl₂F₄ 稳定构型及红外光谱.其次通过 CIS/6-31+G(d,p) 对在 HF/3-21G 下得到的低精度稳定构型进行激发态优化,得到 C₂Cl₂F₄ 第一、第二激发态,并对在 DFT 中 B3LYP/6-31G++(d,p) 下得到的 C₂Cl₂F₄ 高精度稳定构型进行频率计算,得到前 20 个激发态的 UV-Vis 光谱.最后通过 CIS/6-31+G(d,p) 对前面所得的 C₂Cl₂F₄ 第一激发态进行优化得到 C₂Cl₂F₄⁺ 第一激发态,并对其进行了解离分析.

2 计算结果

2.1 $C_2Cl_2F_4$ 基态构型和红外光谱

在 Gaussian09 量子化学计算软件中先构造 $C_2Cl_2F_4$ 初始构型,考虑到该构型可能和稳定构型差别较大,如果直接从该构型采用密度泛函中 B3LYP 方法的 6-31G++(d,p) 高精度基组优化,计算可能耗时较长并且收敛几率也会降低.因此,先通过在 HF 中 3-21G 基组水平上对 $C_2Cl_2F_4$ 构型进行初步优化,这样就得到了易收敛而且精度低的 $C_2Cl_2F_4$ 基态构型,然后再以所得的优化构型为初始构型,通过密度泛函 DFT 中 B3LYP 方法在 6-31G++(d,p) 高精度基组上进行精确优化计算,频率分析均无虚频,说明所得分子构型为基态稳定结构.由于模拟计算未考虑非谐效应,因此要对计算所得振动频率进行修正,根据所采用的计算函数和基组组合,频率计算采用 0.9613^[8] 的修正因子进行矫正,并给出了在 B3LYP 方法中 6-31G++(d,p) 基组水平上优化得到的 $C_2Cl_2F_4$ 稳定几何构型和红外光谱.分子构型如图 1 所示,红外光谱如图 2 所示,其中蓝实线表示的理论计算数据与红虚线表示的美国国家标准局(NIST)数据库提供的实验数据基本吻合.

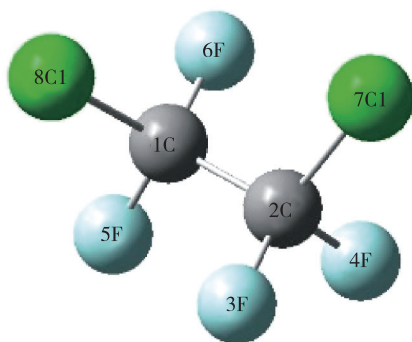


图 1 $C_2Cl_2F_4$ 基态稳定构型

Fig. 1 The stable configuration of the ground state of $C_2Cl_2F_4$

2.2 $C_2Cl_2F_4$ 的激发态计算

2.2.1 用 CIS 方法对 $C_2Cl_2F_4$ 进行优化

先在 HF 中的 3-21G 低基组上优化构造的 $C_2Cl_2F_4$ 得到精度较低的基态构型,然后在 CIS 方法中的 6-31G(d) 基组水平上将所得基态构型分别优化到第一、第二激发态,而后采用 6-31+G(d) 基组继续优化第一、第二激发态构型,优化收敛之后,再采用 6-31+G(d,p) 基组更进一步优化,最终得到精度较高的第一、第二激发态稳定构型,频率计算无虚频,说明所得构型为稳定构型,结果如图 3 所示.

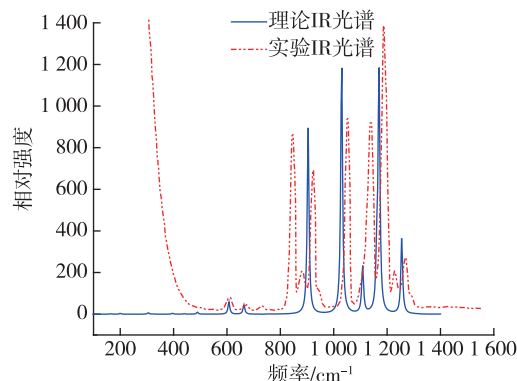
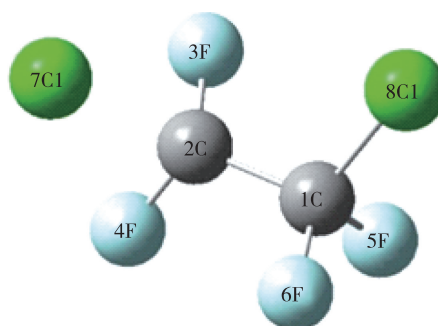
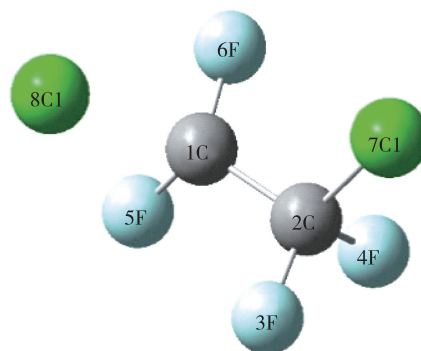


图 2 $C_2Cl_2F_4$ 分子红外振动光谱

Fig. 2 The IR spectrum of $C_2Cl_2F_4$



a. 第一激发态(能量: -1 392.339 580 13 a.u.)



b. 第二激发态(能量: -1 392.339 489 59 a.u.)

图 3 $C_2Cl_2F_4$ 第一、第二激发态分子构型

Fig. 3 Configuration of the first and the second excited state of $C_2Cl_2F_4$

2.2.2 $C_2Cl_2F_4$ 第一、第二激发态构型的键长、键角及二面角的参数对比及分析

由图 3 中的优化构型,可以看出 $C_2Cl_2F_4$ 第一、第二激发态稳定构型是近似相同的,把它们在 Gaussian09 中优化的输出文件中相应的键长、键角及二面角参数整理进行对比,由于第一、第二激发态键长和键角数据都是完全相同的,因此只在表 1 中列出了相应的键长和二面角参数,结果如表 1 所示.

表 1 C₂Cl₂F₄ 第一、第二激发态键长和二面角参数

Table 1 Bond length, bond angle and dihedral angle of the first and the second excited state of C₂Cl₂F₄

| 序号 | 键 | 键长/Å | | 序号 | 二面角 | 二面角/(°) | |
|----|--------|---------|---------|----|------------|------------|------------|
| | | 第一激发态 | 第二激发态 | | | 第一激发态 | 第二激发态 |
| R1 | R(1,2) | 1.517 7 | 1.5177 | D1 | D(5,1,2,3) | -56.785 2 | -56.785 2 |
| R2 | R(1,5) | 1.306 1 | 1.306 1 | D2 | D(5,1,2,4) | 60.317 0 | 60.317 0 |
| R3 | R(1,6) | 1.304 7 | 1.304 7 | D3 | D(5,1,2,7) | -178.309 6 | -178.310 0 |
| R4 | R(1,8) | 2.628 7 | 2.628 7 | D4 | D(6,1,2,3) | 177.411 5 | 177.411 5 |
| R5 | R(2,3) | 1.320 5 | 1.320 5 | D5 | D(6,1,2,4) | -65.486 2 | -65.486 2 |
| R6 | R(2,4) | 1.330 2 | 1.330 2 | D6 | D(6,1,2,7) | 55.887 1 | 55.887 1 |
| R7 | R(2,7) | 1.748 2 | 1.748 2 | D7 | D(8,1,2,3) | 58.015 5 | 58.015 5 |
| R8 | R(5,8) | 3.169 7 | 3.169 7 | D8 | D(8,1,2,4) | 175.117 8 | 175.117 8 |
| R9 | R(6,8) | 3.214 7 | 3.214 7 | D9 | D(8,1,2,7) | -63.508 8 | -63.508 8 |

通过表 1 直观的对比 C₂Cl₂F₄ 第一、第二激发态构型的键长、二面角参数,发现只有它们的二面角 D3 是不相同的,相差仅为 0.000 4°,其他的参数均相同,且在图 3 中它们的能量也非常相近,相差为 0.000 090 54 a.u.,故认为它们的几何构型是近似相同的.但由于构型的键长、键角和二面角对化学性质影响,可以推测出 C₂Cl₂F₄ 第一、第二激发态化学性质应略有不同,该点以后会做深入讨论.

2.2.3 C₂Cl₂F₄ 分子的 UV-Vis 光谱

采用 CIS 方法在 6-31+G(d,p) 基组水平上对 C₂Cl₂F₄ 进行能量计算,得到了 C₂Cl₂F₄ 前 20 个激发态的 UV-Vis 光谱,结果如图 4 所示.

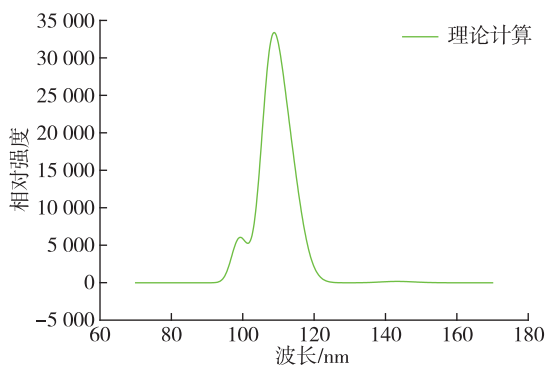


图 4 C₂Cl₂F₄ 的 UV-Vis 光谱

Fig. 4 The UV-Vis spectrum of C₂Cl₂F₄

由图 4 可知,在紫外光谱范围内,C₂Cl₂F₄ 有两个较强的特征吸收峰,分别位于 108.82 和 99.7 9 nm.

根据所得 UV-Vis 光谱,将 C₂Cl₂F₄ 紫外吸收跃迁至前 10 个激发态及其相应的吸收带振子强度列于表 2.

表 2 C₂Cl₂F₄ 的 UV-Vis 光谱计算参数

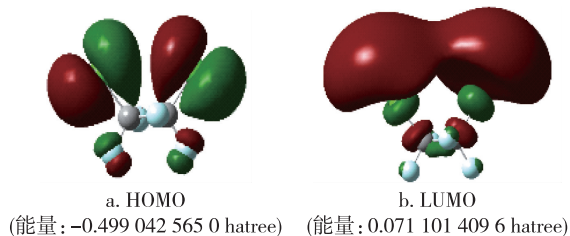
Table 2 The UV-Vis spectral parameters of C₂Cl₂F₄

| 激发态 | 激发能/eV | 吸收波长/nm | 振子强度 |
|-----|----------|---------|---------|
| 第一 | 8.600 7 | 144.16 | 0.000 3 |
| 第二 | 8.637 9 | 143.53 | 0.000 1 |
| 第三 | 8.650 2 | 143.33 | 0.002 3 |
| 第四 | 8.666 8 | 143.06 | 0.001 8 |
| 第五 | 10.742 6 | 115.41 | 0.109 8 |
| 第六 | 10.854 0 | 114.23 | 0.002 5 |
| 第七 | 11.023 4 | 112.47 | 0.242 9 |
| 第八 | 11.073 8 | 111.96 | 0.038 6 |
| 第九 | 11.394 0 | 108.82 | 0.477 7 |
| 第十 | 11.625 5 | 106.65 | 0.304 2 |

由表 2 中参数对比可知在前 10 个激发态中第九、第十激发态振子强度比较大,均对应 UV-Vis 光谱中最强的吸收峰,第九激发态的对应波长为 108.82 nm,振子强度为 0.477 7,第十激发态的对应波长为 112.47 nm,振子强度为 0.304 2,由于这两个吸收波长离得比较近,所以在用实验仪器测量第十激发态的吸收峰时可能会被第九激发态的吸收峰掩盖,只测得一个吸收峰.

2.2.4 C₂Cl₂F₄ 的分子前线轨道

在分子前线轨道理论中,分子的前线轨道 HOMO 和 LUMO 是非常重要的.由于 HOMO 上的电子能量高,所受束缚小,所以活泼、容易变动,而 LUMO 在所有未被占据的轨道中能量低,容易接受电子,所以这两个轨道决定分子的电子得失和转移能力,决定着分子间反应的空间取向等重要化学性质^[9].在 CIS 中 6-31G+(d,p) 计算所得的 C₂Cl₂F₄ 分子前线轨道如图 5 所示.

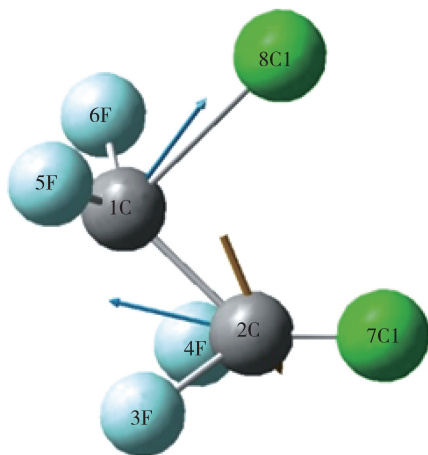
图5 $C_2Cl_2F_4$ 分子前线轨道Fig. 5 Molecular frontier orbital of $C_2Cl_2F_4$

2.3 $C_2Cl_2F_4^+$ 第一激发态的理论计算和解离分析

在 Gaussian09 中以 CIS 方法优化的 $C_2Cl_2F_4$ 第一激发态为参考构型,通过从头算 CIS 方法计算和研究了氟利昂 $C_2Cl_2F_4^+$ 的第一激发态.从头算,在解薛定谔方程的过程中,只采用了几个物理常数,包括光速、电子和核的质量、普朗克常数.在求解薛定谔方程的过程中,采用一系列的数学近似,不同的近似也就导致了不同的方法.

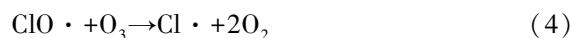
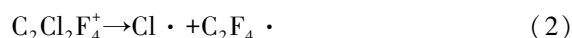
$C_2Cl_2F_4$ 在吸收能量被电离形成 $C_2Cl_2F_4^+$ 后,依据 Frank-Condon 原理垂直激发到激发态,也就是 $C_2Cl_2F_4$ 分子吸收能量电离掉一个电子后结构来不及改变,就被激发到不同的激发态^[10-12].因此以 CIS 方法对 $C_2Cl_2F_4$ 优化得到的第一激发态为参考构型,采用 CIS 方法在 6-31+G(d,p) 基组水平上计算了 $C_2Cl_2F_4^+$ 第一激发态的能量、频率.

$C_2Cl_2F_4^+$ 的光解离在激发态下进行,通过分析 $C_2Cl_2F_4^+$ 被激发到第一激发态的虚频及相应振动模式,可知可能得到的产物,结果如图 6 所示.

图6 $C_2Cl_2F_4^+$ 第一激发态分子构型Fig. 6 Configuration of the first excited state of $C_2Cl_2F_4^+$

计算得到了 $C_2Cl_2F_4^+$ 第一激发态的虚频频率为 $-1\ 597.03$, 振动强度为 $90\ 711.751\ 7$.

从图 6 可以推断 $C_2Cl_2F_4$ 在大气层中受到紫外光照后,吸收能量电离掉一个电子之后变成 $C_2Cl_2F_4^+$ 来不及弛豫便被激发到了不同的激发态.这里所研究的是 $C_2Cl_2F_4^+$ 的第一激发态,它发生解离产生了 $Cl\cdot$ 和 $C_2F_4\cdot$,说明 $C_2Cl_2F_4$ 在大气中对臭氧层具有破坏作用.由于 $C_2Cl_2F_4^+$ 解离之后产生了 $Cl\cdot$,它会从臭氧层中的臭氧分子中夺取一个氧原子,使臭氧变成普通的氧分子,其反应机理如下^[1]:



第三步和第四步为循环反应,氯自由基重复上面的反应,该过程可以重复上千次,因此 $C_2Cl_2F_4$ 会对臭氧层造成较大破坏.

3 结论

用 Gaussian09 中的密度泛函 DFT 中 B3LYP 方法在 6-311G+(d,p) 水平上对 $C_2Cl_2F_4$ 进行了分子结构优化、红外光谱计算,所得结果与实验数据吻合较好;详细了解了 $C_2Cl_2F_4$ 中化学键的振动吸收状况,这对研究氟利昂分子如何破坏大气层很有帮助.本文又通过从头算方法计算了 $C_2Cl_2F_4$ 分子及其离子第一激发态,其中根据 $C_2Cl_2F_4$ 第一、第二激发态的键长、键角及二面角参数对比得到其第一、第二激发态构型是相同的,又通过 CIS 能量计算得到 $C_2Cl_2F_4$ 的 UV-Vis 光谱和分子前线轨道图,这对分析各个激发态的跃迁几率、吸收波长及振子强度提供了非常重要的数据,由此可以知道 $C_2Cl_2F_4$ 的前 10 个激发态的吸收、跃迁及可能的产物,最后计算了 $C_2Cl_2F_4^+$ 第一激发态的振动模式并进行了解离分析,解释了 $C_2Cl_2F_4$ 在大气中破坏臭氧层的作用机理,这对如何防止它破坏臭氧层有非常重要的意义.

参考文献

References

- [1] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone [J]. Nature, 1974, 249(5460): 810-812
- [2] Von Hobe M. Revisiting ozone depletion [J]. Science, 2007, 318(5858): 1878-1879
- [3] Schiermeier Q. Chemists poke holes in ozone theory [J]. Nature, 2007, 449(7161): 382-383

- [4] Pope F D, Hansen J C, Bayes K D, et al. Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOCl [J]. J Phys Chem A, 2007, 111 (20): 4322-4332
- [5] Chen H Y, Lien C Y, Lin W Y, et al. UV absorption cross sections of ClOOCl are consistent with ozone degradation models [J]. Science, 2009, 324 (5928): 781-784
- [6] Ceolin D, Piancastelli M N, Stolte W C, et al. Partial ion yield spectroscopy around the Cl 2p and C 1s ionization thresholds in CF₃Cl [J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131 (24): 244301
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D. 01 [CP]. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009
- [8] 贾廷见, 李朋伟, 尚治国, 等. 糠醛分子的拉曼光谱和红外光谱研究 [J]. 光散射学, 2007, 19 (1): 1-5
JIA Tingjian, LI Pengwei, SHANG Zhiguo, et al. The study on Raman and infrared spectra of furfural molecule [J]. The Journal of Light Scattering, 2007, 19 (1): 1-5
- [9] 唐利斌, 姬荣斌, 刘树平, 等. GHB 光学性质的 DFT 理论计算研究 [J]. 红外技术, 2011, 33 (9): 3-5
TANG Libin, JI Rongbin, LIU Shuping, et al. The study on the optical properties of GHB by DFT theoretical calculation [J]. Infrared Technology, 2011, 33 (9): 3-5
- [10] Franck J, Dymond E G. Elementary processes of photochemical reactions [J]. Transactions of the Faraday Society, 1926, 21: 536-542
- [11] Condon E. A theory of intensity distribution in band systems [J]. Physical Review, 1926, 28: 1182-1201
- [12] Condon E U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules [J]. Physical Review, 1928, 32: 858-872

Spectra and photodissociation dynamics of Freon C₂Cl₂F₄

HE Zhongfu¹ LI Linghao¹ LIU Yuzhu^{1,2} LUO Lihai¹ WANG Yali¹ QIN Chaochao³

1 School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

2 Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAET), Nanjing 210044

3 School of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007

Abstract The molecular structure optimization of Freon C₂Cl₂F₄ (F-114) and infrared (IR) spectra were obtained by density functional theory (B3LYP/6-31G++(d,p)) calculations, and the calculated IR spectra are in good agreement with experimental results. Additionally, the excited state and low ionic excited states of Freon C₂Cl₂F₄ were calculated by performing ab initio calculations with CIS method. The obtained bond length, bond angle and dihedral angle for the low molecular excited states are compared and analyzed. Meanwhile, UV-Vis spectra and molecular frontier orbitals for the C₂Cl₂F₄ are obtained. Finally, the photodissociation dynamics of the low ionic excited states of the ionic cation C₂Cl₂F₄⁺ are discussed.

Key words the ozone hole; Freon114; photodissociation; Density Functional Theory (DFT); IR spectrum; UV-Vis spectrum