

本期目录 | 下期目录 | 过刊浏览 | 高级检索

[打印本页] [关闭]

## 论文

### 卤代氰基卡宾自由基XCCN(X=F,Cl,Br)的理论研究

赵增霞, 侯春园, 张红星, 孙家锤

吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023

#### 摘要:

在 $C_5$ 对称性和ANO-S基组下, 使用全活化空间自洽场方法(CASSCF), 研究了卤代氰基卡宾自由基及其阴离子的低能电子激发态性质. 为了进一步考虑电子的动态相关效应, 采用多组态二级微扰理论(CASPT2)获得更加精确的能量值. 计算结果表明, XCCN的基态是三重态. 单重态和三重态的能隙 $\Delta E_{S-T}$ (kJ/mol): 7.4(FCCN) < 13.4(CICCN) < 16.6(BrCCN). 计算得到, XCCN(X=F, Cl, Br)最低垂直激发能分别为408.3, 385.4和 345.2 kJ/mol, 这归因于 $n(a') \rightarrow n_{xy}$ 的电子跃迁; XCCN的电子亲和势分别为235.7, 233.0和 237.2 kJ/mol, 与HCCN相比, 其电子亲和势变大.

关键词: 卤代氰基卡宾; 多组态自洽场理论; 多组态二级微扰理论; 单重态; 三重态

### Theoretical Investigation on Halocyanocarbene XCCN(X=F, Cl, Br)

ZHAO Zeng-Xia, HOU Chun-Yuan, ZHANG Hong-Xing\*, SUN Chia-Chung

State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China

#### Abstract:

Complete the calculations by means of the active space self-consistent field method(CASSCF) with ANO-S basis sets was performed on the ground and low-lying electronic excited states of halocyanocarbene XCCN and their anions, with X=F, Cl and Br. Our results show that XCCN have triplet  $X^3A''$  neutral ground states and the singlet-triplet energy gaps  $\Delta E_{S-T}$ (kJ/mol) follow this order: 7.4(FCCN) < 13.4(CICCN) < 16.6(BrCCN). The calculated most intensive vertical excitation energies of  $X^3A'' \rightarrow 2^3A''$  transitions for FCCN, CICCN, and BrCCN at 408.3, 385.4 and 345.2 kJ/mol, respectively, are mainly attributed to the  $n(a') \rightarrow n_{xy}$  transitions. The adiabatic electron affinities for XCCN are found to be 235.7, 233.0 and 237.2 kJ/mol, respectively. Compared with the results of HCCN, the electron affinities are enhanced.

Keywords: Halocyanocarbene; Complete-active-space self-consistent field; Complete-active-space second-order perturbation; Singlet state; Triplet state

收稿日期 2008-09-02 修回日期 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

国家自然科学基金(批准号: 20573042, 20173021和20333050)资助.

通讯作者: 张红星, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

作者简介:

#### 参考文献:

[1]Sander W., Bucher G., Wierlacher S.. Chem. Rev. [J], 1993, 93: 1583—1621

[2]Bauschlicher Jr. C. W., Schaefer H. F., Bagus P. S.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, 99: 7106—7110

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(341KB)

[HTML全文]

[\({article.html\\_WenJianDaXiao}\)](#)  
KB)

参考文献[PDF]

参考文献

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

卤代氰基卡宾; 多组态自洽场理论;  
多组态二级微扰理论; 单重态; 三重态

本文作者相关文章

PubMed

[3]Richards J. C. A., Kim S. J., Yamaguchi Y., et al.. J. Am. Chem. Soc.  
[J], 1995, 117: 10104—10107

[4]Sulbach H. M., Bolton E., Lenoir D., et al.. J. Am. Chem. Soc.  
[J], 1996, 118: 9908—9914

[5]Harrison J. F., Dendramis A., Leroi G. E.. J. Am. Chem. Soc.  
[J], 1978, 100: 4352—4356

[6]Kim K. S., Schaefer H. F., Radom L., et al.. J. Am. Chem. Soc.  
[J], 1983, 105: 4148—4154

[7]Poutsma J. C., Upshaw S. D., Squires R. R., et al.. J. Phys. Chem. A  
[J], 2002, 106: 1067—1073

[8]Koupt J.. J. Phys. Chem. A  
[J], 2002, 106: 6183—6188

[9]Koupt. J.. J. Phys. Chem. A  
[J], 2003, 107: 4717—4723

[10]Kalcher J.. Chem. Phys. Lett.  
[J], 2005, 403: 146—151

[11]Nimlos M., Davico G., Wenthold P., et al.. J. Chem. Phys.  
[J], 2002, 117: 4323—4399

[12]Hou C. Y., Zhang H. X., Sun C. C.. J. Phys. Chem. A  
[J], 2006, 110: 10260—10266

[13]Hou C. Y., Zheng Q. C., Zhang H. X., et al.. J. Phys. Chem. A  
[J], 2007, 111: 12037—12041

[14]HOU Chun-Yuan(侯春园), ZHENG Qing-Chuan(郑清川), ZHANG Hong-Xing(张红星), et al.. Acta  
Chimica Sinica(化学学报)  
[J], 2007, 65: 1947—1950

[15]HOU Chun-Yuan(侯春园), ZHENG Qing-Chuan(郑清川), ZHANG Hong-Xing(张红星), et al.. Chem. J.  
Chinese Universities(高等学校化学学报)  
[J], 2008, 29(7): 1448—1451

[16]Andersson K., Barysz M., Bernhardsson A., et al.. MOLCAS. Version 6.0  
[CP], Lund: University of Lund, 2003

[17]Pierloot K., Dumez B., Widmark P. O., et al.. Theor. Chim. Acta  
[J], 1995, 90: 87—114

[18]Bernhardsson A., Lindh R., Olsen J., et al.. Mol. Phys.  
[J], 1999, 96: 617—628

[19]Tomioka H.. Acc Chem. Res.  
[J], 1997, 30: 315—321

本刊中的类似文章

文章评论

序号	时间	反馈人	邮箱	标题
----	----	-----	----	----

href=http://w  
classic-tall-c-  
Boots Discou  
Ugg Boots Cl  
Sale Cheap U

