

• 研究论文 •

具有光控功能的两种氮氧自由基体系磁偶合作用的理论研究

黄俭根^{a,b} 张桂琴^c 黄元河^{*,a}

(^a 北京师范大学化学系 北京 100875)

(^b 井冈山学院化学系 吉安 343009)

(^c 曲靖师范学院物理系 曲靖 655000)

摘要 采用密度泛函结合对称性破损态(DFT-BS)方法, 通过计算具有光控磁性分子开关功能的二氮氧自由基二芳基乙烯化合物的磁偶合常数, 合理解释了其分子结构发生开环和闭环变化时, 分子磁性发生的改变. 同时设计了二氮氧自由基二甲基二氢化茈分子光控开环和闭环模型, 并用同样的方法计算了模型分子的磁偶合常数, 发现这些模型分子的磁行为类似于二氮氧自由基二芳基乙烯化合物, 有可能也具有光控磁性分子开关功能.

关键词 氮氧自由基; 二芳基乙烯; 二甲基二氢化茈; 磁偶合; 密度泛函方法

Theoretical Study on Magnetic Coupling of Two Nitronyl Nitroxide Systems with Photoswitching Performance

HUANG, Jian-Gen^{a,b} ZHANG, Gui-Qin^c HUANG, Yuan-He^{*,a}

(^a Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(^b Department of Chemistry, Jinggangshan College, Ji'an 343009)

(^c Department of Physics, Qujing Normal College, Qujing 655000)

Abstract The magnetic coupling of a diarylethene with two nitronyl nitroxide compounds, which exhibits excellent photoswitching performance, was investigated by means of the density functional theory combined with broken-symmetry approach (DFT-BS) method. The calculated results verify that the magnetic coupling is changed with opening and closure of the ring. The same method was used to study model molecules of dimethyl dihydro pyrene with two nitronyl nitroxides. It was also found that the magnetic behavior of the open structures is different from that of close structure for the model molecules, hence the designed model molecules may also have the photoswitching performance.

Keywords nitronyl nitroxide; diarylethene; dimethyl dihydro pyrene; magnetic coupling; density functional theory

1981 年 Carter^[1]提出分子电子器件的概念以来, 分子器件的研究引起了广泛的兴趣和重视^[2~4]. 所谓分子器件是在分子水平上由光子、电子或离子等介体操纵的器件^[5]. 通过光子操纵的分子器件, 由于其易控制性而备受关注. 光控磁性分子开关便是利用光诱导引发磁性改变而设计的分子开关, 即用不同频率的光照射, 使同

一化学组分的不同构型间可逆转换, 由于不同构型的分子磁性的变化而起到了分子开关的作用. 通常, 这可通过在分子磁性体系中引入可发生光诱导构型转变的组分而得到^[6,7]. 虽然光诱导控制分子间(或超分子)磁相互作用通过电子转移、金属离子的自旋交叉等方式已经实现^[8,9], 但是光诱导控制分子内的磁相互作用却长期没

* E-mail: yuanhe@bnu.edu.cn

Received December 22, 2004; revised June 1, 2005; accepted June 28, 2005.

国家自然科学基金(No. 20373008)资助项目.

有实现^[7]. 1999年, Irie等^[10,11]合成了一种通过光反应引起分子内磁性改变而实现光控的磁性分子开关, 它为一种二氮氧自由基二芳基乙烯化合物, 结构模型如图1所示. 它是将两个自由基置于一个 π 共轭体系(二芳基乙烯)的两端, 两个自由基通过 π 共轭体系产生磁偶合作用, 其磁作用的大小主要依赖于 π 共轭体系的拓扑结构. 当构型A₁(开环)被波长578 nm的光照射后, 变为构型A₂(闭环); 而当构型A₂吸收波长约为334 nm的光后, 又变为构型A₁. 由于两种构型结构的不同(即 π 共轭体系的变化), 使得它们具有不同的磁性, 因此实现了光诱导控制分子内磁性的目的, 其工作原理如图2所示.

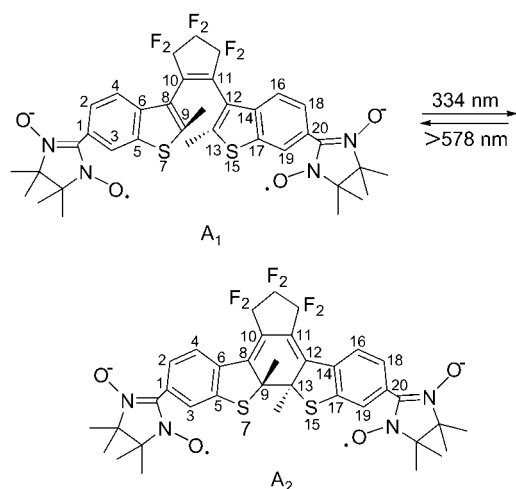


图1 二氮氧自由基二芳基乙烯化合物结构示意图

Figure 1 Sketch maps of the diarylethene with two nitronyl nitroxides

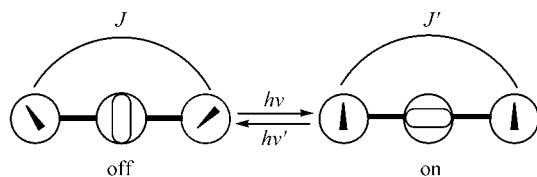


图2 光控磁性分子开关原理示意图

Figure 2 Photoswitching of magnetic interaction

据报道^[12], 二甲基二氢化茈化合物也是一个 π 共轭体系, 且在不同光诱导下也产生开环和闭环两种构型间的可逆转换. 依据上述原理, 我们将两个氮氧自由基置于二甲基二氢化茈化合物体系的两端, 变成二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子(图3), 试图设计成一个具有光控制分子内磁性的分子开关.

理论上, Irie等^[11]采用MNDO-UHF方法计算, 分析了二氮氧自由基二芳基乙烯化合物类似体系的单占分子轨道(SOMO), 来初步解释其磁性行为, 但尚未看到有文章计算其磁交换偶合常数(J). 然而, 分子的磁性行

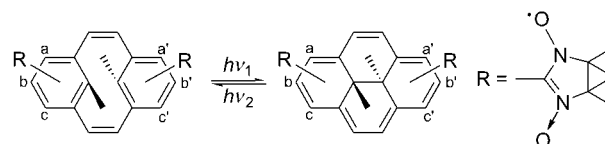


图3 二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子示意图(a, b, c为R位置标记)

Figure 3 Sketch maps of the pyrene with two nitronyl nitroxides (a, b, c denote the site of substituent R)

为常常通过计算分子的磁交换偶合常数来揭示. 因为磁交换偶合常数的符号不仅表示了分子中磁中心之间的相互作用的特征(铁磁性或反铁磁性), 其绝对值还表示了这种磁相互作用的大小, 而且, 磁交换偶合常数还直接与磁转变温度相关联. 因此, 本文通过计算磁交换偶合常数, 从磁性的角度来判断上述分子或模型是否具有光控磁性分子开关的功能.

1 模型和计算方法

计算时, 二氮氧自由基二芳基乙烯化合物两种构型A₁和A₂的结构参数, 直接取自X射线晶体结构数据^[11]; 对于设计的二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子, 我们考虑了四种异构体, 依两个氮氧自由基R的取代位置不同, 我们称之为(a, a'), (b, b'), (a, b')和(a, c')型取代物(图3), 它们的结构参数经过优化得到.

根据Heisenberg模型^[13], 对于双自由基交换偶合体系, 自由基之间各向同性磁交换偶合作用的自旋哈密顿可描述为:

$$H = -JS_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

这里, J 是交换偶合常数, S_1 和 S_2 是自旋算符.

磁交换偶合常数的计算, 采用Noodleman等^[14]提出的密度泛函理论(DFT)结合对称性破损态(BS)近似方法, 该方法已经成功解释了许多体系的磁交换偶合作用^[15-18]. 根据Noodleman的结果, J 可以用最高自旋态(HS)能量和对称性破损态(BS)能量差来计算^[14].

$$E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} = [-S_{\text{max}}(S_{\text{max}} + 1) + \sum_{S=0}^{S_{\text{max}}} A_1(S) \cdot S(S+1)]J \quad (2)$$

这里, S 表示分子自旋量子数, $A_1(S)$ 代表Clebsch-Gordan系数的平方. 由于本体系中, $S_1 = S_2 = 1/2$, 式(2)可变为下式

$$E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} = -J \quad (3)$$

计算用的是Gaussian2003程序包^[19]. 由于采用不同的密度泛函方法和基组计算出的交换偶合常数会有所

不同^[15], 我们考虑了三种密度泛函方法和六种基组进行比较计算, 以了解不同密度泛函方法和不同基组对计算结果的影响.

2 结果与讨论

2.1 二氮氧自由基二芳基乙烯化合物

用三种不同的密度泛函方法和 6-311G**基组, 计算得到的二氮氧自由基二芳基乙烯化合物两种模型的磁交换偶合常数(J), 列在表 1 中. 此外, 表 1 还列出了最高自旋态(HS, 这里指三重态)和破损态(BS)两个态的能量和自旋平方(S^2)值.

从表 1 可以看出, 三种密度泛函方法中, UPBEPBE^[20]和 UPW91PW91^[21]的计算值都与实验值有较好的符合; 而 B3LYP^[22,23]的计算结果稍差一些, 这可能由自旋污染所致(三重态时, S^2 不为 2). 于是, 我们采用 UPBEPBE 方法和六种不同的基组进行比较计算, 选择

的基组有 6-311G**和 6-311G, D95**和 D95^[24], DGTZVP和 DGDZVP^[25]等, 表 2 列出的是采用六种基组的计算结果, 结果表明, 在本体系中, 磁交换偶合常数的计算结果对基组的变化并不敏感. 尽管如此, 相对而言极化基组的计算结果还是好于非极化基组, 例如, 6-311G**好于 6-311G, D95**好于 D95; 另外, 较大基组的计算结果也略好一些.

从表 1 或表 2 都不难看出, 对二氮氧自由基二芳基乙烯化合物, 闭环构型 A_2 呈反铁磁性偶合; 开环构型 A_1 的磁偶合常数数值比闭环 A_2 的明显减小, 表明光控制引发的开环和闭环构型转换中, 其磁性发生了改变. 因此, 从磁性变化的角度看, 二氮氧自由基二芳基乙烯化合物的确具有光控磁分子开关的功能.

对二氮氧自由基二芳基乙烯化合物的计算成功, 使我们有理由相信 DFT-BS 方法的可靠性. 下面对于二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子的计算, 我们采用 UPBEPBE 方法和 6-311G**基组.

表 1 不同密度泛函方法所得二氮氧自由基二芳基乙烯化合物 J 的计算值

Table 1 Calculated J values for a diarylethene with two nitronyl nitroxides using various DFT methods

Model	DFT	$E/a.u.$		S^2		J/cm^{-1}	
		HS	BS	HS	BS	Calc.	Exp.
A_1	UB3LYP	-3346.8544015	-3346.8544019	2.10	1.10	-0.09	
	UPBEPBE	-3343.5333695	-3343.5333697	2.02	1.02	-0.04	-1.53
	UPW91PW91	-3345.9540266	-3345.9540267	2.02	1.03	-0.02	
A_2	UB3LYP	-3346.9813682	-3346.9815622	2.12	1.10	-42.58	
	UPBEPBE	-3343.6814263	-3343.6814747	2.03	1.03	-10.62	-8.06
	UPW91PW91	-3346.0997809	-3346.0998306	2.03	1.04	-10.91	

表 2 不同基组所得二氮氧自由基二芳基乙烯化合物 J 的计算值

Table 2 Calculated J values of the diarylethene with two nitronyl nitroxides with various basis sets and UPBEPBE method

Model	Basis set	$E/a.u.$		S^2		J/cm^{-1}	
		HS	BS	HS	BS	Calc.	Exp.
A_1	6-311G**	-3343.5333695	-3343.5333697	2.02	1.02	-0.04	
	6-311G	-3342.8274601	-3342.8274603	2.02	1.02	-0.02	
	D95**	-3343.2884628	-3343.2884629	2.02	1.02	-0.02	
	D95	-3342.4847472	-3342.4847473	2.02	1.02	-0.02	-1.53
	DGTZVP	-3343.6556029	-3343.6556030	2.02	1.02	-0.02	
	DGDZVP	-3343.1067644	-3343.1067645	2.02	1.02	-0.02	
A_2	6-311G**	-3343.6814263	-3343.6814747	2.03	1.03	-10.62	
	6-311G	-3342.9885295	-3342.9885780	2.03	1.03	-10.64	
	D95**	-3343.4479510	-3343.4479980	2.03	1.03	-10.32	
	D95	-3342.6617701	-3342.6618182	2.03	1.03	-10.56	-8.06
	DGTZVP	-3343.8002240	-3343.8002683	2.03	1.03	-9.72	
	DGDZVP	-3343.2595417	-3343.2595863	2.03	1.03	-9.79	

2.2 二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子

二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子的四类二氮氧自由基取代物,各自存在开环和闭环两种构型.构型优化后,它们的核心结构如图4所示,开环时为“椅式”结构,闭环时为“准平面”结构.其中,(a, a')₁和(a, a')₂(角标1表示开环,角标2表示闭环,下同)具有C₂对称性;(b, b')₁和(b, b')₂对称性为C_{2h};(a, b')₁和(a, b')₂没有对称性;(a, c')₁和(a, c')₂对称性为C_i.

二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子的四种取代物的磁交换偶合常数的计算值列于表3,结果表明,四种二氮氧自由基取代物,各自光诱导下产生的开环和闭环两种构型间都有磁性的变化,其中,(b, b')型取代物的两种构型的磁性差异最大,故从磁性变化的角度来说,其最适合于光控的磁分子开关.

我们还发现,二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子的四种取代物中,闭环时,反铁磁性最强的是(b, b')型取代物,最弱的是(a, b')型取代物;开环时,铁磁性最强的是(a, b')型取代物,最弱的是(b, b')型取代物.这可以从两个自由基间相隔的碳原子数来分析.因为,在 π 共轭体系中,两个自由基间的相隔的碳原子数为偶数,

有利于反铁磁性偶合,相隔的碳原子数为奇数,有利于铁磁性偶合^[26,27].在(b, b')型取代物中,两个自由基间的相隔的碳原子数为偶数,(a, b')型取代物中,两个自由基间的相隔的碳原子数为奇数,故产生上述结果.

2.3 自旋集居数分析

为了进一步分析交换偶合机理,我们对上述计算化合物和模型部分原子的自旋集居数进行分析.表4给出了二氮氧自由基二芳基乙烯化合物A₁和A₂两种构型高自旋态(HS)的部分原子自旋集居数的计算结果,用+和-分别表示 α 和 β 自旋态.通常,氮氧自由基化合物^[28,29]约95%的自旋集居数来自两个ONCNO基团,每个ONCNO基团的自旋集居数都接近等于1,即两个ONCNO基团是自旋偶合作用的两个中心,本研究体系也是如此.不过,表4并未将ONCNO基团原子的自旋集居数列出,而只列出了二氮氧自由基二芳基乙烯化合物中部分原子的自旋集居数.因为,我们主要想通过两个自由基间的偶合方式解释其磁性行为.

从表4,我们发现A₁和A₂两种构型中,处在两自由基之间的碳原子自旋集居数虽然很小,但其自旋正负号出现规律却不尽相同.构型A₁中,环上碳原子的自旋集

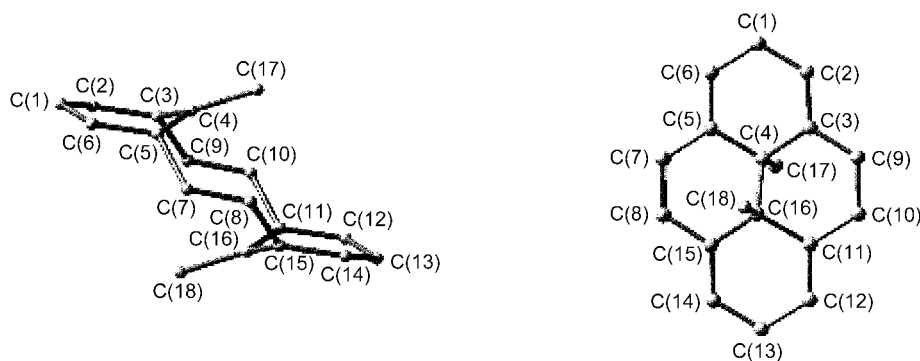


图4 二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子核心结构示意图

Figure 4 Sketch maps of the dihydropyrene with two nitronyl nitroxides

表3 二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子磁交换偶合常数的计算值

Table 3 Calculated J values of dihydropyrene with two nitronyl nitroxides

Model	$E/a.u.$		S^2		J/cm^{-1}
	HS	BS	HS	BS	
(a, a') ₁	-1760.0289836	-1760.0292311	2.03	1.05	-47.73
(a, a') ₂	-1760.2205708	-1760.2206016	2.03	1.03	-6.76
(b, b') ₁	-1760.0273541	-1760.0273576	2.03	1.03	-0.77
(b, b') ₂	-1760.2325578	-1760.2328699	2.03	1.05	-68.50
(a, b') ₁	-1760.0302019	-1760.0301635	2.03	1.04	10.62
(a, b') ₂	-1760.2291554	-1760.2291633	2.04	1.03	-1.69
(a, c') ₁	-1760.1842823	-1760.1842858	2.03	1.03	-0.77
(a, c') ₂	-1760.2201354	-1760.2201744	2.03	1.03	-8.56

表4 二氮氧自由基二芳基乙烯化合物部分原子的自旋集居数

Table 4 Spin population on the selected atoms of the diarylethene with two nitronyl nitroxides

Model	Atom	Spin	Atom	Spin	Model	Atom	Spin	Atom	Spin
A ₁	C(1)	+0.0120	C(11)	0.0000	A ₂	C(1)	+0.0152	C(11)	-0.0074
	C(2)	-0.0119	C(12)	+0.0023		C(2)	-0.0151	C(12)	-0.0019
	C(3)	-0.0178	C(13)	-0.0055		C(3)	-0.0196	C(13)	-0.0002
	C(4)	+0.0052	C(14)	-0.0088		C(4)	+0.0060	C(14)	-0.0111
	C(5)	+0.0046	S(15)	-0.0010		C(5)	+0.0050	S(15)	+0.0002
	C(6)	-0.0099	C(16)	+0.0049		C(6)	-0.0120	C(16)	+0.0045
	S(7)	-0.0010	C(17)	+0.0042		S(7)	+0.0004	C(17)	+0.0040
	C(8)	+0.0026	C(18)	-0.0115		C(8)	-0.0028	C(18)	-0.0137
	C(9)	-0.0063	C(19)	-0.0165		C(9)	-0.0002	C(19)	-0.0160
	C(10)	0.0000	C(20)	+0.0128		C(10)	-0.0063	C(20)	+0.0140

居数的符号是正负交替; 构型 A₂ 中, 环上碳原子的自旋集居数, 自由基附近区域是正负交替, 两个芳基交接区域符号则相同. 由于体系的磁性是自旋极化和自旋离域共同作用的结果^[30], 故体系共轭性好, 有利于自旋离域. 自旋集居数符号正负交替, 说明存在自旋极化作用, 有利于铁磁性偶合; 自旋集居数的符号相同, 说明存在自旋离域作用, 有利于反铁磁性偶合. 这样就不难解释, 构型 A₁ 有较弱反铁磁性和 A₂ 有较强反铁磁性的结果.

表5列出了二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子

(a, b')和(b, b')型两类取代物, 核心结构中部分原子高自旋态(HS)的部分原子自旋集居数. (a, b')₁和(a, b')₂型取代物中, 环上碳原子的自旋集居数的符号是正负交替; (b, b')₂型取代物中, 环上碳原子[除C(1)和C(13)]的自旋集居数的符号是相同; 在(b, b')₁中, C(5)-C(7)-C(8)-C(15)和C(3)-C(9)-C(10)-C(11)自旋集居数的符号相同, 其他区域为正负交替. 依据上述的分析方法, 同样也就不难解释(a, b')₁型取代物有较强铁磁性, 而(b, b')₂型取代物有较强反铁磁性.

表5 二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子中部分原子的自旋集居数

Table 5 Spin population on the selected atoms of the dihydropyrene with two nitronyl nitroxides

Model	Atom	Spin	Atom	Spin	Model	Atom	Spin	Atom	Spin
(b, b') ₁	C(1)	+0.0191	C(10)	+0.0002	(b, b') ₂	C(1)	+0.0082	C(10)	-0.0078
	C(2)	-0.0221	C(11)	+0.0110		C(2)	-0.0126	C(11)	-0.0012
	C(3)	+0.0110	C(12)	-0.0221		C(3)	-0.0012	C(12)	-0.0126
	C(4)	-0.0309	C(13)	+0.0191		C(4)	-0.0003	C(13)	+0.0082
	C(5)	+0.0110	C(14)	-0.0221		C(5)	-0.0012	C(14)	-0.0126
	C(6)	-0.0221	C(15)	+0.0110		C(6)	-0.0126	C(15)	-0.0012
	C(7)	+0.0002	C(16)	-0.0309		C(7)	-0.0078	C(16)	-0.0003
	C(8)	+0.0002	C(17)	+0.0026		C(8)	-0.0078	C(17)	-0.0009
	C(9)	+0.0002	C(18)	+0.0026		C(9)	-0.0078	C(18)	-0.0009
(a, b') ₁	C(1)	+0.0273	C(10)	+0.0221	(a, b') ₂	C(1)	+0.0305	C(10)	+0.0175
	C(2)	-0.0441	C(11)	-0.0253		C(2)	-0.0277	C(11)	-0.0353
	C(3)	+0.0192	C(12)	+0.0346		C(3)	+0.0195	C(12)	+0.0263
	C(4)	-0.0389	C(13)	-0.0218		C(4)	-0.0036	C(13)	-0.0303
	C(5)	+0.0199	C(14)	+0.0200		C(5)	+0.0191	C(14)	+0.0154
	C(6)	-0.0443	C(15)	-0.0207		C(6)	-0.0285	C(15)	-0.0262
	C(7)	-0.0294	C(16)	+0.0132		C(7)	-0.0272	C(16)	+0.0045
	C(8)	+0.0226	C(17)	+0.0031		C(8)	+0.0156	C(17)	+0.0017
	C(9)	-0.0249	C(18)	-0.0009		C(9)	-0.0273	C(18)	-0.0030

3 结论

本文采用 DFT-BS 方法, 计算了二氮氧自由基二芳基乙烯化合物的磁偶合常数, 结果表明二氮氧自由基二芳基乙烯化合物, 在分子结构发生开环和闭环变化时, 分子磁性确实发生了变化, 并与实验值有较好吻合, 从磁性变化的角度证实其具有光控磁分子开关功能. 根据二甲基二氢化茈化合物在不同频率的光照下, 也会发生开环和闭环现象, 我们设计了二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子, 并用同样的方法, 计算了二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子的几种取代物的磁偶合常数, 结果表明这些模型分子的结构发生开环和闭环变化时, 分子磁性也发生变化, 其中(b, b')型取代物磁性变化最明显. 因此, 预测二氮氧自由基二甲基二氢化茈模型分子可能同样具有光控磁分子开关的功能. 此外, 自旋密度集居数分析合理解释了上述两个氮氧自由基体系的磁行为.

References

- Catter, F. L. *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker Press, New York, **1982**.
- Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- Lai, S. Y.; Lin, Z. W.; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 250.
- You, X. Z.; Mong, Q. J.; Han, W. S. *Progress in Coordination Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2002**, p. 257 (in Chinese).
(游效曾, 孟庆金, 韩万书, 配位化学进展, 高等教育出版社, 北京, **2002**, p. 257.)
- Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683.
- Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195.
- Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, *272*, 704.
- Boillot, M. L.; Roux, C.; Audière, J. P.; Dausse, A.; Zarembovitch, J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975.
- Kobatake, S.; Yamada, T.; Uchida, K.; Kato, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2380.
- Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195.
- Tyutyulkov, N.; Staykov, A.; Müllen, K.; Dietz, F. *Langmuir* **2002**, *18*, 10030.
- Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619.
- Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- Bi, S.; Liu, C.; Hu, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10786.
- Chen, Z.; Xu, Z.; Zhang, L.; Yan, F.; Lin, Z. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9710.
- Hu, Z.-C.; Wei, H.-Y.; Wang, F.; Zhao, Q.-H.; Chen, Z.-D. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1973 (in Chinese).
(胡宗超, 卫海燕, 王凡, 赵琦华, 陈志达, 化学学报, **2004**, *62*, 1973.)
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P. J.; Dannenberg, J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 2003*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Dunning, T. H. Jr.; Hay, P. J. *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Ed.: Schaefer III H. F., Plenum, New York, **1976**, p. 1~28.
- Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- Ovchinnikov, A. A. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297.
- Huang, J. G. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 694 (in Chinese).
(黄俭根, 化学学报, **2003**, *61*, 694.)
- Novoa, J. J.; Deumal, M. *Struct. Bonding* **2001**, *100*, 33.
- Catherine, H.; Dominique, L.; Jacques, P.; Lars, O.; Guillaume, B.; Christian, R. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3157.
- Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH Publisher, New York, **1993**, p. 333.