

椅式(8,8)单壁碳纳米管内偶氮苯的顺反异构化

王罗新* 易长海 邹汉涛 许杰 徐卫林

(武汉科技学院, 纺织新材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室, 武汉 430073)

摘要: 采用 ONIOM(B3LYP/6-31+G*:UFF)方法对偶氮苯受限於椅式单壁碳纳米管 CNT(8,8)内的结构、电子光谱和热致顺反异构化势能面进行了计算. 结果表明, 反式偶氮苯进入 CNT(8,8)碳纳米管内是一个放热过程. 由於碳纳米管的限制作用, 偶氮苯分子的苯环绕 CN 键有一定的旋转, 反式偶氮苯的平面结构发生了扭曲, 但其它结构参数变化不明显. 受限於碳纳米管内的偶氮苯其顺反异构体的能量差比非受限状态下增加了 $8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明碳纳米管的限制作用对偶氮苯顺反异构体的相对热稳定性有一定影响. 光谱计算表明, 受限於碳纳米管内的偶氮苯最低的三个单线态吸收波长仅蓝移 1-5 nm. 异构化势能面计算发现, 偶氮苯在 CNT(8,8)碳纳米管内发生反式到顺式异构化的能垒增加, 由顺式回复到反式异构体的能垒无明显变化, 表明 CNT(8,8)碳纳米管的限制作用可以抑制偶氮苯从反式到顺式异构体的热致异构化过程. 此外, 受限状态下的偶氮苯主要通过 CNN 键角反转发生热致异构化.

关键词: 碳纳米管; 偶氮苯; 顺反异构化; 势能面; 从头算

中图分类号: O641

cis-trans Isomerization of Azobenzene Confined inside an Armchair (8,8) Single-Walled Carbon Nanotube

WANG Luo-Xin* YI Chang-Hai ZOU Han-Tao XU Jie XU Wei-Lin

(Key Laboratory of Green Processing and Functional Textiles of New Textile Materials, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073, P. R. China)

Abstract: Molecular structures, electronic spectra, and the thermal *trans-cis* isomerization of azobenzene (AB) confined inside an armchair (8,8) single-walled carbon nanotube (CNT(8,8)) were calculated using the ONIOM(B3LYP/6-31+G*:UFF) level. We found that the entrance of azobenzene into CNT(8,8) was exothermic. The geometric parameters of azobenzene were evidently not affected by its confinement in CNT(8,8). Rotation of the phenyl rings was found to occur around the CN bond to some extent for both *trans*- and *cis*-azobenzene and this resulted in a twist configuration for the confined *trans*-azobenzene. The relative energy between the *cis*- and *trans*-azobenzene confined inside the CNT (8,8) increased by ca $8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ with respect to the case of the isolated azobenzene, suggesting that the relative thermal stability of the isomers of azobenzene is affected by their confinement in CNT(8,8). Electronic spectrum calculations showed that the lowest three singlet excitation energies of the confined azobenzene were blue-shifted by 1-5 nm in comparison to those of isolated azobenzene. By analyzing the potential energy surfaces, we found that the confinement in CNT(8,8) restrained the *trans*-to-*cis* isomerization of azobenzene but had little influence on the *cis*-to-*trans* backward reaction. The *trans-cis* isomerization process of the confined azobenzene mainly involved the bending of the CNN bond angle.

Key Words: Carbon nanotube; Azobenzene; *cis-trans* isomerization; Potential energy surface; *Ab initio*

Received: June 26, 2009; Revised: September 12, 2009; Published on Web: November 10, 2009.

*Corresponding author. Email: wanglx@wuse.edu.cn; Tel: +86-27-87426559.

The project was supported by the Key Project of Ministry of Education of China (209080).
教育部科学技术研究重点项目(209080)资助.

基于偶氮苯(AB)的光响应材料在许多领域表现出巨大的应用潜力,如光动力纳微米机械^[12]、光驱动分子开关^[3]、信息存储^[4]、表面起伏光栅及命令表面^[5,6]、光子材料^[7]等.碳纳米管自1991年被发现以来,由于其独特的结构和性能,使其成为目前在物理、化学、生物以及材料科学等领域最活跃的研究前沿之一.将偶氮苯与碳纳米管复合设计成具有光响应性的碳纳米管,借助两者独特的光学和电学性能,有望制备出理想的光学、电学纳米器件.

碳纳米管与偶氮苯发色团结合可以通过共价或非共价键的作用方式进行. Feng 等^[8]将多壁碳纳米管表面酰氯化后直接与二胺基偶氮苯反应,制备出偶氮苯修饰的碳纳米管.采用无溶剂合成技术,以氨基偶氮苯为原料,通过一步反应可以将偶氮苯发色团共价结合到各种碳纳米管上^[9].此外,通过高分子链段来连接偶氮苯生色团也是碳纳米管表面光响应修饰的有效手段^[10].与共价键作用相比,通过非共价键作用修饰碳纳米管具有方法简单且不破坏碳纳米管 sp^2 杂化电子结构的优点.将蒽、芘等多环芳烃与偶氮苯生色团结合,利用蒽、芘等多环芳烃与碳纳米管的 π - π 相互作用,对碳纳米管表面进行非共价键修饰,可以将偶氮苯吸收的光信号转换为碳纳米管的电信号输出,有望制备纳米光电检测器件^[11-13].

偶氮苯存在顺式(TAB)和反式(CAB)两种异构体,在光或热作用下,偶氮苯的两种异构体会发生可逆互变,偶氮苯基团的可逆顺反异构化是相关材料具有光响应性的基础.研究发现,碳纳米管的性能可以通过偶氮苯发色团顺反异构化进行调控^[14].针对偶氮苯单分子的顺反异构化机理我们已有一些理论研究^[14-18],然而,对于偶氮苯修饰碳纳米管后,其光致和热致异构化机理有何变化尚不见文献报道.本文主要通过理论计算,研究偶氮苯受限于单壁碳纳米管内其结构、电子光谱和异构化能垒的变化,探讨碳纳米管对偶氮苯热致异构化机理的影响,为碳纳米管基光响应材料的分子设计提供理论指导.

1 计算方法

单壁碳纳米管可按手性分为椅式(armchair)、锯齿型(zig-zag)和螺旋型(chiral)三种,研究表明,三种类型的碳纳米管中椅式碳纳米管的能量最低,稳定性最高^[19].从碳纳米管内径与偶氮苯尺寸匹配的角度考虑,本文选取含336个碳原子的(8,8)椅式单壁碳纳米管为模型结构进行研究,碳管两端的悬键用

32个氢原子进行饱和,简称为CNT(8,8).

组合的量子化学 ONIOM 方法^[20]广泛用于研究与碳纳米管相关的物理和化学性质研究,该方法是将所研究的体系分成两层或三层,分别用不同的化学模型处理.分层 ONIOM 方法的优点是既保证了所研究化学问题的计算精度,同时也提高了计算效率.本文将偶氮苯与碳纳米管形成的复合物分为两层来处理:内层为偶氮苯,采用密度泛函^[21] B3LYP/6-31+G* 方法进行计算;外层为碳纳米管,采用分子力学方法处理.碳纳米管的分子力学计算选用 UFF(universal force field)力场^[22]. B3LYP/6-31+G* 方法用于研究偶氮苯的结构和异构化机理已有研究报道^[15],此外,密度泛函方法(B3LYP)和 UFF 力场结合在一些小分子(如氧分子、甲醇、乙醇等)吸附于碳纳米管的理论研究中已有成功应用^[23-25].因此,本文采用 ONIOM(B3LYP/6-31+G*:UFF)方法对偶氮苯受限于碳纳米管内的结构、电子光谱和异构化过程进行计算,全部计算采用 Gaussian 03 软件包^[26]完成.

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管内偶氮苯的能量、结构和光谱性质

具有苯环结构的小分子可以通过疏水相互作用和 π - π 相互作用非共价键修饰碳纳米管的外壁^[27-29],然而,这一类分子是否可以进入碳纳米管内修饰管内壁目前很少有人关注.我们首先研究了反式偶氮苯修饰 CNT(8,8)碳纳米管外壁和内壁的能量差异,将反式偶氮苯修饰纳米管外壁形成的复合物称为 TAB/CNT(8,8),修饰内壁形成的包结物称为 TAB@CNT(8,8).采用 ONIOM(B3LYP/6-31+G*:UFF)

表1 偶氮苯顺反异构体及其与 CNT(8,8)碳纳米管形成复合物的能量

Table 1 Energies of *trans*- and *cis*-isomers for AB, AB@CNT(8,8), and AB/CNT(8,8)

Isomer	Total energy (a.u.)	ZPE (kJ·mol ⁻¹)	Relative energy (kJ·mol ⁻¹)
TAB	-572.78431	500.8	0
CAB	-572.75907	499.7	65.2 ^a
TAB@CNT(8,8)	-569.29308	8365.4	0
CAB@CNT(8,8)	-569.26360	8361.3	73.3 ^b
TAB/CNT(8,8)	-569.24519	8362.2	0 (122.5 ^b)
CAB/CNT(8,8)	-569.20852	8361.1	95.2 ^c

ZPE: zero-point energy, TAB: *trans*-azobenzene; CAB: *cis*-azobenzene; @: encapsulation, /: adsorption at the exterior of the tube wall; Energies of AB were calculated at the B3LYP/6-31+G* level and energies of AB@CNT(8,8) and AB/CNT(8,8) were calculated at the ONIOM (B3LYP/6-31+G*:UFF) level. ^a relative to the energy of TAB; ^b relative to the energy of TAB@CNT(8,8); ^c relative to the energy of TAB/CNT(8,8)

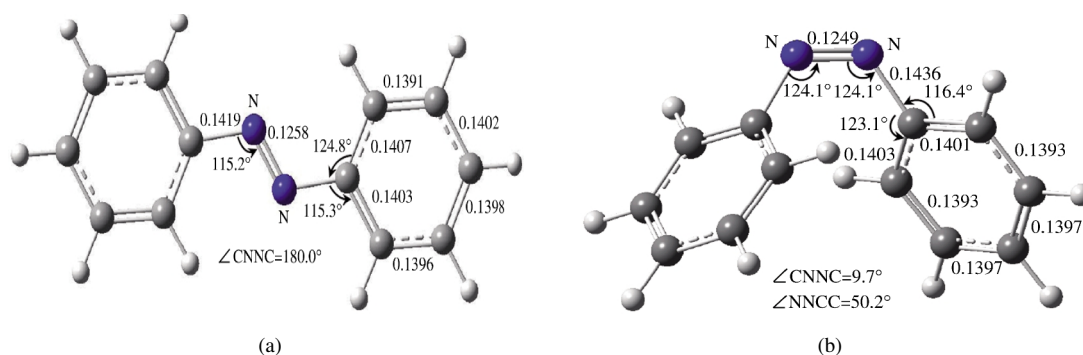


图 1 B3LYP/6-31+G* 方法优化的偶氮苯反式(a)和顺式(b)异构体的分子结构

Fig.1 Molecular structures of *trans*- (a) and *cis*-isomer, (b) of azobenzene obtained at the B3LYP/6-31+G* level bond length in nm

方法对 TAB/CNT(8,8)和 TAB@CNT(8,8)两种结构进行优化,表 1 给出了相关的能量计算结果.从表中可以看出, TAB@CNT(8,8)的能量比 TAB/CNT(8,8)要低 $122.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,即偶氮苯从 CNT(8,8)碳纳米管外进入管内是一个放热过程,表明偶氮苯进入到 CNT(8,8)碳纳米管内形成包结物在能量上是有利的,可以用来修饰碳纳米管内壁.

图 1 给出了 B3LYP/6-31+G* 方法优化得到的偶氮苯反式和顺式异构体(TAB 和 CAB)的结构参数,优化得到的 TAB 和 CAB 异构体分别具有 C_{2v}

和 C_2 对称性.已有的研究表明, B3LYP/6-31+G* 方法计算的 TAB 的结构参数与实验结果非常一致^[15],因此,采用这一理论水平的计算方法,研究偶氮苯受限于碳纳米管内的结构是合理的.基于 ONIOM(B3LYP/6-31+G*: FF)方法,对偶氮苯的反式和顺式异构体受限于 CNT(8,8)的结构进行了优化,结果如图 2 和图 3 所示.与图 1 给出的气相状态的偶氮苯结构参数相比,可以看出,受限状态下偶氮苯的结构变化并不显著.以反式异构体为例,受限状态下偶氮苯的键长和键角变化都不明显,仅苯环绕

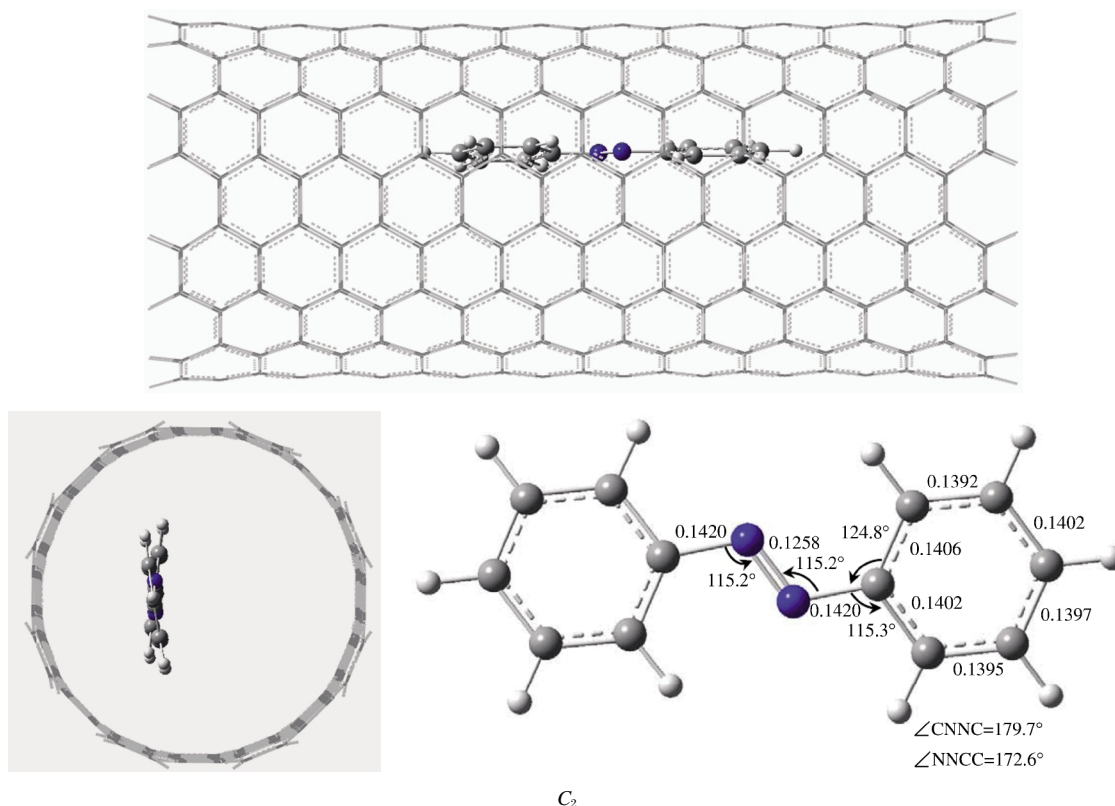


图 2 受限于 CNT(8,8)碳纳米管内反式偶氮苯的分子结构

Fig.2 Molecular structure of *trans*-azobenzene (TAB) confined inside CNT(8,8) optimized at the ONIOM(B3LYP/6-31+G*: FF) level, bond length in nm

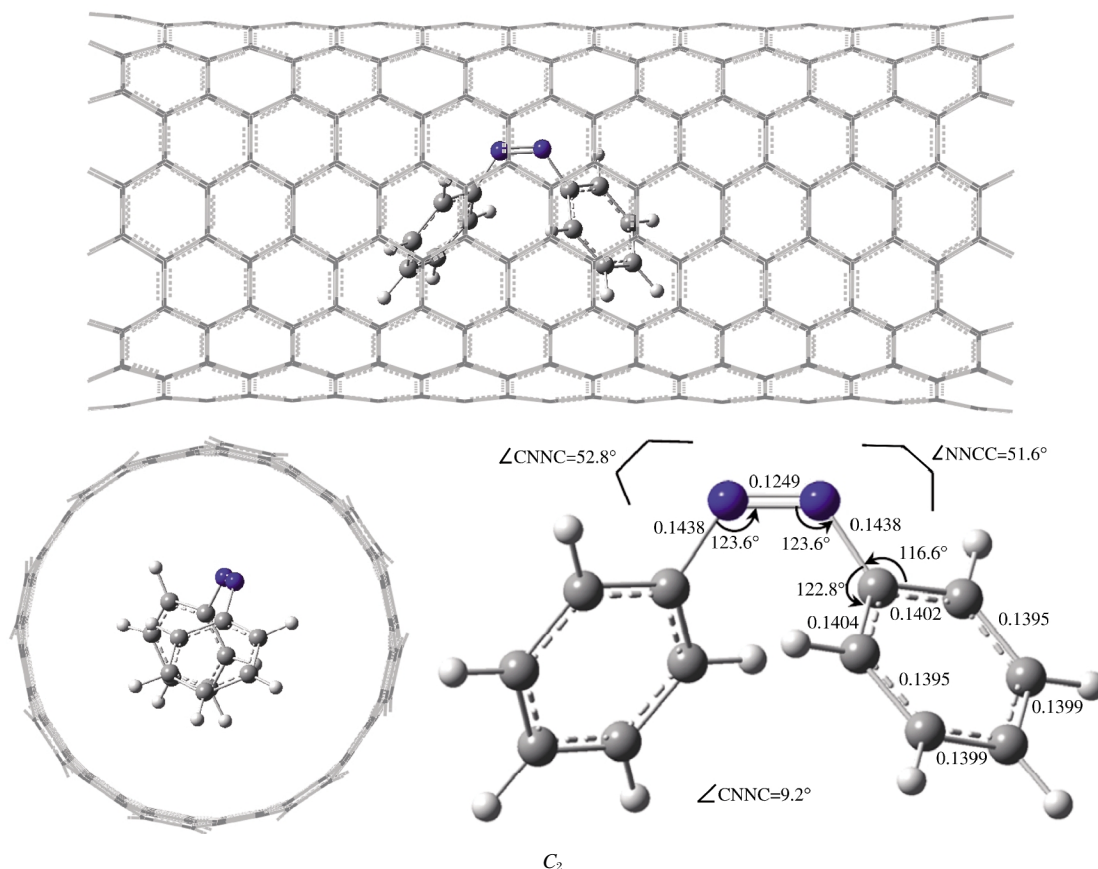


图3 受限于 CNT(8,8)碳纳米管内顺式偶氮苯的分子结构

Fig.3 Molecular structure of *cis*-azobenzene (CAB) confined inside CNT(8,8)

optimized at the ONIOM(B3LYP/6-31+G^{*}: FF) level; bond length in nm

C—N 键旋转了 7.4°, 导致偶氮苯分子有一定程度的扭曲, 对称性由 C_{2h} 变为 C_2 . 如前所述, 含芳香族苯环结构的分子与碳纳米管之间存在明显的 π - π 聚集作用, 反式偶氮苯在 CNT(8,8)管内的扭曲应该归因于两者 π - π 聚集作用的结果. 此外, 从图 2 可以看出, 反式偶氮苯并没有位于碳纳米管的中心轴上, 而是靠近碳纳米管的一侧, 偶氮苯分子中的苯环与碳纳米管内壁的距离约为 0.37 nm, 接近于 Tournus 等^[28]计算的单个苯分子与碳纳米管的距离(0.32 nm), 这进一步说明偶氮苯分子与碳纳米管之间存在 π - π 聚集作用并导致偶氮苯分子的扭曲. 通过比较图 1 和图 3 的结构参数可以看出, 受限状态下的顺式偶氮苯其结构变化亦不显著. 与反式偶氮苯类似, 除苯环绕 C—N 键有一定程度的旋转外, 其他结构参数变化不明显.

表 1 也给出了偶氮苯顺反异构体的能量差, 可以看出, 气相状态的偶氮苯反式异构体比顺式异构体能量高 65.2 kJ·mol⁻¹, 与文献报道的计算结果一致^[30,31]. 偶氮苯受限于 CNT(8,8)碳纳米管内或吸附

于管外, 其顺反异构体的能量差分别为 73.3 和 95.2 kJ·mol⁻¹, 比气相状态的能量差分别增加了 8.1 和 30.0 kJ·mol⁻¹, 表明碳纳米管限制和吸附作用对偶氮苯顺反异构化体的相对热稳定性有一定影响.

偶氮苯发色团的光谱性质一直是人们关注的问题^[32,33]. 表 2 给出了偶氮苯顺反异构体及其受限于碳纳米管内的电子吸收光谱. 从表中可以看出, 与单个气相状态的偶氮苯分子相比, 受限于 CNT(8,8)碳纳

表 2 偶氮苯顺反异构体及其受限于碳纳米管内的电子吸收光谱

Table 2 Electronic absorption spectra of *trans*- and *cis*-isomers for AB and AB@CNT(8,8)

Isomer	λ /nm		
	$S_1(n, \pi^*)$	$S_2(\pi, \pi^*)$	S_3
TAB	481.7(0.0)	338.3(0.8)	307.5(0.06)
CAB	483.3(0.04)	306.2(0.06)	298.9(0.01)
TAB@CNT(8,8)	479.7(0.003)	336.2(0.8)	306.8(0.05)
CAB@CNT(8,8)	478.3(0.04)	305.2(0.06)	298.8(0.01)

The oscillator strength is reported in brackets. Spectra of AB and AB@CNT(8,8) were calculated at the TD-B3LYP/6-31+G^{*} and ONIOM(TD-B3LYP/6-31+G^{*}: FF) levels, respectively.

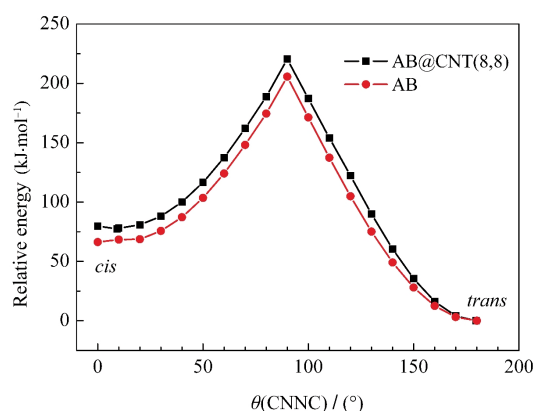


图4 AB及AB@CNT(8,8)沿CNNC二面角的势能面
Fig.4 Potential energy surfaces of AB and AB@CNT(8,8) along the CNNC dihedral

Energies of AB and AB@CNT(8,8) were calculated at the B3LYP/6-31+G* and ONIOM(B3LYP/6-31+G*:UFF) levels respectively

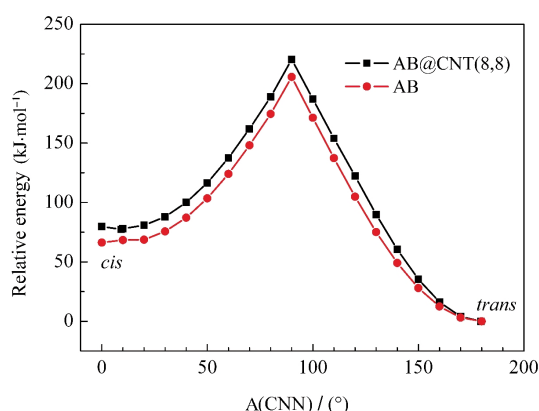


图5 AB及AB@CNT(8,8)沿CNN键角的势能面
Fig.5 Potential energy surfaces of AB and AB@CNT(8,8) along the CNN bond angle

Energies of AB and AB@CNT(8,8) were calculated at the B3LYP/6-31+G* and ONIOM(B3LYP/6-31+G*:UFF) levels, respectively

米管内后,偶氮苯最低的三个单线态激发能变化并不十分明显,吸收波长略微蓝移1–5 nm.

2.2 碳纳米管内偶氮苯的热致异构化

一般而言,偶氮苯的热致顺反异构化有两种机理:通过N=N键的旋转或NNC键角的反转发生异构化,究竟哪种异构化机理起主导作用受偶氮苯发色团的取代基和实验条件(温度、压力、溶剂极性等)的影响^[34,35].通过扫描CNNC二面角或CNN键角,同时优化其他结构参数,得到了受限于CNT(8,8)碳纳米管内的偶氮苯沿旋转和反转通道的热致异构化势能面,如图4和图5所示.作为比较,图中也给出了气相状态的单个偶氮苯的异构化势能面.

比较图4和图5的势能曲线,可以看出,对于气相状态的偶氮苯,其按反转机理发生异构化的能垒要低于按旋转机理发生异构化的能垒,表明气相状态的偶氮苯主要通过CNN键角的反转发生异构化,这与已有的计算结果是一致的^[15,31].对于受限状态的偶氮苯,反转异构化的能垒同样低于旋转异构化的能垒,表明CNT(8,8)纳米管对偶氮苯的受限作用并不会改变其异构化机理.

通过比较偶氮苯及其受限状态下的势能面,可以看出,受限状态的偶氮苯从反式到顺式的异构化过程中,无论是沿反转还是旋转机理进行,其所需克服的活化能垒均高于气相状态的能垒(提高13–15 kJ·mol⁻¹),表明CNT(8,8)碳纳米管的限制作用一定程度上可以抑制偶氮苯发生反式到顺式的热致异构化.另一方面,对于偶氮苯从顺式到反式的异构化回复过程,其所需克服的活化能垒受CNT(8,8)碳纳米

管的影响较小.

应该指出,偶氮苯修饰碳纳米管后,碳纳米管的性质可以通过偶氮苯的光致异构化进行调控,从而获得光响应的碳纳米管材料,对于偶氮苯受限于不同尺寸的碳纳米管内其光致异构化的研究是一个更为复杂的问题,相关研究正在进行中.

3 结论

理论计算表明,反式偶氮苯进入椅式单壁碳纳米管CNT(8,8)内是一个放热过程.偶氮苯受限于CNT(8,8)内,其顺式和反式异构体的分子结构变化主要为苯环绕CN键的旋转,使得反式偶氮苯的平面结构略微扭曲,其它结构参数变化并不明显.相比气相状态,受限状态下的偶氮苯其顺反异构体的能量差增加8.1 kJ·mol⁻¹,碳纳米管的限制作用对偶氮苯顺反异构体的相对热稳定性有一定影响.光谱计算表明,受限于碳纳米管内的偶氮苯最低的三个单线态激发能变化并不明显,吸收波长仅蓝移1–5 nm.异构化势能面计算发现,碳纳米管的受限作用并没有改变偶氮苯通过CNN键角反转发生热致异构化的机理,然而,偶氮苯在CNT(8,8)碳纳米管内发生反式到顺式异构化的能垒增加,由顺式回复到反式异构体的能垒无明显变化,CNT(8,8)碳纳米管的受限作用一定程度上抑制偶氮苯发生反式到顺式的热致异构化.

References

- 1 Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature*, **2003**, *425*: 145

- 2 Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Science*, **2002**, *13*: 296
- 3 Bose, M.; Groff, D.; Xie, J.; Brustad, E.; Schultz, P. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 388
- 4 Sobolewska, A.; Bartkiewicz, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*: 253305
- 5 Wang, D.; He, N.; Deng, W.; Wang, X. *Dyes and Pigments*, **2009**, *82*: 286
- 6 Ichimura, K.; Oh, S. K.; Nakagawa, M. *Science*, **2000**, *288*: 1624
- 7 Li, Y.; He, Y.; Tong, X.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 2402
- 8 Feng, Y.; Feng, W.; Noda, H.; Sekino, T.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Yoshino, K. *Carbon*, **2007**, *45*: 2445
- 9 Sadowska, K.; Roberts, K. P.; Wiser, R.; Biernata, J. F.; Jabłonowska, E.; Bilewicz, R. *Carbon*, **2009**, *47*: 1501
- 10 Yang, Y.; Wang, X.; Liu, L.; Xie, X.; Yang, Z.; Li, R. K. Y.; Mai, Y. W. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 11231
- 11 Simmons, J. M.; In, I.; Campbell, V. E.; Mark, T. J.; Léonard, F.; Gopalan, P.; Eriksson, M. A. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *98*: 086802
- 12 Zhou, X.; Zifer, T.; Wong, B. M.; Krafcik, K. J.; Léonard, F.; Vance, A. L. *Nano Lett.*, **2009**, *9*: 1028
- 13 Liu, C. H.; Li, J. J.; Zhong, H. L.; Li, B. R.; Guo, Y. *Colloids and Surfaces A*, **2008**, *313–314*: 9
- 14 Wang, L. X.; Wang, X. G. *Chemistry*, **2008**, *71*: 243 [王罗新, 王晓工. 化学通报, **2008**, *71*: 243]
- 15 Wang, L. X.; Wang, X. G. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007**, *806*: 179
- 16 Wang, L. X.; Wang, X. G. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007**, *847*: 1
- 17 Wang, L. X.; Xu, W. L.; Yi, C. H.; Wang, X. G. *J. Mol. Graph. Model.*, **2009**, *27*: 792
- 18 Wang, L. X.; Xu, J.; Zou, H. T.; Yi, C. H.; Xu, W. L. *J. Photoch. Photobio. A*, **2009**, *25*: 104
- 19 Okotrüb, A. V.; Bulusheva, L. G.; Tomanek, D. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *289*: 341
- 20 Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 19357
- 21 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 5648
- 22 Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*: 10024
- 23 Ellison, M. D.; Morris, S. T.; Sender, M. R.; Brigham, J.; Padgett, N. E. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 18127
- 24 Ricca, A.; Drocco, J. A. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *362*: 217
- 25 Xu, Y. J.; Li, J. Q. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *412*: 439
- 26 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision E.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2005
- 27 McNamara, J. P.; Sharma, R.; Vincent, M. A.; Hillier, I. H.; Morgado, C. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*: 128
- 28 Tournus, F.; Charlier, J. C. *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*: 165421
- 29 Zhao, J.; Lu, J. P.; He, J.; Yang, C. K. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*: 3746
- 30 Chen, P. C.; Chieh, Y. C. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2003**, *624*: 191
- 31 Crecca, C. R.; Roitberg, A. E. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*: 8188
- 32 Fliegl, H.; Köhn, A.; Hättig, C.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 9821
- 33 Briquet, L.; Vercauteren, D. P.; André, J. M.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *435*: 257
- 34 Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*: 4454
- 35 Schanze, K. S.; Mattox, T. F.; Whitten, D. G. *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*: 2808