



HC_{2n+1}N家族的红外振动光谱研究

李璐, 吴向煌, 林琪, 杨雪娟*

湘潭大学, 物理与光电工程学院, 恒星与星际物质湖南省高校重点实验室, 湘潭 411105

*联系人, E-mail: xjyang@xtu.edu.cn

收稿日期: 2025-06-26; 接受日期: 2025-09-02; 网络出版日期: 2025-11-14

国家自然科学基金(编号: 12333005, 12122302, 62205278)和中国载人航天工程巡天空间望远镜专项科学研究经费(编号: CMS-CSST-2021-A09)资助项目

摘要 氰基多炔(HC_{2n+1}N)分子是星际气体的重要成分, 也是星际弥散带可能的载体, 其研究具有重要的天体物理意义. 这类分子在射电波段被陆续观测到, 由于射电辐射普遍比较弱, 如何在其他波段搜寻成为了关注的焦点. 我们系统计算了HC_{2n+1}N分子及其阳离子的红外振动光谱. 我们利用量子化学计算, 基于4种方法(B3LYP/6-31G*, B3PW91/ug-cc-pVTZ, B3PW91/cc-pVTZ和CCSD/cc-pVTZ)计算了HC_{2n+1}N ($n = [0, 8]$)及其阳离子的红外光谱. 通过对比HC₃N的计算和实验光谱来验证计算的准确性. 我们发现CCSD/cc-pVTZ方法是4种方法中与实验结果最吻合的. 中性短链分子($n < 5$)更容易发生CN拉伸与CC拉伸的振动耦合, 且电离时耦合更明显. 中性HC_{2n+1}N分子CN振动位于2230.9–2278.8 cm⁻¹, 这与其他CN取代的分子有明显区别, 有望成为在红外波段证认此类分子的特征谱带.

关键词 星际尘埃, 红外光谱, 碳链, 氰基多炔

PACS: 98.38.Jw, 98.58.Ca, 98.58.Bz

1 引言

含碳分子在星际空间中广泛存在, 通过与电磁波相互作用产生多种辐射特征而引起广泛关注. 例如, 各种天体中广泛观测到的芳香红外谱带(Aromatic Infrared Bands, AIBs)、著名的2175 Å消光驼峰^[1]等, 其载体普遍认为是碳尘埃^[2,3]. 近年来, 大量含碳大分子如, C₆₀、C₇₀、多环芳香烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)等, 陆续被观测证认^[4-6], 表明它们在星际空间中普遍存在.

碳链分子作为星际气体的重要成分, 成为理论、实验和观测研究的重点对象之一. 碳链分子(Carbon Chain Molecule, CCM)在星际气体的碳氢化学, 特别是星际分子自下而上演化过程中充当着至关重要的角色^[7]. 它们是分子云演化阶段非常敏感的探针^[8,9], 并能示踪分子云中的动力学过程^[10,11]. 更重要的是, 这类分子可能是星际弥散带(Diffuse Interstellar Bands, DIBs)的载体^[12].

自20世纪70年代首次在Sgr B2中观测到CCM以来^[13], 已有多种CCM陆续在弥散云、光致电离区中被

引用格式: 李璐, 吴向煌, 林琪, 等. HC_{2n+1}N家族的红外振动光谱研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 239511

Li L, Wu X H, Lin Q, et al. On the infrared spectra of HC_{2n+1}N families and their cations (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 239511, doi: 10.1360/SSPMA-2025-0287

观测到. 通过观测、实验和化学模拟对其演化过程和形成机制进行了广泛研究^[14,15]. 近年来, 更复杂的 CCMs, 如支链分子和含苯环分子也在 ISM 中被发现^[16,17]. 这些新发现对理解 ISM 中的碳链化学演化提出了新的挑战. CCMs 不仅揭示 ISM 中化学反应的复杂性, 还有助于理解恒星形成过程中的化学演化.

CCM 根据其线形骨干的结构、电子基态、末端基等可以分为几大类. 其中存在最广泛的是聚炔烃 (Polyynes, HC_{2n+1}N 和 $\text{CH}_3\text{C}_{2n+1}\text{H}$) 和聚乙炔自由基 (Polyacetylenic Radicals, C_nH). 尽管丰度最高的可能是聚乙炔 (polyacetylene, HC_{2n}H), 但由于它们是非极化分子, 因而很难通过射电波段观测证认¹⁾. 在对各类天体的巡天中发现了多种极化的 CCM, 包括 C_8H^- 、 C_6H^- 、 HC_3N^+ 、 HC_5N^+ 、 HC_7N^+ 、 HC_5NH^+ 、 HC_7NH^+ 、 C_5H^+ 等^[20-26]. 尤其是在对冷致密云 TMC-1 中观测到了多种氰基多炔 (Cyanopolyynes, HC_{2n+1}N) 分子^[13,27-30], 其中最大的是 HC_{11}N ^[13,27-30]. 氰基多炔是迄今为止在 ISM 中探测最多的碳链. 所有中性的氰基多炔拥有一个单重的基态, 且电偶极矩随着链的长度而增加^[31]. HC_3N 是第一个在空间中被检测到的碳链分子^[27], 加上之后 HC_{2n+1}N ($n = 2, 3, 4, 5$) 共 5 种分子在 TMC-1 被陆续探测到. 除了 HC_{11}N , 其余几种分子在 IRC+10216 中也被观测证认.

之前的观测证认都是基于射电辐射, 除了小碳链分子 (如 HC_3N), 其谱线普遍较弱. 因此, 如何从其他波段对 CCM 进行观测证认成为了关注的焦点. 在弥漫的 ISM 中, 小分子 (如 PAHs 和 CCM 等) 可以通过振动弛豫产生红外辐射. CCMs 分子的红外振动特征主要落在 $2300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. 这一波段其他分子振动特征相对较少, 为 CCMs 分子的鉴别提供了前所未有的机会^[32]. 由于氰基多炔红外光谱的实验数据有限, 因此量子化学计算是目前获取氰基多炔红外光谱的重要手段. 詹姆斯·韦伯太空望远镜 (James Webb Space Telescope, JWST) 具有极高的分辨率和极强的灵敏度, 有望在红外波段探测到这类分子.

基于此, 本文拟使用量子化学计算研究 HC_{2n+1}N ($n = [0, 8]$) 及其阳离子的红外振动光谱. 第 2 节简要描述计算方法和目标分子; 第 3 节展示主要的计算结果, 并讨论其对天文观测的意义; 第 4 节对全文进行总结.

2 方法和目标分子

本文使用 Gaussian 16 软件^[33], 基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 和耦合簇单、双重激发微扰处理 (Coupled Cluster Singles and Doubles, CCSD), 计算 HC_{2n+1}N ($n = [0, 8]$) 及其阳离子的红外振动光谱. 共选择了 4 种不同的计算方法, 分别为 B3LYP/6-31G*, B3PW91/cc-pVTZ, B3PW91/aug-cc-pVTZ 和 CCSD/cc-pVTZ.

B3LYP/6-31G* 是 4 种方法中计算成本最低、最适合处理较大分子体系的方法. 同时该方法对红外特征频率的计算较为准确. 在对频率使用校正因子之后, 通常能够正确预测主要的红外吸收峰. 但是 6-31G* 基组相对较小, 对电子的相关性描述不够充分, 对弱相互作用描述较差. B3PW91/cc-pVTZ 的计算精度远大于 B3LYP/6-31G*, cc-pVTZ 是高质量基组, 对几何结构的振动频率的预测精度大于 6-31G*. 而 B3PW91/aug-cc-pVTZ 添加了弥散函数, 极大地改善了对弱相互作用和涉及弥散电子云体系的描述. 而加入弥散函数的同时也提高了计算成本^[34]. CCSD 是目前应用最为广泛的高精度波函数方法之一, 对电子相关性的处理远优于 DFT. 但是 CCSD 计算的仍然是谐振频率. 要获得精确的非谐振频率还需要额外的复杂计算^[35]. CCSD/cc-pVTZ 方法非常昂贵, 通常无法计算大于 30 个原子的体系.

之前的研究已采用这些方法计算了 CCM 的红外振动光谱、电偶极矩及 CC 键长^[32,36]. 然而, CCM 的红外振动光谱计算仅使用了 6-31G* 基组, 无法获得精确的结果. 同时缺少了 HC_{2n+1}N 阳离子的相关计算. 在本文中, 我们使用了 4 种精度逐步提升的方法的进行计算, 且在基组中引入了极化效应和弥散函数, 适合开展 CCM 红外光谱的系统性研究. 通过比较 HC_3N 的计算和实验光谱, 我们还将给出以上 4 种计算方法的频率校正因子 (将在后文详细讨论).

3 结果与讨论

3.1 HC_3N 的红外光谱

我们使用 4 种泛函基组计算了 HC_3N 的红外振动光

1) 这些分子通过 ISO 的中红外观测被探测到^[18]以及射电观测也有几例^[19].

谱, 以测试计算结果的准确性: B3LYP/6-31G*, B3PW91/cc-pVTZ、B3PW91/aug-cc-pVTZ和CCSD/cc-pVTZ. 图1为HC₃N的实验与计算光谱对比图, 其中实验光谱来自National Institute of Standards and Technology (NIST)²⁾. 由于没有谱带强度的实验信息, 我们着重比较谱征的相对强度. 光谱强度用摩尔消光系数 ϵ_v 表示, 并归一化到其最大值 $\epsilon_{v,\max}$, 其中 v 为波数, 单个跃迁的半高全宽(FWHM)取 15 cm^{-1} .

由高斯计算结果可知, 实验光谱中 3320 cm^{-1} 谱征来自C-H键的拉伸振动(CHstr); 2260 cm^{-1} 附近发射带及其红端的子特征由CN键与CC键拉伸振动耦合

(CNstr)产生; C-H键的面外弯曲振动(CHOop)位于 660 cm^{-1} 附近. 由图1可见, 实验光谱中 1300 cm^{-1} 处有一显著特征, 但所有的计算光谱中均未见. 由其频率推测, 它应为CHOop的倍频振动. B3PW91/cc-pVTZ、B3PW91/aug-cc-pVTZ和CCSD/cc-pVTZ 3种方法计算所得光谱均存在 510 cm^{-1} 附近的CC骨架振动谱征, 值得注意的是实验光谱中并没有此特征.

基于CNstr谱征, 我们分别对4种不同方法计算所得光谱进行了频率校正(如图1所示, 已校正). B3LYP/6-31G*、B3PW91/aug-cc-pVTZ、B3PW91/cc-pVTZ和CCSD/cc-pVTZ 4种方法的频率校正因子分别

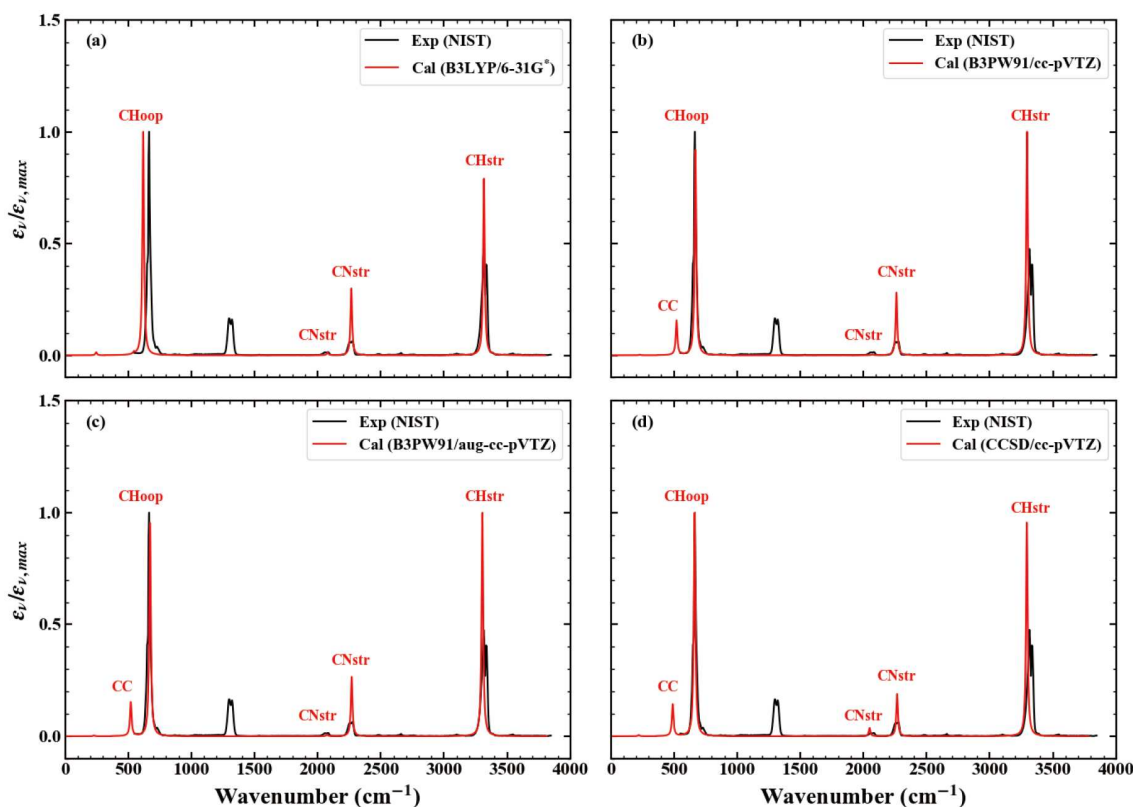


图 1 (网络版彩图) HC₃N的实验光谱(黑色)和计算光谱(红色)对比图. 实验光谱来自NIST. (a)–(d)分别为B3LYP/6-31G*、B3PW91/aug-cc-pVTZ、B3PW91/cc-pVTZ和CCSD/cc-pVTZ 4种方法计算所得光谱与实验光谱的对比. 所有光谱基于谱征极大值进行了归一化处理. 我们对频率进行了校正, 校正因子分别为0.9505、0.953、0.9511和0.945. 为了更好地匹配实验光谱, 计算光谱采用半高全宽 15 cm^{-1} .

Figure 1 (Color online) This image compares the experimental (black) and calculated (red) infrared spectra of HC₃N, with the experimental data obtained from NIST. Panels (a)–(d) display the spectra computed using the following methods: B3LYP/6-31G*, B3PW91/aug-cc-pVTZ, B3PW91/cc-pVTZ, and CCSD/cc-pVTZ, respectively. Each calculated spectrum is contrasted with the experimental spectrum. All spectra are normalized based on the maximum intensity of their spectral features. Frequency corrections were applied with factors of 0.9505, 0.953, 0.9511, and 0.945. To match the experimental spectrum, the calculated spectra utilize a full width at half maximum of 15 cm^{-1} .

2) <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.

为 0.9505、0.953、0.9511 和 0.945. 其中 B3LYP/6-31G* 的频率校正因子与 Allamandola 等人^[32] 计算 CCM 的红外光谱时采用的频率校正因子 0.951 基本一致, 表明我们确定频率校正因子的方法基本合理. 需要特别指出的是: B3LYP/6-31G* 方法计算光谱的 CHoop 特征与实验光谱明显不吻合, 表明该方法在长波段需要更大的频率校正因子(见图 1(a)). 其余 3 种方法在频率校正之后, 主要谱带的波长均与实验光谱匹配较好.

表 1 给出了实验和 4 种计算方法得到的 CNstr 和 CHstr 特征的积分强度比 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$, 及 CNstr 和 CHoop 特征的积分强度比 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CHoop}}$. 我们试图通过比较实验与计

表 1 HC_3N 的 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$ 和 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CHoop}}$
Table 1 The $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$ and $I_{\text{CN}}/I_{\text{CHoop}}$ for HC_3N

Methods	$I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$	$I_{\text{CN}}/I_{\text{CHoop}}$
Experiment	0.182	0.149
B3LYP/6-31G*	0.393	0.311
B3PW91/aug-cc-pVTZ	0.284	0.310
B3PW91/cc-pVTZ	0.272	0.286
CCSD/cc-pVTZ	0.236	0.226

算的 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$ 和 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CHoop}}$, 给出更适合 CCM 的红外振动光谱计算方法. 由表 1 可见, B3LYP/6-31G* 方法严重高估了 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$ 和 $I_{\text{CN}}/I_{\text{CHoop}}$. B3PW91/aug-cc-pVTZ 比 B3PW91/cc-pVTZ 计算结果更偏离实验值, 表明加入弥散函数并不会改善 CCM 计算光谱的准确性, 反而会高估谱带间的相对强度比. CCSD/cc-pVT 方法得到的结果虽然与实验结果还有一定偏差, 但却是 4 种方法中最接近实验值的. 综上, 我们建议使用 CCSD/cc-pVTZ 来计算 CCM 的红外振动光谱³⁾.

3.2 基于 CCSD/cc-pVTZ 的 HC_{2n+1}N 的红外光谱

图 2 给出了基于 CCSD/cc-pVTZ 方法得到的 HC_{2n+1}N ($n = [0, 3]$) 及其阳离子的红外振动光谱. 由于计算资源的限制, 我们仅计算到 $n = 3$, 即 HC_7N 和 HC_7N^+ . 计算结果表明, CN 与 CC 的拉伸振动产生耦合振动(CNstr)⁴⁾. 由图 2(a) 可见, 在 2250 cm^{-1} 附近的 CNstr 的耦合振动特征的强度随着尺寸的增大而增大, 且特征波长相对稳定.

电离时, CNstr 振动特征显著增强(见图 2(b)), 但光

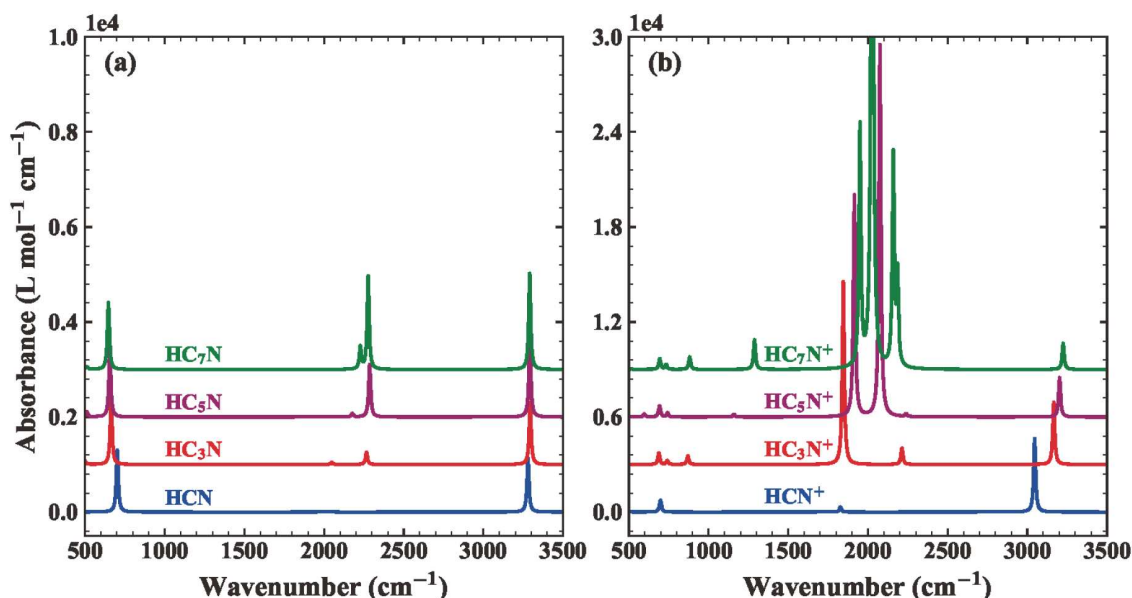


图 2 (网络版彩图) CCSD/cc-pVTZ 方法计算 HC_{2n+1}N , $n = [0, 3]$ 中性(a)及其阳离子(b)的红外光谱. 频率校正因子为 0.945. 为了更好地匹配实验光谱, 计算光谱采用半高全宽为 15 cm^{-1}

Figure 2 (Color online) The infrared spectra of neutral HC_{2n+1}N , $n = [0, 3]$ (a) and its cations (b), computed by CCSD/cc-pVTZ. Frequency corrections were applied with factors of 0.945. To match the experimental spectrum, the calculated spectra utilize a full width at half maximum of 15 cm^{-1} .

3) 考虑到该方法过于耗费计算资源, 也可以使用更加便宜的 B3PW91/cc-pVTZ 方法进行计算.

4) HCN 没有 CC 拉伸特征.

谱结构更复杂, 出现了新的弱谱征. 分子电离后, 原本的最高占据轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)变为半占据轨道(Single Occupied Molecular Orbital, SOMO), 导致剩余电子的库仑排斥减少, 价层轨道能级上升. 同时一些分子轨道的简并性可能被解除. 电离导致电荷局域化, 电荷会分布在电负性较低的原子上. 对于 HC_{2n+1}N 分子, 电离后电荷可能部分定域在N原子附近, 导致分子极性和偶极矩的增大. 振动特征的红外强度依赖于电偶极矩的大小. 电离后导致CN强度明显增强是电荷部分局域在N原子附近的结果.

电离后CNstr振动耦合模式变得更为复杂, 强度明显增强, 且耦合程度更大, 出现了新的振动耦合特征. 因为电离后使分子的电子密度重新分布, 正电荷局域化. 电荷的局域化会改变原子的电荷分布, 增强极性键(如CN键)的偶极矩变化, 从而进一步影响振动模式间的耦合. 同时电离会减少电子云的离域性, 整个分子的极化率降低, 增强非谐效应. 电离打破原有 π 共轭平衡, CN键级增强而CC键级减弱. 键级变化直接改变力常数矩阵中非对角元, 简正模式发生混合. 对 HC_{2n+1}N 分子的具体表现为CC与CN振动耦合以及新的振动耦合模式出现.

表2给出了计算得到的 HC_{2n+1}N 及其阳离子的CN振动频率和强度. 由表2可见, 中性分子的CNstr振动特征的波长基本位于 $2230.9\text{--}2278.8\text{ cm}^{-1}$. 对于阳离子, 该特征的波长随着尺寸的增大向长波移动, 且强度变化较大.

在星际空间中, 多种氰基取代分子已陆续被观测证认, 如硅基氰化物 SiH_3CN ^[37]、丙基氰化物 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ ^[38]以及氰基硫代甲醛 HCSCN ^[39]. CN基团为分子提供了永久的偶极矩, 提高了其在射电波段被探测的可能性. 同时CN基团的振动特征也可以作为红外波段探测这类分子的示踪剂. 到目前为止, 多种氰基取代的多环芳香烃(CN-PAHs, Cyano-Substituted Polycyclic Hydro-

carbons)在星际空间中被证认, 比如氰基萘烯($\text{CN-C}_{12}\text{H}_7$)^[40]、氰基芘($\text{CN-C}_{17}\text{H}_9$)^[7]以及氰基蒽($\text{CN-C}_{24}\text{H}_{11}$)^[41]. 由于CN-PAHs的丰度可能远大于 HC_{2n+1}N , 后者的CN振动特征可能会被覆盖. 最近Esposito^[42]研究了CN-PAHs非谐性的红外振动光谱, 发现CN-PAHs的CN拉伸谱征位于在 $2270\text{--}2310\text{ cm}^{-1}$, 且强而窄. 由表2可见, 除了HCN, 中性 HC_{2n+1}N 的CN振动特征位于 $2230.9\text{--}2278.8\text{ cm}^{-1}$, 而 $\text{HC}_{2n+1}\text{N}^+$ 的CN特征往长波段移动. 相比于CN-PAHs, HC_{2n+1}N 的CN拉伸振动的波长更长. HC_{2n+1}N 分子骨架中, π 电子沿碳链离域, 但离域程度受链长限制. CN键的 π^* 反轨道与碳链的 π 体系耦合, 降低了CN键的有效力常数, 导致振动频率红移. 而CN-PAH骨架的刚性大 π 共轭体系使CN键的 π 电子更局域化, 减少芳香的轨道混合. CN的力常数更高, 使振动频率蓝移. 对于 HC_{2n+1}N 分子, 碳链会削弱CN键的极性, 降低键级. CN-PAH的芳香环的吸电子效应会增强CN键的极性, 提高键级. 上述的电子结构差异会导致 HC_{2n+1}N 分子与CN-PAH分子中CN拉伸特征的振动频率表现出显著的不同. CN振动特征可以作为红外光谱的诊断工具, 用来区别 HC_{2n+1}N 和CN-PAH, 让我们在红外观测上更容易辨别CN基团所加成的物质. 尽管CN-PAHs和 HC_{2n+1}N 的CN基团的红外振动特征波长非常接近, 在JWST/NIRSpec的高灵敏度和分辨率下, 有望区分两类分子的CN振动特征. 我们的计算结果为基于CN振动特征证认 HC_{2n+1}N 分子, 及区分不同CN取代分子的振动特征提供了理论依据.

3.3 基于DFT方法的 HC_{2n+1}N 的红外光谱

图3–5分别展示了B3LYP/6-31G*、B3PW91/aug-cc-pVTZ和B3PW91/cc-pVTZ计算所得 HC_{2n+1}N 分子($n = [0, 8]$)及其阳离子的红外光谱. 尽管CCSD/cc-pVTZ方法计算CCM的红外光谱更为准确, 但受计算资源限制, 对于更大的CCM我们只能采用更便宜的计算方法. 基于以上3种方法, 我们不仅将给出更大尺寸CCM的

表 2 CCSD/cc-pVTZ方法计算得到 HC_{2n+1}N , $n = [0, 3]$ 及其阳离子的CN拉伸振动特征频率和强度(校正后)

Table 2 The intensity and scaled frequency of CN stretching feature for H_{2n+1}N with $n = [0, 3]$ computed by CCSD/cc-pVTZ

Neutral	Wavenumber (cm^{-1})	Intensity (km mol^{-1})	Cation	Wavenumber (cm^{-1})	Intensity (km mol^{-1})
HCN	2055.7	0.4	HCN^+	1826.9	17.9
HC_3N	2230.9	8.9	HC_3N^+	1875.6	320.1
HC_5N	2278.8	22.9	HC_5N^+	2075.0	1291.4
HC_7N	2267.1	45.6	HC_7N^+	2185.7	732.5

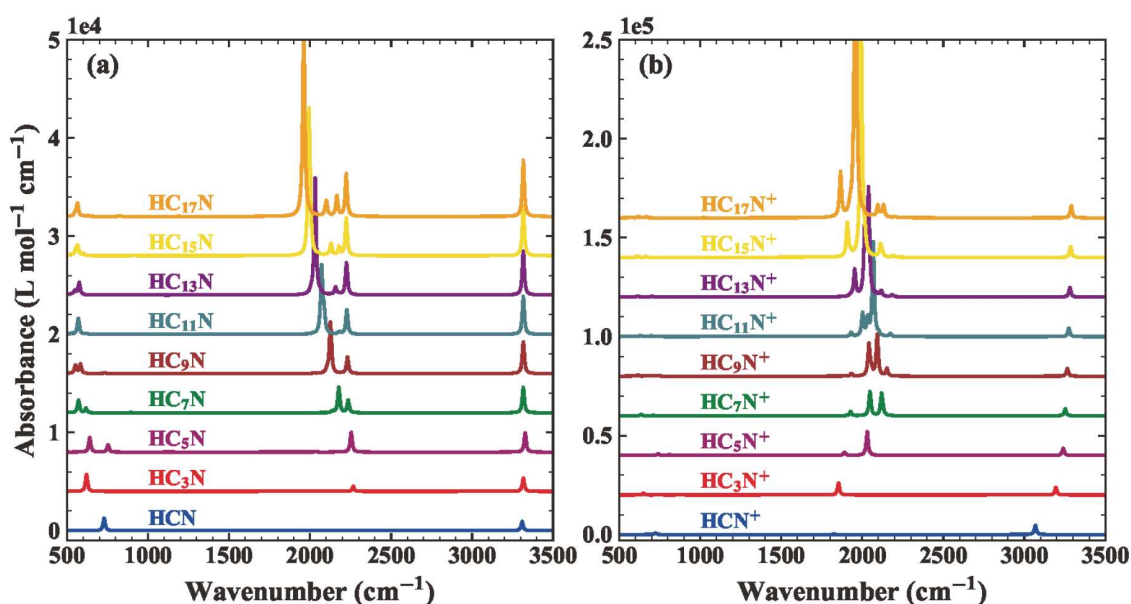


图 3 (网络版彩图) B3LYP/6-31G*方法计算 HC_{2n+1}N , $n = [0, 8]$ 中性(a)及其阳离子(b)的红外光谱. 频率校正因子为0.9505. 为了更好地匹配实验光谱, 计算光谱采用半高全宽为 15 cm^{-1}

Figure 3 (Color online) The infrared spectra of neutral HC_{2n+1}N , $n = [0, 8]$ (a) and its cations (b), computed by B3LYP/6-31G*. Frequency corrections were applied with factors of 0.9505. To match the experimental spectrum, the calculated spectra utilize a full width at half maximum of 15 cm^{-1} .

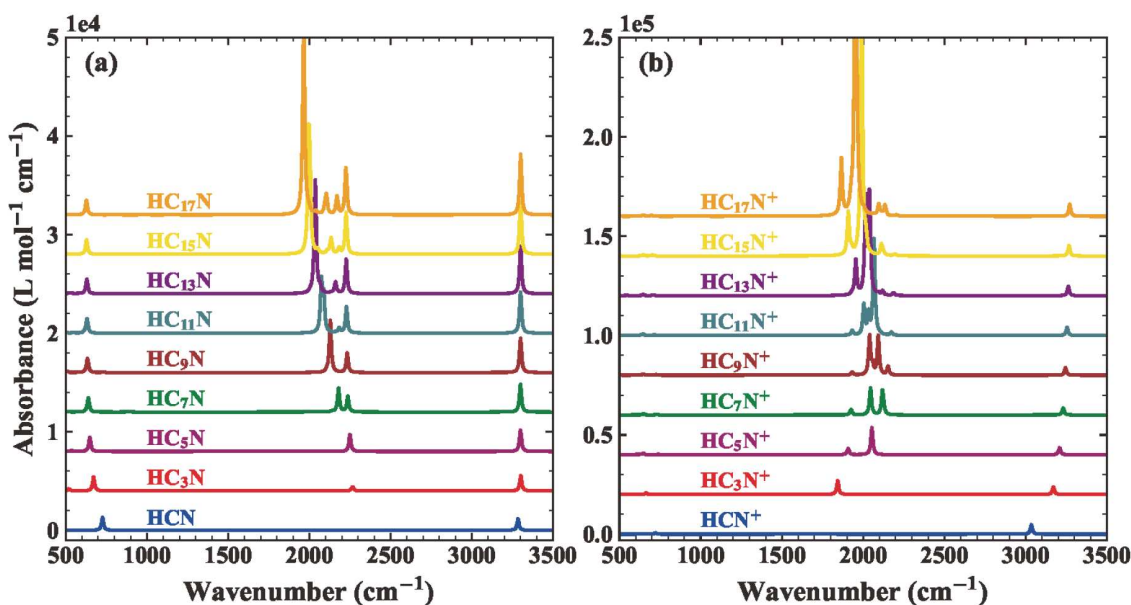


图 4 (网络版彩图) B3PW91/aug-cc-pVTZ方法计算 HC_{2n+1}N , $n = [0, 8]$ 中性(a)及其阳离子(b)的红外光谱. 频率校正因子为0.953. 为了更好地匹配实验光谱, 计算光谱采用半高全宽为 15 cm^{-1}

Figure 4 (Color online) The infrared spectra of neutral HC_{2n+1}N , $n = [0, 8]$ (a) and its cations (b), computed by B3PW91/aug-cc-pVTZ. Frequency corrections were applied with factors of 0.953. To match the experimental spectrum, the calculated spectra utilize a full width at half maximum of 15 cm^{-1} .

红外光谱, 也将研究分子尺寸对光谱的影响.

对比图3-5可知, 不同计算方法给出的 HC_{2n+1}N 分

子的光谱波形、特征频率和强度都很相似, 且光谱随尺寸的变化趋势也很接近. 小尺寸 HC_{2n+1}N ($n < 4$)的

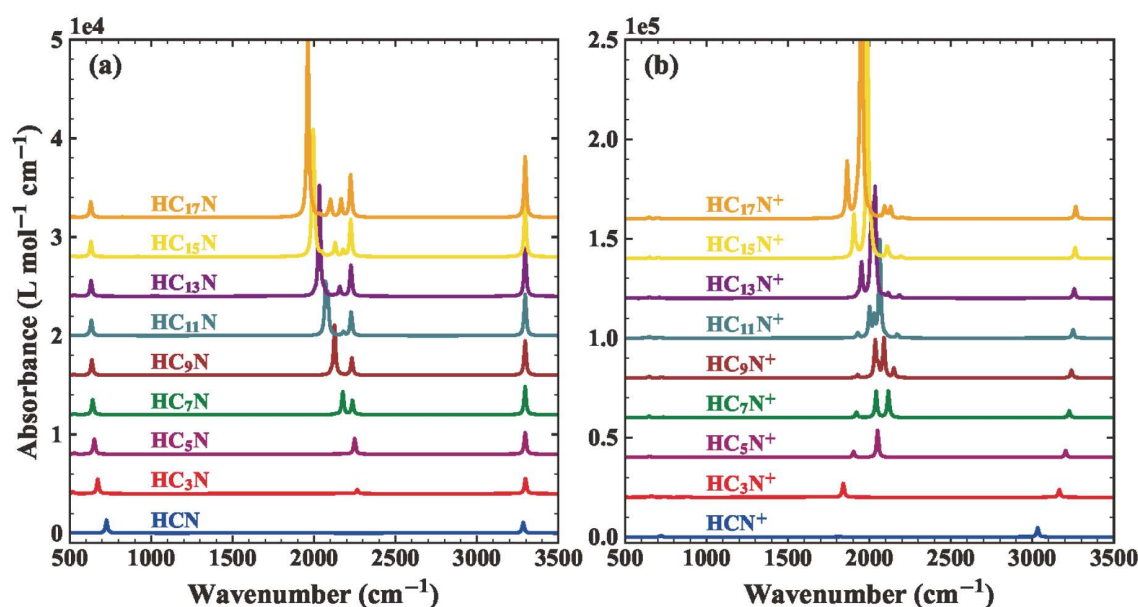


图 5 (网络版彩图)我们使用B3PW91/cc-pVTZ方法计算HC_{2n+1}N, $n = [0, 8]$ 中性(a)及其阳离子(b)的红外光谱. 频率校正因子为0.9511. 为了更好地匹配实验光谱, 计算光谱采用半高全宽为15 cm⁻¹

Figure 5 (Color online) The infrared spectra of neutral HC_{2n+1}N, $n = [0, 8]$ (a) and its cations (b), computed by B3PW91/cc-pVTZ. Frequency corrections were applied with factors of 0.9511. To match the experimental spectrum, the calculated spectra utilize a full width at half maximum of 15 cm⁻¹.

CC拉伸振动较弱, 且与CN拉伸振动显著耦合. 大尺寸HC_{2n+1}N ($n > 4$)的CN和CC振动耦合逐渐减弱. HC_{2n+1}N分子的 π 电子离域受到链长的限制, 短链分子 π 电子离域程度低, 分子轨道局域化增强, 这导致CN键和CC键的 π 轨道空间距离更近和各个振动模式分离度下降, 电子云重叠积分增大. CN键振动时更容易通过电子云位移扰动相邻的CC键. 短链分子的振动模式之间的耦合增强, 原子运动不再局限于单一的振动模式. 因此, CN与CC拉伸模式在短链体系中更容易混合, 表现出更强的振动耦合. 随着尺寸增大, CC振动显著增强并向长波移动(2000–2200 cm⁻¹), 原因在于大的HC_{2n+1}N分子其C原子数量增加, 从而导致CC拉伸总强度增加. 2250 cm⁻¹附近的CN拉伸特征随着尺寸增加也有向长波移动的趋势. 中性HC_{2n+1}N分子电离后, CN拉伸与CC拉伸的耦合非常显著, 且CN拉伸特征显著地向长波移动. CN拉伸强度也显著增大, 同时出现CH拉伸强度被抑制, 而CC拉伸显著增强的现象, PAH电离后也表现出类似的现象^[43].

如上文所述, 基于DFT方法得到的光谱较为相似. B3PW91/cc-pVTZ和B3PW91/aug-cc-pVTZ两种方法的区别在于后者加入了弥散函数. 从计算结果来看, 考虑

弥散函数对计算结果的影响很小. DFT方法通过电子密度近似计算偶极矩从而得到红外光谱的吸收强度, 而CCSD方法通过高精度波函数直接计算偶极矩, 得到的红外吸收强度更为精确. 结合我们的计算(见表1), DFT方法高估了CN和CHoop以及CHstr的相对强度. 据此我们认为DFT方法在计算HC_{2n+1}N分子的红外光谱振动强度时存在明显的缺陷, 计算得到的强度结果无法直接使用.

4 总结

HC_{2n+1}N分子作为星际弥散带可能的载体具有重要的天体物理意义. 由于其射电辐射较弱, 红外探测可能成为观测证认的关键. 本文系统研究了HC_{2n+1}N ($n = [0, 8]$)分子及其阳离子的红外振动光谱. 利用量子化学计算方法(B3LYP/6-31G*, B3PW91/aug-cc-pVTZ, B3PW91/cc-pVTZ和CCSD/cc-pVTZ), 给出了其红外振动光谱. 以HC₃N为例, 对比了4种方法计算结果与实验光谱, 以验证计算准确性. 我们发现, CCSD/cc-pVTZ方法得到主要谱征的相对强度及波长与实验数据最为吻合, 因此我们建议使用CCSD/cc-pVTZ计算碳链分子红外光谱.

我们发现中性短链分子($n < 5$)更容易发生CN拉伸与CC拉伸的振动耦合, 且电离时耦合现象更明显. 此外, HC_{2n+1}N 分子的CN振动特征主要出现在2230.9–2278.8 cm^{-1} 范围内, 这与CN-PAH位于2270–2310 cm^{-1}

有所不同. 基于CCSD/cc-pVTZ方法, 我们还给出了 HC_{2n+1}N 分子及其阳离子的CN拉伸振动频率和强度. 这些理论光谱数据为利用红外望远镜(如JWST)搜寻和证认 HC_{2n+1}N 分子提供理论依据.

参考文献

- 1 Stecher T P. Interstellar extinction in the ultraviolet. *Astrophys J*, 1965, 142
- 2 Chen X H, Li A G, Xiang F Y, et al. Interstellar carbon dust (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 089501 [陈秀慧, 李爱根, 向福元, 等. 星际空间中的碳尘埃. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 089501]
- 3 Wang Q, Yang X J, Li A G. Interstellar 2175 Å extinction bump (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2023, 53: 219811 [王倩, 杨雪娟, 李爱根. 星际2175 Å消光驼峰. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53: 219811]
- 4 Cami J, Bernard-Salas J, Peeters E, et al. Detection of C_{60} and C_{70} in a young planetary nebula. *Science*, 2010, 329: 1180–1182
- 5 Sellgren K, Werner M W, Ingalls J G, et al. C_{60} in reflection nebulae. *Astrophys J*, 2010, 722: L54–L57
- 6 Wenzel G, Cooke I R, Changala P B, et al. Detection of interstellar 1-cyanopyrene: A four-ring polycyclic aromatic hydrocarbon. *Science*, 2024, 386: 810–813
- 7 Berné O, Tielens A G G M. Formation of buckminsterfullerene (C_{60}) in interstellar space. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 401–406
- 8 Dickens J E, Langer W D, Velusamy T. Small-scale abundance variations in TMC-1: Dynamics and hydrocarbon chemistry. *Astrophys J*, 2001, 558: 693–701
- 9 Inostroza N, Huang X, Lee T J. Accurate *ab initio* quartic force fields of cyclic and bent HC_2N isomers. *J Chem Phys*, 2011, 135: 244310
- 10 Friesen R K, Medeiros L, Schnee S, et al. Abundant cyanopolynes as a probe of infall in the Serpens South cluster-forming region. *Mon Not R Astron Soc*, 2013, 436: 1513–1529
- 11 Wu Y, Liu X, Chen X, et al. Carbon-chain molecules in molecular outflows and Lupus I region-new producing region and new forming mechanism. *Mon Not R Astron Soc*, 2019, 488: 495–511
- 12 Maier J P, Walker G A H, Bohlender D A. On the possible role of carbon chains as carriers of diffuse interstellar bands. *Astrophys J*, 2004, 602: 286–290
- 13 Turner B E. Detection of interstellar cyanoacetylene. *Astrophys J*, 1971, 163: L35
- 14 Loison J C, Wakelam V, Hickson K M. The interstellar gas-phase chemistry of HCN and HNC. *Mon Not R Astron Soc*, 2014, 443: 398–410
- 15 Zack L N, Maier J P. Laboratory electronic spectra of carbon chains and rings. *Proc IAU*, 2013, 9: 237–246
- 16 Fuentetaja R, Cabezas C, Agúndez M, et al. Discovery of $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ and a rigorous detection of $\text{CH}_2\text{CCHC}_3\text{N}$ in TMC-1 with the QUIJOTE line survey. *Astron Astrophys*, 2022, 663: L3
- 17 McGuire B A, Burkhardt A M, Kalenskii S, et al. Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interstellar medium. *Science*, 2018, 359: 202–205
- 18 Cernicharo J, Heras A M, Tielens A G G M, et al. Infrared space observatory's discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and benzene in CRL 618. *Astrophys J*, 2001, 546: L123–L126
- 19 Cernicharo J, Guélin M, Pardo J R. Detection of the linear radical HC_4N in IRC+10216. *Astrophys J*, 2004, 615: L145–L148
- 20 McCarthy M C, Gottlieb C A, Gupta H, et al. Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C_6H^- . *Astrophys J*, 2006, 652: L141–L144
- 21 Kentarou K, Fujimori R, Aimi S, et al. Observation of C_8H^- toward IRC+10216. *Publ Astron Soc Jpn*, 2007, 59: L47–L50
- 22 Marcelino N, Agúndez M, Tercero B, et al. Tentative detection of HC_5NH^+ in TMC-1. *Astron Astrophys*, 2020, 643: L6
- 23 Cabezas C, Agúndez M, Marcelino N, et al. Discovery of a new molecular ion, HC_7NH^+ , in TMC-1. *Astron Astrophys*, 2022, 659: L8
- 24 Cernicharo J, Agúndez M, Cabezas C, et al. Discovery of C_5H^+ and detection of C_3H^+ in TMC-1 with the QUIJOTE line survey. *Astron Astrophys*, 2022, 657: L16
- 25 Cabezas C, Agúndez M, Endo Y, et al. Discovery of the interstellar cyanoacetylene radical cation HC_3N^+ . *Astron Astrophys*, 2024, 687: L22
- 26 Cernicharo J, Cabezas C, Agúndez M, et al. QUIJOTE discovery of the cation radicals HC_5N^+ and HC_7N^+ . *Astron Astrophys*, 2024, 686: L15

- 27 Avery L W, Broten N W, MacLeod J M, et al. Detection of the heavy interstellar molecule cyanodiacetylene. [Astrophys J](#), 1976, 205: L173
- 28 Broten N W, Oka T, Avery L W, et al. The detection of HC₉N in interstellar space. [Astrophys J](#), 1978, 223: L105
- 29 Kroto H W, Kirby C, Walton D R M, et al. The detection of cyanohexatriyne in Heiles's cloud 2. [Astrophys J](#), 1978, 219: L133
- 30 Loomis R A, Burkhardt A M, Shingledecker C N, et al. An investigation of spectral line stacking techniques and application to the detection of HC₁₁N. [Nat Astron](#), 2021, 5: 188–196
- 31 Taniguchi K, Gorai P, Tan J C. Carbon-chain chemistry in the interstellar medium. [Astrophys Space Sci](#), 2024, 369: 34
- 32 Allamandola L J, Hudgins D M, Bauschlicher C W Jr, et al. Carbon chain abundance in the diffuse interstellar medium. [Astron Astrophys](#), 1999, 352: 659–664
- 33 Gaussian 16. Revision A.03. Gaussian, Inc. 2016
- 34 Sousa S F, Fernandes P A, Ramos M J. General performance of density functionals. [J Phys Chem A](#), 2007, 111: 10439–10452
- 35 Bartlett R J, Musial M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. [Rev Mod Phys](#), 2007, 79: 291–352
- 36 Vichiotti R M, Haiduke R L A. The infrared fundamental intensities of some cyanopolynes. [Spectrochim Acta A](#), 2012, 90: 1–11
- 37 Cernicharo J, Agúndez M, Velilla Prieto L, et al. Discovery of methyl silane and confirmation of silyl cyanide in IRC +10216. [Astron Astrophys](#), 2017, 606: L5
- 38 Belloche A, Garrod R T, Müller H S P, et al. Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: *iso*-propyl cyanide. [Science](#), 2014, 345: 1584–1587
- 39 Cernicharo J, Cabezas C, Endo Y, et al. The sulphur saga in TMC-1: Discovery of HCSCN and HCSCCH. [Astron Astrophys](#), 2021, 650: L14
- 40 Cernicharo J, Cabezas C, Fuentetaja R, et al. Discovery of two cyano derivatives of acenaphthylene (C₁₂H₈) in TMC-1 with the QUIJOTE line survey. [Astron Astrophys](#), 2024, 690: L13
- 41 Wenzel G, Gong S, Xue C, et al. Discovery of the seven-ring polycyclic aromatic hydrocarbon cyanocoronene (C₂₄H₁₁CN) in GOTHAM observations of TMC-1. [Astrophys J Lett](#), 2025, 984: L36
- 42 Esposito V J, Fortenberry R C, Boersma C, et al. CN stretches around 4.4 microns dominate the IR absorption spectra of cyano-polycyclic aromatic hydrocarbons. [Mon Not R Astron Soc-Lett](#), 2024, 531: L87–L93
- 43 Yang X J, Li A, He C Y, et al. Deuterated polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium: The C-D band strengths of multideuterated species. [Astrophys J Suppl Ser](#), 2021, 255: 23

On the infrared spectra of HC_{2n+1}N families and their cations

LI Lu, WU XiangHuang, LIN Qi & YANG XueJuan^{*}

*Hunan Key Laboratory for Stellar and Interstellar Physics, School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University,
Xiangtan 411105, China*

**Corresponding author (email: xjyang@xtu.edu.cn)*

The HC_{2n+1}N families are important components of the interstellar molecules, and are also proposed as the potential carriers of diffuse interstellar bands (DIBs). Therefore, they are of great astrophysical significance. They have been detected through radio emission. However, the weak intensity of these emissions has restricted their identification. We aim to study their infrared emission theoretically and therefore, supply new clues for their identification. We systematically calculated the infrared vibrational spectra through quantum chemical approaches for the neutral and cationic HC_{2n+1}N ($n=[0, 8]$). We employed four methods, including B3LYP/6-31G*, B3PW91/aug-cc-pVTZ, B3PW91/cc-pVTZ, and CCSD/cc-pVTZ. We compared the calculated and experimental spectra of HC_3N to check the accuracy of our methods. We find that the CCSD/cc-pVTZ method provides the best accuracy with respect to the experiment. For HC_{2n+1}N molecules, short neutral chains (with $n < 5$) show more prominent coupling between the CN stretching and CC stretching modes, and such coupling becomes even more significant upon ionization. The CN stretching vibrational mode for HC_{2n+1}N neutrals is located in the range of 2230.9 to 2278.8 cm^{-1} , which differs from other CN-substituted molecules, and therefore could be the possible characteristic bands for the identification of such molecules.

interstellar dust, infrared spectrum, carbon chain, cyanopolyynes

PACS: 98.38.Jw, 98.58.Ca, 98.58.Bz

doi: [10.1360/SSPMA-2025-0287](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0287)