

## 计算化学与紫外-可见吸收光谱法相结合揭示铬黑T指示剂的显色和变色机理

李翼<sup>1</sup>, 曹兆祥<sup>1</sup>, 刘鹏<sup>2,\*</sup>, 吴霞<sup>1</sup>, 张冬菊<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 山东大学化学与化工学院, 济南 250000

<sup>2</sup> 曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜 273165

**摘要:** 铬黑T是一种常见的金属离子指示剂, 其颜色随溶液pH值不同而变化, 且与其金属离子络合物颜色有明显差异, 可有效指示反应终点, 在分析化学领域有广泛应用。本文用计算化学方法研究了铬黑T及其典型金属离子(Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)络合物的分子结构, 计算了它们的紫外可见光谱, 分析了其分子结构与电子光谱之间的内在关联, 并使用紫外-可见吸收光谱法测定了不同pH值的铬黑T溶液及其钙、镁络合物的吸收光谱。理论与实验研究相结合阐释了铬黑T指示剂的显色和变色原理, 研究结果有助于加深对铬黑T结构-性能关系的理解。

**关键词:** 铬黑T (EBT); 紫外-可见吸收光谱; 计算化学; 结构-性能关系

**中图分类号:** G64; O6

## Revealing the Coloration and Color Change Mechanisms of the Eriochrome Black T Indicator through Computational Chemistry and UV-Visible Absorption Spectroscopy

Yi Li<sup>1</sup>, Zhaoxiang Cao<sup>1</sup>, Peng Liu<sup>2,\*</sup>, Xia Wu<sup>1</sup>, Dongju Zhang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250000, China.

<sup>2</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong Province, China.

**Abstract:** Eriochrome Black T (EBT) is a widely used metal ion indicator, whose color varies with the pH of the solution and differs significantly from the color of its metal ion complexes. This makes it an effective tool for indicating reaction endpoints, with broad applications in analytical chemistry. In this study, computational chemistry methods were used to investigate the molecular structure of EBT and its complexes with typical metal ions (Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>), calculate their UV-visible electronic spectra, and analyze the intrinsic relationship between molecular structure and electronic spectra. Additionally, UV-visible absorption spectroscopy was employed to measure the absorption spectra of EBT solutions and its calcium and magnesium complexes under varying pH conditions. By integrating theoretical and experimental approaches, this study elucidates the mechanisms behind the coloration and color change of EBT, providing insights into the structure-property relationship of this indicator.

**Key Words:** Eriochrome Black T (EBT); UV-Vis absorption spectrum; Computational chemistry; Structure-property relationship

铬黑T (Eriochrome Black T, EBT)是一种偶氮染料, 又名媒染黑, 标准命名为1-(1-羟基-2-萘偶氮)-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠, 其分子式为C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>7</sub>S。在固体时为棕黑色粉末, 密度为1.109

收稿: 2024-05-27; 录用: 2024-07-22; 网络发表: 2025-02-12

\*通讯作者, Emails: liupeng@qfnu.edu.cn (刘鹏); zhangdj@sdu.edu.cn (张冬菊)

基金资助: 国家自然科学基金(22273051); 山东省高等教育本科教学改革研究项目(Z2022024, Z2022169); 山东省自然科学基金(ZR2022MB131, ZR2023MB072); 山东大学教育教学改革研究项目(2024Z07, 2023Y061, 2023Y103); 山东大学实验室建设与管理研究项目(20232201)

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，溶于热水，冷却后成红棕色溶液，稍溶于乙醇，微溶于丙酮。铬黑T的水溶液不稳定，保质期仅为2–3天，通常现配现用，但其固体钠盐则非常稳定，因此常以此形式进行销售和运输<sup>[1]</sup>。

铬黑T是一种常用的金属离子指示剂，在溶液中随pH值的变化呈现出不同颜色(pH < 6.3时，紫红色；6.3 < pH < 11.6时，蓝色；pH > 11.6时，橙色)。铬黑T在不同pH值溶液中呈现不同的颜色，源于其结构的变化。如图1所示，铬黑T分子包含两个萘环、一个磺酸基和两个酚羟基，是一个三元有机酸，通常表示为 $\text{H}_3\text{In}$ ，可逐级电离，形成相应的阴离子( $\text{H}_2\text{In}^-$ 、 $\text{HIn}^{2-}$ 、 $\text{In}^{3-}$ )。溶液的酸碱度不同，导致铬黑T的存在形式不同，吸收可见光的波长范围不同，从而使溶液呈现出不同的颜色<sup>[2]</sup>。

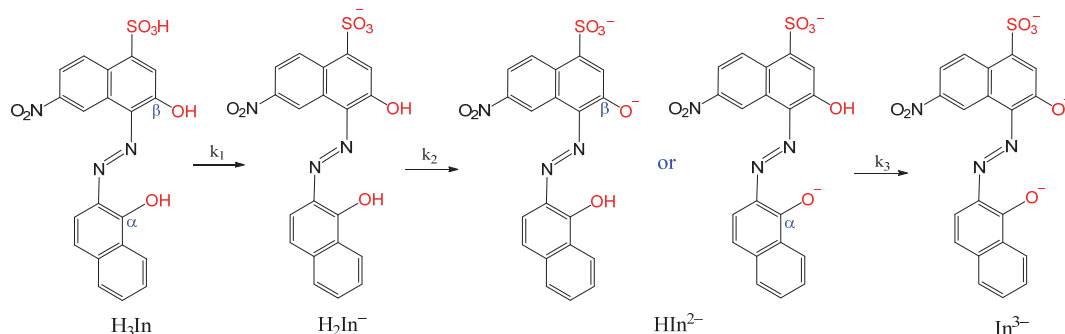


图1 铬黑T的分子结构及在水溶液中的逐步电离过程

图1是对于铬黑T逐级电离的一般表达，磺酸基酸性最强，首先电离；两个酚羟基分别位于两个萘环的 $\alpha$ 和 $\beta$ 位，为便于描述，分别称为 $\alpha$ -羟基和 $\beta$ -羟基，对于两个羟基的电离顺序，不同教材给出的表达方式不同，没有统一的认识，且缺少相关解释<sup>[1,2]</sup>。

铬黑T在溶液中可与多种三价、二价金属离子形成稳定的络合物，多呈紫红色，与游离指示剂颜色有明显差异，因而可有效指示反应终点，在分析化学领域有广泛应用<sup>[3]</sup>。大学无机及分析化学实验课程中，多个实验均涉及铬黑T指示剂的应用，如自来水中钙镁离子浓度的测定、EDTA标准溶液的标定等<sup>[3,4]</sup>。这些实验中对于对铬黑T指示剂变色原理通常只是定性描述，缺少相关结构-性能关系的理论解释。

本文用计算化学与紫外-可见吸收光谱法相结合的方法研究铬黑T及其镁离子络合物的结构、电子光谱，明确其结构-性能关系，揭示铬黑T指示剂的显色和变色机理。

## 1 实验内容

### 1.1 仪器

紫外-可见光谱(U-3900H, 日本日立), 电子天平(MS104S/01, 瑞士梅特勒-托利多), 移液枪(Dalong 10–100  $\mu\text{L}$ ), 移液枪(Dalong 1–5 mL), 容量瓶(蜀牛100 mL), pH计(OFE28-Meter, 瑞士梅特勒-托利多)

### 1.2 试剂

NaOH (分析纯, 国药), NaAc $\cdot$ 2H $_2$ O (分析纯, 阿拉丁), 甘氨酸(分析纯, 国药), 冰醋酸(分析纯, 国药), 铬黑T (天津市北辰方正试剂厂)。

### 1.3 溶液配制

1) 铬黑T指示剂: 称取0.5 g铬黑T固体粉末, 加入100 mL去离子水, 搅拌至澄清后, 转移到棕色试剂瓶中, 摇匀, 并于阴凉避光处短暂保存待用<sup>[5]</sup>。

2) 1 mol $\cdot$ L $^{-1}$  NaOH溶液: 于小烧杯中称取1.0 g NaOH(s), 加入25 mL去离子水, 搅拌至溶液澄清透明。采用pH计测量其pH = 13.84。

3) pH = 10的甘氨酸-氢氧化钠缓冲溶液: 向200 mL容量瓶中加入50.00 mL甘氨酸水溶液(0.2 mol·L<sup>-1</sup>)和32.00 mL NaOH水溶液(0.2 mol·L<sup>-1</sup>), 用去离子水定容至刻度线, 摇匀。利用pH计检验其pH = 9.91。

4) pH = 8.9的甘氨酸-氢氧化钠缓冲溶液: 向200 mL容量瓶中加入50.00 mL甘氨酸水溶液(0.2 mol·L<sup>-1</sup>)和6.00 mL NaOH水溶液(0.2 mol·L<sup>-1</sup>), 用去离子水定容至刻度线, 摇匀。利用pH计检验其pH = 8.84。

5) pH = 5.1的醋酸-醋酸钠缓冲溶液: 向200 mL容量瓶中加入70.00 mL NaAc水溶液(0.4 mol·L<sup>-1</sup>)和30.00 mL HAc水溶液(0.4 mol·L<sup>-1</sup>), 用去离子水定容至刻度线, 摇匀。利用pH计检验其pH = 5.07。

6) 自来水水样: 取50.00 mL自来水, 并加入3 mL pH = 10的甘氨酸-氢氧化钠缓冲溶液和3滴铬黑T指示剂, 摇匀。

#### 1.4 紫外可见吸收光谱的测定

分别加入3滴铬黑T指示剂于1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH溶液、pH = 8.9的甘氨酸-氢氧化钠缓冲溶液、pH = 5.1的醋酸-醋酸钠缓冲溶液等三种不同酸度的溶液中。设置波长扫描范围为400–800 nm, 扫描速度为1200 nm·min<sup>-1</sup>, 采用10 × 10 mm玻璃比色皿, 以去离子水为参比溶液, 用U-3900H紫外-可见分光光度计依次测量上述三份溶液的紫外-可见吸收光谱。

#### 1.5 计算方法

本文基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT) [6]研究了铬黑T电离所形成的各种阴离子的结构和Gibbs自由能, 并以二价钙、镁离子为例研究了铬黑体与金属离子形成的络合物的分子结构。应用含时密度泛函理论(Time-Dependent DFT, TD-DFT)计算了这些结构的紫外可见电子光谱, 分析了分子结构与电子光谱之间的内在关联。全部计算使用Gaussian 16 [7]软件完成, 优化的结构用Gauss View 6.0 [8]予以展示。为便于在本科教学中普及, 本文计算兼顾了效率和准确性的统一, 选用了流行的B3LYP [9]泛函和中等尺寸的6-31G(d,p) [10]标准基组, 并使用极化连续介质模型(Polarizable Continuum Model, PCM) [11]模拟了水溶液的溶剂化效应。对全部优化的结构进行了振动频率分析, 以确保得到无虚频的稳定结构。为验证基组的可靠性, 本文也使用较大的6-311+G(d,p)基组[12]对铬黑T钙、镁络合物的结构进行了重新优化, 没有发现明显的结构变化, 表明6-31G(d,p)基组给出的结果是可靠的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同pH条件下铬黑T溶液的颜色

不同pH条件下铬黑T溶液的颜色示于图2。图中显示的溶液颜色, 分别与教材中描述的不同pH条件下铬黑T的颜色相符, 即pH < 6.3时, 紫红色; 6.3 < pH < 11.6时, 蓝色; pH > 11.6时, 橙色。



图2 不同pH条件下铬黑T溶液的颜色

电子版为彩图, 下同

## 2.2 可见吸收光谱的实验测定

上述不同酸度条件, 三种EBT溶液的吸收光谱如图3所示。在溶液pH = 5.07、8.84、13.84的条件下, EBT的最大吸收波长分别位于522、613和526 nm, 三种波长吸收光的互补色分别为紫红色、蓝色、紫红色。比较EBT-NaAc/Hac (pH = 5.07)和EBT-NaOH溶液(pH = 13.84)的吸收光谱可以看出, 后者在468 nm左右有一肩峰, 这是导致两种溶液颜色差异的主要原因。

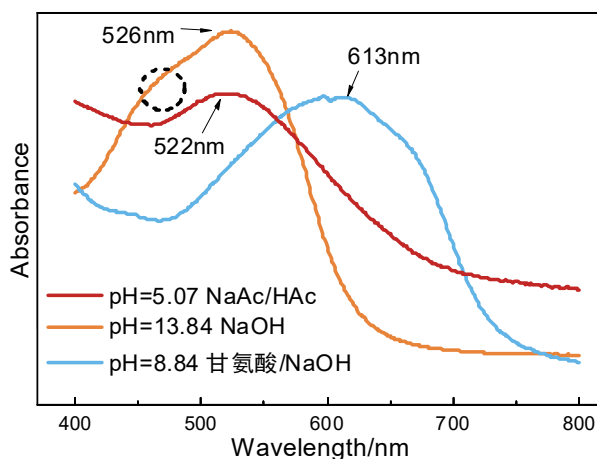


图3 实验测定的铬黑T溶液在可见光区的吸收光谱

## 2.3 不同pH值条件下铬黑T的存在形式

可以认为上述三个样品中的显色离子分别对应铬黑T一级、二级和三级电离的产物:  $\text{H}_2\text{In}^-$ 、 $\text{HIn}^{2-}$ 、 $\text{In}^{3-}$ 。这也可根据多元弱酸的电离平衡公式<sup>[13]</sup>予以计算证实。

$$\alpha_{\text{H}_2\text{In}^-} = \frac{[\text{H}^+]^2 k_{a1}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 k_{a1} + [\text{H}^+] \times k_{a1} \times k_{a2} + k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}}$$

$$\alpha_{\text{HIn}^{2-}} = \frac{[\text{H}^+] \times k_{a1} \times k_{a2}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 k_{a1} + [\text{H}^+] \times k_{a1} \times k_{a2} + k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}}$$

$$\alpha_{\text{In}^{3-}} = \frac{k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 k_{a1} + [\text{H}^+] \times k_{a1} \times k_{a2} + k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}}$$

铬黑T的三级电离常数分别为:  $10^{-3.85}$ 、 $10^{-6.25}$ 、 $10^{-11.5}$  [1], 根据这些公式, 可以计算得到pH = 5.1、8.9和14.0时, 溶液中 $\text{H}_2\text{In}^-$ 、 $\text{HIn}^{2-}$ 和 $\text{In}^{3-}$ 占比分别为89.89%、99.47%和99.68%。因此, 我们认为, 图2中三种溶液的颜色分别主要与 $\text{H}_2\text{In}^-$ 、 $\text{HIn}^{2-}$ 和 $\text{In}^{3-}$ 三种离子的结构相关。

## 2.4 几何构型

由于铬黑T在不同pH条件下主要以其各种阴离子形式存在, 我们分别计算了 $\text{H}_2\text{In}^-$ 、 $\text{HIn}^{2-}$ 和 $\text{In}^{3-}$ 等三种阴离子的结构, 结果示于图4。为表征这些结构中偶氮基团与两个萘环的共平面性, 即体系的共轭程度, 图4中给出了计算的关键结构参数, 包括 $\text{C}_\beta\text{-C-N-N}$ 、 $\text{C-N-N-C}$ 、 $\text{N-N-C-C}_\alpha$ 等三个二面角。

对于铬黑T的一价阴离子 $\text{H}_2\text{In}^-$ , 计算得到了两个最稳定的构型, 如图4a-b所示, 分别记为 $\text{H}_2\text{In}^-$ -1和 $\text{H}_2\text{In}^-$ -2。两个结构在成键关系方面的主要区别是 $\beta$ -羟基的取向不同, 导致分子内氢键的结构不同。 $\text{H}_2\text{In}^-$ -1中主要是 $\beta$ -羟基与偶氮基形成有效氢键, 其 $\text{O-H}\cdots\text{N}$ 氢键距离为1.70 Å; 在 $\text{H}_2\text{In}^-$ -2中, 则是 $\alpha$ -羟基与偶氮基形成氢键, 其 $\text{O-H}\cdots\text{N}$ 键距离为2.05 Å, 表明该氢键相对较弱。 $\text{H}_2\text{In}^-$ -1中较强的分子内氢键有利于更大程度地分散N原子上的孤对电子, 降低局部的电子密度降低, 致使体系的稳定性提高。计算结果表明,  $\text{H}_2\text{In}^-$ -1比 $\text{H}_2\text{In}^-$ -2稳定19.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 因此,  $\text{H}_2\text{In}^-$ -1是铬黑T一价阴离子的主要存在形式, 其中的分子内氢键被期望对其紫外-可见吸收光谱有重要贡献<sup>[14]</sup>。计算优化的分子构

型表明,  $\text{H}_2\text{In}^-$ -1的偶氮基与 $\beta$ -羟基所在萘环共平面, 但两个萘环有一定扭转,  $\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{C}_\alpha$ 二面角为 $-172.3^\circ$ , 这可能是因为两个羟基氢原子相距较近(2.11 Å), 导致空间排斥, 致使结构发生一定扭曲。

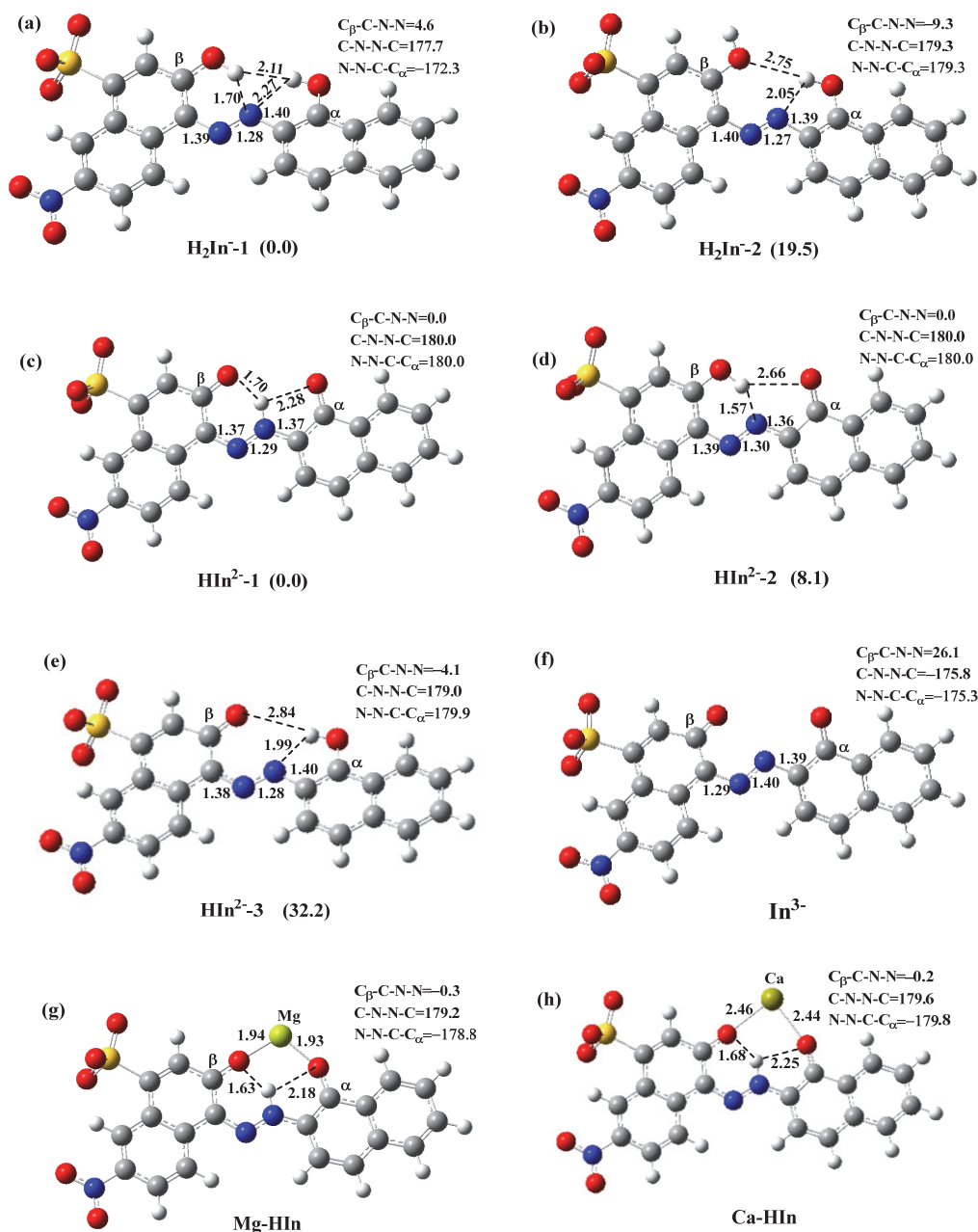


图4 优化的铬黑T及其 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 络合物的结构  
(键长: Å; 二面角:  $^\circ$ ; 括号中的值为相对自由能:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

铬黑T的二价阴离子 $\text{HIn}^{2-}$ 有三种可能的结构, 如图4c-e所示, 分别记作 $\text{HIn}^{2-}$ -1、 $\text{HIn}^{2-}$ -2和 $\text{HIn}^{2-}$ -3, 其中 $\text{HIn}^{2-}$ -2和 $\text{HIn}^{2-}$ -3分别表示 $\alpha$ -羟基和 $\beta$ -羟基给出质子后的产物, 而 $\text{HIn}^{2-}$ -1可视为 $\text{HIn}^{2-}$ -2中 $\beta$ -羟基质子或 $\text{HIn}^{2-}$ -3中 $\alpha$ -羟基质子转移到偶氮基的产物。通常认为, 铬黑T二价阴离子的存在形式为 $\text{HIn}^{2-}$ -1或 $\text{HIn}^{2-}$ -2, 而计算结果表明,  $\text{HIn}^{2-}$ -1是最稳定的结构,  $\text{HIn}^{2-}$ -2、 $\text{HIn}^{2-}$ -3的相对能量分别

为8.1和32.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此， $\text{HIn}^{2-}$ -1是铬黑T二价阴离子的主要存在形式，挑战通常的认知。我们认为， $\text{HIn}^{2-}$ -2和 $\text{HIn}^{2-}$ -3中偶氮基较强的亲核性是导致羟基质子向偶氮基迁移的内在驱动力，类似于甲基橙指示剂分子内的质子迁移过程<sup>[15]</sup>。根据计算的相对Gibbs自由能， $\beta$ -羟基给出质子的产物 $\text{HIn}^{2-}$ -3比 $\alpha$ -羟基给出质子的产物 $\text{HIn}^{2-}$ -2稳定24.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，表明铬黑T的 $\beta$ -羟基酸性更强，更容易给出质子。计算的结构参数表明， $\text{HIn}^{2-}$ -1为平面型结构，两个萘环以及偶氮基团构成了大的共轭体系。随着溶液pH值进一步增大，铬黑T分子发生三级电离，形成 $\text{In}^{3-}$ 阴离子。如图4f所示，该结构中两个酚羟基负离子分别与两个萘环发生 $p$ - $\pi$ 共轭，形成醌式结构，但该结构中两个萘环及偶氮基的共平面程度最低。如图4f中所示， $\text{C}_\beta$ -C-N-N二面角畸变到 $26.6^\circ$ 。这可能是由于两个酚羟基氧负离子的空间效应所致。

在分析化学中，铬黑T指示剂使用范围的最佳pH值为9–10.5，在此范围内，铬黑T主要以 $\text{HIn}^{2-}$ 形式存在，显蓝色。当与金属离子络合后，呈紫红色，由此指示滴定终点。本文以 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 为例，分别对 $\text{HIn}^{2-}$ 与 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 形成的金属络合物 $\text{Ca-HIn}$ 和 $\text{Mg-HIn}$ 进行了计算，结果示于图4g–h。两个络合物中，金属离子同时与两个羟基氧原子作用，形成稳定的双齿螯合物。计算表明，两个螯合物与 $\text{HIn}^{2-}$ -1类似，均为准平面结构。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{HIn}^{2-}$ -1的结合能分别为68.2和249.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，是热力学上高度有利的过程。

## 2.5 电子光谱

为理解铬黑T指示剂在不同pH值条件下的显色机理以及当与过渡金属离子形成络合物后的变色机理，我们使用TD-DFT方法计算了图4中几个稳定结构的吸收光谱，包括 $\text{H}_2\text{In}^{-}$ -1、 $\text{HIn}^{2-}$ -1、 $\text{In}^{3-}$ 及 $\text{Mg-HIn}$ 。三个阴离子分别对应铬黑T在pH = 5.1、8.9和14时的主要存在形式， $\text{Mg-HIn}$ 对应铬黑T在其最佳pH值使用范围(9–10.5)时，其主要成分 $\text{HIn}^{2-}$ 与 $\text{Mg}^{2+}$ 的络合物。计算结果示于图5。

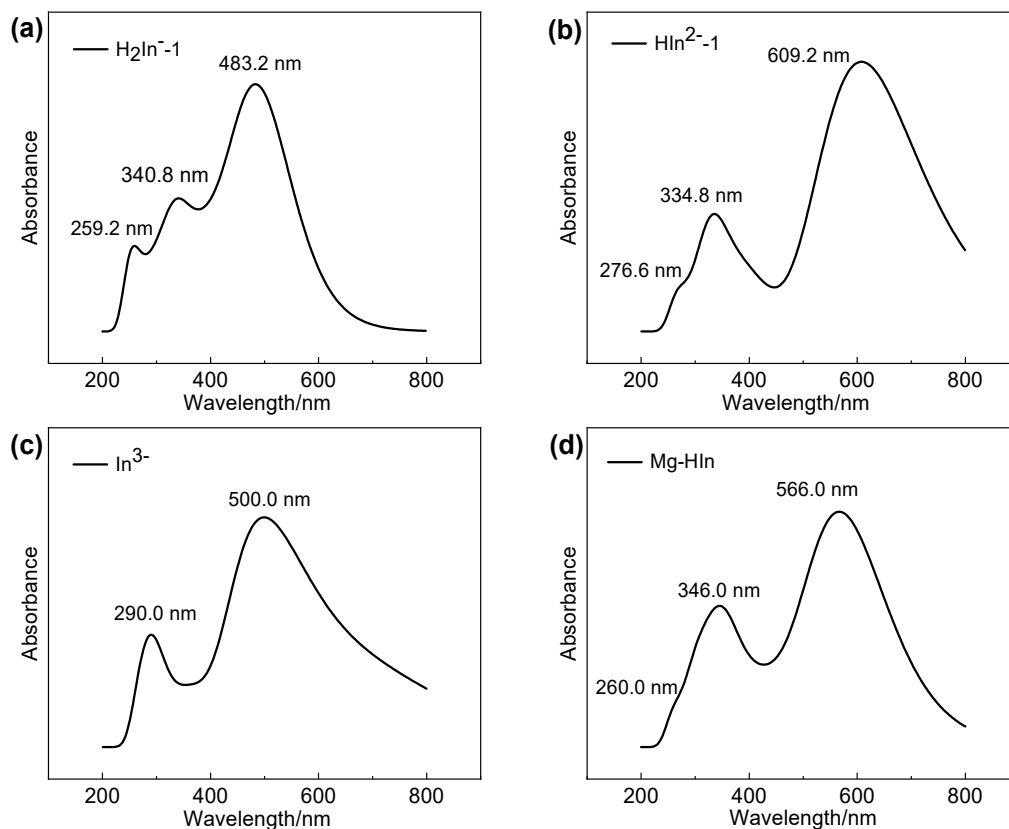


图5 TD-DFT方法计算的电子光谱

如图5a-c所示,  $\text{H}_2\text{In}^-$ -1、 $\text{HIn}^{2-}$ -1、 $\text{In}^{3-}$ 三个结构的最大紫外-可见光吸收波长分别为483.2、609.2和500.0 nm, 这些波长的光对应的补色分别为橙红色、蓝色和红色, 这与图2中展示的铬黑T在不同pH条件下的颜色基本相符。这些结果表明, 三种阴离子分别是铬黑T在pH = 5.1、8.9和14.0条件下的主要存在形式, 与多元弱酸电离平衡公式的计算结果基本相符。图5中350 nm以下较弱的紫外吸收, 主要由硝基中N原子孤对轨道 $n$ 与硝基 $\pi^*$ 轨道之间的跃迁(表示为 $n \rightarrow \pi^*$ )产生<sup>[16]</sup>; 而450 nm以上的强吸收则主要由萘环 $\pi$ 电子从成键轨道到其反键轨道之间的跃迁(表示为 $\pi \rightarrow \pi^*$ )导致, 这是铬黑T溶液产生颜色的重要原因。磺酸基的紫外吸收峰通常位于200 nm以下, 不在研究范围, 未予展示。应该注意, 与孤立的萘环(其吸收峰在400 nm以下<sup>[17]</sup>)相比, 铬黑T组分及其钙、镁离子络合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰发生了明显红移, 这是分子中硝基、磺酸基以及酚羟基等助色基团联合作用的结果。

$\text{Mg-HIn}$ 的最大吸收波长为566.0 nm, 其对应的互补色为紫红色, 这与络合滴定中观察的颜色变化一致。在测定自来水中钙镁离子的含量时, 通常将溶液调节至pH = 10, 此时EBT的存在形式为 $\text{HIn}^{2-}$ , 溶液呈蓝色<sup>[18]</sup>。当EBT与钙、镁离子配位形成螯合物后溶液则变为紫红色。

应该注意, 实际体系的颜色受离子强度、温度等多种因素的影响, 而TD-DFT计算时仅考虑了单一离子的贡献。同时溶液中存在的微量杂质亦有可能产生紫外-可见吸收, 导致计算的最大吸收波长(图5)与实验测定的结果(图3)存在一定的定量误差。

### 3 结语

本文通过实验与理论相结合的方法, 探讨了铬黑T指示剂的显色和变色机理。通过配置一定pH值的缓冲溶液, 展示了铬黑T在pH = 5.1、8.9和14条件下呈现的不同颜色; 利用HITACHI U-3900H紫外-可见分光光度计测定了铬黑T在pH = 5.1、8.9和14.0条件下的电子光谱; 使用电离平衡公式计算了这些pH条件下铬黑T的主要存在形式; 应用DFT和TD-DFT计算明确了铬黑T各种存在形式( $\text{H}_2\text{In}^-$ 、 $\text{HIn}^{2-}$ 、 $\text{In}^{3-}$ 、 $\text{MgHIn}$ )的分子结构和电子光谱。理论结果合理解释了铬黑T指示剂随溶液pH值不同呈现不同颜色及铬黑T形成金属络合物后颜色变化的微观本质。本研究呈现了一个实验与理论计算相结合阐明物质结构与性能关系的研究案例, 旨在帮助学生深刻理解分子水平的结构信息与宏观性质之间的内在联系, 阐明“结构决定性能、性能反映结构”的辩证关系和思维理念。本文研究结果可为铬黑T结构-性能的理论 and 实验教学提供一定的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] 王修林. 有色矿冶, **1990**, No. 6, 57
- [2] 孙瑞卿, 许紫婷, 陈珠灵, 林佳丽. 大学化学, **2022**, *37* (12), 2112039.
- [3] 曾百肇, 赵发琼. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 2016: 192-195.
- [4] 崔学桂, 张晓丽, 胡清平. 基础化学实验(I)—无机及分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2007: 110-112.
- [5] 朱万明, 杨志琼, 苏桂华, 李娜, 姜建容, 彭一萍. 预防医学情报杂志, **2004**, No. 4, 480.
- [6] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [7] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian 16, Revision A. 03; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [8] Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M.; GaussView, Version 6; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.
- [9] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [10] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *80*, 3265.
- [11] Mennucci, B. *WIREs. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 375.
- [12] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. J. *Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [13] 吴海龙. 化学通报, **1990**, No. 1, 51.

- [14] Cheng, T.; Shen, D. X.; Meng, M.; Mallick, S.; Cao, L.; Patmore, N. J.; Zhang, H. L.; Zou, S. F.; Chen, H. W.; Qin, Y.; *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1531.
- [15] 曾百肇, 赵发琼. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 2016: 140–141.
- [16] Abe, T. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 904.
- [17] Cardinal, J. R.; Mukerjee, P. *J. Phys. Chem. C.* **1978**, *82*, 1614.
- [18] 李红霞, 周立清. 实验室研究与探索, **2013**, *32* (1), 39.