

## 甲醇锂和乙醇锂拉曼光谱的密度泛函理论研究

余红静<sup>1</sup>, 刘照军<sup>2</sup>, 尹延峰<sup>1</sup>, 符娟<sup>1</sup>, 丁丽<sup>1</sup>, 莫育俊<sup>1\*</sup>

1. 河南大学物理与电子学院, 光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004

2. 洛阳师范学院物理与信息学院, 河南 洛阳 471022

**摘要** 前人研究证明在烷氧基锂(ROLi)中锂原子直接和氧原子相连而形成 O—Li 键, 作者依此构造出甲醇锂和乙醇锂的分子构型。目前在实验和理论计算上都尚无对甲醇锂和乙醇锂分子的拉曼光谱的报道。文章用密度泛函理论中的 B3LYP 混合泛函联合 6-31 G(*d, p*) 基函数组进行了这两个分子的结构优化得到其平衡构型。基于此平衡构型计算出甲醇锂和乙醇锂的振动频率和拉曼光谱, 对计算所得的振动频率进行了简正坐标分析, 根据各频率的势能分布进行了全面的归属指认, 旨在为用拉曼光谱技术研究和分析锂离子电池固体电解质膜(SEI膜)组分提供更多的理论依据。

**关键词** 甲醇锂; 乙醇锂; 密度泛函; 拉曼光谱; 势能分布; 频率归属

**中图分类号**: O561.3      **文献标识码**: A      **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)11-2975-05

### 引言

锂离子电池作为当代化学电池最先进技术的代表, 具有能量密度大、使用寿命长及无污染等优点, 其应用越来越广泛, 在二次电池市场中占的份额也越来越大<sup>[1,2]</sup>, 因此锂离子电池的研究与开发工作具有十分重要的意义。在锂离子电池中, 电极和电解质界面区, 特别是电极表面钝化膜(又称固体电解质膜, 简称为 SEI 膜)的性质对电池的效率、能量密度、功率密度、循环性和安全性具有重要影响<sup>[3,4]</sup>, 故 SEI 膜也是一个重要的研究方向。前人对 SEI 膜的组分做了大量的研究, 证明除了碳酸锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、氢氧化锂(LiOH·H<sub>2</sub>O)和氟化锂(LiF)这些稳定物种外, 还有多种烷氧基锂(ROLi)和烷基脂锂(ROCO<sub>2</sub>Li)等不稳定锂盐存在<sup>[5-12]</sup>。目前, 对 SEI 膜成分的分析主要通过红外光谱和光电子能谱等实验手段, 但由于 SEI 膜很薄(一般仅有数纳米), 给出的信号非常弱, 再加上 SEI 膜在大气条件下极不稳定等原因, 这些分析手段不足以指认所有 SEI 膜物种; 而表面增强拉曼散射(SERS)由于它的探测灵敏度极高, 能给出表面物种的成分和表面层内部结构的信息<sup>[13,14]</sup>。同时, SERS 技术已达到单分子检测水平<sup>[15,16]</sup>, 用 SERS 技术研究表面和界面问题已经成为一种趋势, 我们的前期工作已证明 SERS 技术研究 SEI 膜的可行性及其发展前景<sup>[11]</sup>。

大量文献报导表明<sup>[5-12]</sup>: 锂离子电池 SEI 膜中存在烷氧

基锂(ROLi)和烷基脂锂(ROCO<sub>2</sub>Li)这两类不稳定化合物, 但它们的具体形式(即 R 是什么具体的基团)至今尚不清楚。为了用 SERS 技术研究 SEI 膜中存在哪些具体物种, 它们在锂离子电池的工作过程中的生成和演化规律及其同电池的性能之间的关系, 从而为改进电池性能提供依据, 首先就要获得这些可能物种的正常拉曼光谱作为研究的基础。我们在综合分析大量研究 SEI 膜文献的基础上确认了十几种 ROLi 和 ROCO<sub>2</sub>Li 是 SEI 膜物种的可能成份(参见白莹的硕士论文(河南大学)), 这些可能的 SEI 膜物种在空气中都极不稳定, 很难在实验上测得它们的普通拉曼光谱(NRS)。近年来基于量子化学理论的密度泛函理论(DFT)方法在计算单个分子的振动光谱(包括拉曼光谱和红外光谱)方面显示了它的威力, 并且在同大量实验结果的对比中证明了它的可信性<sup>[13,17]</sup>。因此选用 DFT 方法计算这些 SEI 膜可能物种成份的拉曼光谱来弥补不能获得其实验拉曼光谱的不足。甲醇锂和乙醇锂分别作为锂离子电池溶剂碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)的还原产物, 是锂离子电池 SEI 膜物种可能成份中最简单的两种分子<sup>[5,10]</sup>。本文报道了这两种分子拉曼光谱的 DFT 计算研究结果。

前人研究已证明在烷氧基锂中锂原子直接和氧原子相连而形成 O—Li 键<sup>[9,12]</sup>。我们依此构造出甲醇锂和乙醇锂的分子构型, 选用 Gaussian 98 程序包里的 DFT/B3LYP/6-31 G(*d, p*) 方法进行结构优化并计算了甲醇锂和乙醇锂的理论拉曼光谱, 并根据势能分布对其进行了全面的模式归属。

收稿日期: 2008-10-12, 修订日期: 2009-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(10674041)和 2007 年河南省科技计划项目(072300410330)资助

作者简介: 余红静, 女, 1984 年生, 河南大学物理与电子学院硕士研究生      \*通讯联系人      e-mail: moyj@263.net

## 1 理论计算

密度泛函理论 (DFT) 能直观地反映分子振动的信息, 是量子化学从头算的最常用方法<sup>[18]</sup>。本文中甲醇锂和乙醇锂分子拉曼光谱的全部计算均采用 Gaussian 98 程序包里的密度泛函方法中的 B3L YP 混合泛函联合 6-31 G 基函数组, 并对重原子和轻原子分别添加了极化函数中的  $d$  函数和  $p$  函数。本文给出的 Gaussian98 计算得到的理论拉曼谱中的拉曼活性已经参考相关文献转化为拉曼强度<sup>[19,20]</sup>。

根据势能分布归属振动模式时, 首先对于每个分子都规定一组内坐标  $R$ , 再根据分子的对称性构造出一套独立完备无冗余的对称坐标  $S$ 。通过坐标系之间的转换可以由 Gaussian 98 计算所得的分子笛卡尔坐标力常数  $F_x$  计算出分子的对称坐标力常数  $F_s$ 。然后用以上相关数据编写输入文件代入程序运行, 得出对称力常数  $F_s$  及分子  $G_s$  矩阵, 将其再代入简正振动分析程序运行, 最终可以得到根据势能分布求出的振动模式的归属<sup>[21]</sup>。

## 2 结果与讨论

甲醇锂和乙醇锂中的锂原子直接和氧原子构成 O—Li 键<sup>[9,12]</sup>。我们依此来构造甲醇锂和乙醇锂的分子构型。图 1 和图 2 分别给出了甲醇锂和乙醇锂的分子构型, (a) 是由 CS ChemOffice Ultra Version 7.0 软件完成的分子构型, 给出了原子的标号及部分内坐标; (b) 是 Gaussian Review A. 9 软件导出的结构优化后的分子构型。

首先规定一组内坐标  $R$ , 包括键伸缩 ( $r$ )、键角弯曲 ( $\angle$ )、键扭转 ( $\tau$ ) 三种类型, 表 1 和表 2 分别给出了甲醇锂的 13 个内坐标和乙醇锂的 23 个内坐标。基于内坐标并根据分子的对称性可以构造一套独立且完备无冗余的对称坐标  $S$ 。对称坐标  $S$  的个数为  $3n - 6$  个,  $n$  为分子中原子的数目。表 3 和表 4 分别给出了甲醇锂和乙醇锂的对称坐标的构成方式及其对应的分子振动模式描述。对称坐标  $S$  和内坐标  $R$  之

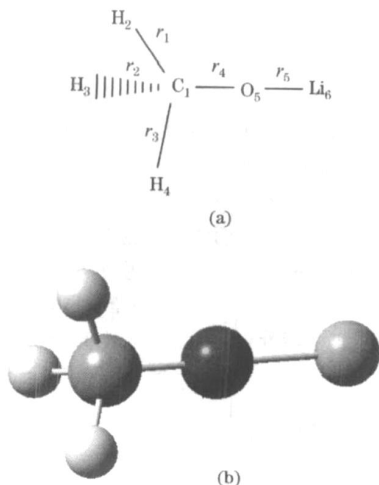


Fig 1 Molecular configuration of  $\text{CH}_3\text{OLi}$

间存在变换关系 ( $S = UR$ ), 据此我们可以得到转换矩阵  $U$ 。

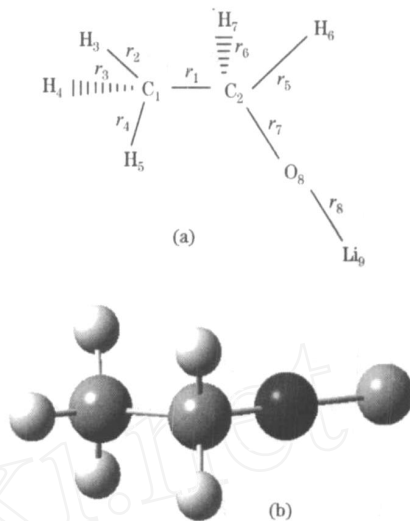


Fig 2 Molecular configuration of  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$

Table 1 Thirteen definitions of internal coordinate of  $\text{CH}_3\text{OLi}$  molecule

内坐标	定义	内坐标	定义	内坐标	定义
$r_1$	$\text{H}_2\text{C}_1$	6	$\text{H}_2\text{C}_1\text{H}_3$	11	$\text{H}_4\text{C}_1\text{O}_5$
$r_2$	$\text{H}_3\text{C}_1$	7	$\text{H}_3\text{C}_1\text{H}_4$	12	$\text{Li}_6\text{O}_5\text{C}_1$
$r_3$	$\text{H}_4\text{C}_1$	8	$\text{H}_4\text{C}_1\text{H}_2$	13	$\text{H}_2\text{C}_1\text{O}_5\text{Li}_6$
$r_4$	$\text{O}_5\text{C}_1$	9	$\text{H}_2\text{C}_1\text{O}_5$		
$r_5$	$\text{Li}_6\text{O}_5$	10	$\text{H}_3\text{C}_1\text{O}_5$		

Table 2 Twenty-three definitions of internal coordinate of  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$  molecule

内坐标	定义	内坐标	定义	内坐标	定义
$r_1$	$\text{C}_2\text{C}_1$	9	$\text{H}_3\text{C}_1\text{H}_4$	17	$\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1$
$r_2$	$\text{H}_3\text{C}_1$	10	$\text{H}_4\text{C}_1\text{H}_5$	18	$\text{H}_7\text{C}_2\text{C}_1$
$r_3$	$\text{H}_4\text{C}_1$	11	$\text{H}_5\text{C}_1\text{H}_3$	19	$\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_8$
$r_4$	$\text{H}_5\text{C}_1$	12	$\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2$	20	$\text{H}_7\text{C}_2\text{O}_8$
$r_5$	$\text{H}_6\text{C}_2$	13	$\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2$	21	$\text{Li}_9\text{O}_8\text{C}_2$
$r_6$	$\text{H}_7\text{C}_2$	14	$\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2$	22	$\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_2\text{O}_8$
$r_7$	$\text{O}_8\text{C}_2$	15	$\text{C}_1\text{C}_2\text{O}_8$	23	$\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_8\text{Li}_9$
$r_8$	$\text{Li}_9\text{O}_8$	16	$\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_7$		

以 DFT/B3L YP/6-31 G( $d, p$ ) 为基组函数对甲醇锂和乙醇锂的拉曼光谱进行了计算。图 3 给出了计算得到的拉曼谱, 谱中的拉曼活性已转化为拉曼强度<sup>[20,21]</sup>。将 Gaussian98 计算的结果、内坐标和对称坐标相关数据按照理论计算部分所述步骤代入程序运行, 最终由简正振动分析程序可以得到根据势能分布求出的全部振动模式的归属。甲醇锂和乙醇锂的理论拉曼光谱的振动频率及相应的频率归属详见表 5 和表 6, 由此可得到以下结论:

(1) 同一个基团的同一种振动模式在不同分子中表现出来的振动频率是不同的。比较典型的如,  $\text{CH}_3$  对称伸缩振动在甲醇锂中是  $2\,910\text{ cm}^{-1}$ , 而在乙醇锂中的振动频率却在  $3\,020\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_3$  反对称伸缩振动在甲醇锂中是  $2\,930$

Table 3 Twelve definitions of symmetrical coordinate of CH<sub>3</sub>OLi molecule

对称坐标	表达式	对称坐标描述
S <sub>1</sub>	r <sub>1</sub> + r <sub>2</sub> + r <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
S <sub>2</sub>	2 r <sub>1</sub> - r <sub>2</sub> - r <sub>3</sub>	<sup>as</sup> CH <sub>3</sub>
S <sub>3</sub>	r <sub>2</sub> - r <sub>3</sub>	<sup>as</sup> H <sub>3</sub>
S <sub>4</sub>	r <sub>4</sub>	O <sub>5</sub> C <sub>1</sub>
S <sub>5</sub>	r <sub>5</sub>	Li <sub>6</sub> O <sub>5</sub>
S <sub>6</sub>	6 + 7 + 8 - 9 - 10 - 11	CH <sub>3</sub>
S <sub>7</sub>	2 6 - 7 - 8	<sup>as</sup> CH <sub>3</sub>
S <sub>8</sub>	7 - 8	<sup>as</sup> H <sub>3</sub>
S <sub>9</sub>	2 9 - 10 - 11	CH <sub>3</sub>
S <sub>10</sub>	10 - 11	CH <sub>3</sub>
S <sub>11</sub>	12	Li <sub>6</sub> O <sub>5</sub> C <sub>1</sub>
S <sub>12</sub>	13	H <sub>7</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> Li <sub>6</sub>

: 伸缩振动; <sup>s</sup>: 对称伸缩; <sup>as</sup>: 非对称伸缩; <sup>s</sup>: 对称变形; <sup>as</sup>: 非对称变形; : 面内摇摆; : 弯曲; : 扭曲; : 面外摇摆。字符的下标表示是对应于该振动模式的具体原子。

Table 4 Twenty-one definitions of symmetrical coordinate of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OLi molecule

对称坐标	表达式	对称坐标描述
S <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>
S <sub>2</sub>	r <sub>2</sub> + r <sub>3</sub> + r <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>
S <sub>3</sub>	2 r <sub>2</sub> - r <sub>3</sub> - r <sub>4</sub>	<sup>as</sup> CH <sub>3</sub>
S <sub>4</sub>	r <sub>3</sub> - r <sub>4</sub>	<sup>as</sup> H <sub>3</sub>
S <sub>5</sub>	r <sub>5</sub> + r <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub>
S <sub>6</sub>	r <sub>5</sub> - r <sub>6</sub>	<sup>as</sup> CH <sub>2</sub>
S <sub>7</sub>	r <sub>7</sub>	O <sub>8</sub> C <sub>2</sub>
S <sub>8</sub>	r <sub>8</sub>	Li <sub>9</sub> O <sub>8</sub>
S <sub>9</sub>	9 + 10 + 11 - 12 - 13 - 14	CH <sub>3</sub>
S <sub>10</sub>	2 9 - 10 - 11	<sup>as</sup> CH <sub>3</sub>
S <sub>11</sub>	10 - 11	<sup>as</sup> H <sub>3</sub>
S <sub>12</sub>	2 12 - 13 - 14	CH <sub>3</sub>
S <sub>13</sub>	13 - 14	CH <sub>3</sub>
S <sub>14</sub>	15 + 5 16	CH <sub>2</sub>
S <sub>15</sub>	5 15 + 16	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
S <sub>16</sub>	17 - 18 + 19 - 20	CH <sub>2</sub>
S <sub>17</sub>	17 + 18 - 19 - 20	CH <sub>2</sub>
S <sub>18</sub>	17 - 18 - 19 + 20	CH <sub>2</sub>
S <sub>19</sub>	21	Li <sub>9</sub> O <sub>8</sub> C <sub>2</sub>
S <sub>20</sub>	22	H <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
S <sub>21</sub>	23	H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Li <sub>9</sub>

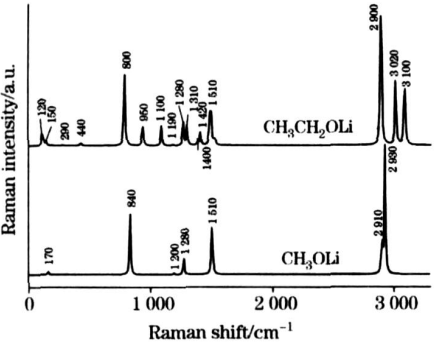


Fig. 3 Calculated Raman spectra of CH<sub>3</sub>OLi and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OLi

cm<sup>-1</sup>,而在乙醇锂中的振动频率却在3 100 cm<sup>-1</sup>;一个共同之处是 CH<sub>3</sub> 对称伸缩和 CH<sub>3</sub> 反对称伸缩在乙醇锂中的振动频率较之在甲醇锂中的振动频率都蓝移了,前者蓝移了 110 cm<sup>-1</sup>,后者蓝移了 70 cm<sup>-1</sup>。这种蓝移现象可以解释为分子的构型不同所造成的,在甲醇锂中甲基(—CH<sub>3</sub>)直接和 O—Li 键相连,而在乙醇锂中甲基先和亚甲基(—CH<sub>2</sub>—)相连再和 O—Li 键连接,亚甲基较之 O—Li 键对甲基振动的牵制作用大些。

(2)CH<sub>3</sub> 非对称变形在两种分子中的振动频率是一致的,都是 1 510 cm<sup>-1</sup>。

(3)甲醇锂和乙醇锂两种分子中的 C—O 伸缩的振动频率都在 1 280 cm<sup>-1</sup>。同时 Li—O 伸缩在甲醇锂中的振动频率是在 840 cm<sup>-1</sup>,在乙醇锂中的振动频率是在 800 cm<sup>-1</sup>,基本上是一致的,这就说明 C—O—Li 在两种分子中都占骨架地位,它的振动受其它部分影响较小。

(4)在甲醇锂中 C—O—Li 的弯曲振动在 170 cm<sup>-1</sup>,在乙醇锂中 H<sub>6</sub>C<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Li<sub>9</sub> 扭曲振动在 150 cm<sup>-1</sup>,同时 C<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Li<sub>9</sub> 面内弯曲在 120 cm<sup>-1</sup>,可见在两种分子中有锂原子参与的弯

Table 5 Theoretically calculated Raman shifts and assignment of CH<sub>3</sub>OLi

振动频率	频率归属	振动频率	频率归属
2 930 s	CH <sub>3</sub> 非对称伸缩	1 200 vw	CH <sub>3</sub> 平面摇摆
2 910 sh	CH <sub>3</sub> 对称伸缩	840 m	Li—O 伸缩
1 510 m	CH <sub>3</sub> 非对称变形	170 vw	COLi 的弯曲运动
1 280 w	C—O 伸缩		

vs: 很强的峰; s: 强峰; sh: 肩峰; m: 中强峰; w: 弱峰; vw: 很弱的峰

Table 6 Theoretically calculated Raman shifts and assignment of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OLi

振动频率	频率归属
3 100 s	CH <sub>3</sub> 非对称伸缩
3 020 s	CH <sub>3</sub> 对称伸缩
2 900 vs	CH <sub>2</sub> 对称伸缩
1 510 m	CH <sub>3</sub> 非对称变形 + CH <sub>2</sub> 剪切
1 420 w	CH <sub>2</sub> 面外摇摆 + CH <sub>3</sub> 对称变形
1 400 vw	CH <sub>3</sub> 对称变形 + CH <sub>2</sub> 面外摇摆
1 310 m	CH <sub>2</sub> 扭曲运动
1 280 m	C <sub>2</sub> —O <sub>8</sub> 伸缩
1 190 vw	CH <sub>2</sub> 面内摇摆 + CH <sub>3</sub> 平面摇摆
1 100 m	CH <sub>3</sub> 平面摇摆 + C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> 伸缩
950 m	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> 伸缩 + Li <sub>9</sub> —O <sub>8</sub> 伸缩
800 s	Li <sub>9</sub> —O <sub>8</sub> 伸缩
440 vw	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 剪切振动
290 vw	H <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 扭曲振动
150 vw	H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Li <sub>9</sub> 扭曲振动
120 w	C <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Li <sub>9</sub> 面内弯曲

曲振动和扭曲振动都在 200 cm<sup>-1</sup> 以下。

3 结 论

本文根据前人研究构造出甲醇锂和乙醇锂的分子构型,

用密度泛函理论中的 B3LYP 混合泛函联合  $6-31G(d,p)$  基函数组进行了两个分子的结构优化得到其平衡构型。基于此平衡构型计算出甲醇锂和乙醇锂的振动频率和拉曼光谱, 对计算所得的振动频率进行了简正坐标分析, 从而根据势能各频率的势能分布进行了全面的归属指认。对两种分子中的甲基

基团的振动模式进行了分析, 确认了  $C-O-Li$  在两种分子中都占骨架地位, 其振动受其他部分影响较小。甲醇锂和乙醇锂作为锂离子电池 SEI 膜物种可能成份中最简单的两种分子, 本文的报导为以后用 SERS 技术研究锂离子电池 SEI 膜提供了依据。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Ozawa K. Solid State Ionics, 1994, 69: 212.
- [ 2 ] Brandt K. Solid State Ionics, 1994, 69(3-4): 173.
- [ 3 ] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: L208.
- [ 4 ] Buqa H, Wursig A, Vetter J, et al. J. Power Sources, 2006, 153: 385.
- [ 5 ] Aurbach D. J. Power Sources, 2000, 89: 206.
- [ 6 ] Naji A, Ghanbaja J, Willmann P, et al. J. Power Sources, 1996, 62: 141.
- [ 7 ] Aurbach D, Yair E E, Zaban A. J. Electrochem. Soc., 1993, 141(1): L1.
- [ 8 ] Arora P, White P E. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(10): 3647.
- [ 9 ] Aurbach D, Daroux M L, Foguy P W. J. Electrochem. Soc., 1987, 134(7): 1611.
- [ 10 ] Li H, Mo Y J, Pei N, et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 8477.
- [ 11 ] Li G F, Li H, Mo Y J, et al. J. Power Source, 2002, 104: 190.
- [ 12 ] Hu Y S, Kong W H, Li H, et al. Electrochem. Commun., 2004, 6: 126.
- [ 13 ] Shang Z G, Dor N T, Yee T W, et al. J. Molecul. Struct., 2007, 826: 64.
- [ 14 ] HE Ting-chao, JIA Ting-jian, DU Ya-bing, et al (贺廷超, 贾廷见, 杜亚冰, 等). Chinese Journal of Light Scattering (光散射学报), 2007, 19(1): 6.
- [ 15 ] Nie S, Emory S R. Science, 1997, 275: 1102.
- [ 16 ] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 1667.
- [ 17 ] Jia T J, Li P W, Shang Z G, et al. J. Mol. Struct., 2008, 873: 1.
- [ 18 ] Lee C, Yang W, Parr R G. Phys. Rev. B, 1988, 37(2): 785.
- [ 19 ] Polavarapu P L. J. Phys. Chem., 1990, 94: 8106.
- [ 20 ] Krishnakumar V, Keresztury G, Sundius T, et al. J. Mol. Struct., 2004, 702: 9.
- [ 21 ] WANG Zong-ming (王宗明). Calculation Principle and Calculation Program of Infrared Spectrum and Raman Spectrum (红外与拉曼光谱计算原理和计算程序). Chinese Chemical Society (中国化学会), 1988.

## Study of Density Functional Theory (DFT) for Raman Spectra of $CH_3OLi$ and $CH_3CH_2OLi$

YU Hong-jing<sup>1</sup>, LIU Zhao-jun<sup>2</sup>, YIN Yan-feng<sup>1</sup>, FU Juan<sup>1</sup>, DING Li<sup>1</sup>, MO Yu-jun<sup>1\*</sup>

1. Institute of Optics and Photo-Electronic Technology, College of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China
2. College of Physics and Information, Normal Luoyang Institute, Luoyang 471022, China

**Abstract** Molecular configurations of  $CH_3OLi$  and  $CH_3CH_2OLi$  were structured based on the previous study that lithium atom and oxygen atom are directly joined by O-Li bond in alkoxy lithium (ROLi). Neither experimental nor theoretical Raman spectra of  $CH_3OLi$  and  $CH_3CH_2OLi$  have been reported up to now. In the present paper, DFT method at the B3LYP/  $6-31G(d,p)$  level was used to optimize molecular configurations of  $CH_3OLi$  and  $CH_3CH_2OLi$ , obtaining each corresponding equilibrium configuration. Vibration frequencies and Raman spectra of these two molecules were calculated based on equilibrium configuration. The vibration frequencies of obtained calculated results were analyzed by normal coordinate analysis. Besides, the Raman vibration modes of  $CH_3OLi$  and  $CH_3CH_2OLi$  were assigned according to potential energy distribution of each vibration frequency, which will provide theoretical basis for experimental workers to analyze the components of solid electrolyte interface film (SEI film) of lithium ion battery.

**Keywords**  $\text{CH}_3\text{OLi}$ ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ ; DFT; Raman spectra; Potential energy distribution; Assignment

\* Corresponding author

(Received Oct. 12, 2008; accepted Jan. 16, 2009)



## 编委丁海曙教授病逝

丁海曙教授因突发心肌梗塞,经抢救无效,于 2009 年 8 月 11 日 10 时 49 分不幸逝世,享年 72 岁。

丁海曙教授 1937 年 4 月 5 日生于江苏南京,祖籍江苏泰兴。1953 年考入清华大学无线电系电真空专业学习,1956 至 1957 年曾任学生政治辅导员,1958 年毕业留校于清华大学无线电系任教。1959 至 1972 年在清华大学教务处工作,任教学研究科副科长,同时在无线电系兼任教学工作,曾担任 1966 届电真空专业的本科班主任。1972 至 1978 年在清华大学绵阳分校工作,任分校教改组副组长。1978 至 1986 年于清华大学无线电系激光教研组任教,1986 创建清华大学人体运动信息检测分析研究室并任主任。1988 至 2001 年于清华大学电机工程与应用电子技术系任教,1992 年聘为教授,曾任电工学与应用电子学教研部主任、生物医学工程与仪器教研部主任,兼任清华大学体育与健康科学研究中心副主任。2000 年担任《光谱学与光谱分析》编委。2001 年 12 月起为清华大学医学院生物医学工程系教授,曾任生物医学工程系教工党支部书记。2002 年 4 月退休。

丁海曙教授毕生耕耘在教书育人的第一线,是优秀教师的典范。丁海曙教授在无线电系工作期间担任班主任工作,热爱学生,深入做思想政治工作,得到学生的爱戴。曾受学校派遣承担我国首次自行设计的蒸发冷却大型束射四极管的研制工作,在工厂与学生、工人同吃同住,直到制成样管。丁海曙教授一生热爱教学工作,严谨细致,认真负责。在清华大学任教期间曾先后讲授大学物理、电工学、分子光谱与激光、人体运动信息检测、生物医学测量与传感器、生物医学光子学引论等 10 余门课程。为了上好一门课,丁海曙教授经常备课到深夜甚至凌晨,他讲课认真投入,给所有的选课同学都留下了难忘的印象。即使是退休后开设的课程,学生评价仍然高居全校前百分之五。2006 年丁海曙教授生病后,仍然十分关心生物医学工程系的的教学工作,尤其是身体力行地推动了科研成果向教学实践的转化,并将他多年来不懈努力得到的科研成果——近红外组织血氧仪,赠送给了生医教学实验室,为教学服务。他鞠躬尽瘁,呕心沥血培养学生,第一次心梗发作竟是倒在前往教室的路上!丁海曙教授严谨求实的学术态度,对教学工作的执着和热忱、以及对学生无私的爱都深深地感染着他的同事和学生们!

丁海曙教授长期致力于医工结合的科研工作,是先进科技工作者的楷模。在分子光谱与激光、人体运动信息检测、生物医学光子学无损检测技术领域取得了丰硕的成果。曾获国家科技进步三等奖 3 项,北京市科技进步二等奖 1 项,清华大学马约翰人体运动科技专项奖 1 项,清华大学科研成果推广应用效益显著专项奖 1 项。获得国内发明专利 6 项,国际发明专利 1 项。著有《分子光谱与激光》《人体运动信息检测与处理》等专著。1993 年起享受国务院政府特殊津贴。退休后丁海曙教授仍然心系科研,致力于近红外人体组织血氧无损检测技术的研究、开发与推广,得到国家自然科学基金的支持,所领导研发的近红外组织血氧无损监测仪于 2005 年获《中华人民共和国医疗器械注册证》,并培养了 9 名研究生和 3 位博士后,因其突出成绩荣获清华大学“老有所为”先进个人称号。他的每一位研究生都难以忘记在撰写学术论文时,丁海曙教授不顾工作辛劳,不顾身体虚弱,每篇文章都反复修改,从学术思路,到文章架构,到语言表达,乃至每个标点符号,字斟句酌,废寝忘食。他在科研工作中以谦和宽容的态度对待每一位同事和学生,以严谨求实的学风对待每一个科研项目,在他的周围凝聚了多个学科的同志,形成了一支医工结合的研究团队。他所领导的团队克服了诸多困难取得了创新成果,并通过坚持不懈的努力走出了一条成果转化的成功道路。

丁海曙教授一直坚持从事党政工作,是清华大学“双肩挑”干部的优秀代表。在繁重的教学科研工作之外,丁海曙教授曾先后担任过政治辅导员、班主任、教务处教学研究科副科长、教改组副组长、教研部主任、党支部书记等党政职务。曾荣获清华大学校级先进工作者,清华大学优秀共产党员等光荣称号。在这些党政工作岗位,丁海曙教授把“不唯上,不唯书,只唯实;交换,对比,反复”作为自己的座右铭,在学科建设、学生培养、党组织建设等方面深入实际调查研究,坚持理论联系实际,坚持不懈地推动工作,得到师生的广泛认可。在担任电工学教研部主任期间,团结全体同志,既出色地完成了电工学的教学,又积极推进了生物医学工程的学科建设;在担任生物医学工程系党支部书记期间,组织并参与了生物医学工程的学科规划,积极了解国际一流大学生物医学工程专业的课程设置和培养方案,写出了详细的调研报告,还积极联系向学校领导汇报。丁海曙教授一贯拥护党的领导,忠实执行党的路线方针和政策,服从党组织的安排与调动,一切以组织和集体利益为重,务实求真,与时俱进,无愧为中国共产党的优秀党员!

丁海曙教授在与疾病作斗争过程中的乐观、无畏与坚强令人敬佩。丁海曙教授的逝世是我系的一大损失!我们失去了一位好老师、好同志!

清华大学  
光谱学与光谱分析期刊社  
2009 年 9 月