

丙酮分子团簇结构的量子化学从头计算研究*

许雪松, 胡 湛, 金明星, 刘 航, 丁大军

(吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130023)

摘 要: 采用 HF/3-21G* 方法对丙酮分子团簇体系 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ ($n=2-5$) 进行了全优化. 用密度泛函 B3LYP/6-31+G** 方法计算了各个体系的总能量. 通过计算不同体系的振动频率, 确定得到的结构是否对应于体系的稳定构型. 对计算结果进行了分析和讨论, 结果表明, 环形结构较线形结构更为稳定.

关键词: 丙酮; 团簇; 从头计算

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

近一二十年来, 团簇科学的研究获得了飞速发展, 对团簇结构、组成、光谱及其反应动力学的研究已引起广大研究者的兴趣^[1,2], 有关这方面的研究工作越来越多. 团簇是介于气相和凝聚相之间的一种中间状态, 通过对它的研究, 可以弄清从孤立的分子到凝聚态物质过渡中的各种物理和化学问题, 对于深刻理解凝聚态化学反应以及寻找新型材料等都具有很重要的意义.

分子团簇的研究是团簇科学中的一个重要的研究方向. 有机分子团簇一般由几个到几十个乃至几百个分子通过 Van der Waals 力或氢键形成的分子聚集体. 通过对分子团簇的深入研究, 可以逐步加深对溶剂化作用、液相化学反应等的认识. 其中对通过氢键而形成的分子团簇的研究占有十分重要的位置. 这是因为氢键不仅存在于一些重要的溶剂中, 而且在生物体系中大量存在, 它在很大程度上影响着物质的各种物理和化学性质, 如溶解性、熔沸点、构型、化学反应活性等, 特别是氢键对于生物大分子的空间结构和功能起着十分重要甚至是决定性的作用.

近年来, 由于激光、同步辐射、分子束和飞行

时间质谱等实验技术的应用, 分子团簇的研究已成为一个非常活跃的领域. 目前除了某些团簇能获得其光谱数据外, 大多数团簇的结构还是依据质谱的结果进行推测. 然而, 量子化学的方法可以解释和预测团簇结构, 人们应用量子化学的方法对一些团簇的结构进行了理论研究, 如 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ^[3], $(\text{NH}_3)_n$ ^[4,5] 和 $(\text{MeOH})_n$ ^[6] 等. 实验和理论相结合, 加深了对这些团簇的结构和稳定性的认识, 并为最终揭示物质由分子向凝聚相的过渡提供重要依据.

量子化学从头计算是求解多粒子、多电子体系的量子体系的量子理论全电子计算方法, 已成为从理论上探讨分子体系结构与性质的重要工具. 对中小分子体系, 利用涉及电子相关的高水平算法和较完备的基组, 在分子结构、能量及各光谱性质等多方面可以获得与实验非常一致的结果, 并准确预言一些未知及亚稳态分子的有关性质和规律, 这标志着人们完全从理论出发, 探讨物质的各类性质已成为可能.

酮类分子具有丰富、典型的物理化学性质, 一直是人们关注与研究对象. 丙酮是结构最简单的酮类分子, 是光化学领域人们研究较多的体系之一. 本文选择丙酮分子团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ ($n=2-5$) 作为研究对象, 用量子化学从头计算方法研究丙

收稿日期: 2002-03-05; 修改日期: 2002-04-28

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19925416, 10174026); 高等学校骨干教师资助计划; 理论化学计算国家重点实验室开放课题资助项目

作者简介: 许雪松(1970-), 女(汉族), 辽宁沈阳人, 博士研究生, 从事原子、分子或团簇体系的结构及动力学过程理论研究.

酮团簇的结构.

2 计算方法

用 Gaussian98 程序对丙酮分子团簇的结构进行了计算. 首先采用 HF/3-21G, HF/4-31G, HF/6-31G 和 HF/6-31G** 等计算方法对各种可能存在的构型进行了尝试性优化. 由于分子团簇体系很大, 受计算机时间和机器条件的限制, 计算过程中通过对计算结果和机器资源利用情况的比较知道, 需选用适当基组进行计算, 为此, 在保证精确性的情况下采用 HF/3-21G* 基组进行体系的全优化. 为提高计算体系能量的可靠性, 又选用了含电子相关效应的密度泛函(B3LYP)方法^[7-9], 在 6-31+G** 基组下计算了体系的总能量. 同时通过计算频率, 确定得到的结构是否对应于体系的稳定构型.

3 结果与讨论

对同一个分子团簇体系(这里选用 $n=4$ 丙酮团簇的环形结构体系)在 HF/3-21G*, HF/4-31G, HF/6-31G 和 HF/6-31G** 等水平下进行尝试性优化, 部分计算结果见表 1. 从表中数据可以看出, C—C, C—H 以及 C—O 键的键长变化很小, 最大的差值还不到 0.023\AA , 各个键角的变化幅度也很小, 最大的相差 0.96° . 表明用 HF/3-21G* 优化可以对分子的构象稳定性作出正确的判断, 且很省机时, 因此在优化体系构型时全部采用 HF/3-21G* 方法. 而在计算体系的总能量时, 考虑电子相关效应的影响, 采用密度泛函 B3LYP/6-31+G** 方法.

表 1 $n=4$ 丙酮团簇不同算法给出的部分结构参数

| | | HF/3-21G* | HF/4-31G | HF/6-31G | HF/6-31G** |
|------------------------|-------|-----------|----------|----------|------------|
| 键长 (\AA) | C—C | 1.509 | 1.499 | 1.500 | 1.509 |
| | C—H | 1.080 | 1.079 | 1.08 | 1.081 |
| | C—O | 1.218 | 1.22 | 1.224 | 1.197 |
| 键角 ($^\circ$) | C—C—C | 115.008 | 117.124 | 117.438 | 116.807 |
| | H—C—C | 110.155 | 110.077 | 110.099 | 109.845 |
| | O—C—C | 122.469 | 121.430 | 121.274 | 121.593 |

单个丙酮分子的骨架(3 个碳 1 个氧)几乎是在一个平面上, 两个甲基上各有 1 个氢原子几乎是在分子骨架平面上, 与骨架平面的最大偏离只有 1° 左右, 其它 4 个氢原子几乎是对称等距地分布在骨架

平面两侧, 整个分子具有较为严格的对称性.

图 1 是通过计算得到的丙酮分子团簇的立体结构图(这里将 H 原子隐藏掉了, 只给出了决定丙酮骨架结构的 C 原子和 O 原子的编号). 从表 2 中的数据可以看出, 图 1(b)这种半环状或者说是垂直情况时体系的总能量最低, 说明 $n=2$ 时, 2 个丙酮分子处于这种位置关系时比较稳定. 图 1(a)这种反平行排列的稳定程度就要较图(b)差一些. 由于篇幅所限, 表 3 只给出图 1 中(c)立体结构图的结构参数. 图 1(a)和(b)是 2 个分子团簇的构型. 图 1(a)中的 2 个分子的骨架平面是平行的, 而 2 个分子的整体位置是相反的. 图 1(b)中的 2 个分子骨架平面几乎是垂直的, 由于当 $n=3, 4, 5$ 时, 丙酮团簇的立体结构均以环形最为稳定, 这样也可以把这种情况视为半环状结构. 在计算体系总能量的同时, 还进行了频率验证, 两种情况均没有出现虚频, 证明它们都是势能面上的稳定点.

表 2 图 1 中对应立体结构体系的总能量 Hartree*

| | | | |
|--------|----------|--------|----------|
| $E(a)$ | -386.351 | $E(b)$ | -386.352 |
| $E(c)$ | -579.533 | $E(d)$ | -579.529 |
| $E(e)$ | -772.713 | $E(f)$ | -965.891 |

* 1 Hartree = 27.2114 eV

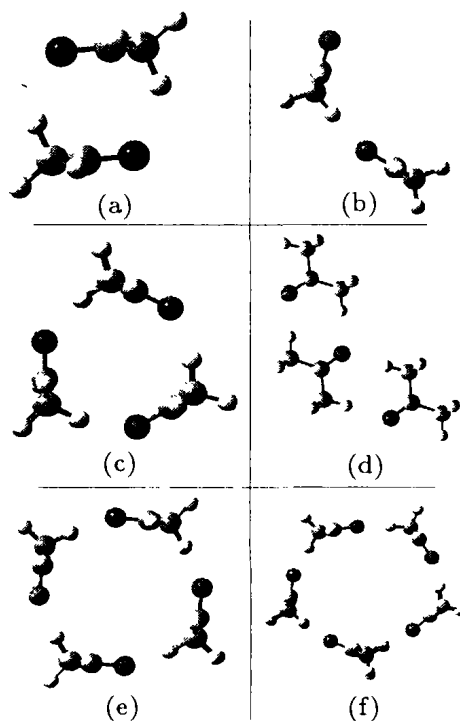


图 1 丙酮分子团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ ($n=2, 3, 4, 5$) 的立体结构图

图 1 中(c)和(d)是 3 个丙酮分子的立体结构图. 优化及用频率验证的最终结果都表明, 环形排列和线形排列两种情况体系均处于稳定状态. 而表

2 中的能量的计算结果又告诉我们, 丙酮分子环形排列时体系的能量低, 说明这种情况体系更加稳定.

表 3 图 1(c)中 $n=3$ 时丙酮分子团簇的结构参数

| 键长/(Å) | | 键角/(°) | | 二面键角/(°) | |
|---------|-------|-------------|---------|-----------------|----------|
| C1 | | | | | |
| C2—C1 | 1.525 | | | | |
| O3—C2 | 1.238 | O3—C2—C1 | 121.451 | | |
| C4—C2 | 1.518 | C4—C2—C1 | 115.001 | C4—C2—C1—O3 | -179.997 |
| H5—C1 | 1.097 | H5—C1—C2 | 109.963 | H5—C1—C2—O3 | 121.080 |
| H6—C1 | 1.091 | H6—C1—C2 | 109.719 | H6—C1—C2—O3 | 0.156 |
| H7—C1 | 1.097 | H7—C1—C2 | 109.937 | H7—C1—C2—O3 | -120.726 |
| H8—C4 | 1.093 | H8—C4—C2 | 110.961 | H8—C4—C2—C1 | -179.798 |
| H9—C4 | 1.098 | H9—C4—C2 | 109.492 | H9—C4—C2—C1 | 58.716 |
| H10—C4 | 1.098 | H10—C4—C2 | 109.519 | H10—C4—C2—C1 | -58.271 |
| C11—O3 | 5.553 | C11—O3—C2 | 109.572 | C11—O3—C2—C1 | 179.894 |
| C12—C11 | 1.518 | C12—C11—O3 | 11.974 | C12—C11—O3—C2 | 0.385 |
| O13—C12 | 1.244 | O13—C12—C11 | 122.301 | O13—C12—C11—O3 | -179.338 |
| C14—C12 | 1.518 | C14—C12—C11 | 115.397 | C14—C12—C11—O3 | 0.604 |
| H15—C11 | 1.098 | H15—C11—O3 | 102.731 | H15—C11—O3—C2 | 125.588 |
| H16—C11 | 1.092 | H16—C11—O3 | 123.354 | H16—C11—O3—C2 | 0.958 |
| H17—C11 | 1.098 | H17—C11—O3 | 102.797 | H17—C11—O3—C2 | -123.555 |
| H18—C14 | 1.093 | H18—C14—C12 | 111.377 | H18—C14—C12—C11 | -179.636 |
| H19—C14 | 1.098 | H19—C14—C12 | 109.301 | H19—C14—C12—C11 | 58.742 |
| H20—C14 | 1.098 | H20—C14—C12 | 109.350 | H20—C14—C12—C11 | -57.903 |
| C21—O13 | 3.265 | C21—O13—C12 | 126.307 | C21—O13—C12—C11 | -0.615 |
| C22—C21 | 1.518 | C22—C21—O13 | 110.907 | C22—C21—O13—C12 | -0.653 |
| O23—C22 | 1.238 | O23—C22—C21 | 123.549 | O23—C22—C21—O13 | 0.454 |
| C24—C22 | 1.525 | C24—C22—C21 | 114.999 | C24—C22—C21—O13 | -179.577 |
| H25—C21 | 1.098 | H25—C21—O13 | 109.860 | H25—C21—O13—C12 | -121.876 |
| H26—C21 | 1.093 | H26—C21—C22 | 110.955 | H26—C21—C22—O23 | 0.344 |
| H27—C21 | 1.098 | H27—C21—O13 | 110.009 | H27—C21—O13—C12 | 120.623 |
| H28—C24 | 1.091 | H28—C24—C22 | 109.721 | H28—C24—C22—C21 | -179.881 |
| H29—C24 | 1.097 | H29—C24—C22 | 109.947 | H29—C24—C22—C21 | 59.222 |
| H30—C24 | 1.097 | H30—C24—C22 | 109.954 | H30—C24—C22—C21 | -58.969 |

图 1 中(e)和(f)分别是 $n=4$ 和 $n=5$ 时丙酮团簇的环形立体结构图. 诸多的计算结果表明, 4 个或 5 个丙酮构成的团簇环形排列时体系的能量最低, 通过频率验证没有虚频存在, 说明这种排列方

式构成的体系最稳定. 相同组成的丙酮分子团簇的线形排列情况我们也进行计算, 虽然能优化出稳定点, 但频率验证却出现了虚频, 说明线形排列时体系是不稳定的, 还有向其它排列情况转化的趋势.

4 结论

在 HF/3-21G* 和 B3LYP/6-31+G** 等理论水平上的从头计算结果表明, 对 2 个丙酮分子构成的团簇体系, 2 个分子反平行和接近垂直排列时团簇体系均较为稳定, 垂直排列时更稳定一些. 3 个丙酮分子呈环形和线形排列时, 整个体系都处于稳

定状态, 不过环形排列较线形排列体系更为稳定. 由 4 个和 5 个丙酮分子所构成的团簇体系, 环形排列时体系的能量最低, 是稳定结构, 而线形排列时体系出现不稳定状态, 还有进一步向稳定状态转化的趋势.

参 考 文 献:

- [1] Castro M, Salahub D R. Density-functional Calculations for Small Iron Clusters: Fe_n , Fe_n^+ , and Fe_n^- for $n \leq 5$ [J]. Phys Rev, 1994, **B49**(17): 11 842.
- [2] Li Y, Raeker T J, DePristo A E. Step-facilitated Dissociation of Small Metal Clusters: A molecular-dynamics study [J]. Phys Rev, 1994, **B50**(19): 14 742.
- [3] Xantheas S S, Dunning T H Jr. Ab Initio Studies of Cyclic Water Clusters $(H_2O)_n$, $n = 1 - 6$: I Optimal structures and vibrational spectra[J]. Chem Phys, 1993, **99**(11): 8 774.
- [4] Hirao K, Fujikawa T, Konishi H. A Theoretical Study of Ammonia Polymers and Cluster Ions[J]. Chem Phys Lett, 1984, **104**(2-3): 184.
- [5] Tao F M, Klemperer W. Ab Initio Search for the Equilibrium Structure of the Ammonia Dimer[J]. Chem Phys, 1993, **99**(8): 5 976.
- [6] Curtiss L A. Molecular Orbital Studies of Methanol Polymers Using a Minimal Basis Set[J]. Chem Phys, 1977, **67**(3): 1 144.
- [7] Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density[J]. Phys Rev, 1988, **B37**(2): 785.
- [8] Becke D A. Density-functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior[J]. Phys Rev, 1988, **A38**(6): 3 098.
- [9] Miehlich B, Savin A, Stoll H, *et al.* Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr[J]. Chem Phys Lett, 1989, **157**(3): 200.

ab Initio Study on the Configuration of Acetone Cluster*

XU Xue-song, HU Zhan, JIN Ming-xing, LIU Hang, DING Da-jun

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: The acetone clusters are studied by *ab initio* calculations. HF/3-21G* method is used to optimize the configurations for all kinds of systems. B3LYP/6-31+G** method is adopted to calculate the total energy of the systems. We also calculate the vibration frequencies in order to investigate whether the system corresponds to stable geometries. All results show that ring structure is more stable than linear structure for the acetone clusters of $(CH_3COCH_3)_n$ ($n=2, 3, 4, 5$).

Key words: acetone; cluster; *ab initio* calculation

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China (19925416, 10174026)