

## 星际尘埃 $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$ ( $x = 0 \sim 3$ ) 与 $\text{HC}_5\text{-}_x\text{NC}_x$ ( $x = 0 \sim 5$ ) 分子的 DFT 研究

王 进      张允武\*      盛六四

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230026)

**摘要** 运用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,计算了星际尘埃  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$  分子及它们的同分异构体的分子结构、相对稳定性、偶极矩、转动常数等. 对于  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ),  $\text{HC}_3\text{N}$  分子比其它的异构体要稳定. 将计算所得的  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_2\text{NC}$  的转动常数  $B_0$  与实际的观测值  $B_0$  相比较,发现两者能较好地吻合. 比较  $\text{HC}_5\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 5$ ) 的各同分异构体的总能量,发现  $\text{HC}_5\text{N}$  的相对稳定性最高,但它的偶极矩相对较低. 将  $\text{HC}_5\text{N}$  的转动常数  $B_0$  的理论计算值与实际观测值进行比较,其相对标准误差仅 0.6%.

**关键词** 多丙炔腈, 密度泛函理论, 转动常数, 偶极矩

## Study of Interstellar Medium $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$ ( $x = 0 \sim 3$ ) and $\text{HC}_5\text{-}_x\text{NC}_x$ ( $x = 0 \sim 5$ ) by Density Functional Theory

WANG, Jin      ZHANG, Yun-Wu\*      SHENG, Liu-Si

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The molecular structures, relative stabilities, dipole moments and rotational constants of  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$  and their isomers are calculated by B3LYP/6-311++G\*\*. In  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ),  $\text{HC}_3\text{N}$  is found to be the most stable structure. The rotational constants  $B_0$  values of  $\text{HC}_3\text{N}$  and  $\text{HC}_2\text{NC}$  which are obtained from B3LYP/6-311++G\*\* are almost exactly in accordance with the experimental values. In  $\text{HC}_5\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 5$ ),  $\text{HC}_5\text{N}$  is found to be more stable than other isomers, but its dipole moment is relatively small. For the rotational constants  $B_0$  of  $\text{HC}_5\text{N}$ , the relative standard deviation between the calculated value and the experimental value is only 0.6%.

**Key words** cyanopolyacetylenes, density functional theory, rotational constant, dipole moment

自从多丙炔腈  $\text{HC}_n\text{N}$  ( $n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, \dots$ )<sup>[1~5]</sup>在宇宙气云中被发现以来,对于这类大的有机分子的研究日益引起人们的关注. 由于这些分子在通常的实验室条件下难以稳定地存在,因此从实验上研究它们的物性参数很困难. 然而通过理论计算,可预测这些尘埃分子的结构、能量、偶极矩、转动常数等.

Kawaguchi 等<sup>[6]</sup>用 45 m 的望远镜在 TMC-1 星云

中同时探测到了  $\text{HC}_3\text{N}$  和它的异构体  $\text{HC}_2\text{NC}$ ,  $\text{C}_3\text{NH}$ , 测定了它们的转动常数  $B_0$ , 并在 HF/6-31G\* 和 MP2/6-31G\* 水平上,对它们进行了从头算,得到了转动常数的理论计算值.

我们运用密度泛函理论,在 B3LYP/6-311++G\*\*水平上对  $\text{HC}_3\text{N}$  和  $\text{HC}_5\text{N}$  的所有同分异构体的分子结构和相对稳定性进行了研究,发现多丙炔腈

\* E-mail: ywzhang@ustc.edu.cn

Received February 7, 2002; revised April 15, 2002; accepted June 30, 2002.

国家自然科学基金(No. 29803008)资助项目.

系列团簇分子的结构主要以直链型为主. 这种直链型的结构也在不同的团簇离子系列中都存在. Liu 等<sup>[7]</sup>对直链构型的  $C_nAl^+$  ( $n = 1 \sim 11$ ) 进行优化, 计算了体系的能量. Tang 等<sup>[8]</sup>对脉冲激光束产生的碳氮二元簇离子的结构进行推测, 认为随成簇氮原子数的增加, 它们的结构由一维直链向二维芳环转化. Liu 等<sup>[9]</sup>应用从头计算法, 在 HF/6-31 + G<sup>\*</sup> 水平上, 优化了  $HC_nS^+$  和  $HSC_n^+$  ( $n = 1 \sim 9$ ) 的几何构型, 发现这两类同分异构簇离子都以直链型的结构稳定存在.

## 1 计算方法

$HC_3N$  和  $HC_5N$  分子的所有同分异构体的几何构型首先在 HF/STO-3G 水平上优化出初步结果, 然后在 B3LYP/6-311 + G<sup>\*</sup> 水平上进行精确优化, 并作频率分析, 确定稳定的构型. 将计算得到的转动常数与实验值进行比较, 对计算结果进行评估. 全部计算使用 Gaussian 98/DFT<sup>[10]</sup> 程序, 在 Pentium 1.7 GHz 微机上完成.

## 2 结果和讨论

### 2.1 $HC_{3-x}NC_x$ ( $x = 0 \sim 3$ ) 分子的几何构型

$HC_{3-x}NC_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) 分子的稳定几何构型如图 1 所示, 根据频率分析的结果, 具有直线型结构, 其点群对称性为  $C_{\infty v}$  的  $HC_3N$ ,  $HC_2NC$ ,  $HCNC_2$  分子, 它们的振动光谱频率全为实频, 而无虚频, 说明它们的稳定结构为直线型结构.  $C_3NH$  分子的结构为折线型, 其点群对称性为  $C_s$ , CNH 的键角为  $140.1^\circ$ ; 根据频率分析的结果, 这种结构的分子的振动光谱频率全为实频, 无虚频, 表明  $C_3NH$  分子是以折线型的结构稳定存在的. 分析这四种稳定分子的键长参数, 发现  $HC_3N$  分子的碳碳键、碳氮键的键长明显不同于  $C_3NH$  分子碳碳键、碳氮键的键长. 说明两者之间键的分布明显不同, 因而其稳定结构也明显不同. 在  $HC_3N$  分子中, 两个碳碳键长之差为  $0.0165$  nm; 而在  $C_3NH$  分子中, 两个碳碳键长之差为  $0.0034$  nm. 可以看出前者明显要高于后者, 这表明  $C_3NH$  分子中的碳碳键的离域程度要大于  $HC_3N$  分子中的碳碳键的离域程度.  $HC_3N$  分子的结构倾向于单叁键交错分布, 而  $C_3NH$  分子的结构则倾向于双键共轭分布. 对于  $HC_{3-x}NC_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) 系列分子, 随着  $x$  的变化, 分子结构逐渐从单叁键交错分布向双键共轭分布过

渡. 氮原子是影响碳碳键离域程度的重要因素. 比较  $HC_3N$ ,  $C_3NH$  分子的前沿轨道 HOMO, HOMO-1, 从图 2, 图 3 中可以看出, 两者的成键特性不同. 在  $C_3NH$  分子中, HOMO-1 轨道上离域键的形成也说明存在着遍及整个分子的化学键, 因而  $C_3NH$  的分子结构的离域程度较高.

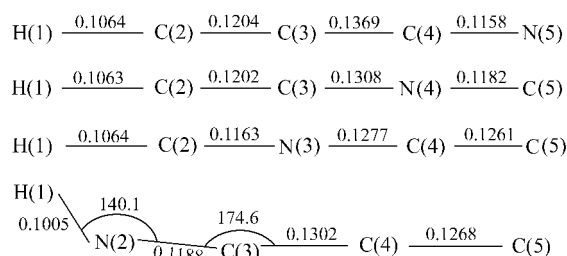


图 1  $HC_{3-x}NC_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) 分子的同分异构体的平衡几何构型 [键长: 0.1 nm, 键角: ( $^\circ$ )]

Figure 1 The stable structures of  $HC_{3-x}NC_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) molecules [bond length: 0.1 nm; bond angle: ( $^\circ$ )]

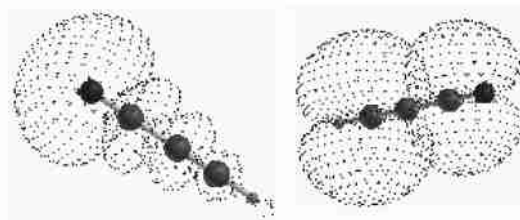


图 2  $HC_3N$  的 HOMO, HOMO-1 分子轨道

Figure 2 HOMO, HOMO-1 orbitals of  $HC_3N$  molecule

Kawaguchi<sup>[6]</sup>用 HF/6-31G<sup>\*</sup> 方法预测了 HCCCN 分子中碳碳叁键的键长为  $0.1185$  nm, 碳氮叁键的键长为  $0.1136$  nm; 用 MP2/6-31G<sup>\*</sup> 方法预测了 HCCCN 分子中碳碳叁键的键长为  $0.1222$  nm, 碳氮叁键的键长为  $0.1186$  nm; 而根据我们在 B3LYP/6-311 + G<sup>\*</sup> 水平上计算的结果,  $HC_3N$  分子中碳碳叁键的键长为  $0.1204$  nm, 碳氮叁键的键长为  $0.1158$  nm. Costain 等<sup>[11]</sup>从实验上测定了 HCCCN 分子的碳碳叁键的键长为  $0.1205$  nm, 碳氮叁键的键长为  $0.1159$  nm. 可见, 运用密度泛函理论预测分子的几何参数, 明显优于 HF, MP2 方法得到的结果, 能与实验测定值很好地吻合.

### 2.2 $HC_{3-x}NC_x$ ( $x = 0 \sim 3$ ) 分子的稳定性与偶极矩

在实际的观测中,  $HC_3N$  分子最早被 Turner<sup>[1]</sup> 等发现. 随着探测技术的发展,  $HC_2NC$ ,  $C_3NH$  分子又相继被发现<sup>[6]</sup>. Kawaguchi 等<sup>[6]</sup>认为在  $HC_{3-x}NC_x$  ( $x$

$=0\sim3$ ) 分子中,  $\text{HCNC}$ ,  $\text{C}_3\text{NH}$  分子的稳定性要弱于  $\text{HC}_3\text{N}$  分子, 在星云中存在的含量低, 其转动跃迁的谱线弱, 检测较困难. 那么  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) 分子中的几种异构体的相对稳定性究竟如何呢? 因为分子的电子总能量是衡量其稳定性的重要标志, 我们运用 DFT 中的 B3LYP 方法计算了  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) 分子的几种异构体的能量.

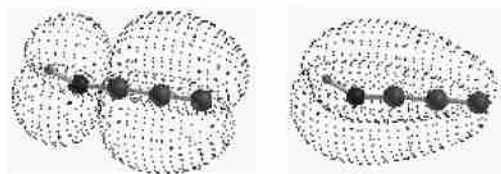


图 3  $\text{C}_3\text{NH}$  的 HOMO, HOMO-1 分子轨道

Figure 3 HOMO, HOMO-1 orbitals of  $\text{C}_3\text{NH}$  molecule

B3LYP/6-311++G\*\* 计算的结果, 如表 1 所示, 在  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) 中,  $\text{HC}_3\text{N}$  分子的能量比另外几种异构体的能量要低, 而  $\text{HCNC}_2$  分子的能量比另外几种异构体的能量要高, 其中  $\text{HCNC}_2$  分子的能量比  $\text{HC}_3\text{N}$  分子的能量高 3.2 eV. 说明  $\text{HC}_3\text{N}$  分子在这几种异构体中是最稳定的; 而  $\text{HCNC}_2$  分子的相对稳定性最差. 将我们计算所得的能量值与 Kawaguchi<sup>[6]</sup>的结果比较, 发现尽管选择不同的计算方法所得到的电子总能量数值不同, 但这几种异构体的相对稳定性是一致的, 即相对稳定性的顺序都为  $\text{HC}_3\text{N} > \text{HC}_2\text{NC} > \text{C}_3\text{NH} > \text{HCNC}_2$ .

分析  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_2\text{NC}$ ,  $\text{HCNC}_2$ ,  $\text{C}_3\text{NH}$  的偶极矩, 可以看出  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_2\text{NC}$  两种分子的偶极矩较低, 而  $\text{HCNC}_2$ ,  $\text{C}_3\text{NH}$  两种分子的偶极矩较高. 根据上述对  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) 分子中的几种异构体的相对稳定性的分析, 不难发现, 它们的偶极矩的高低与其相对稳定性的高低相反. 对于目前的接收装置, 分子的偶极矩越高, 极性越强, 越容易探测. 尽管  $\text{C}_3\text{NH}$  的

总能量比  $\text{HC}_3\text{N}$  的总能量高 186.95 kJ/mol, 但它的偶极矩却比  $\text{HC}_3\text{N}$  高 1.55 D. 因此, Kawaguchi 等<sup>[6]</sup>在 TMC-1 星云中同时探测到了  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_3\text{NH}$  分子.

### 2.3 $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$ ( $x=0\sim3$ ) 分子的转动常数

根据理论计算得到的丙炔腈分子的物性常数中, 目前只有转动常数可与直接观测的结果相比较, 因此转动常数  $B_0$  成为对计算结果进行评价的重要参数. 对  $\text{HC}_3\text{N}$  分子, 运用 B3LYP 方法得到的转动常数  $B_0$  为 4581 MHz, 直接观测的转动常数  $B_0$  为 4549 MHz, 两者的相对标准误差仅为 0.7%; 而通过 HF/6-31G\*, MP2/6-31+G\*<sup>[6]</sup>得到的转动常数  $B_0$  分别为 4605 MHz, 4467 MHz, 它们与直接观测的转动常数  $B_0$  之间的相对标准误差分别为 1.23%, 1.80%. 对  $\text{HC}_2\text{NC}$  分子, 运用 B3LYP 方法得到的转动常数  $B_0$  为 4943 MHz, 直接观测的转动常数  $B_0$  为 4984 MHz, 两者的相对标准误差仅为 0.82%; 而通过 HF/6-31G\*, MP2/6-31+G\*<sup>[6]</sup>得到的转动常数  $B_0$  分别为 5039 MHz, 4876 MHz, 它们与直接观测的转动常数  $B_0$  之间的相对标准误差分别为 1.43%, 1.85%. 根据上述的分析, 可以看出, 运用 B3LYP 方法计算的结果, 要优于 HF, MP2 所取得的结果, 能与实际的观测值更好地吻合.

### 2.4 $\text{HC}_5\text{-}_x\text{NC}_x$ ( $x=0\sim5$ ) 分子的几何构型

在 B3LYP/6-311++G\*\* 水平上, 优化所得的  $\text{C}_5\text{NH}$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$  及它们的同分异构体的几何构型如图 4 所示. 具有直线型结构, 其点群对称性为  $C_\infty$  的  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{HC}_4\text{NC}$ ,  $\text{HC}_3\text{NC}_2$ ,  $\text{HC}_2\text{NC}_3$ ,  $\text{HCNC}_4$  分子, 它们的振动光谱频率全为实频, 而无虚频, 说明它们的稳定结构为直线型结构.  $\text{C}_5\text{NH}$  分子的结构为折线型, 其点群对称性为  $C_s$ , CNH 的键角为  $133.9^\circ$ ; 根据频率分析的结果, 这种结构的分子的振动光谱频率全为实频, 无虚频, 表明  $\text{C}_5\text{NH}$  分子是以折线型的结构稳定存在的. 在  $\text{HC}_5\text{N}$  分子中, C(2)—C(3), C(4)—C(5) 之间的键长分别为 0.1208 nm, 0.1214 nm; C(3)—C(4), C(5)—C(6) 之间的键长分别为 0.1356 nm,

表 1  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) 分子的同分异构体的总能量  $E$ , 偶极矩  $\mu$  和转动常数  $B_0$

Table 1 Total energies  $E$ , dipole moments  $\mu$  and rotational constants  $B_0$  for  $\text{HC}_3\text{-}_x\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) molecules

分子	B3LYP/6-311++G**					实测值
	$E/\text{Hartree}$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\mu/\text{D}$	$\mu/\text{D}$	$B_0/\text{MHz}$	$B_0/\text{MHz}$
$\text{HC}_3\text{N}$	-169.596439	0	3.92	0	4581.3	4549 <sup>a</sup>
$\text{HC}_2\text{NC}$	-169.555371	107.87	2.96	-0.96	4984.4	4968 <sup>b</sup>
$\text{HCNC}_2$	-169.480169	305.41	7.19	3.92	5005.4	—
$\text{C}_3\text{NH}$	-169.525275	186.95	5.47	1.55	4660.1	—

<sup>a</sup> 取自文献[11], <sup>b</sup> 取自文献[12].

0.1361 nm, 因此可推测  $\text{HC}_5\text{N}$  的分子结构呈较明显的单叁键分布. 而在  $\text{C}_5\text{NH}$  分子中, 所有的碳碳键的键长差别小, 都介于标准的碳碳单键和碳碳叁键的键长之间, 说明它的分子结构呈现较明显的双键共轭分布. 对于  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim5$ ) 系列分子, 观察碳碳键的键长, 不难发现, 随着  $x$  的变化, 分子结构逐渐从单叁键交错分布向双键共轭分布过渡.

在  $\text{C}_5\text{NH}$  分子中, 不同碳碳键的键长差值平均为 0.003 nm; 而在  $\text{HC}_5\text{N}$  分子中, 不同碳碳键的键长差值平均为 0.015 nm. 可以看出  $\text{C}_5\text{NH}$  分子的碳碳键的离域程度远高于  $\text{HC}_5\text{N}$  分子的碳碳键的离域程度. 在  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=1\sim4$ ) 分子中, 氮原子将碳链分成两部分, 每部分都有不同的离域程度, 氮原子和其毗邻的碳原子所形成的碳氮键的键长明显不同. 例如在  $\text{HC}_4\text{NC}$  分子中,  $\text{C}(5)-\text{N}(6)$ ,  $\text{N}(6)-\text{C}(7)$  之间的键长分别为 0.1301 nm, 0.1185 nm; 在  $\text{HC}_3\text{NC}_2$  分子中,  $\text{C}(4)-\text{N}(5)$ ,  $\text{N}(5)-\text{C}(6)$  之间的键长分别为 0.1175 nm, 0.1271 nm; 在  $\text{HC}_2\text{NC}_3$  分子中,  $\text{C}(3)-\text{N}(4)$ ,  $\text{N}(4)-\text{C}(5)$  之间的键长分别为 0.1291 nm, 0.1185 nm; 在  $\text{HCNC}_4$  分子中,  $\text{C}(2)-\text{N}(3)$ ,  $\text{N}(3)-\text{C}(4)$  之间的键长分别为 0.1169 nm, 0.1263 nm. 另外, 比较  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{NH}$  分子的前沿轨道 HOMO, HOMO-1, 从图 5, 图 6 中可以看出, 两者的成键特性不同. 在  $\text{C}_5\text{NH}$  分子中, HOMO-1 轨道上离域大  $\pi$  键的形成也说明存在着遍及整个分子的化学键, 因而  $\text{C}_5\text{NH}$  的分子结构的离域程度较高.

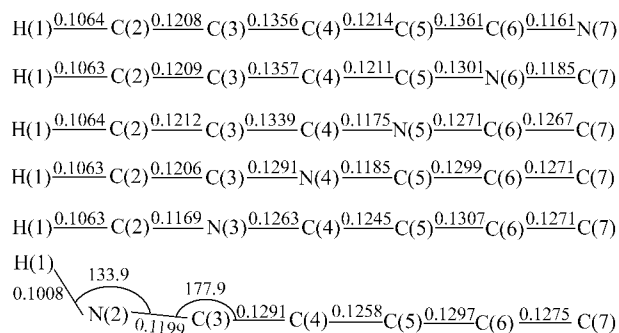


图 4  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim5$ ) 分子的同分异构体的平衡几何构型 [键长: 0.1 nm, 键角: ( $^\circ$ )]

Figure 4 The stable structures of  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim5$ ) molecules [bond length: 0.1 nm; bond angle: ( $^\circ$ )]

## 2.5 $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$ ( $x=0\sim5$ ) 分子的稳定性与偶极矩

根据 B3LYP/6-311++G\*\* 计算的结果, 在  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim5$ ) 中, 不同异构体之间的相对稳定性的顺序为  $\text{HC}_5\text{N} > \text{HC}_4\text{NC} > \text{C}_5\text{NH} > \text{HC}_2\text{NC}_3 >$

$\text{HC}_3\text{NC}_2 > \text{HCNC}_4$ . 可以看出,  $\text{HC}_5\text{N}$  分子的相对稳定性最强, 而  $\text{HCNC}_4$  分子的相对稳定性最弱,  $\text{HCNC}_4$  分子的总能量比  $\text{HC}_5\text{N}$  分子的总能量高 3.54 eV. 另外,  $\text{HC}_5\text{N}$  分子的总能量比  $\text{C}_5\text{NH}$  分子的总能量低 210.26 kJ/mol, 而依据前面的分析,  $\text{HC}_3\text{N}$  的总能量比  $\text{C}_3\text{NH}$  的总能量低 186.95 kJ/mol. 因此, 可以推测, 随着多丙炔腈  $\text{HC}_n\text{N}$  的  $n$  的增加,  $\text{HC}_n\text{N}$  与  $\text{C}_n\text{NH}$  之间的能量间隙也在增大. 这与 Silva 等<sup>[13]</sup> 报道的结果相一致.

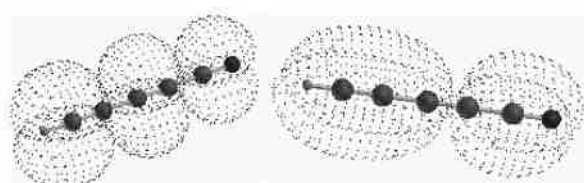


图 5  $\text{HC}_5\text{N}$  的 HOMO, HOMO-1 分子轨道

Figure 5 HOMO, HOMO-1 orbitals of  $\text{HC}_5\text{N}$  molecule

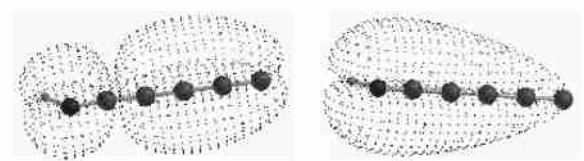


图 6  $\text{C}_5\text{NH}$  的 HOMO, HOMO-1 分子轨道

Figure 6 HOMO, HOMO-1 orbitals of  $\text{C}_5\text{NH}$  molecule

比较  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim5$ ) 的不同异构体之间的偶极矩, 可以看出它们大小排列的顺序为  $\text{HCNC}_4 > \text{HC}_3\text{NC}_2 > \text{C}_5\text{NH} > \text{HC}_2\text{NC}_3 > \text{HC}_5\text{N} > \text{HC}_4\text{NC}$ . 不难发现, 相对稳定性较高的分子如  $\text{HC}_5\text{N}$ ,  $\text{HC}_4\text{NC}$ , 它们的偶极矩则较低; 而相对稳定性较低的分子如  $\text{HCNC}_4$ ,  $\text{HC}_3\text{NC}_2$  的偶极矩则较高. 这与前面  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim3$ ) 分子的分析结果相一致. 对于多丙炔腈  $\text{HC}_n\text{N}$  这类有机分子, 有些异构体的相对稳定性较弱, 在星云中的丰度分布较低, 但它们的偶极矩较高, 极性较大, 转动跃迁的谱线依然能够检测到.

另外比较  $\text{HC}_5\text{N}$  分子和  $\text{C}_5\text{NH}$  的偶极矩, 发现后者比前者高 2.43 D, 与  $\text{C}_3\text{NH}/\text{HC}_3\text{N}$  的偶极矩的差值 1.55 D 相比, 要明显增大. 因此, 随着多丙炔腈  $\text{HC}_n\text{N}$  的  $n$  的增加,  $\text{HC}_n\text{N}/\text{C}_n\text{NH}$  的极性差别也越大. 这种变化的趋势与前面  $\text{HC}_n\text{N}/\text{C}_n\text{NH}$  的能量间隙的变化趋势相一致.

## 2.6 $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$ ( $x=0\sim5$ ) 分子的转动常数

通过 B3LYP/6-311++G\*\* 计算所得的  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim5$ ) 分子的转动常数  $B_0$  如表 2 所示.

表 2  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim 5$ ) 分子的同分异构体的总能量  $E$ , 偶极矩  $\mu$  和转动常数  $B_0$ Table 2 Total energies  $E$ , dipole moments  $\mu$  and rotational constants  $B_0$  for  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim 5$ ) molecules

分子	B3LYP/6-311++G**				实测值 <sup>a</sup>	
	$E/\text{Hartree}$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\mu/\text{D}$	$\mu/\text{D}$	$B_0/\text{MHz}$	$B_0/\text{MHz}$
$\text{HC}_5\text{N}$	-245.762346	0	4.7	0	1339.3	1331.3
$\text{HC}_4\text{NC}$	-245.720722	109.34	3.27	-1.43	1406.8	—
$\text{HC}_3\text{NC}_2$	-245.648634	289.71	7.79	3.09	1452.8	—
$\text{HC}_2\text{NC}_3$	-245.668683	246.01	5.85	1.15	1459.4	—
$\text{HCNC}_4$	-245.633436	338.61	10.18	5.48	1422.3	—
$\text{C}_5\text{NH}$	-245.682295	210.26	7.13	2.43	1360.6	—

<sup>a</sup> 取自文献[14].

$\text{HC}_5\text{N}$  分子的转动常数  $B_0$  的计算值为 1339.3 MHz, 而实际的观测值为 1331.3 MHz, 两者的相对标准误差仅为 0.6%. 可以看出, 计算值与实验值之间吻合得相当好, 说明运用密度泛函理论中的 B3LYP 方法预测多丙炔腈的物性常数, 具有较高的精度. Silva 等<sup>[15]</sup>曾用 MP2/4-31G\*\* 计算了  $\text{HC}_5\text{N}$  分子的转动常数  $B_0$ , 理论值和实验值之间的相对标准误差为 1.38%, 需通过添加校正因子才能和实际的观测值较好地吻合. 值得注意的是, 无论是  $\text{HC}_{3-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim 3$ ) 分子, 还是  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim 5$ ) 分子, 我们的计算值都要比实际的观测值略高. 对于  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x=0\sim 5$ ) 分子的其它异构体的转动常数  $B_0$ , 目前还没有实验值可以和我们的计算值相比较.

## References

- Turner, B. E. *Astrophys. J.* **1971**, 163, L35.
- Avery, L. W.; Broten, N. W.; Macleod, J. M.; Oka, T.; Kroto, H. W. *Astrophys. J.* **1976**, 205, L173.
- Kroto, H. W.; Kirby, C.; Walton, D. R. M. *Astrophys. J.* **1978**, 219, L133.
- Broten, N. W.; Oka, T.; Avery, L. W.; Kroto, H. W. *Astrophys. J.* **1978**, 223, L105.
- Bell, M. B.; Feldman, P. A.; Kwok, S.; Matthews, H. E. *Nature* **1982**, 295, 389.
- Kawaguchi, K.; Takano, S.; Ohishi, M. *Astrophys. J.* **1992**, 396, L49.
- Liu, Z.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Acta Phys. - Chim. Sin.* **1997**, 13, 621 (in Chinese).  
(刘朝阳, 黄荣彬, 郑兰荪, 物理化学学报, **1997**, 13, 621.)
- Tang, Z.-C.; Shi, L. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 55, 1191 (in Chinese).  
(唐紫超, 石磊, 化学学报, **1997**, 55, 1191.)
- Liu, Z.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Chin. J. Chem. Phys.* **1997**, 10, 413 (in Chinese).  
(刘朝阳, 黄荣彬, 郑兰荪, 化学物理学报, **1997**, 10, 413.)
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, Jr. R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, P. M.; Gill, M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M. E.; Replogle, S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Costain, C. C. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 864.
- Kröger, M.; Dreizler, H.; Preugschat, D.; Lentz, D. *Angew Chem.* **1991**, 103, 1674.
- Da Silva, J. B. P.; Neto, B. B.; Ramos, M. N. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, 389, 279.
- Mallinson, P. D.; De Zafra, R. L. *Mol. Phys.* **1978**, 36, 827.
- Da Silva, J. B. P.; Neto, B. B.; Ramos, M. N. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, 315, 213.

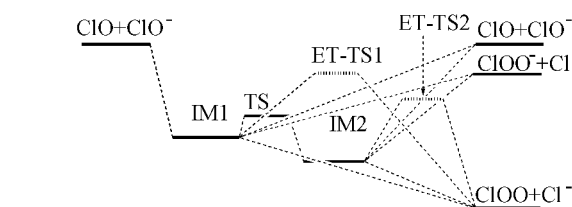
**Study of Interstellar Medium  $\text{HC}_{3-x}\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) and  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 5$ ) by Density Functional Theory**

WANG, Jin; ZHANG, Yur-Wu; SHENG, Lir-Si  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1981

The molecular structures, relative stabilities, dipole moments and rotational constants of  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$  and their isomers are calculated by B3LYP/6-311++G<sup>\*\*\*</sup>. In  $\text{HC}_{3-x}\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ),  $\text{HC}_3\text{N}$  is found to be the most stable structure. The rotational constants  $B_0$  values of  $\text{HC}_3\text{N}$  and  $\text{HC}_2\text{NC}$  which are obtained from B3LYP/6-311++G<sup>\*\*\*</sup> are almost exactly in accordance with the experimental values. In  $\text{HC}_{5-x}\text{NC}_x$  ( $x = 0 \sim 5$ ),  $\text{HC}_5\text{N}$  is found to be more stable than other isomers, but its dipole moment is relatively small. For the rotational constants  $B_0$  of  $\text{HC}_5\text{N}$ , the relative standard deviation between the calculated value and the experimental value is only 0.6%.

**Studies on Structural Properties and Reaction Pathways of  $\text{ClO}/\text{ClO}^-$  Coupling System**

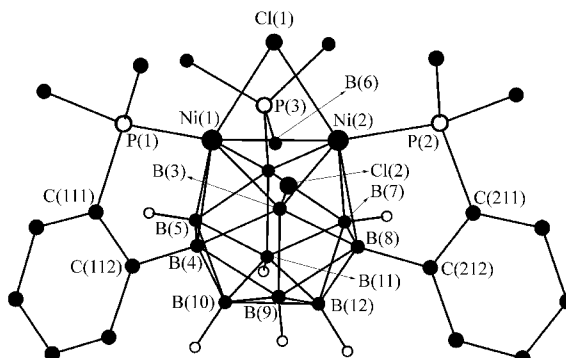
YAN, Shi-Hai; BU, Yur-Xiang; HAN, Ke-Li  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1986



Reaction pathways and state-state correlation of the  $\text{ClO}/\text{ClO}^-$  system

**Synthesis and Crystal Structure of *closo* Twelve-vertex Cluster  $[(\mu-\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2\text{Ni}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$**

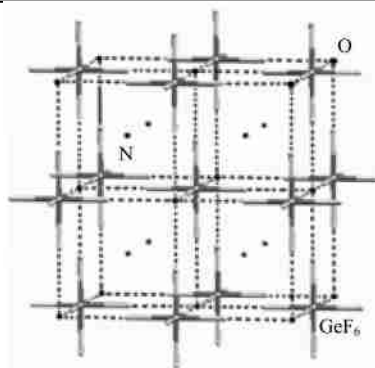
DOU, Jian-Min; HU, Chun-Hua; YAO, Hai-Jun; LI, Yue-Sheng; JIN, Ruo-Shui; ZHENG, Pei-Ju  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1993



The cluster possesses *closo* twelve-vertex configuration and has two *ortho*-cycloboronated  $\text{Ni}-\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{B}$  five-membered rings. There is a  $\text{Cl}^-$  bridge between two Ni atoms. The structure analysis shows that the cyclization can strengthen the nickel-to-boron bonding.

**Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of a High Symmetric Supramolecular Fluorogermanate  $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

CHEN, Yarr-Min; WANG, Shur-Tao; WANG, Er-Bo  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 1999



The compound belongs to cubical system, space group  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0.9118(2)$  nm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $Z = 1$ . The bond length of  $\text{Ge}-\text{F}$  is  $0.1867(9)$  nm and the bond angle of  $\text{F}-\text{Ge}-\text{F}$  is  $90.0^\circ$  or  $180^\circ$ , respectively. The  $\text{GeF}_6^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  connected 3-D grid-shaped network through  $\text{F} \cdots \text{H}-\text{O}$  hydrogen bonds.  $\text{NH}_4^+$  cations locate in the center of

the grids.  $\text{GeF}_6^{2-}$  octahedra has high  $O_h$  symmetry.