

C₂₄团簇结构与稳定性的理论研究

武海顺* 贾建峰 许小红*

(山西师范大学化学与材料科学学院 临汾 041004)

摘要 采用量子化学 HF, B3LYP 和 MP2 方法, 选用 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组, 对 C₂₄团簇的 6 种异构体进行了优化, 并对它们的几何构型、振动频率、核独立化学位移 (NICS) 和稳定性进行了讨论, 比较 C₂₄团簇各种异构体的稳定性. 研究表明: 在 6-311G* 和 cc-pVDZ 水平上, B3LYP 方法给出的稳定性大小顺序分别为 $c > f > b > e > a > d$ 和 $c > b > f > a > e > d$, MP2 方法给出的稳定性大小顺序为 $b > c > a > e > f > d$.

关键词 C₂₄团簇, 结构, 稳定性, 振动频率, 核独立化学位移

Theoretical Study on Structure and Stability of C₂₄ Clusters

WU, Hai-Shun* JIA, Jian-Feng XU, Xiao-Hong

(School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

Abstract Six isomers of C₂₄ clusters was studied by Hartree-Fock (HF), B3LYP of density functional theory (DFT) and second order perturbation theory MP2 method with basis set of 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ and cc-pVTZ. The geometries, vibrational frequencies, nucleus independent chemical shifts (NICS) and stabilities of the isomers were discussed. The stabilities of C₂₄ isomers were compared. The results indicate that the order of stability for C₂₄ isomers derived by B3LYP method at 6-311G* and cc-pVDZ level is $c > f > b > e > a > d$ and $c > b > f > a > e > d$, respectively, and that derived by MP2 method at 6-311G* and cc-pVDZ level is $b > c > a > e > f > d$.

Keywords C₂₄ cluster, structure, stability, harmonic frequency, nucleus independent chemical shift

自从 C₆₀ 发现以来, 富勒碳 (C_n) 的研究成为人们关注的热点. 1993 年, Helden^[1] 首次在实验上发现了 C₂₄ 和 C₂₄⁻ 团簇. Jensen^[2] 用 HF/DZP 和 MP2/DZP 方法研究了 C₂₄ 团簇的笼状、类石墨和环状等异构体的稳定性, 认为具有 D_{6h} 对称的类石墨结构最稳定. Galpern^[3] 用 Hückel 方法计算了 [X@C₂₄]_n 和 [X@C₃₆]_n (X = Li, K) 形成纳米管的结构与电学性质. Balasubramanian^[4] 用 Matching Polynomials 方法计算了 C₂₄ 的几何构型, 认为稳定结构具有 D_{6d} 对称性. Fan^[5] 用 Hückel 方法计算并设计了 C₂₄ 团簇各种可能的结构. Zandler^[6] 用 AM1 和 PM3 方法给出了 C₂₄ 的 T_d 对称稳定结构. 1998 年, Jensen^[7] 又用 HF, MP2 和 DFT 方法研究了 C₂₄ 团簇的 D₆ 笼状和 D₁₂ 环状两种对称异构体的稳定性, 认为具有 D₆ 对称笼状结构比环状稳定 ~ 334.7 kJ·mol⁻¹. Jiao^[8] 用 B3LYP/6-31G* 方法研究了 C₂₀ ~ C₅₀ 笼状结构, 给出了反映各结构芳香性的核独立

化学位移 (NICS) 值, 也认为具有 D₆ 对称笼状结构是最稳定的异构体. Zhang^[9] 用遗传算法 (GA) 优化了 C₂₄ 团簇几何构型, 认为由 2 个五元环、3 个六元环和 2 个七元环构成的 C_{24h} 对称类石墨结构最稳定. 2003 年, Akhtar^[10] 用低能重离子探测方法成功制备出 C₂₄⁺ 团簇, 但没有进行稳定结构的讨论. Oku^[11] 在实验上发现了嵌套式笼状结构 C₂₄@C₈₄ 团簇, C₂₄ 构成了更大体系笼状结构的核, 先期形成的小笼 C₂₄ 具有催化剂的作用.

在富勒碳 (C_n) 家族中, C₆₀ 团簇是由五元环和六元环 (5/6) 构成的 12 个五元环彼此之间完全隔离的最小结构. C₂₄ 团簇中的一种异构体是由四元环和六元环 (4/6) 构成的 6 个四元环彼此之间完全隔离的最小结构, 所以 C₂₄ 团簇结构和稳定性的研究, 对于进一步探讨富勒碳的构成方式和张力环 (四元环和五元环) 的隔离原则是有意义的, 对于进一步研究

* E-mail: wuhs@dns.sxtu.edu.cn

Received June 17, 2003; revised and accepted September 16, 2003.

教育部骨干教师基金及山西省自然科学基金 (No. 20011015) 资助项目.

嵌套式笼状结构 $C_{24} @ C_n$ 也具有重要意义. 本文用 HF, B3LYP 和 MP2 方法, 选用 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组, 对 C_{24} 团簇的笼状、类石墨和环状等 6 种结构进行了较严格的理论研究, 并对它们的振动频率和核独立化学位移(NICS)进行了比较.

1 计算方法

用自编的分子设计程序 MoleAdjust 进行分子结构设计、点群确定和输入参数的调整. 设计了笼状、环状和类石墨等 6 种类型的几何结构. 对设计的所有构型首先选用 AM1 半经验量子化学方法进行结构预优化, 再在 HF/6-31G* 水平上进行优化, 然后用 HF, B3LYP 和 MP2 方法, 选用 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组, 对基本确定了对称性的构型进行优化和红外振动光谱计算. 在 B3LYP/6-31G* 水平上计算核独立化学位移 (Nucleus Independent Chemical Shifts, NICS) 值, 笼状和环状结构的参考点是笼和环中心, 类石墨结构的参考点是每个五元环和六元环的中心. 全部计算均采用 Gaussian-98^[12] 程序, 在山西师范大学材料化学研究所完成.

2 结果与讨论

2.1 C_{24} 的几何构型

图 1 给出了由 B3LYP/6-311G* 方法计算得到的 C_{24} 团簇较低能量异构体的优化构型、对称性和几何参数. 由图 1 可以看出, 结构 a 为 4/6 笼状结构, 具有正八面体点群 O_h 对称

性, 含有 6 个四元环和 8 个六元环, 所有的张力环(四元环)处在彼此之间恰好完全被六元环隔离的位置上, 符合张力环最大分离 ISR (Isolated-Strain Ring) 原则^[13], 所有碳原子都处在相同的化学环境中. 结构 a 含有两种类型的化学键, 两个六元环共享的 C—C 双键和四元环和六元环共享的共轭 C—C 单键, 其键长分别为 0.1372 和 0.1492 nm, 与环戊二烯基 C_5H_5 中的 0.1368 和 0.1482 nm (B3LYP/6-311G*) 基本一致.

b 是由 12 个五元环和 2 个六元环构成的 5/6 结构, 具有 D_6 对称性, C_6 对称轴通过上下两个六元环的中心, 12 个五元环通过共用化学键彼此相联. 结构 b 含有四种类型的化学键, 两个五元环共享的共轭 C—C 双键和 C—C 单键, 其键长分别为 0.1362 和 0.1461 nm, 与顺式丁二烯 C_4H_4 中的 C(1)—C(2) 和 C(2)—C(3) 键长 0.1337 和 0.1456 nm (B3LYP/6-311G*) 接近. 六元环上的共轭 C—C 键的键长 (0.1421 nm) 介于单键和双键之间, 与苯 C_6H_6 结构中的 C—C 键长 0.1394 nm (B3LYP/6-311G*) 接近. 连接五元环和五元环的 C—C 键 (0.1532 nm) 最长, 与乙烷 C_2H_6 中的典型 C—C 单键键长 0.1529 nm (B3LYP/6-311G*) 几乎完全一致, 表明该键的共轭性完全消失.

c~e 为 C_{24} 团簇的类石墨结构. c 是由 7 个六元环构成的平面结构, 具有 D_{6h} 对称性, 所有碳原子处在同一平面内, C_6 对称轴处在中心六元环的中央位置. 结构 c 也含有四种类型的化学键, 与中心六元环相连的化学键有两个, 其键长分别为 0.1466 和 0.1485 nm. 处在外轮上的化学键的键长分别为 0.1231 和 0.1387 nm, 与丁二炔 C_4H_2 结构中的 C(1)—C(2) 和 C(2)—C(3) 键长 0.1212 和 0.1397 nm (B3LYP/6-311G*) 比较一致, 表明前者形成了三重键, 而后者形成了双键.

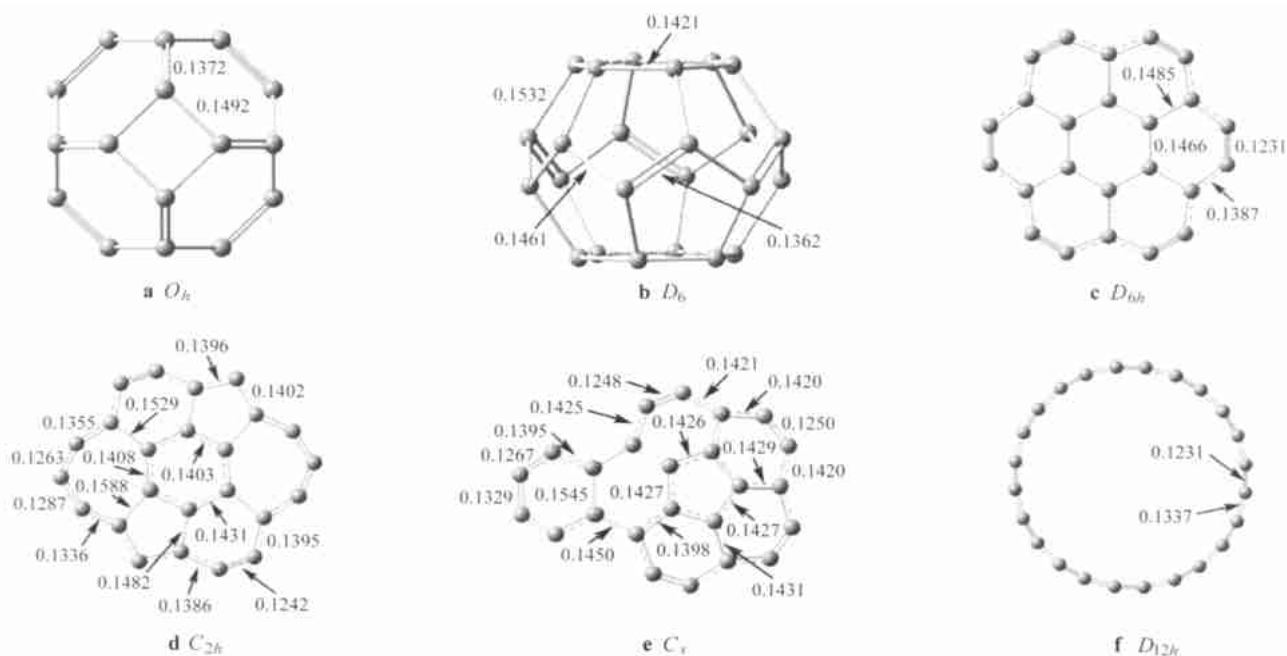


图 1 B3LYP/6-311G* 方法计算得到的 C_{24} 团簇异构体的几何构型和键长 (nm)

Figure 1 Optimized structure and bond lengths (nm) of C_{24} isomers at B3LYP/6-311G* level

d是由2个五元环、3个六元环和2个七元环构成的平面结构,具有C_{2h}对称性.由于结构的对称性较低,化学键的类型增加到15种.中心六元环上的键有3种,分别为0.1403, 0.1408和0.1431 nm,形成了较为典型的6个p轨道共轭的大键.中心六元环与外轮连接的化学键也有3种,分别为0.1482, 0.1529和0.1588 nm,可以认为是C—C单键.外轮七元环上的C—C键长分别为0.1263, 0.1287, 0.1336和0.1355 nm,键长介于三键和双键之间,是结合力较强的一组键,连接七元环与六元环的C—C键长为0.1395 nm.外轮六元环上的C—C键长分别为0.1242和0.1386 nm,与结构**c**中的相应键长(0.1231和0.1387 nm)相近.外轮五元环上的C—C键长分别为0.1396和0.1402 nm,参与形成了外轮共轭的大键.

e是由1个五元环和6个六元环构成的“碗形”结构,具有C_s对称性,这是所有异构体中对称性最低的结构,不同化学键的类型有17种.中心五元环形成了5个p轨道共轭的大键,有3种类型键,分别为0.1426, 0.1427和0.1427 nm,5个键的键长几乎完全相等.中心五元环与外轮连接的C—C键长分别为0.1482, 0.1529和0.1588 nm,可以认为是C—C单键.外轮七元环上的C—C键长分别为0.1398, 0.1429和0.1431 nm,键长介于双键和单键之间.上、下、右上和右下外轮六元环上的C—C键长分别为0.1248与0.1421和0.1250与0.1420 nm,两对键长几乎完全相同,其特征也类似

于结构**c**中的相应化学键.**e**结构左侧六元环上的C—C键长分别为0.1267, 0.1329和0.1395 nm,键长介于三键和双键之间,左侧与左中侧六元环共享的C—C键长为0.1545 nm,是典型C—C单键.

f是单环结构,具有D_{12h}对称性.结构中仅有2种C—C键,键长分别为0.1231和0.1337 nm,是三键和双键交替结构,与线性多聚乙炔C₈H₂中的相应键(0.1221和0.1344 nm)具有共同的特征.

2.2 C₂₄的稳定性

用HF, B3LYP和MP2方法和6-31G⁺, 6-311G⁺, cc-pVDZ和cc-pVTZ基组,对C₂₄团簇进行优化,除了MP2/cc-pVTZ之外的所有66个结构的总能量E_T在表1中列出.选择结构**a**的HF/6-31G⁺能量作为参考点,它与其它**b~f**结构HF/6-31G⁺能量的差值,作为**a~f**结构在HF/6-31G⁺水平上相对能量(E_R);选择结构**a**的B3LYP/6-311G⁺能量作为参考点,它与其它**b~f**结构B3LYP/6-311G⁺能量的差值,作为**a~f**结构在B3LYP/6-311G⁺水平上E_R;同理,可以选择计算方法HF, B3LYP和MP2和基组6-31G⁺, 6-311G⁺, cc-pVDZ和cc-pVTZ的其它对应体系,求得它们的E_R,所有结构的E_R在表2中列出.为了更清楚地反映各种结构的稳定性规律和不同计算带来的误差,绘制了相对能量与结构的关系曲线图2a~d.

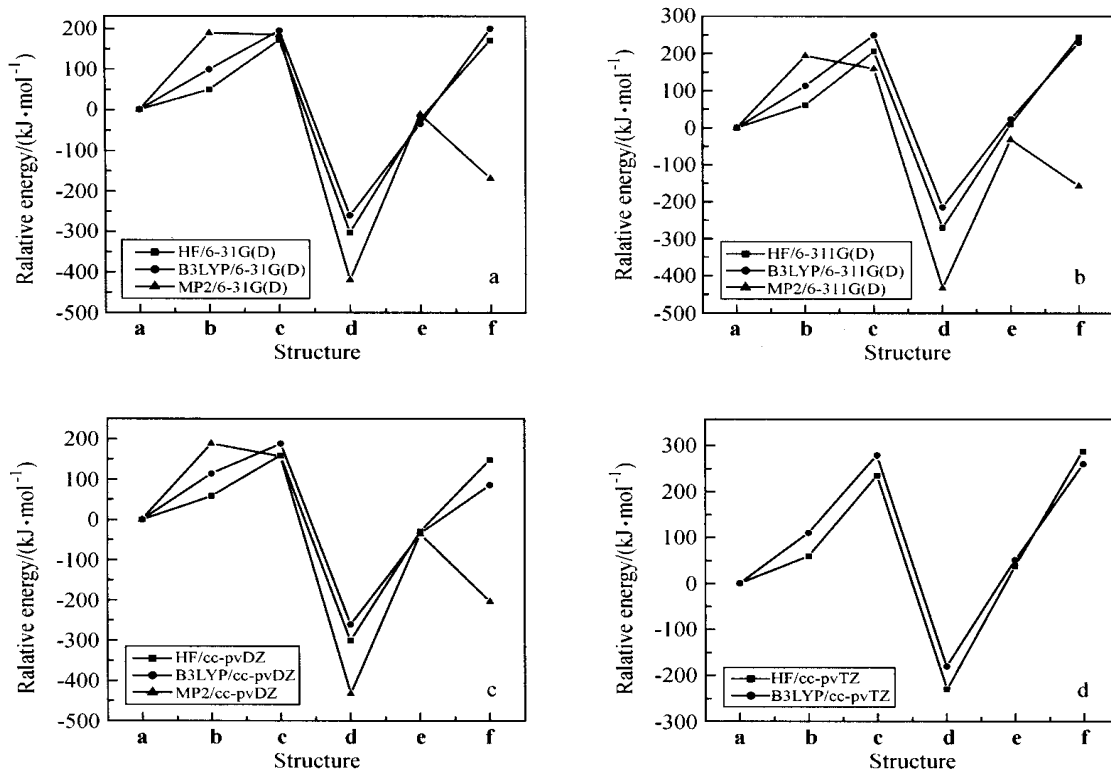
表1 C₂₄团簇的总能量 E_T (a. u.)

Table 1 Total energies E_T (a. u.) of C₂₄ isomers

Structure	Method	6-31G ⁺	6-311G ⁺	cc-pVDZ	cc-pVTZ
a	HF	- 908.00382	- 908.15226	- 908.06693	- 908.24964
	B3LYP	- 913.80247	- 913.97331	- 913.86324	- 914.05857
	MP2	- 911.15672	- 911.44003	- 911.19289	—
b	HF	- 908.02248	- 908.17559	- 908.08918	- 908.27206
	B3LYP	- 913.84015	- 914.01641	- 913.90651	- 914.10044
	MP2	- 911.22857	- 911.51409	- 911.26473	—
c	HF	- 908.06911	- 908.23081	- 908.12722	- 908.33866
	B3LYP	- 913.87644	- 914.06851	- 913.93499	- 914.16451
	MP2	- 911.22684	- 911.50058	- 911.25236	—
d	HF	- 907.88857	- 908.04969	- 907.95251	- 908.16199
	B3LYP	- 913.70331	- 913.89161	- 913.76408	- 913.98991
	MP2	- 910.99689	- 911.27510	- 911.02838	—
e	HF	- 907.99479	- 908.15574	- 908.05607	- 908.26403
	B3LYP	- 913.78922	- 913.98223	- 913.85017	- 914.07790
	MP2	- 911.15225	- 911.42803	- 911.17907	—
f	HF	- 908.06888	- 908.24537	- 908.12333	- 908.35894
	B3LYP	- 913.87835	- 914.06073	- 913.89575	- 914.15723
	MP2	- 911.09233	- 911.38008	- 911.11536	—

表 2 C_{24} 团簇的相对能量 E_R ($E_R = E_a - E_x$, $x = b \sim f$) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 2 Relative energies E_R ($E_R = E_a - E_x$, $x = b \sim f$) ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) of C_{24} isomers

Structure	Method	6-31G [*]	6-311G [*]	cc-pVDZ	cc-pVTZ
a	HF	0	0	0	0
	B3LYP	0	0	0	0
	MP2	0	0	0	—
b	HF	48.99192	61.25303	58.41749	58.873011
	B3LYP	98.92903	113.15927	113.60560	109.92989
	MP2	188.64253	194.44490	188.61628	—
c	HF	171.41922	206.23342	158.29170	233.731644
	B3LYP	194.20860	249.94808	188.37998	278.14600
	MP2	184.10041	158.97433	156.13878	—
d	HF	-302.58945	-269.29805	-300.41028	-230.116324
	B3LYP	-260.34508	-214.50376	-260.34508	-180.26717
	MP2	-419.63446	-433.02454	-431.92183	—
e	HF	-23.70831	9.13676	-28.512.98	37.790206
	B3LYP	-34.78794	23.41950	-34.31535	50.75101
	MP2	-11.73601	-31.50606	-36.28448	—
f	HF	170.81536	244.46077	148.07848	286.97689
	B3LYP	199.22332	229.52165	85.35517	259.03232
	MP2	-169.05627	-157.39903	-203.55540	—

图 2 相对能量 E_R 与结构的关系Figure 2 Relative energies E_R vs. structures

从表 2 和图 2a~d 可以看出, HF 和 B3LYP 方法计算出的能量结果具有很好的平行关系, 在结构为 c 和 f 时, 对应的两个 E_R 值非常接近, E_R 达到极大值, 表明极大值所对应

的结构最稳定. 在结构为 d 时, E_R 为最小值, 表明相应的异构体最不稳定. 从图 2a~c 给出的 MP2 曲线可以看出, 在 a, c 和 e 结构处与 HF 和 B3LYP 有较好的一致性, 但在 b, d 和

f 结构处表现出与 HF 和 B3LYP 显著不一致的特征. 在结构 b 处, MP2 方法给出的相对能量明显大于 HF 和 B3LYP 的值. HF 和 B3LYP 预测结构 c 比 b 更稳定, 与 $6\text{-}31\text{G}^*$, $6\text{-}311\text{G}^*$, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组相对应, HF 求得 c 比 b 的稳定性分别增加 122.43, 144.98, 99.87 和 174.86 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B3LYP 求得 c 比 b 的稳定性分别增加 95.28, 136.79, 74.77 和 168.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 与此相反, MP2 预测 5/6 型笼状结构 b 的稳定性优于类石墨结构 c, 在 MP2/ $6\text{-}31\text{G}^*$, MP2/ $6\text{-}311\text{G}^*$ 和 MP2/cc-pVDZ 水平上, 发现结构 b 比 c 分别稳定 4.54, 35.47 和 32.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在结构 d 处, MP2 方法给出的相对能量大幅度小于 HF 和 B3LYP 方法给出的值. 在结构 d 处, MP2 方法给出的相对能量大幅度小于 HF 和 B3LYP 的值. 与 $6\text{-}31\text{G}^*$, $6\text{-}311\text{G}^*$, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组相对应, HF 方法给出的 E_R 值分别为 -302.59, -269.30, -300.41 和 -230.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B3LYP 求得 E_R 值分别为 -260.35, -214.50, -260.35 和 -180.27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在 MP2/ $6\text{-}31\text{G}^*$, MP2/ $6\text{-}311\text{G}^*$ 和 MP2/cc-pVDZ 水平上, 结构 d 的相对能量分别为 -419.63, -433.02 和 -431.92 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 B3LYP 方法给相比, MP2 的绝对值几乎增加 1 倍.

在结构 f 处曲线的变化需要引起特别的注意, 此处 MP2 方法给出的相对能量与 HF 和 B3LYP 的曲线呈现相反的变化趋势. 与 $6\text{-}31\text{G}^*$, $6\text{-}311\text{G}^*$ 和 cc-pVDZ 基组相对应, HF 方法给出的 E_R 值分别为 170.82, 244.46 和 148.08 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B3LYP 的 E_R 值分别为 199.22, 299.52 和 85.36 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, HF 和 B3LYP 的相对能量均为较大的正值, 但 MP2 相对能量均为负值, 其值分别为 -169.06, -157.40 和 -203.56 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. MP2 方法的这种反常现象, 表明 C_{24} 单环结构不宜采用 MP2 方法进行研究. 这一现象在 C_{20} ^[14,15] 和 B_nN_n ($n=4\sim 16$)^[16] 团簇的单环结构研究中也同样存在, 反映出 MP2 方法在处理三键和双键交替化合物时的局限性.

综上所述, 不同的计算方法给出的 C_{24} 异构体稳定性大小顺序略有不同. 从图 2b 和图 2c 的曲线可以看出, 在 $6\text{-}311\text{G}^*$ 和 cc-pVDZ 水平上, B3LYP 方法给出的稳定性大小顺序分别为 $c>f>b>e>a>d$ 和 $c>b>f>a>e>d$, 比较发现, 类石墨结构 c 的能量最低, 增大基组会使 b 和 a 结构的相对能量降低; MP2 方法在两种基组下给出的稳定性大小顺序完全一致, 均为 $b>c>a>e>f>d$, 富勒结构 b 的能量最低. B3LYP/ $6\text{-}311\text{G}^*$ 方法给出的结果与文献[2]用 HF/DZP 方法所得结果一致, 但文献[2]用 MP2/DZP 给出的结论与 MP2/ $6\text{-}311\text{G}^*$ 和 MP2/cc-pVDZ 方法所得结果不同.

2.3 C_{24} 的电子结构

为了反映 C_{24} 团簇各种异构体电子结构的特点, 在表 3 列出了 B3LYP/ $6\text{-}311\text{G}^*$ 方法得到的前线轨道 (HOMO 和 LUMO) 能、能隙 E_g 、最低简谐振动频率 ν_1 和零点振动能 E_{ZP} , 括号中给出了最低简谐振动频率的振动模式. 从表 3 可以看出, 不同异构体的能隙 E_g 各不相同, 除了结构 f 之外, 不同基组求得的 E_g 值基本保持一致. 与 $6\text{-}31\text{G}^*$, $6\text{-}311\text{G}^*$, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组相对应, 结构 a 的 E_g 值分别为

2.54, 2.52, 2.49 和 2.51 eV, 其平均值为 2.52 eV, 正负偏差仅为 0.03 eV; 结构 b 的 E_g 值分别为 1.83, 1.83, 1.79 和 1.82 eV, 其平均值为 1.82 eV, 正负偏差仅为 0.03 eV; 依此类推可以得到其它结构的平均值. a 和 b 均为笼状结构, 前者的 E_g 明显大于后者, 两者 E_g 平均值相差 0.70 eV, 表明 5/6 比 4/6 型笼状结构的导电性能更好. 结构 c, d 和 e 均为类石墨结构, E_g 的平均值分别为 3.47, 1.62 和 3.35 eV, c 和 e 的 E_g 值基本一致, 但 d 的 E_g 值比 c 和 e 分别降低 1.85 和 1.73 eV, 说明结构中含有五元环和七元环相连而形成的双环对时, 会大幅度增加类石墨结构的导电性, 可以设想用增减石墨结构中五、七元环对来调节其电学性能. 在 $6\text{-}31\text{G}^*$, $6\text{-}311\text{G}^*$, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 基组条件下, 单环结构 f 的 E_g 值分别为 0.75, 2.39, 1.88 和 1.95 eV, E_g 值随结构的不同而发生较大的变化. $6\text{-}31\text{G}^*$ 的 E_g 值最小, $6\text{-}311\text{G}^*$ 的 E_g 值最大, cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 的 E_g 值较为接近. 可见, $6\text{-}31\text{G}^*$ 过低地估计了结构 f 的 E_g 值, 其它方法预测的平均值为 2.07 eV, 说明单环结构 f 的导电性不如 b 和 d, 但好于结构 a, c 和 e.

分析表 3 零点振动能 E_{ZP} 可以看出, 各种结构的 E_{ZP} 值相差不大, 均在 3.07~3.77 eV 之间. 笼状结构 a 和 b 的 E_{ZP} 值在 3.71~3.77 eV 范围内, 是所有结构中最大的, 最大值与最小值的差为 0.06 eV. 类石墨结构的 E_{ZP} 值在 3.33~3.54 eV 之间, 其中 c 和 e 的 E_{ZP} 值在 3.50~3.54 eV 范围内, d 的 E_{ZP} 值在 3.33~3.37 eV 范围内, 比前两个结构略小, 最大值与最小值的差均为 0.04 eV. f 结构 E_{ZP} 值的变化幅度较大, 在 3.07~3.24 eV 之间, 最大值与最小值的差高达 0.16 eV, 这一现象与该结构能隙 E_g 值的波动性是一致的.

从表 3 最低简谐振动频率 ν_1 值可以看出, 自结构 a 到 f, ν_1 值由结构 a 的 382.2 cm^{-1} 降低为结构 f 的 33.7 cm^{-1} . 笼状结构 a 和 b 的 ν_1 值较大, 类石墨结构的次之, 单环结构的最小. a~f 的 E_{ZP} 值在 2.88~3.76 eV 范围内变化, 从笼状到单环结构, E_{ZP} 值逐渐减小, 这与振动频率的变化规律一致.

2.4 C_{24} 的 NICS

表 4 给出了由 B3LYP/ $6\text{-}31\text{G}^*$ 方法计算的核独立化学位移 (nucleus independent chemical shifts, NICS) 值, 作为比较在表 4 的右侧栏内也列出了常见芳香性和反芳香性化合物 C_nH_n ($n=5\sim 7$) 的 NICS 值. NICS 是焦海军等^[17] 近年来刚提出的一种分子芳香性的判据, 它对于有机化合物、无机化合物及团簇均有很好的适应性. 计算 NICS 时, 笼状和环状结构的参考点是笼和环中心, 类石墨结构的参考点是每个五元环和六元环的中心. 负值表示芳香性, 正值表示反芳香性. 从表 4 可以看出, 对于 C_{24} 团簇, a, b 和 f 的 NICS-A 分别为 37.6, 38.2 和 24.1, 均为较大的正值, 与环庚三烯基 C_7H_7 的 NICS 值 (-38.8) 大小相近, 表明 C_{24} 团簇的笼状和环状结构具有较强的反芳香性. 类石墨结构 c 中心和周边六元环的 NICS-A 和 NICS-B 分别为 -3.8 和 -21.8, 中心六元环的芳香性较弱, 周边六元环的芳香性与环戊二烯基负离子 $C_5H_5^-$ 的 NICS 值 (-17.4) 大小相近, 具有较强的芳香性. 类石墨

结构 **d** 的不同环境六元环的芳香性各不相同,中心六元环及周边五、六和七元环的 NICS-A, NICS-B, NICS-C 和 NICS-D 分别为 - 22.4, - 25.0, - 24.8 和 - 30.2,具有很强的芳香性,其芳香性明显大于苯(- 9.6)和 $C_5H_5^-$ 的芳香性,表明结构 **d** 中平行于分子平面的 p 轨道的共轭性比结构 **c** 显著,其中五元环和七元环相连而形成的双环对,可以大大地提高结构的芳香性和导电性.类石墨结构 **e** 中心五元环的 NICS-A

为 10.9,与环戊二烯基 $C_5H_5^-$ 的 NICS 值(17.4)相近,具有反芳香性特点.与结构 **e** 中心五元环右侧相邻和相间两个六元环的 NICS-B 和 NICS-C 分别为 - 5.8 和 - 32.3,其余六元环的 NICS-D 几乎相等,均在 - 15.4,与环戊二烯基负离子 $C_5H_5^-$ 的 NICS 值相近,具有明显的芳香性,表明结构 **e** 周边环的共轭性较好.

表 3 C_{24} 团簇的前线轨道能量、能隙、零点能及最低振动频率Table 3 LUMO, HOMO, E_g , E_{ZP} and ν_1 of C_{24} isomers

Structure	Method	LUMO/ a. u.	HOMO/ a. u.	E_g / eV	E_{ZP} / eV	ν_1
a	6-31G ⁺	- 0.12316	- 0.21638	2.54	3.73	382.2 (T _g)
	6-311G ⁺	- 0.13798	- 0.23067	2.52	3.71	350.6 (T _g)
	cc-pVDZ	- 0.13271	- 0.22431	2.49	3.73	383.0 (T _g)
	cc-pVTZ	- 0.13621	- 0.22858	2.51	3.73	382.9 (T _g)
b	6-31G ⁺	- 0.14029	- 0.20749	1.83	3.76	279.0 (E ₂)
	6-311G ⁺	- 0.15516	- 0.22232	1.83	3.76	293.5 (E ₂)
	cc-pVDZ	- 0.14967	- 0.21550	1.79	3.77	282.5 (E ₂)
	cc-pVTZ	- 0.15345	- 0.22032	1.82	3.77	291.5 (E ₂)
c	6-31G ⁺	- 0.11300	- 0.23889	3.43	3.51	75.9 (E _{2u})
	6-311G ⁺	- 0.12227	- 0.25120	3.51	3.51	75.4 (E _{2u})
	cc-pVDZ	- 0.12163	- 0.24649	3.40	3.53	75.0 (E _{2u})
	cc-pVTZ	- 0.12145	- 0.25119	3.53	3.54	75.7 (E _{2u})
d	6-31G ⁺	- 0.14416	- 0.20392	1.63	3.36	65.0 (B _u)
	6-311G ⁺	- 0.15929	- 0.21685	1.57	3.33	67.1 (B _u)
	cc-pVDZ	- 0.15215	- 0.21213	1.63	3.37	63.4 (B _u)
	cc-pVTZ	- 0.15557	- 0.21530	1.63	3.36	69.4 (B _u)
e	6-31G ⁺	- 0.12607	- 0.24764	3.31	3.50	71.0 (A)
	6-311G ⁺	- 0.13560	- 0.26090	3.41	3.52	71.5 (A)
	cc-pVDZ	- 0.13533	- 0.25560	3.27	3.51	70.8 (A)
	cc-pVTZ	- 0.13525	- 0.26088	3.42	3.53	71.6 (A)
f	6-311G ⁺	- 0.16653	- 0.19392	0.75	3.07	34.0 (B _{1u})
	6-311G ⁺	- 0.14244	- 0.23041	2.39	3.21	34.3 (B _{1u})
	cc-pVDZ	- 0.14980	- 0.21881	1.88	3.23	33.7 (B _{1u})
	cc-pVTZ	- 0.14956	- 0.22132	1.95	3.24	34.5 (B _{1u})

表 4 B3LYP/6-31G⁺方法计算的 NICSTable 4 NICS at B3LYP/6-31G⁺ level

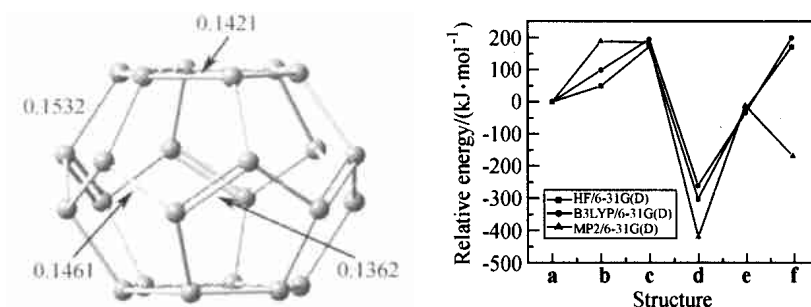
Structure	NICS-A	NICS-B	NICS-C	NICS-D	Structure	NICS
a	37.6				C_5H_5	17.4
b	38.2				$C_5H_5^-$	17.4
c	- 3.7	- 21.8			C_6H_6	- 9.6
d	- 22.4	- 25.0	- 24.8	- 30.2	C_7H_7	38.8
e	10.9	- 5.8	- 32.3	- 15.4	$C_7H_7^+$	- 6.7
f	24.1					

References

- 1 Helden, G. V. ; Hsu, M. T. ; Cotts, N. G. ; Kemper, P. R. ; Bowers, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 15.
- 2 Jensen, F. ; Toflund, H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 201, 89.
- 3 Galpern, E. G. ; Stankevich, I. V. ; Chistykov, A. L. ; Chernozatonskii, L. A. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 345.
- 4 Balasubramanian, K. J. *Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, 34, 421.
- 5 Fan, M.-F. ; Lin, Z. ; Yang, S. *J. Mol. Struct.* **1995**, 337, 231.
- 6 Zandler, M. E. ; Behrman, E. C. ; Arrasmith, M. B. ; Myers, J. R. ; Smith, T. V. *J. Mol. Struct.* **1996**, 362, 215.
- 7 Jensen, F. ; Koch, H. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 3213.
- 8 Chen, Z. ; Jiao, H. ; Buhl, M. ; Hirsch, A. ; Thiel, W. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 106, 352.
- 9 Zhang, C. ; Xu, X. ; Wu, H.-S. ; Zhang, Q. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364, 213.
- 10 Akhtar, M. N. ; Ahmad, B. ; Ahmad, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2003**, 207, 333.
- 11 Oku, T. ; Kuno, M. ; Kitahara, H. ; Narita, I. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 597.
- 12 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. ; Challacombe, M. ; Gill, P. M. W. ; Johnson, B. ; Chen, W. ; Wong, M. W. ; Andres, J. L. ; Gonzalez, C. ; Head-Gordon, M. ; Replogle, E. S. ; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 13 Wu, H.-S. ; Zhang, F.-Q. ; Jiao, H. ; Xu, X.-H. ; Zhang, C.-J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 204.
- 14 Martin, J. M. L. ; Yazal, J. E. ; Francois, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 345.
- 15 Martin, J. M. L. ; Yazal, J. E. ; Francois, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 7.
- 16 Jia, J.-F. ; Wu, H.-S. ; Jiao, H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 653 (in Chinese).
(贾建锋, 武海顺, 焦海军, 化学学报, **2003**, 61, 653.)
- 17 Jiao, H. ; Schleyer, P. V. R. ; Mo, Y. ; McAllister, M. A. ; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7075.

(A0306176 SONG, J. P. ; ZHENG, G. C.)

Theoretical Study on Structure and Stability of C_{24} Clusters

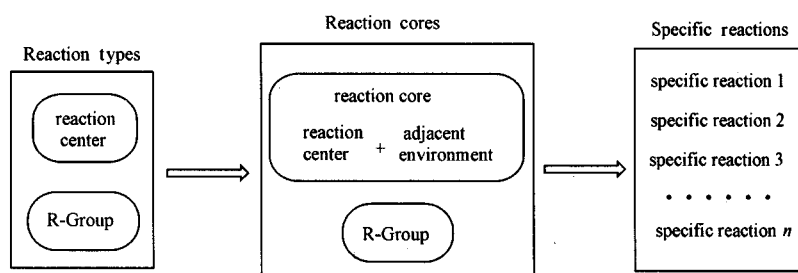


Six isomers of C_{24} clusters were studied by Hartree-Fock (HF), B3LYP of density functional theory (DFT) and second order perturbation theory MP2 method with basis sets of 6-31G⁺, 6-311G⁺, cc-pVDZ and cc-pVTZ. The geometries, vibrational frequencies, nucleus independent chemical shifts (NICS) and stabilities were discussed. The stabilities of C_{24} isomers were compared.

WU, Hai-Shun; JIA, Jian-Feng; XU, Xiao-Hong

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 105

A Novel Approach to Acquire Reaction Knowledge by Classification of Reaction Data

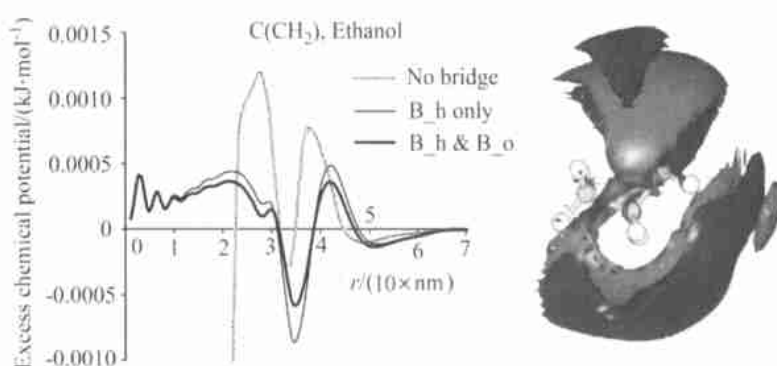


ZHU, Qian; YAO, Jian-Hua; LI, Feng; CHEN, Hai-Feng; YUAN, Sheng-Gang

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 112

Reaction knowledge is acquired by executing twice classification on the reactions and is presented in reaction cores. By integration of specific reactions, reaction cores and reaction types, the reaction knowledge can be more rationally organized in a generic reaction knowledge base with better utilization.

Application of Bridge Functions in Statistical Mechanical Integral Equation Theory 3d-RISM-HNC and Improvement in the Calculation of Solvation Free Energy



The hydrogen and oxygen bridge functions were applied in the calculations of thermodynamic properties of polar and non-polar solutions using integral equation theory of statistical mechanics 3d-RISM-HNC. The effects of bridge functions on solvent sites were checked using radial and three-dimensional figures of average excess chemical potentials $\mu(r)$. Promising improvement of excess chemical potentials and solvent particle density distributions was observed with the complement of hydrogen and oxygen bridge functions. More accurate bridge functions are needed for the further improvement in accuracy of 3d-RISM-HNC.

DU, Qi-Shi; WEI, Dong-Qing

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 120