

# 氘、氘代聚苯乙烯单体 *ab initio* 研究\*

张继成<sup>1)</sup> 王红艳<sup>2)</sup> 唐永建<sup>1)</sup> 朱正和<sup>2)</sup> 吴卫东<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

<sup>2)</sup> (四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

(2001 年 9 月 2 日收到, 2001 年 11 月 10 日收到修改稿)

用 HF, MP<sub>2</sub> 及 BLYP 从头算方法, 在 6-31G\* 基组水平上, 优化了聚苯乙烯单体基态的平衡几何构型. 主要用 BLYP/6-31\* 方法研究了氘、氘代聚苯乙烯单体(DPS, PST)的正则振动频率、红外光谱强度、C—D 键键能, 并对正则振动模式进行了简单分析, 同时研究了 DPS, PST 单体中温度、压强与熵的关系.

关键词: 平衡几何构型, 正则振动频率, 红外光谱强度, 键能

PACC: 3110, 3120D, 3190

## 1. 引 言

聚苯乙烯(PS)和氘代聚苯乙烯(DPS)是惯性约束核聚变(ICF)研究中一种非常重要的有机靶材料<sup>[1,2]</sup>. 随着 ICF 研究的不断深入, 对 PS 和 DPS 的研究也向更深层次发展. 除此之外, DPS 在低损耗塑料光纤、特种聚合物微孔泡沫及聚合物性能研究等众多领域有十分重要的应用<sup>[3-6]</sup>, 而且 PS 也是一种很常用的塑料.

国外已有人应用 HF, MP<sub>2</sub> 等不同的 *ab initio* 计算方法<sup>[7-10]</sup>, 对 PS 及 DPS 单体的几何构型、振动频率及红外光谱强度等进行了研究, 并与微波光谱、电子光谱、核磁共振谱等实验结果进行了对比. 国内对 PS 研究主要集中在其工业应用上, 如塑料工程, 在 ICF 中的研究起步较晚. 1998 年, 中国工程物理研究院与四川大学合作, 首次成功地在国内制备了氘代率大于 98% 的氘代聚苯乙烯<sup>[11]</sup>, 为 ICF 研究打下了坚实的基础. 但有关 DPS 微观结构的研究, 国内尚未见报道.

本文应用 HF, MP<sub>2</sub> 及 BLYP 量子化学从头算方法, 在 6-31G\* 基组水平上, 对聚苯乙烯单体基态的平衡几何构型进行了优化. 采用 BLYP/6-31\* 方法研究了 DPS 单体的正则振动频率, C—D 键键能, 红外光谱强度, 及温度、压强对熵的影响, 并对正则振

动频率进行分析. 结果表明, 理论计算的结果能较好的与实验及相关文献的结果吻合.

## 2. 计算方法

密度泛函理论(DFT)方法<sup>[12,13]</sup>, 就是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法, 将电子的能量分成动能、电子-核吸引能、Coulomb 排斥能和交换-相关项几部分来计算, 即  $n$  个电子体系的能量为

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i(r_1) \nabla^2 \Psi_i(r_1) dr_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E^{xc}.$$

上式最后一项交换-相关能可分为交换泛函  $E^x(\rho)$  和相关泛函  $E^c(\rho)$  两个独立部分, 它们分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用. DFT 就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算. 本文应用 HF, MP<sub>2</sub> 及 BLYP 从头算方法, 在 6-31G\* 基组水平上, 对聚苯乙烯单体基态的平衡几何构型和能量进行优化; 并用 BLYP 方法(即将包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起)研究了 DPS 单体的正则振动频率, C—D 键键能, 红外光谱强度及温度、压强对熵

\* 国家自然科学基金(批准号: 10075040)和中国工程物理研究院行业科学技术预先研究基金(批准号: 20000322)资助的课题.



表 2 C—D 键的键能

能量/Hartree			$E_{sp}$ /Hartree		C—D	
$C_8D_8$	$C_8D_7$	D	$C_8D_8$	$C_8D_7$	键	键能/eV
-309.4941168	-308.8160969	-0.4954462	0.129791	0.094973	$C_1-D_1$	4.007
-309.4941168	-308.8151896	-0.4954462	0.129791	0.094966	$C_2-D_2$	4.032
-309.4941168	-308.8142445	-0.4954462	0.129791	0.094948	$C_3-D_3$	4.057
-309.4941168	-308.8149872	-0.4954462	0.129791	0.094969	$C_4-D_4$	4.037
-309.4941168	-308.8147663	-0.4954462	0.129791	0.094967	$C_5-D_5$	4.043
-309.4941168	-308.8219954	-0.4954462	0.129791	0.093993	$C_7-D_6$	3.821
-309.4941168	-308.8152748	-0.4954462	0.129791	0.094369	$C_8-D_7$	4.013
-309.4941168	-308.8140480	-0.4954462	0.129791	0.094500	$C_8-D_8$	4.050

表 3 聚苯乙烯单体及其同位素取代物的正则振动频率

位置	模式	归属描述	$C_8H_8$		$C_8D_8$		$C_8D_4T_4$	$C_8T_8$
			实验 <sup>[15]</sup>	计算	实验 <sup>[15]</sup>	计算	计算	计算
平面内	$V_1$	$\nu$ CH <sub>2</sub>	3106	3163	2292	2355	2309	2020
	$V_2$	$R$ CH	3091	3123	2320	2315	2299	1988
	$V_3$	$R$ CH	3084	3115	2277	2304	2298	1980
	$V_4$	$R$ CH	3061	3106	2292	2295	2286	1975
	$V_5$	$R$ CH	3055	3096	2267	2277	1990	1955
	$V_6$	$R$ CH	3029	3090	2261	2274	1970	1945
	$V_7$	$V$ $\nu$ CH	3009	3060	2250	2241	1966	1893
	$V_8$	$\nu$ CH <sub>2</sub>	2981	3089	2215	2283	1919	1968
	$V_9$	$\nu$ C=C	1630	1650	1574	1581	1555	1542
	$V_{10}$	$R$ $\nu$ CC	1600	1598	1563	1561	1545	1521
	$V_{11}$	$R$ $\nu$ CC	1575	1573	1536	1530	1513	1499
	$V_{12}$	$R$ $\nu$ CC	1494	1500	1377	1375	1359	1332
	$V_{13}$	$R$ $\nu$ CC	1450	1458	1327	1338	1330	1326
	$V_{14}$	$\beta$ =CH <sub>2</sub>	1411	1432	1050	1310	1295	1269
	$V_{15}$	$A$ $\beta$ CH	1334	1340	1179	1177	1134	1120
	$V_{16}$	$A$ $\beta$ CH	1303	1336	1001	1052	1011	932
	$V_{17}$	$R$ $\nu$ CC	1289	1300	1028	1028	975	927
	$V_{18}$	$A$ $\beta$ CH	1203	1201	870	1008	946	904
	$V_{19}$	$\nu$ C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	1181	1186	1168	947	933	863
	$V_{20}$	$A$ $\beta$ CH	1156	1165	841	870	846	761
	$V_{21}$	$\beta$ CH	1083	1090	825	845	839	714
	$V_{22}$	$\beta$ =CH <sub>2</sub>	1032	1035	810	842	762	709
	$V_{23}$	$\beta$ CH	1019	1018	841	828	731	691
	$V_{24}$	$R_{def.}$	999	986	955	812	695	683
	$V_{25}$	$\alpha$ C—C—C	776	767	699	696	631	626
	$V_{26}$	$\alpha$ C—C—C	621	618	594	593	581	564
	$V_{27}$	$\beta$ C=C	553	547	498	492	471	456
	$V_{28}$	$\alpha$ C—C—C	437	437	408	403	392	371
	$V_{29}$	$BC-CHCH_2$	228	232	206	206	196	187
平面外	$V_{30}$	$V$ $\gamma$ CH	992	1003	789	809	801	790
	$V_{31}$	$A$ $\gamma$ CH	985	952	825	769	741	722
	$V_{32}$	$A$ $\gamma$ CH	970	923	789	748	724	690
	$V_{33}$	$V$ $\gamma$ CH	909	890	708	732	691	664
	$V_{34}$	$A$ $\gamma$ CH	909	874	747	696	661	604
	$V_{35}$	$A$ $\gamma$ CH	841	825	656	644	602	571
	$V_{36}$	$A$ $\gamma$ CH	776	775	647	643	599	566
	$V_{37}$	$R_{def.}$	699	692	554	548	539	469
	$V_{38}$	$V$ $\gamma$ CH	640	635	517	511	452	439
	$V_{39}$	$R_{pucker.}$	433	437	369	373	347	330
	$V_{40}$	$R_{def.}$	399	400	354	349	328	309
	$V_{41}$	$C_1-C_7$ $B$	199	203	182	174	164	155
	$V_{42}$	$C_1-C_7$ $T$	38	49	...	42	40	38

注:  $\nu$  为伸缩振动;  $R$  为苯环上的伸缩振动;  $V$  为乙烯基上的伸缩振动;  $A$  为苯基上的伸缩振动;  $\beta$  为平面内的弯曲振动;  $\alpha$  为平面内环的弯曲振动;  $\gamma$  为平面外的弯曲振动;  $T$  为扭曲振动;  $B$  为弯曲振动;  $R_{def.}$  为苯环的变形振动;  $R_{pucker.}$  为苯环的无规变形扭曲振动。

### 3.2. 正则振动频率

聚苯乙烯单体有 16 个原子,是非线形多原子分子(所属群为  $C_s$ ),有 42 个振动模式( $3N - 6$ ).用 BLYP-DFI/6-31G\* 方法,计算得到的聚苯乙烯单体及其同位素取代物的正则振动频率分析结果列在表 3 中.

表 3 中的 42 个正则振动模式,其中有 29 个平面振动模式,13 个非平面振动模式.为了和实验的结果进行比较,表中也列出了部分实验数据.从表中明显可以看出,平面振动模式中,与 8 个 C-H D,

T)相关的伸缩振动频率均高于其他模式的振动,其中  $V_1$  为苯乙烯乙烯基上 CH(CD,CT)反对称伸缩振动, $V_8$  为苯乙烯乙烯基上 CH(CD,CT)对称伸缩振动, $V_2, V_3, V_4, V_5, V_6, V_7$  为苯乙烯中 C-H 键的伸缩振动.

### 3.3. 红外光谱强度

图 2 中,是用 BLYP/6-31G\* 方法计算得到的  $C_8H_8, C_8D_8, C_8T_8$  的红外光谱强度图.分析可以看出同位素取代有显著影响:苯乙烯被氘、氚取代后,红外光谱发生红移,并且光谱强度减弱.

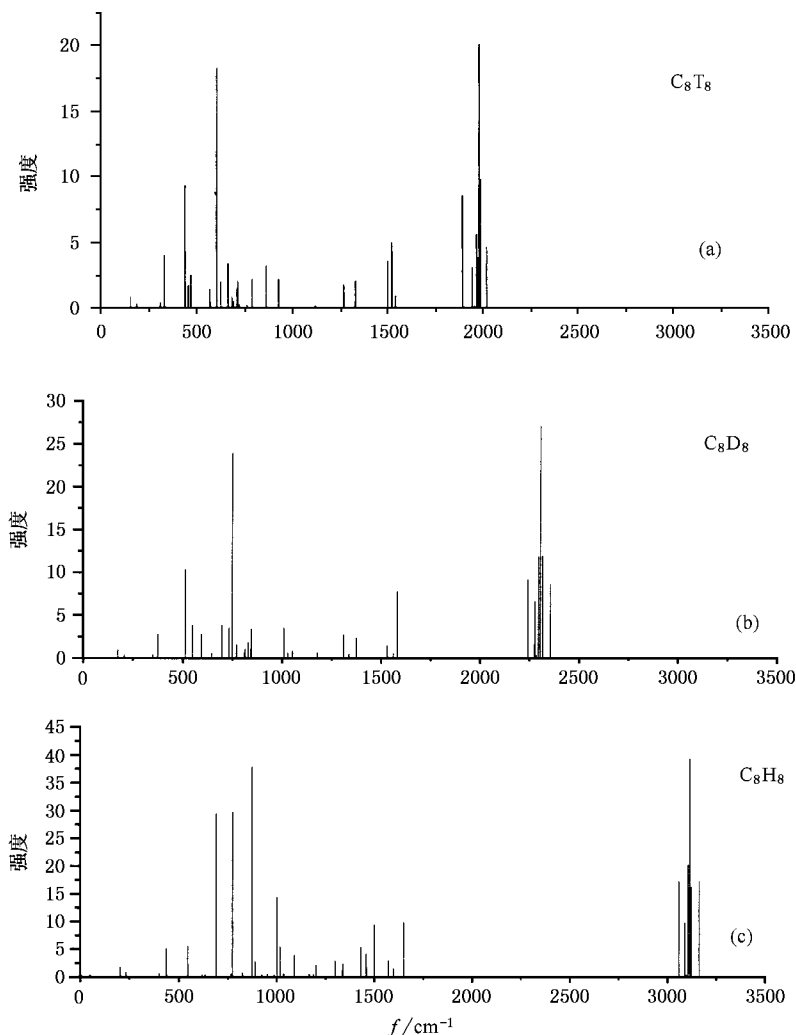
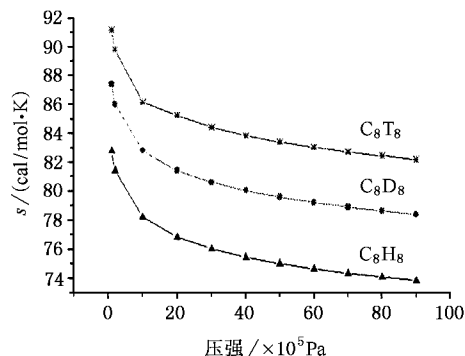
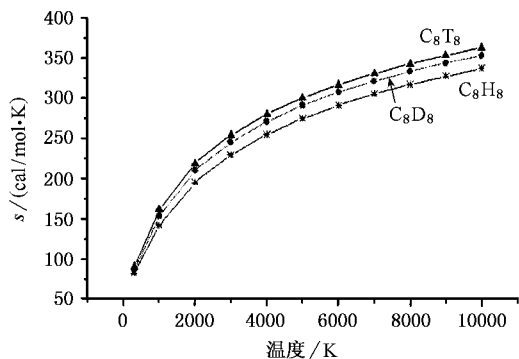


图 2  $C_8H_8, C_8D_8, C_8T_8$  红外光谱

### 3.4. 温度、压强与聚苯乙烯单体熵的关系

用 BLYP/6-31G\* 方法,分别计算了不同温度,不同压强下,DPS 单体的熵,其关系如图 4 所示.从

图中可以看出,随温度的增加(压强不变),熵在增加;随压强的增加(温度不变),熵在减小;在相同条件下,同位素取代效应明显.

图3  $C_8H_8$ 、 $C_8D_8$ 、 $C_8T_8$  焓随压强的变化图4  $C_8H_8$ 、 $C_8D_8$ 、 $C_8T_8$  焓随温度的变化

## 4. 结 论

1. 应用 HF、MP<sub>2</sub> 和 BLYP 从头计算方法, 在 6-31G\* 基组水平上, 优化得到了 PS 单体的平衡几何构型, 同位素取代效应对平衡几何构型和能量没有影响, 仅仅影响其正则振动频率和红外光谱强度以及热力学参数。

2. 根据从头计算方法得出的正则振动频率, 断开 PS、DPS、PST 中的 CH、CD、CT 键需要红外激光才能发生吸收共振, 使键断裂; 但对于大分子体系而言, 目前在实验上还不成熟。

3. 理论计算出的 C—D 键的键能范围在 3.821—4.057 eV, 所对应的激光波长为 306—325nm, 在紫外波段; 一般在实验上具有可行性, 但实际上由于能量损失等因素, 实际实验中的波长要小于该波长。本文的研究可以为惯性约束核聚变 (ICF) 实验研究提供一定的理论指导。

[ 1 ] Nakai S, Mima K and Kitagawa Y 1992 *Fusion Technol.* **21** 1350  
 [ 2 ] Takagi M, Norimatsu T, Yamanaka T and Nakai S 1991 *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 2145  
 [ 3 ] Kaion T 1985 *Appl. Opt.* **24** 4192  
 [ 4 ] Kaino T 1987 *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **25** 37  
 [ 5 ] Auber J H and Sylwestr A P 1991 *Chemtech* 234  
 [ 6 ] Mross W D and Zundel G 1968 *Chem. Ber.* **101** 2865  
 [ 7 ] Cheol Ho Choi and Miklos Kertesz 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 3823  
 [ 8 ] Swiderek P, Fraser M J, Michaud M and Sanche L 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 70  
 [ 9 ] Cochran J C, Hagen K and Paulenec G 1997 *J. Molecular Structure*

**413—414** 313  
 [ 10 ] Ralowski W M, Mjoberg P J and Ljunggren S O 1976 *J. Mol. Struct.* **31** 169  
 [ 11 ] Zhang L and Gao W D 1998 *Chemistry World* **3** 145 (in Chinese)  
 [ 张 林、高文德 1998 化学世界 **3** 145 ]  
 [ 12 ] Li Q, Liu X Y, Wang R, Zhu Z H et al 2001 *Chin. Phys.* **10** 501  
 [ 13 ] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268  
 (in Chinese) [ 蒙大桥、蒋 刚、刘晓亚等 2001 物理学报 **50** 1268 ]  
 [ 14 ] Molina V and Smith B R 1999 *Chem. Phys. Lett.* **309** 486  
 [ 15 ] Zilberg S and Haas Y 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 20

# Ab initio study of styrene isotopomers<sup>\*</sup>

Zhang Ji-Cheng<sup>1)</sup> Wang Hong-Yan<sup>2)</sup> Tang Yong-Jian<sup>1)</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup> Wu Wei-Dong<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

<sup>2)</sup>Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

( Received 2 September 2001 ; revised manuscript received 10 November 2001 )

## Abstract

Using Gaussian98W program, the equilibrium geometry molecule structure of styrene has been optimized with HF/6-31G<sup>\*</sup>, MP2/6-31G<sup>\*</sup> and BLYP/6-31G<sup>\*</sup> methods. At same time, using BLYP/6-31G<sup>\*</sup> method, the harmonic frequency of styrene and its isotopomers, the bond energy of C—D bond (with ZPE correction), the intensity of IR spectrum are studied, and the modes of harmonic vibrational frequencies are simply discussed. At the same time, the effect of temperature and pressure on the thermodynamics parameter-entropy are studied. The results show that the calculated results are in good agreement with the experimental results.

**Keywords** : equilibrium geometry structure of molecule, vibrational frequencies, IR intensity, bond energy

**PACC** : 3110, 3120D, 3190

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.10075040 ), and the Foundation for Basic Research of China Academy of Engineering Physics ( Grant No.20000322 ).