

中性和阳离子丁酮团簇的结构及稳定性的理论研究

杨雪 丁大军 胡湛 赵国明

Theoretical study on the structure and stability of neutral and cationic butanone clusters

Yang Xue Ding Da-Jun Hu Zhan Zhao Guo-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 033601 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171862

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20171862>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[硼球烯 B₄₀ 在外电场下的基态性质和光谱特性](#)

Ground state properties and spectral properties of borospherene B₄₀ under different external electric fields

物理学报.2017, 66(10): 103102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103102>

[应变对两层半氢化氮化镓薄膜电磁学性质的调控机理研究](#)

Strain field tuning the electronic and magnetic properties of semihydrogenated two-bilayer GaN nanosheets

物理学报.2016, 65(2): 023101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.023101>

[分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响](#)

Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure and vibration characteristics of Hexogeen energetic material

物理学报.2015, 64(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243102>

[B_nY\(n=1--11\) 团簇的结构和电子性质](#)

Structural and electronic properties of the B_nY (n=1-11) clusters

物理学报.2014, 63(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243101>

[Pt_nAl \(n=1--8\) 小团簇的密度泛函理论研究](#)

A density functional theory study of small bimetallic Pt_nAl (n=1--8) clusters

物理学报.2014, 63(2): 023103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023103>

中性和阳离子丁酮团簇的结构及稳定性的理论研究*

杨雪^{1)2)†} 丁大军²⁾ 胡湛²⁾ 赵国明¹⁾

1)(吉林化工学院理学院, 吉林 132022)

2)(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2017年8月18日收到; 2017年11月13日收到修改稿)

使用密度泛函B3LYP方法, 在6-31G*和6-311+G**基组水平上计算中性和阳离子丁酮团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ 和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$ ($n \leq 7$)的稳定结构, 并比较不同尺寸团簇之间的相对稳定性. 中性和阳离子丁酮团簇的结构具有相似性: $n = 3-7$ 时, 组成团簇的丁酮的平均几何参数基本相同, 单环结构最稳定; 随着团簇尺寸的增加, 双环结构的稳定性逐渐上升. 通过平均结合能、一阶差分能、HOMO-LUMO能隙等计算分析可知: 在所研究的各种尺寸团簇中, $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_3$ 是最稳定的中性团簇, 与实验中的最强峰对应; $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_4^+$ 是最稳定的阳离子团簇. 通过电离能计算得到丁酮分子的垂直电离能为9.535 eV与实验值相符, 同时证明中性和阳离子丁酮二元团簇的结构变化较大. 研究结果为实验中丁酮团簇碎片离子的形成机理提供一定的理论依据, 并且为进一步研究酮类分子团簇的生长规律提供有价值的信息.

关键词: 丁酮团簇, 结构, 稳定性, 密度泛函理论

PACS: 36.40.Mr, 36.40.Qv, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.67.20171862

1 引言

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的聚集体, 其空间尺寸处于原子分子和凝聚态之间. 一方面, 由于其物理和化学性质随所包含的分子数目而变化; 另一方面, 随着激光、同步辐射、分子束和飞行时间质谱等实验技术的不断发展和应用, 分子团簇的研究受到越来越多的关注^[1,2]. 目前除了某些团簇能获得其光谱数据外^[3,4], 大多数团簇的结构还是依据其质谱的结果进行推测^[5-7]. 然而, 量子化学方法可以解释和预测团簇结构. 人们已经对 $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{NH}_3)_n$ 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 等分子团簇进行了大量的理论研究^[8-15]. 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态过渡提供了重要依据.

酮类分子是一类重要的有机分子, 具有丰

富、典型的物理化学性质, 一直是人们关注和研究的对象. 我们曾在实验和理论上对丙酮分子及其团簇进行过比较系统的研究^[16-18], 随后又利用超声分子束方法, 实验上使用2.5个大气压Ar气作为载气与室温下丁酮饱和蒸汽混合产生分子束, 在与355 nm纳秒脉冲激光及其三倍频光118 nm作用时, 通过飞行时间质谱观察到了多组丁酮分子团簇碎片离子 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n\text{H}^+$ ($n = 1-4$), $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n\text{C}_2\text{H}_5^+$ ($n = 1, 2$), $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$ ($n = 1-3$)和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n\text{CH}_3\text{CO}^+$ ($n = 1-8, 11$), 实验中没有观测到母体团簇离子的信号^[19]. 质子化团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n\text{H}^+$ ($n = 1-4$)取代母体团簇离子的形成, 说明其质子亲和能是比较大的. 在可能存在的多个解离通道中, 由 $n + 1$ 个丁酮分子组成的团簇离子失去一个乙基形成丁酮分子团簇碎片 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n\text{CH}_3\text{CO}^+$ 所需的能量最小, 可以认为其产生的概率最大^[20]. 在此基础上可

* 国家自然科学基金(批准号: 11447194)和吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(批准号: JJKH20170215KJ)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangxue11791539@163.com

认为观察到的丁酮团簇碎片离子 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^-$ CH_3CO^+ 的强度直接反映了与其对应的中性团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_{n+1}$ 的稳定性^[21]. 王仍等^[22] 在 355 nm 激光作用下对丁酮进行多光子电离质谱实验中也没有观测到母体团簇离子的信号, 只发现了丁酮解离、异构后的异丙醇团簇离子. 要想了解实验上是如何得到这些团簇碎片离子的, 首先就要知道丁酮团簇的结构. 本文应用密度泛函理论研究丁酮团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ 和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$ ($n = 2-7$) 的结构及其稳定性, 寻求丁酮团簇生长的规律, 期望能为实验上丁酮团簇碎片离子的形成机理提供一些理论依据.

2 计算方法

采用密度泛函 B3LYP 方法^[23,24] 使用 6-31G* 和 6-311+G** 基组分别优化了丁酮分子的结构, 获得了振动频率、电离能、偶极矩和总能量等信息, 该方法已成功应用于丙酮分子及其团簇结构和性质的计算^[16,17]. 比较发现, B3LYP/6-31G* 方法计算的振动频率(经修正因子 0.9613 修正后, 分别为 2913, 2906, 1747 cm^{-1}) 和电离能 ($IE = 9.535 \text{ eV}$) 与实验值 ($\nu = 2902, 2892, 1739 \text{ cm}^{-1}$ ^[25], $IE = (9.54 \pm 0.01) \text{ eV}$ ^[26]) 符合得更好; 使用以上两种基组计算的几何参数基本没有变化, 偶

极矩和总能量变化很小 ($D = 2.690 \text{ D}, 2.696 \text{ D}; E = -232.47056 \text{ Hartree}, -232.48190 \text{ Hartree}$). 综合考虑计算精度和速度, 最终在丁酮团簇的结构优化上选用计算量较小的 6-31G* 基组, 而能量使用较大的基组 6-311+G** 进行计算. 所有计算均运用 Gaussian 03 程序^[27] 完成.

3 结果与讨论

丁酮分子属于极性分子, 具有 C_S 对称性. O 原子一侧呈电负性, 与 O 原子相连的 C 原子呈电正性. 这种极性分子形成团簇时, 通常电负性一侧与电正性一侧相靠近. 又由于弱束缚分子团簇内的单个分子被弱分子间力结合在一起, 这些分子单元的几何结构通常与孤立分子相似^[10]. 因此, 以丁酮分子结构为基础, 依据电负性构建 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ 和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$ ($n = 2-7$) 各种可能存在的构型.

3.1 中性丁酮团簇的结构

计算得到了在不同初始构型下 $(\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5)_n$ ($n = 1-7$) 的各种平衡结构, 如图 1 所示(每种尺寸的团簇只列出能量较低的几种构型), 表 1 列出了与图 1 相对应的所有稳定构型的能量、零点能、经零点能修正后的总能量和相对能量.

表 1 丁酮团簇的能量 (E)、零点能 ($ZPVE$)、总能量 (TE) 和相对能量 (ΔE)

Table 1. The energy (E), zero point vibrational energy ($ZPVE$), total energy (TE), relative energy (ΔE) of $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ and $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$.

n,x^*	$(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$				$(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$		
	$E/\text{Hartree}$	$ZPVE/\text{Hartree}$	$TE/\text{Hartree}$	$\Delta E/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E/\text{Hartree}$	$ZPVE/\text{Hartree}$	$TE/\text{Hartree}$
1a	-232.5429	0.1130	-232.4299	—	-232.1972	0.1104	-232.0868
2a	-465.0896	0.2274	-464.8622	0	-464.7864	0.2275	-464.5589
2b	-465.0891	0.2272	-464.8619	0.19	-464.7751	0.2254	-464.5497
3a	-697.6404	0.3423	-697.2981	0	-697.3350	0.3393	-696.9957
3b	-697.6359	0.3414	-697.2945	2.26			
4a	-930.1892	0.4566	-929.7326	—	-929.8925	0.4541	-929.4384
5a	-1162.7372	0.5710	-1162.1662	0	-1162.4431	0.5686	-1161.8745
5b	-1162.7352	0.5710	-1162.1642	1.26			
6a	-1395.2848	0.6855	-1394.5993	0	-1394.9987	0.6831	-1394.3156
6b	-1395.2836	0.6854	-1394.5982	0.69			
6c	-1395.2820	0.6852	-1394.5968	1.57			
7a	-1627.8321	0.7995	-1627.0326	0	-1627.5491	0.7971	-1626.7520
7b	-1627.8319	0.7998	-1627.0321	0.31			
7c	-1627.8313	0.7995	-1627.0318	0.50			
7d	-1627.8307	0.7993	-1627.0314	0.88			

* $n = 1-7, x = a-d$.

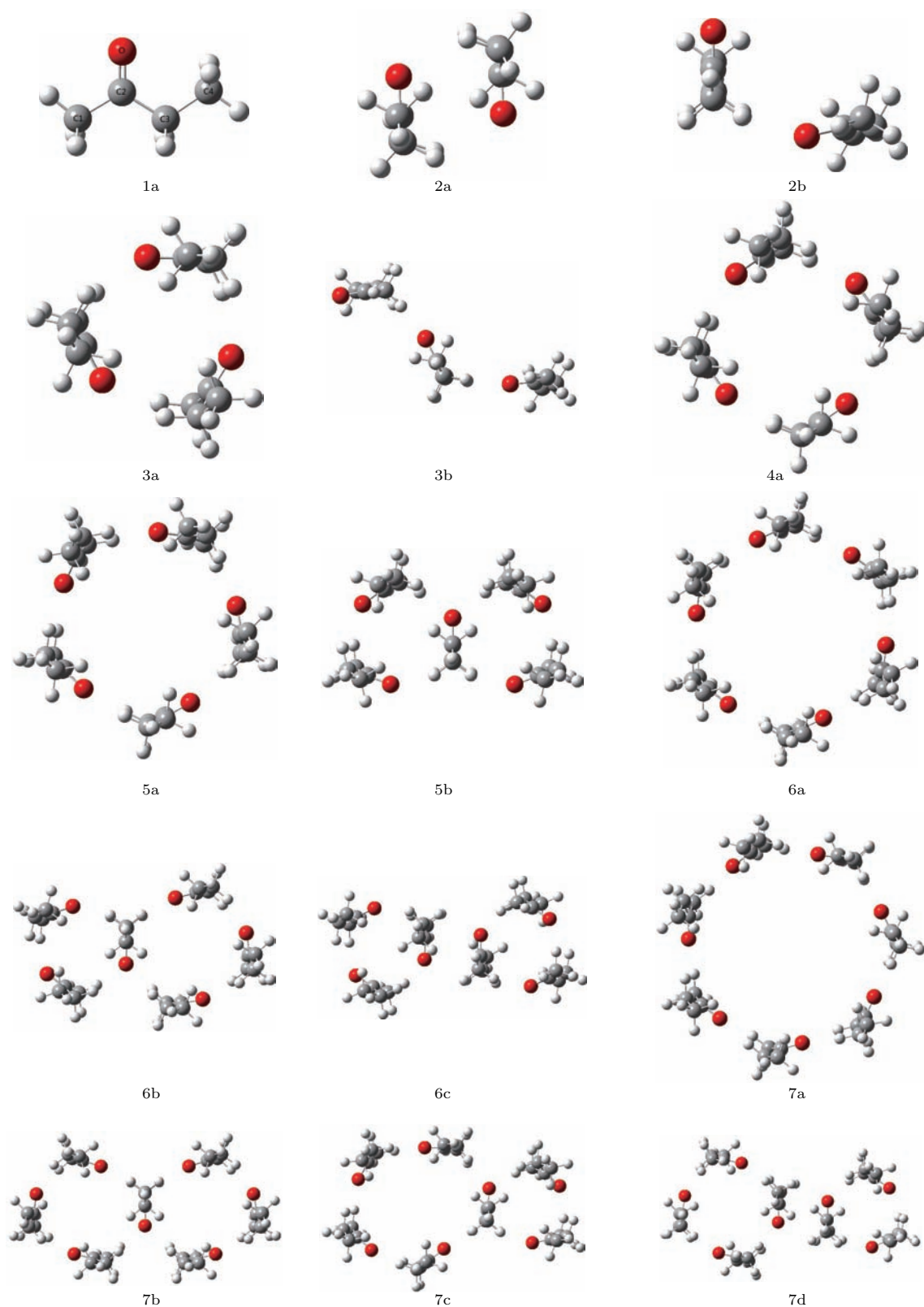


图1 丁酮团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ 的几何结构
 Fig. 1. Geometry structures of $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$.

由于丁酮分子不具有严格的对称性, 所以团簇的构型必须考虑丁酮的空间旋转排列. 当 $n = 2$ 时, 将二聚物记为 (m, n) , $m = 2, 3$; $n = 2, 3$. 图1中

的2a为反平行结构, 记为 $(2, 3)$, 表示左侧丁酮的O原子在第2个C原子上, 右侧丁酮是经左侧丁酮绕 x 轴顺时针旋转 180° , 再绕 z 轴逆时针旋转 180°

后得到的, O原子在第3个C原子上. 对于反平行结构, (2, 3)和(3, 2), (2, 2)和(3, 3)互为镜像, 经优化(2, 2)构型不存在; 对于“之”字形结构, (2, 3), (3, 2), (2, 2)和(3, 3)这四种结构的能量相同, 可认为是同一种类型. 2b为“之”字形结构(2, 2). 由表1可知2a的总能量小于2b的总能量, 与丙酮二元团簇不同(“之”字形结构最稳定)^[16], 丁酮二元团簇2a反平行结构更稳定.

当 $n = 3$ 时, 列出两种构型: 环形结构和“之”字形结构, 这两种构型均可看成是2b的延伸. (2, 2, 2)和(3, 3, 3)组成的环形结构能量相同, 可看成一类, 3a的排列记为环形(2, 2, 2). 其他组合的环形结构经优化后成稳定的类环形, 能量较高. 各种组合的“之”字形结构能量相同, 可看成一类, 3b的排列记为“之”字形(2, 2, 2). 不存在由2a延伸所构成“头尾相对且反平行”排列的结构, 这与丙酮团簇的情况不同^[16], 可能是由于丁酮对称性低造成的. 3a的总能量比3b的总能量低, 即环形结构比“之”字形结构稳定.

当 $n = 4$ 时, 环形结构4a的能量最低, 说明这种环状排列方式的体系最稳定.

当 $n = 5$ 时, 出现了双环结构5b, 这种结构可以看成是由两个等三元环3a组合而成, 中间相连接的分子是共用的. 5a的总能量小于5b的总能量, 说明单环排列的体系更稳定.

当 $n = 6$ 时, 除了单环结构6a外, 还存在两种双环结构: 6b是共用1个分子的双环结构, 可以看成3+4即由一个三元环3a和一个四元环4a组成, 中间相连接的分子是共用的; 6c是共用2个分子的双环结构, 可以看成3+3即由两个三元环(2, 2, 2)和(3, 3, 3)组成, 中间共用的两个分子成反平行结构(2, 3). 从能量上看, 单环排列时体系的能量最低, 共用一个分子的双环排列时体系的能量次之, 共用两个分子的双环排列时体系的能量最高. 说明这三种情况的稳定性顺序为 $6a > 6b > 6c$.

当 $n = 7$ 时, 除了单环结构7a外, 还存在三种双环结构, 7b和7c都是共用一个分子的双环结构, 分别可以看成4+4即由两个等四元环4a组成和5+3即一个五元环5a和一个三元环3a组成, 中间相连接的分子是共用的. 7d是共用两个分子的双环结构, 可以看成4+3即一个四元环(2, 2, 2, 2)和一个三元环(3, 3, 3)组成, 中间共用的两个分子成反平行结构(2, 3). 从能量上看, $E_{7a} < E_{7b} < E_{7c} < E_{7d}$, 说明单环结构仍然是最稳定的构型, 其次稳定性较高的是双环结构, 双环

结构又以两个等双环的构型最为稳定, 即这四种情况的稳定性顺序为 $7a > 7b > 7c > 7d$.

丁酮团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ ($n = 3-7$)以环形结构最稳定, 与丙酮团簇 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ ($n = 3-7$)的结构类似^[16,28]. 这种情况也经常出现在氢键团簇中, 如水团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3-6$)^[8,11]、氨团簇 $(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3-6$)^[12]、甲醇团簇 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 3-6$)^[13]和甲醛团簇 $(\text{HCHO})_n$ ($n = 3-8$)^[10]. 但对于 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 还存在另外两种不同的看法, Liu等^[29]认为笼状结构最稳定, 而文献^[9, 30]则认为棱镜结构最稳定. 此外, 水团簇和氨团簇均具有幻数结构, 随着团簇尺寸的增加, 单环结构的稳定性在下降. 从表1还可看出5b比5a能量高 $1.26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 6b比6a能量高 $0.69 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 7b比7a能量仅高 $0.31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. 随着丁酮团簇尺寸的增大, 双环结构的稳定性在逐渐上升, 预计随着团簇尺寸的进一步增大, 双环结构有可能取代单环结构成为更为稳定的团簇构型. 此规律和丙酮团簇的情况^[16]相同. 此外, 结合图1可知双环结构以含一个共用丁酮分子的稳定性更有优势.

3.2 阳离子丁酮团簇的结构

在稳定的中性丁酮团簇结构的基础上对阳离子丁酮团簇的结构进行优化. $n = 1$ 时, 除C2—C3键长(1.575 \AA)较中性分子(1.526 \AA)变化较大外, 其他键长变化均在 $0.010-0.015 \text{ \AA}$ 之间; $\angle\text{C1C2C3}$ 和 $\angle\text{C2C3C4}$ 都略大于中性分子; 二面角 $\angle\text{C1C2C3C4} = 161.4^\circ$, 4个C原子已明显不在一个平面上. $n = 2$ 时, 离子团簇的结构由原来中性团簇时的反平行结构2a变为平面相对(2, 2)结构 $2a^+$, 其中一个丁酮分子的4个C原子不在一个平面上, 二面角 $\angle\text{C1C2C3C4} = 93.3^\circ$, $\angle\text{C2C3C4} = 110.0^\circ$, $R_{\text{O}-\text{O}} = 2.288 \text{ \AA}$. 图2给出了2a, $2a^+$, 2b和 $2b^+$ 的结构示意图, 由于 $2b^+$ 与2b结构相似, 用同一示意图表示. 另外, 图2中的2a, 2b与图1中的2a, 2b是通过不同视角观察得到的相同结构. $2a^+$ 的能量低于 $2b^+$ 的能量(见表1), $2a^+$ 结构更稳定. $n = 3-7$ 时, 几何参数较相同尺寸中性团簇有一些增减变化, 这是由于给中性团簇附加一个正电荷后, 该电荷在这些团簇中的C, H和O原子之间重新分配, 因此团簇中原子之间的键长、键角会发生一定的变化, 但整体结构并没有明显变化, 仍然保持着环形结构.

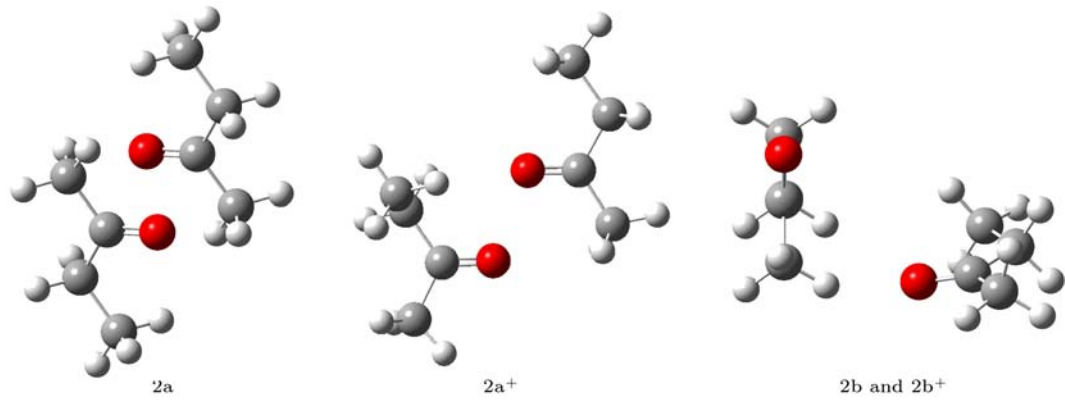


图2 丁酮二元团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2^+$ 的结构

Fig. 2. The structures of $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ and $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2^+$.

3.3 团簇结构比较

表2列出了组成各稳定团簇的丁酮的平均几何参数, 包括 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}1-\text{C}2$, $\text{C}2-\text{C}3$, $\text{C}3-\text{C}4$ 键长, 键角 $\angle\text{C}1\text{C}2\text{C}3$, $\angle\text{C}2\text{C}3\text{C}4$, 以及各团簇中相邻丁酮分子间的 $\text{O}-\text{O}$ 距离, 均取平均值, 键长和键角单位分别为埃 (\AA) 和度 ($^\circ$). 从表中数据可看出, 当丁酮组成中性团簇时, 其 $\text{C}=\text{O}$ 键长均比单分子 (1.216 \AA) 长, $\text{C}1-\text{C}2$ 和 $\text{C}2-\text{C}3$ 键长都比单分子 (1.521 \AA 和 1.526 \AA) 短, $\text{C}3-\text{C}4$ 键长与单分子 (1.527 \AA) 相同, $\angle\text{C}1\text{C}2\text{C}3$ 较单分子 (116.6°) 略小, $\angle\text{C}2\text{C}3\text{C}4$ 较单分子 (113.6°) 略大. 可见, 分子组成

团簇时, 分子的结构参数受到团簇中其他分子的影响. $n = 3-7$ 团簇 (均为环形结构) 的几何参数基本相同, 与 $n = 2$ 时 (反平行结构) 明显不同. $\text{O}-\text{O}$ 距离从 $3.487-4.680 \text{ \AA}$, 随着团簇尺寸的增大而增大, 团簇中的丁酮分子所占平均体积在增大. 值得注意的是, $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ 的 $\text{O}-\text{O}$ 距离 (3.487 \AA) 大于 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $(\text{HCHO})_2$ 的 $\text{O}-\text{O}$ 距离 (3.05 \AA 和 2.74 \AA)^[10], 说明丁酮二元团簇间的相互作用弱于相同尺寸的水团簇和甲醛团簇. 当丁酮组成阳离子团簇时, 其 $\text{C}=\text{O}$ 键长均比单分子 (1.201 \AA) 长, $\text{C}1-\text{C}2$ 和 $\text{C}2-\text{C}3$ 键长都比单分子 (1.530 \AA 和 1.575 \AA) 短, $\text{C}3-\text{C}4$ 键长比单分子 (1.517 \AA) 长,

表2 丁酮团簇的几何参数

Table 2. Geometry parameters of butanone clusters.

Cluster	n	$\text{C}=\text{O}/\text{\AA}$	$\text{C}1-\text{C}2/\text{\AA}$	$\text{C}2-\text{C}3/\text{\AA}$	$\text{C}3-\text{C}4/\text{\AA}$	$\angle\text{C}1\text{C}2\text{C}3/^\circ$	$\angle\text{C}2\text{C}3\text{C}4/^\circ$	$\text{O}-\text{O}/\text{\AA}$
$(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$	1	1.216	1.521	1.526	1.527	116.6	113.6	—
	2	1.220	1.518	1.522	1.527	116.5	114.2	3.487
	3	1.222	1.515	1.521	1.527	116.4	114.1	4.131
	4	1.223	1.515	1.520	1.527	116.4	114.1	4.448
	5	1.222	1.515	1.520	1.527	116.4	114.1	4.564
	6	1.222	1.515	1.520	1.527	116.4	114.1	4.643
	7	1.222	1.515	1.520	1.527	116.4	114.1	4.680
$(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$	1	1.201	1.530	1.575	1.517	118.2	116.0	—
	2	1.230	1.510	1.515	—	118.9	—	2.288
	3	1.218	1.517	1.524	1.525	117.5	115.0	3.393
	4	1.220	1.517	1.524	1.525	117.4	114.9	4.183
	5	1.221	1.516	1.523	1.526	117.1	114.9	4.411
	6	1.221	1.515	1.522	1.526	117.0	114.7	4.548
	7	1.221	1.515	1.521	1.526	116.9	114.5	4.648

$\angle C1C2C3$ 和 $\angle C2C3C4$ 均略小于单分子 (118.2° 和 116.0° ; $n = 2$ 除外). 与中性团簇相似, $n = 3-7$ 团簇的几何参数基本相同, 与 $n = 2$ 时不同. O—O 距离从 $2.288-4.648 \text{ \AA}$, 随着团簇的增大, 与中性团簇的 O—O 距离差距不断减小. 比较中性和阳离子丁酮团簇的几何参数, 发现除了 $n = 2$ 外, 阳离子团簇的 C=O 和 C3—C4 键长均比相应的中性团簇略小, C1—C2 和 C3—C4 键长、键角 $\angle C1C2C3$ 和 $\angle C2C3C4$ 均比相应的中性团簇略大.

3.4 丁酮团簇的稳定性

利用公式 $E_b = (nE_1 - E_n)/n$ 和 $E_b = [(n-1)E_1 + E_1^+ - E_n^+]/n$ [31] 分别计算了不同尺寸中性丁酮团簇和阳离子丁酮团簇稳定构型的平均结合能. 计算所得中性团簇的平均结合能都很小, 最大 0.093 eV , 因此分子间结合属于范德瓦耳斯键. Albrecht 和 Boyd [32] 通过理论计算获得了 $(H_2O)_n$, $(CH_3OH)_n$ 及 $(HCHO)_n$ ($n = 2-4$) 的平均结合能, 均随团簇尺寸增大而增大. 其中, $(H_2O)_n$ 和 $(CH_3OH)_n$ 的能量变化区间分别为 $0.132-0.339 \text{ eV}$ 和 $0.147-0.369 \text{ eV}$, 比丁酮团簇的平均结合能大得多, 分子间属于强氢键作用. 而 $(HCHO)_n$ 的平均结合能分别为 $0.085, 0.116$ 和 0.157 eV , 较相同尺寸丁酮团簇的平均结合能 ($0.035, 0.078, 0.090 \text{ eV}$) 略大, 分子间属于弱氢键作用. 图 3 给出了平均结合能随丁酮团簇尺寸的变化曲线, 分析发现随着团簇尺寸的增大, 中性团簇的平均结合能总体趋势变大, 但 $n = 4-7$ 出现了与丙酮团簇 [16] 类似的奇偶振荡现象, 奇数团簇的结合能比相邻的偶数团簇大. 阳离子丁酮团簇的平均结合能在 $0.335-0.574 \text{ eV}$ 之间随团簇尺寸增大而逐渐减小. 值得注意的是, 对于相同分子数的团簇, 其平均结合能越大, 结构越稳定. 中性丁酮二元团簇 $2a$ 和阳离子团簇 $2a^+$ 的平均结合能 (0.070 eV 和 0.574 eV) 分别大于 $2b$ 和 $2b^+$ 的平均结合能 (0.061 eV 和 0.450 eV), 进一步证明了 $2a$ 和 $2a^+$ 结构具有更好的稳定性.

能量的一阶差分能通常被用来判断团簇的相对稳定性, 其数值越大团簇的稳定性越高 [33]. 我们利用公式 $\Delta^1 E(n) = E_1 + E_{n-1} - E_n$ 和 $\Delta^1 E(n) = E_1 + E_{n-1}^+ - E_n^+$ 分别计算了不同尺寸中性丁酮团簇和阳离子丁酮团簇稳定构型的一阶差分能. 图 4 给出了一阶差分能随丁酮团簇尺寸的变化曲线, 分析发现: 对于中性团簇, 在 $n = 3$

时有一个峰值, 说明结构稳定性较好, 对应环形结构的开始. 实验观测 $(CH_3COC_2H_5)_2CH_3CO^+$ 的离子峰强度最大 [19], 反映了与其对应的中性团簇 $(CH_3COC_2H_5)_3$ 的稳定性最好, 理论计算结果与实验现象相符. $n = 4-7$ 的团簇仍然以单环结构为最稳定出现, 但稳定性逐渐降低, 其中 $n = 6$ 处于谷底, 稳定性较差. 对于阳离子团簇, 一阶差分能随团簇尺寸呈现奇偶振荡变化, 偶数团簇比相邻奇数团簇的一阶差分能大, 说明偶数团簇相对更稳定.

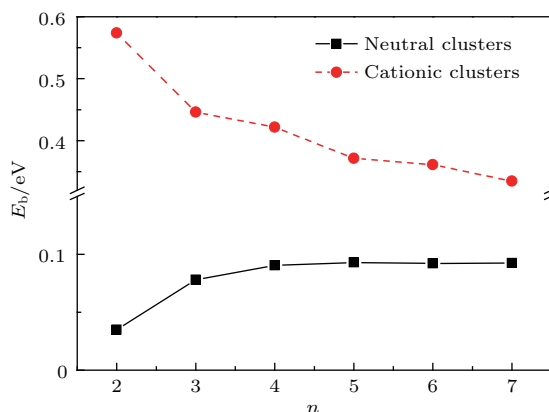


图 3 平均结合能随团簇尺寸的变化

Fig. 3. Average binding energy vs. cluster size.

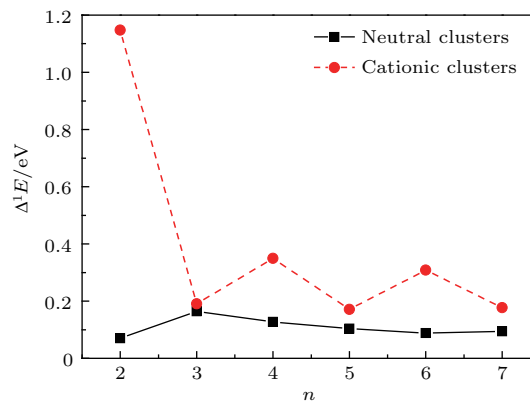


图 4 一阶差分能随团簇尺寸的变化

Fig. 4. First-order difference energy vs. cluster size.

3.5 丁酮团簇的电子性质

HOMO-LUMO 能隙代表最高占据分子轨道与最低非占据分子轨道之间的能量差, 是判断小团簇电子稳定性的重要参数 [33], HOMO-LUMO 能隙值越大, 则说明电子跃迁越不容易发生, 此分子就越稳定. 此外, 垂直电离能也是反映电子结构尺寸依赖关系的重要性质之一 [33]. 我们计

算了中性丁酮团簇和阳离子丁酮团簇稳定构型的 HOMO-LUMO 能隙(图 5), 发现中性团簇整体能隙在不断减小并呈现奇偶振荡变化, 奇数团簇比相邻偶数团簇的能隙大, 说明整体的化学稳定性在降低, 奇数团簇比相邻偶数团簇的化学稳定性高. 其中 $n = 3$ 的团簇能隙 (6.619 eV) 最大, 说明其稳定性最好, 和一阶差分能计算的结果一致. 阳离子团簇 $n = 3$ 和 $n = 6$ 能隙较相邻团簇大, 说明稳定性较好, 但 $n = 3$ 的一阶差分能小, 由此可判断阳离子团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_6^+$ 更稳定. 值得注意的是, $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_4^+$ 的能隙 (6.523 eV) 仅低于 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_3^+$, 并且其一阶差分能 (0.349 eV) 比相邻奇数团簇和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_6^+$ 团簇都大, 所以 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_4^+$ 是最稳定的阳离子团簇. 此外, 中性丁酮二元团簇 2a 和阳离子团簇 2a⁺ 的 HOMO-LUMO 能隙 (6.196 eV 和 6.407 eV) 分别大于 2b 和 2b⁺ 的 HOMO-LUMO 能隙 (5.538 eV 和 6.284 eV), 结合总能量和一阶差分能可以确定 2a 和 2a⁺ 分别是中性和阳离子丁酮二元团簇最稳定的结构.

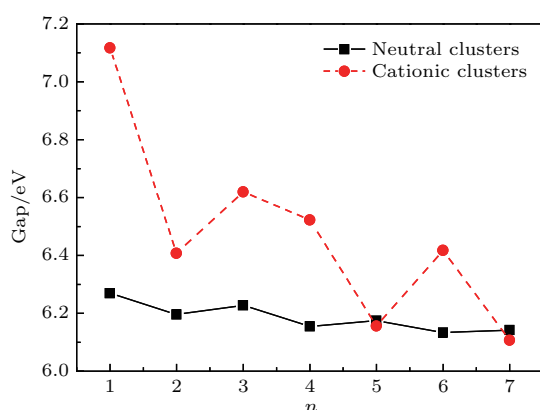


图 5 HOMO-LUMO 能隙随团簇尺寸的变化

Fig. 5. Energy gap of HOMO-LUMO vs. cluster size.

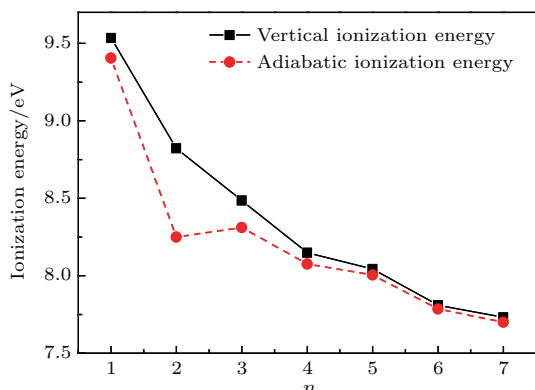


图 6 电离能随团簇尺寸的变化

Fig. 6. Ionization energy vs. cluster size.

分别计算了不同尺寸丁酮团簇的垂直电离能(只优化中性团簇的结构, 离子团簇的结构与中性团簇的结构一致直接计算能量, 然后相减)和绝热电离能(离子团簇和中性团簇分别优化结构后能量相减), 电离能随团簇尺寸的变化曲线如图 6. 丁酮单分子的垂直电离能为 9.535 eV 与实验值 (9.54 ± 0.01) eV [26] 符合得很好. 不同尺寸丁酮团簇的垂直电离能和绝热电离能相差不多, $n = 2$ 除外, 这是由于结构畸变引起的. 此外, 各种尺寸团簇的垂直电离能均大于其绝热电离能. 从整体趋势看电离能随着团簇尺寸增大逐渐变小.

4 结 论

本文通过密度泛函 B3LYP 方法研究了中性和阳离子丁酮团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ 和 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$ ($n \leq 7$) 的结构和稳定性. 通过能量和结构计算可知, 中性丁酮团簇和阳离子丁酮团簇的稳定构型具有相似的特点: 组成 $n = 3-7$ 稳定团簇的丁酮的平均几何参数基本相同, 均为单环结构最稳定. 稳定的环形结构在小尺寸的丙酮团簇及一些氢键团簇如水团簇、氨团簇、甲醇团簇、甲醛团簇中经常出现. 随着团簇尺寸的增加, 双环结构的稳定性逐渐上升, 且共用一个丁酮分子的双环结构可能取代单环成为更稳定的结构. 通过对丁酮团簇的平均结合能、一阶差分能和 HOMO-LUMO 能隙的分析得到中性团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_3$ 最稳定, 与质谱中的最强峰对应, 为实验观察到的主要团簇碎片离子的形成机理提供了理论依据, 同时可知阳离子团簇 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_4^+$ 最稳定. 此外, 通过电离能计算得到丁酮分子的垂直电离能为 9.535 eV, 与实验测量值相符, 并且证明了 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2^+$ 与 $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ 的结构变化较大. 获得的结果为进一步研究酮类分子团簇的生长规律提供了理论参考. 由于在选择计算方法时没有考虑范德瓦耳斯力, 可能对结果有一定影响, 将在以后的研究中进一步探索.

参考文献

- [1] Liu D D, Zhang H 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 93601
- [2] Zhang C Y, Liu X M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 163601 (in Chinese) [张春艳, 刘显明 2015 物理学报 **64** 163601]
- [3] Etienne G, Daniel G, Gabriele S, Ewald J, Peter L, Gerard M, Daniel M N, Knut R A 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 1502

- [4] Wang X B, Kowalski K, Wang L S, Xantheas S S 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 124306
- [5] Wei S, Purnell J, Buzzza S A, Stanley R J, Castleman A W 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 9480
- [6] Purnell J, Wei S, Buzzza S A, Castleman Jr A W 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 12530
- [7] Zhang S D, Zhu X J, Wang Y, Kong X H 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 379 (in Chinese) [张树东, 朱湘君, 王艳, 孔祥和 2007 物理化学学报 **23** 379]
- [8] Xantheas S S, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 8774
- [9] Maheshwary S, Patel N, Sathyamurthy N, Kulkarni A D, Gadre S R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 10525
- [10] Gadre S R, Yeole S D, Sahu N 2014 *Chem. Rev.* **114** 12132
- [11] Bačić Z, Miller R E 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 12945
- [12] Janeiro-Barral P E, Mella M, Curotto E 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 2888
- [13] Buck U 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 5190
- [14] Cabaleiro-Lago E M, Ríos M A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2155
- [15] Jin R, Chen X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093103 (in Chinese) [金蓉, 谌晓洪 2012 物理学报 **61** 093103]
- [16] Xu X S, Hu Z, Jin M X, Liu H, Ding D J 2002 *Nucl. Phys. Rev.* **19** 227
- [17] Hu Z, Jin M X, Xu X S, Liu H, Ding D J 2003 *Chem. J. Chin. Univ.* **24** 112 (in Chinese) [胡湛, 金明星, 许雪松, 刘航, 丁大军 2003 高等学校化学学报 **24** 112]
- [18] Hu Z, Jin M X, Xu X S, Ding D J 2006 *Front. Phys. China* **1** 275
- [19] Sun C K, Hu Z, Yang X, Jin M X, Hu W C, Ding D J 2011 *Chem. Res. Chin. Univ.* **27** 508
- [20] Yang X 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [杨雪 2013 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [21] Li Y, Hu Y J, Lu R C, Wang X Y 2000 *Acta Phys. Chim. Sin.* **16** 810 (in Chinese) [李月, 胡勇军, 吕日昌, 王秀岩 2000 物理化学学报 **16** 810]
- [22] Wang R, Kong X H, Zhang S D 2006 *Spectrum Lab.* **23** 417 (in Chinese) [王仍, 孔祥和, 张树东 2006 光谱实验室 **23** 417]
- [23] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [24] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [25] Shimanouchi T 1972 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 189
- [26] Mouvier G, Hernandez R 1975 *Org. Mass Spectrom.* **10** 958
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2004 *Gaussian 03, Revision D.01* (Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.)
- [28] Guan J W, Hu Y J, Xie M, Bernstein E R 2012 *Chem. Phys.* **405** 117
- [29] Liu K, Brown M G, Saykally R J 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 8995
- [30] Kryachko E S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **314** 353
- [31] Chiranjib M, Kulshreshtha S K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 155427
- [32] Albrecht L, Boyd R J 2015 *Comput. Theor. Chem.* **1053** 328
- [33] Li X B, Wang H Y, Yang X D, Zhu Z H 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 084505

Theoretical study on the structure and stability of neutral and cationic butanone clusters*

Yang Xue^{1)2)†} Ding Da-Jun²⁾ Hu Zhan²⁾ Zhao Guo-Ming¹⁾

1) (College of Science, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 18 August 2017; revised manuscript received 13 November 2017)

Abstract

The molecular clusters have attracted increasing attention in recent years due to their applications in areas of laser, synchrotron radiation, molecular beam and time-of-flight mass spectrometry. The cluster structures can be speculated by the mass spectrum measurement and predicted by the quantum chemical methods. It is very important for understanding the solvation kinetics and nucleation to explore the formation and growth of clusters. Meanwhile, it is also beneficial to understanding the atomic or intermolecular interactions in the clusters.

The molecular clusters have been studied in our previous work. The acetone clusters $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ ($n \leq 12$) were observed by 355 nm pumping laser. The structures of $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n$ with $n = 2-7$ were calculated by density functional theory, and some structures of clusters with low energy were given. Subsequently, several butanone cluster fragment ions and protonated butanone ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, which is formed by taking a methyl change into ethyl from acetone CH_3COCH_3) clusters were observed by measuring the mass spectra under the irradiations of 355 nm and 118 nm laser lights, respectively.

It is important to determine the stable cluster structures and explain the dynamics of the clusters by theoretical calculation. The stable geometric structures of neutral and cationic butanone clusters are optimized at B3LYP/6-31G* and B3LYP/6-311+G** levels based on the density functional theory. The structural characteristics and stabilities of butanone clusters with various sizes are also analyzed. The average binding energy, first-order difference energy, HOMO-LUMO gap and ionized energy are further discussed systematically in the present work. The results show that the structures of $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ and $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n^+$ have similar characteristics, single-ring structure is the most stable for them when $n = 3-7$, and the structures also occur in some hydrogen bonded clusters, such as $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3-6$), $(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3-6$), $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 3-6$), and $(\text{HCHO})_n$ ($n = 3-8$). Moreover, the stability of double ring structure rises with cluster size increasing. The $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_3$ has the best stability in neutral clusters $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_n$ with $n = 2-7$, and it corresponds to the strongest peak in experiment. In addition, the $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_4^+$ is the most stable in the cationic clusters with corresponding sizes. Furthermore, the vertical ionization energy of butanone molecule is 9.535 eV via theoretical calculation, which is in agreement with the experimental data. At the same time, the structures of $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2^+$ and $(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ are proved to be different by the ionization energy. The results provide a theoretical basis for the formation mechanism of butanone cluster fragment ions in experiment, and it is beneficial to the further study of growing the ketone clusters.

Keywords: butanone cluster, structure, stability, density functional theory

PACS: 36.40.Mr, 36.40.Qv, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.67.20171862

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11447194) and the "13th Five-Year" Science and Technology Program of the Education Department of Jilin Province, China (Grant No. JJKH20170215KJ).

† Corresponding author. E-mail: yangxue11791539@163.com