

学校编码: 10384
学号: 200225067

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铍、氟掺杂碳团簇负离子 $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 、
 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ 、 $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$ 的理论研究

Theoretical Study on Beryllium/Fluorine-doped Carbon

Cluster Anions $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 、 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ and

$\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$

李 晓 波

指导教师姓名: 陈明旦 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 4 月

论文答辩时间: 2006 年 4 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要(Abstract).....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 团簇科学的发展及研究内容	1
1.2 研究团簇科学的意义	1
1.3 掺杂原子碳团簇的研究进展	2
1.4 本文的工作	3
参考文献.....	5
第二章 计算方法与实验谱图.....	7
2.1 计算方法	7
2.2 计算步骤	8
2.3 实验谱图	9
2.4 计算内容	10
参考文献.....	11
第三章 $\text{BeC}_n^-(n=1\sim 8)$ 团簇的理论研究.....	13
3.1 构型和能量	13
3.2 成键性质	17
3.3 价电子构型	20

3.4 电子亲和能	21
3.5 增量结合能	22
3.6 解离通道	23
3.7 小结	25
参考文献	26

第四章 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4\sim 14)$ 团簇的理论研究.....27

4.1 构型和能量	27
4.2 成键性质	35
4.3 价电子构型	38
4.4 电子解离能和电子亲和能	40
4.5 增量结合能	42
4.6 小结	42
参考文献	44

第五章 $\text{C}_n\text{F}^-(n=1\sim 11)$ 团簇的理论研究.....45

5.1 构型和能量	45
5.2 电子亲和能	50
5.3 能量差和增量结合能	52
5.4 小结	53

在学期间发表论文情况..... 54

致谢..... 55

摘要

本文对掺杂铍、氟的碳团簇负离子 $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 、 $\text{BeC}_n^-(n=4-14)$ 和 $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$ 进行了理论研究。首先应用分子图形学设计模型，然后使用分子力学方法初始优化和量子化学精细优化相结合的方法，最终得到在密度泛函 B3LYP/6-31G* 水平上多种可能的优化构型，通过计算振动频率找出其中稳定的同分异构体构型。同时在 B3LYP/6-311+G* 水平上对优化后的结构进行了单点能量计算，以确定其基态构型。根据对基态构型的 NBO 电荷分布和价键结构的分析，总结了基态构型的结构规律。应用成键性质、电子亲和能 EA、相邻团簇之间的能量差 ΔE_n 、增量结合能 ΔE^I 和解离通道计算的奇偶变化规律，很好的解释了其质谱图的谱峰强度的奇偶变化现象。本文的计算结果将为进一步理论研究提供依据。以上这些研究成果可概括为以下几个方面：

1. $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$

除 BeC_5^- 之外， $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 团簇基态构型都是铍原子位于碳链末端的线型结构。当 n 是偶数时， BeC_n^- 基态构型中 C_n 链的键长和键级具有类似聚炔结构的性质；当 n 是奇数时，则表现出类似累积烯烃结构的特征。偶数 n 的 $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 团簇比奇数 n 的团簇稳定。团簇基态构型的键长特性、铍原子所带正电荷、电子亲和能、增量结合能以及解离通道的变化曲线表现出 $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 团簇稳定性的奇偶变化规律。理论计算得出的结论和加速质谱实验观测的 $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 相对强度结果一致。

2. $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$

$\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ 团簇基态构型是线型的，铍原子位于碳链内部。在铍原子两侧，侧链碳原子数目是偶数的，其键长和键级分析的结果表明该侧链具有类似聚炔的结构；侧链碳原子数目是奇数的，计算结果显示具有与累积烯烃相似的结构。偶数 n 的 BeC_n^{2-} 团簇比奇数 n 的团簇稳定。成键性质、价电子构型、电子解离能和增量结合能的变化规律解释了 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ 团簇稳定性

的奇偶变化现象。理论计算的结果与实验检测的 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ 相对强度呈现的奇偶变化规律相一致。

3. $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$

除了 $\text{C}_n\text{F}^-(n=5,10,11)$, $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$ 团簇基态构型是近似线型的构型, 铍原子位于碳链末端。 C_5F^- 的基态构型是 F-C 末端碳原子连接两个 C_2 链的 Y 型平面构型; C_{10}F^- 、 C_{11}F^- 的基态构型是氟原子接 C_n 环的平面构型。偶数 n 的 C_nF^- 团簇比奇数 n 的团簇稳定。团簇基态构型的能量差、电子亲和能和增量结合能的变化规律解释了 $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$ 团簇稳定性的奇偶变化现象。理论计算的结果与实验检测的 $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$ 相对强度呈现的奇偶变化规律相一致。

关键词: 铍、氟掺杂碳团簇负离子, 奇偶变化规律, 密度泛函研究

Abstract

The dissertation was devoted to the theoretical study on beryllium-doped carbon cluster anions $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$, $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ and fluorine-doped carbon cluster anions $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$. Using the software of molecular graphics we designed numerous models, and carried out initial geometry optimization with molecular mechanics. Geometry optimization and calculation of vibration frequencies were conducted by means of B3LYP/6-31G* method. To ascertain the ground-state structures, the single point energies were calculated at the B3LYP/6-311+G* level. Based on NBO charge calculations and the analyses of valence bond structures, we summarized the structural rules of anionic clusters. The trend of odd/even alternation in accelerator mass spectrometry can be explained according to the variation of bonding character, electronic configuration, electron detachment energy, and incremental binding energy. Knowledge acquired in this dissertation can provide helpful information for further theoretical studies.

Main results and conclusions were summarized as follows:

1. $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$

The ground-state isomers of $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ are linear in structure with the beryllium atom located at one end of the C_n units, except for BeC_5^- . For the chain with even number of carbon atoms, the bond lengths and bond orders suggest a polyacetylene-like structure, whereas for those with odd number of carbon atoms, the data suggest a cumulene-like arrangement. The anionic clusters with “even- n ” are more stable than those with “odd- n ”. The trend of odd/even alternation can be observed from the variation of bonding length, positive charge of beryllium atom, electron affinity, incremental binding energy, and dissociation channels. The results of calculation are in good agreement with the relative intensity of the BeC_n^- species observed in AMS studies.

2. $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$

The ground-state structures of $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ are linear with the beryllium atom located inside the C_n chain. For the side chains with an even number of carbon atoms, the bond lengths and bond orders suggest a polyacetylene-like structure, whereas for the side chains with an odd number of carbon atoms, the data suggest a cumulenic-like arrangement. The dianionic clusters with “even- n ” are more stable than those with “odd- n ”. The trend of odd/even alternation can be explained according to the variation of bonding character, electronic configuration, electron detachment energy, and incremental binding energy. The results of calculation are in good agreement with the relative intensity of the $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ species observed in experimental studies.

3. $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$

Except for $\text{C}_n\text{F}^-(n=5, 10, 11)$, the ground-state structures of C_nF^- are near-linear configurations with the beryllium atom located at one end of the C_n units. The ground-state structure of C_5F^- is a planar structure with two C_2 units connected to the carbon atom of the FC unit, and the ground-state structures of $\text{C}_n\text{F}^-(n=10, 11)$ are the planar structures in which a C_n ring is connected to a fluorine atom. The clusters with “even- n ” are more stable than those with “odd- n ”. The odd/even alternation trend can be explained according to the relative energy, electron affinity, and incremental binding energy. The results of calculation are in good agreement with the experimental phenomena observed in mass spectrometric studies.

Keywords: Beryllium/Fluorine-doped carbon cluster anions, Even/odd alternation, Density function study

第一章 绪论

原子团簇（简称团簇），是几个至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成相对稳定的聚集体，其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。团簇的空间尺度在几埃至几百埃的范围内，用分子来描述显得太大，用小块物质描述又显得太小，许多性质既不同于分子，又不同于固体、液体，也不能用两者性质作简单线性外延或内插来得到。因此，人们把团簇看成是介于微观的分子与宏观凝聚态之间的新物态。

1.1 团簇科学的发展及研究内容

团簇科学是研究团簇的原子组态和电子结构、物理和化学性质及其向大块物质演变过程中与尺寸的关联，以及团簇同外界环境相互作用的特征和规律。团簇具有许多奇异的特性，它的物理和化学性质是与分子的大小密切相关的，对团簇的研究可以作为研究原子发展生成大分子材料的中间桥梁。研究团簇到大分子材料构建的起因和含义具有重要意义。对碳团簇及其化合物的深入研究已开辟了众多的研究新领域，展现出许多令人鼓舞和意想不到的应用前景，已成为当前物理、化学和材料科学领域最活跃的研究课题之一。

团簇研究的基本问题是：弄清团簇如何由原子、分子一步一步发展而成，以及随着这种发展，团簇的结构和性质如何变化，当尺寸多大时，团簇如何发展成宏观固体^[1]。有关团簇方面的研究内容相当广泛，概括地讲，主要分为以下几个方面^[2-7]：(1) 关于碳团簇的研究，这是随着 C_{60} 、 C_{70} 的发现而兴起的，其研究内容包括其光谱、结构、衍生物及反应性质等；(2) 关于金属及半导体团簇的研究；(3) 关于稀有气体等组成的范德华团簇及氢键团簇的研究。

1.2 研究团簇科学的意义

团簇广泛存在于自然界中，它涉及到催化燃烧、晶体生长、成核和凝固、相变、溶胶、照相、薄膜生成和溅射等许多过程和现象。团簇科学是现代化

学和物理两大学科在纵向结合部位和交叉地带产生的一个新的生长点。它既与配位化学、结构化学、分子反应动力学、表面化学、晶体化学、胶体化学等化学分支学科有关；又与原子物理、固体物理、表面物理、晶体生长、凝聚态物理、非晶态物理等物理学分支学科相关；也与天体科学、环境和大气科学、材料科学、纳米科学、微电子学等学科交叉^[9]。

团簇作为一种新的物质形态，具有许多奇特的性质，例如电子壳层和能带结构并存，幻数的稳定性和几何非周期性，异常的化学活泼性和催化特性，量子尺寸效应、极大的表体比效应和同位素效应等^[7-8]。研究团簇这些奇特的性质，将对许多学科的发展产生巨大的影响，具体表现在^[9]：团簇作为介于固态和气态之间的一种过渡状态，其形成、结合和运动规律的研究是宇宙分子和尘埃、大气烟雾和溶胶、云层的形成和发展等实验室条件下的一种模拟，可能对天体演化、大气污染和气候人工调节的研究提供线索；团簇是有限粒子构成的集合，其所含的粒子数可多可少，通过其几何结构的选择，可提供零维至三维的模型系统，为量子 and 经典理论研究多体问题提供了合适的对象，在客观上促进了理论物理、计算数学和量子化学的发展；团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径；团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂；团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性，是未来“量子计算机”较理想的功能单元。

团簇的实验与理论研究不仅已构成了现代化学与物理学相联结的纽带，还对生命科学、信息工程、生物和医药等学科产生巨大的影响。在不久的将来，随着团簇研究的深入发展和新现象新规律的不断揭示，必然出现更加广阔的应用前景。

1.3 掺杂原子碳团簇的研究进展

为了更好地理解大量复杂的化学体系，在过去的几十年中科学工作者一直从理论和实验方面对碳团簇进行研究^[10]。在富勒烯研究蓬勃兴起之前，对星际空间以及环绕恒星的空间媒介中物种的鉴定就已经引起天体物理学家对

小尺径碳团簇的研究的浓厚兴趣。在这种近似没有碰撞的媒介环境中, 物质没有什么反应活性, 碳元素具有很高的稳定性, 它们可以线型直链的构型存在; 一些直链的末端也会连接杂原子 (heteroatom)^[11]。

掺杂原子提供了一种稳定碳链的方法, 这一发现使得近些年人们对掺杂原子碳团簇的研究给予很多关注。应用二次离子激发或者激光离子化的方法, 增加一个杂原子 X 到相应的碳团簇 C_n^- 制备了一系列掺杂原子碳团簇负离子, 这里杂原子 X 可以是主族元素、过渡金属元素, 也可以是非金属元素^[12-16]。例如 Klein 等人利用加速质谱图法检测到掺杂铍原子碳团簇 $BeC_n^-(n=2-7)$ ^[17]。

掺杂原子碳团簇是许多具有潜在应用价值的新材料的基本结构单元, 另外在天体化学中的应用也使得越来越多的科研工作者对它产生研究兴趣。掺杂原子碳团簇已经成为化学理论研究的重要对象之一。郑兰荪及合作者应用 HF/3-21 和 B3LYP/6-31G* 方法对 $C_nN^-(n=1-13)$ ^[18]、 $C_nB^-(n < 13)$ ^[19]、 $C_nP^-(n=1-13)$ ^[20]、 $AlC_n^-(n=1-11)$ ^[21] 和 $C_nSe^-(1 \leq n \leq 11)$ ^[22] 团簇进行了研究。Zhan 和 Iwata 使用从头算方法研究了 $C_nN^-(n=1-13)$ ^[23]、 $C_nB^-(n=1-7)$ ^[24] 和 $C_nP^-(n=1-7)$ ^[25] 团簇。Pascoli 和 Lavendy 在 B3LYP/6-311G* 密度泛函计算结果的基础上提出了 $C_nN^-(n=1-7)$ ^[26] 和 $C_nP^-(n=1-7)$ ^[27] 的构型。Fisher 等人根据密度泛函计算结果总结了 $C_nP^-(n=3-9)$ 团簇结构^[28]。Tang 等人使用 DFT/B3LYP 方法对 $C_nX^-(n=1-10, X=Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl)$ ^[29]、 $PbC_n^-(n=1-10)$ ^[30] 和 $GeC_n^-(n=1-9)$ ^[31] 团簇的线型基态构型进行了对比研究。Vandenbosch 和 Will 运用从头算方法分析了 $RbC_n^-(n=1-10)$ 团簇^[32]。Gomei 等人采用从头算方法探讨了 $SiC_n^-(n=2-5)$ 团簇^[33]。应用密度泛函方法, Pan 等人完成 $C_nH^-(n \leq 10)$ 团簇的理论计算^[34]。同样采用密度泛函方法, Largo 等人对 $AlC_n^-(n=1-7)$ ^[35,36]、 $NaC_n^-(n=1-8)$ ^[37]、 $MgC_n^-(n=1-7)$ ^[38,39]、 $CaC_n^-(n=1-8)$ ^[40] 和 $C_nCl^-(n=1-7)$ ^[41] 团簇进行了探讨。Zhai 和 Wang 也使用密度泛函方法对 $CrC_n^-(n=2-8)$ 团簇进行了理论研究^[42]。

在二价负离子中, 也有一些是很重要的化学物质, 大家最熟知的例子就

有碳酸根(CO_3^{2-})和硫酸根(SO_4^{2-})。与掺杂原子的一价负离子团簇相比,二价负离子团簇的性质有很大的不同。因为负电荷增加使得体系库仑斥力增大,所以小分子的二价负离子不太可能以气相存在。关于掺杂原子的二价负离子团簇的理论和实验研究只有少量报道。Klein 等人通过加速质谱法检测到 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ 团簇^[17]。Gnaser 等人使用溅射的方法制得了 $\text{SiC}_n^{2-}(n=6, 8, 10)$ ^[43] 和 $\text{OC}_n^{2-}(n=5-19)$ ^[44] 团簇。使用从头算方法, Dreuw 等人对 $\text{Si}_x\text{C}_y^{2-}(x=1,2, y=4-9)$ ^[45,46]、 $\text{OC}_n^{2-}(n=5-8)$ ^[44] 和 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4, 6)$ ^[47] 团簇进行了理论研究。Shi 等人用从头算方法计算了几种几何构型稳定的 BeC_4^{2-} 异构体的库仑斥力位垒^[48]。

1.4 本文的工作

至今为止,没有关于 BeC_n^- 、 BeC_n^{2-} 和 C_nF 掺杂原子碳团簇进行理论研究的文献报道,而在激光溅射产生的氟/碳二元负离子团簇质谱图则明显存在相应谱峰,铍/碳二元负离子团簇质谱图显示 BeC_n^- 和 BeC_n^{2-} 的谱峰存在奇偶变化规律。本文的研究使用分子图形软件设计出大量 $\text{BeC}_n^-(n=1-8)$ 、 $\text{BeC}_n^{2-}(n=4-14)$ 和 $\text{C}_n\text{F}^-(n=1-11)$ 的初始模型,再使用 B3LYP 密度泛函方法对结构模型进行几何构型优化和振动频率计算,比较了各种实频构型的稳定性,并计算优化得到的基态构型的电子亲和能、增量结合能、电荷分布和键级,总结出几何结构的规律性。

掺杂碳团簇具有奇特的性质,蕴涵着广泛的应用前景,是一个很值得深入探索的研究方向,有可能成为新生长的团簇的研究热点。本文的研究强调实验和理论研究的相辅相成,以实验提供的信息为依据进行理论研究,再以理论研究的结果解释实验现象。它拓宽了团簇理论研究的范围,丰富了团簇化学的研究,将团簇的研究推向新的高度,对整个原子团簇的研究水平的提高将有促进作用。本文研究的结果可望为新型团簇材料的合成、开拓和进一步理论研究提供依据。

[参考文献]

- [1] 王广厚. *物理*, 1997, 27:338.
- [2] 刘向红, 王秀岩. *化学进展*, 1999, 11:60.
- [3] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P. *Science*, 1995, 269:1550.
- [4] Guo B C, Kerns K P, Castleman A W Jr. *Science*, 1992, 255:1411.
- [5] Li Y, Wang X Y, Zhang X G. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 278:63.
- [6] Li Y, Liu X H, Wang X Y, Lou N Q. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 276:339.
- [7] 王广厚. *中国科学基金*, 1995, 3:19.
- [8] 王广厚. *物理学进展*, 2000, 20:52.
- [9] 王广厚. *物理*, 1995, 24:13.
- [10] Weltner Jr W, Van Zee R J. *Chem. Rev.*, 1989, 89:1713.
- [11] Liu Z Y, Tang Z C, Huang R B, Zhang Q, Zheng L S. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101:4019.
- [12] Consalvo D, Mele A, Stranges D, Giardini-Guidoni A, Teghil R. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1989, 91:319.
- [13] Leleyter M, Joyes P. *Surf. Sci.*, 1985, 156:800.
- [14] Orth R G, Jonkmann H T, Michl J. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, 1982, 43:41.
- [15] Becker S, Dietze H J. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, 1988, 82:287.
- [16] Huang R B, Wang C R, Liu Z Y, Zheng L S, Qi F, Sheng L S, Yu S Q, Zhang Y W. *Z. Phys. D*, 1995, 33:49.
- [17] Klein J, Middleton R. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1999, 159:8.
- [18] Wang C R, Huang R B, Liu Z Y, Zheng L S. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 237:463.
- [19] Wang C R, Huang R B, Liu Z Y, Zheng L S. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 242:355.
- [20] Liu Z Y, Huang R B, Zheng L S. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1997, 18:2019.
- [21] Liu Z Y, Huang R B, Tang Z C, Zheng L S. *Chem. Phys.*, 1998, 229:335.
- [22] Wang H Y, Huang R B, Chen H, Lin M H, Zheng L S. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105:4653.
- [23] Zhan C G, Iwata S. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104:9058.
- [24] Zhan C G, Iwata S. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 107:591.

- [25] Zhan C G, Iwata S. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107:7323.
- [26] Pascoli G, Lavendy H. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 312:333.
- [27] Pascoli G, Lavendy H. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103:3518.
- [28] Fisher K, Dance I, Willett G. *Eur. Mass Spectrom.*, 1997, 3:331.
- [29] Li G L, Tang Z C. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107:5317.
- [30] Li G L, Xing X P, Tang Z C, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118:6884.
- [31] Cao Y L, Li G L, Tang Z C. *Chin. Science Bulletin*, 2005, 50:845.
- [32] Vandenbosch R, Will D I. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104:5600.
- [33] Gomei M, Kishi R, Nakajima A, Iwata S, Kaya K. *J. Chem. Phys.*, 1996, 107:10051.
- [34] Pan L, Rao B K, Gupta A K, Das G P, Ayyub P J. *Chem. Phys.*, 2003, 119:7705.
- [35] Largo A, Redondo P, Barrientos C. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106:4217.
- [36] Redondo P, Barrientos C, Largo A. *Int. J. Quan. Chem.*, 2004, 96:615.
- [37] Redondo P, Barrientos C, Cimas A, Largo A. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108:212.
- [38] Redondo P, Barrientos C, Cimas A, Largo A. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107:4676.
- [39] Redondo P, Barrientos C, Cimas A, Largo A. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107:6312.
- [40] Largo A, Redondo P, Barrientos C. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106:4217.
- [41] Largo A, Cimas A, Redondo P, Barrientos C. *Int. J. Quan. Chem.*, 2001, 84:127.
- [42] Zhai H J, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120:8996.
- [43] Gnaser H. *Phys. Rev. A*, 1999, 60:2645.
- [44] Gnaser H, Dreuw A, Cederbaum L S. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117:7002.
- [45] Dreuw A, Sommerfeld T, Cederbaum L S. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109:2727.
- [46] Dreuw A, Sommerfeld T, Cederbaum L S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36:1889.
- [47] Dreuw A, Cederbaum L S. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112:7400.
- [48] Shi Q C, Kais S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124:11723.

第二章 计算方法与实验谱图

2.1 计算方法

本论文的研究工作采用分子图形学、分子力学和量子化学结合并相互使用的方法。

大量的初始分子模型设计是二元团簇结构理论研究成功的前提。由于二元团簇的原子排列组合的多样性，它具有比一元团簇具有更多的构型变化，存在着数量更多的同分异构体。因此审慎地选择和设计足够数量的分子模型是至关重要的。只有这样才能从大量的同分异构体中总结出分子的结构规律。大量分子模型的初始设计需要具备丰富的三维空间想像力和熟练的软件操作技巧。分子模型设计是结合实验信息和化学知识以分子图形学的方式来实现的，而且还要根据前期计算所得到的原子空间位置、配位数、不同原子组合规律的总结为基础进行操作。前期信息的总结，使后期的模型设计更合理、效率更高，避免了许多无用和盲目的工作。借助于现代专业优秀分子图形软件进行大量的初始分子模型设计，可以很好的解决上述问题。

融合了最先进的计算机软硬件、图形技术与优秀的专业建模软件发展起来的分子图形软件，具有强大的分子模型设计和计算功能，它成为了开发和研究新型分子的有力工具，在三维水平上了解分子的结构和各种重要的微观性质与所期望的宏观性质之间的定量关系，通过这一定量关系，进行新化合物设计，并可以对新化合物的宏观性质进行预测。借助分子图形学这一现代化的研究工具，可以很好的处理构型复杂多变的二元团簇及大分子团簇，快速而且简便地设计和显示团簇结构。

本论文的研究工作充分利用分子图形学的优点，将其强大建模与计算的功能应用于团簇的理论研究，合理地设计出大量复杂的掺杂原子的初始分子模型，并将优化后的分子以三维方式形象地显示出来，可以很方便地进行分子的几何结构规律的总结。

由于二元团簇的原子有许多位置排列组合，当团簇的原子数增加时，其构型数目大量增加。使用单一的理论研究方法处理极多构型变化的复杂二元团簇体系，极其费时费力，且效果不佳。因此，团簇的理论研究必须组合使用多种理论研究方法（分子图形学、分子力学和量子化学等）。扬长避短地组合使用不同方法，可弥补使用单一方法的不足。它可以大大地提高计算速度，又具有足够的计算精度。

在构型优化阶段，采用多种研究方法优化团簇的可能结构，依次进行模型设计、初步优化、精细优化等，各个阶段的各种方法的合理且恰当的使用，经过了由粗到细、由手工到自动的优化，实现了由图形到构型的转化。

使用分子图形软件显示优化后的结构，总结分子结构的规律。根据屏幕上显示出的优化收敛后三维分子的几何结构，可以总结出分子中原子组合规律，还可以进一步总结出整个系列局域最小点分子几何结构规律。通过对原子配位、组成大分子的结构基元、几何形状与能量的关系、同分异构体的相对稳定性、成键规律等结果的研究分析，可获得有意义的化学信息。另外，还可以进行几何参数、价键结构、价电子配置、能量差、结合能、亲合能和解离能等计算，将理论研究结果与实验信息相比较，解释有关的实验现象，进而进行合理的理论预测，给实验研究提供相应的启示。

2.2 计算步骤

首先在 PC/Pentium IV 微机上使用分子图形软件 HyperChem7^[1]设计团簇的三维模型；然后用 HyperChem7 软件提供的分子力学（力场 MM+）和半经验量子化学方法(PM3)对原始模型进行初始优化；最后阶段应用 Gaussian 98 程序包中 6-31G*^[2]基组的 B3LYP 密度泛函方法，进行几何构型精细优化和振动频率计算^[3-4]，并使用 6-311+G*基组计算优化后构型的单点能量（即 B3LYP/6-311+G*//B3LYP/6-31G*）。在对中小尺寸的纯碳原子簇和掺杂碳原子簇的理论研究中，由 Lee-Yang-Parr 的非定域相关泛函构造而成的 B3LYP 算法具有很大的优越性：不仅节省了时间，其计算结果与其它严格考虑电子相

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库