

丙酮酸分子结构与振动光谱的密度泛函理论研究*

杜冬梅^a 付爱萍^a 周正宇^{a, c**} 俞庆森^b

(a. 曲阜师范大学化学系 曲阜 273165)

(b. 浙江大学化学学院 杭州 310027)

(c. 山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

摘要: 用密度泛函方法 BLYP, B3LYP 和从头算 Hartree-Fock (HF) 方法在 6-31G* 基组水平上对丙酮酸分子的几何结构(甲基的重叠式和交错式两种构象)和振动光谱分别进行了优化和计算,并给出了各种频率所对应的红外强度及拉曼活性,对光谱进行了指认,结果表明:在丙酮酸分子的两种构象中,重叠式比较稳定,B3LYP 计算得到的构型参数与实验结果比较一致;在振动频率的计算中,BLYP 未标度力场所计算的非 CH₃ 伸缩振动基频预测值和实验值的平均绝对偏差为 10.4 cm⁻¹;而 HF 标度力场的平均绝对偏差为 17.9 cm⁻¹,说明两者的结果与实验观测频率比较吻合,但 B3LYP 的频率计算值偏差(38.3 cm⁻¹)较大,根据振动频率的势能分布和红外光谱强度对此分子的振动基频进行了理论归属。

关键词: 丙酮酸; 密度泛函理论; 振动频率

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

1 前言

丙酮酸是生物体系中重要的有机小分子,它的分子结构、内旋转能垒和振动基频一直是微波波谱、红外光谱、拉曼光谱等实验方法和量子化学计算所密切关注的研究对象^[1-7]。Dylick-Brenzinger 等人用微波波谱实验测得了丙酮酸分子的结构参数^[8],并研究了内旋转能垒和低频振动。Hollenstein 等人在微波波谱^[9]的基础上对丙酮酸及其同位素进行了简正坐标分析^[7],测得了所有的红外和远红外光谱,并对气相丙酮酸的振动频率进行了指认。在理论上,人们主要利用半经验方法(INDO^[1, 2]和 AM1^[3])和不同水平的从头算方法(STO-3G^[4]、HF/3-21G^[5]、HF/4-21G^[5]和 HF/6-31G^{**})对丙酮酸的能量和构型进行计算,并且主要对羧基氢的取向进行探讨。然而运用密度泛函理论方法^[8-10](density functional theory,简称 DFT)对该分子的结构和振动光谱的研究还未见报导。由于 DFT 方法可方便地处理电子相关问题,而且计算所得分子结构和 IR 等参量与实验值吻合得很好,因此该方法已成为当前人们关注的热点,并被广泛用于研究各种化学问题。近期,我们用五种常用的 DFT 方法对小分子的振动频率进行了比较研究^[11, 12],发现 B3LYP 方法(交换函数为 Becke 3,相关函数为 LYP 函数)能成功的预测分子的几何构型,而 BLYP 方法(Becke 的交换函数和 Lee-Yang-Parr 的相关函

* 国家自然科学基金(29673025)、山东省自然科学基金资助课题。

** 通讯联系人, Email: Zhengyu@qfnu.edu.cn

收稿日期: 1999-07-20; 修回日期: 2000-03-01。

数相结合)的基频预测值与和实验值吻合很好。在本文中,我们运用 BLYP、B3LYP 和 HF 方法对丙酮酸的两种构象(甲基的重叠式和交错式)的几何结构和振动频率进行了理论研究,并同已有的实验结果相比较。

2 计算方法

本文采用 Gaussian 94 程序包,运用 BLYP、B3LYP 和 Hartree-Fock 方法在 6-31G* 基组水平上对丙酮酸分子的两种构象的几何结构进行优化,并计算了稳定构型所对应的振动基频,计算得到的分子结构参数和振动基频与实验结果相比较。构型优化采用能量解析梯度方法,在计算频率的过程中对 HF 力场按照 Pulay 的 SQM 方法,用经验标度因子来标度从头算 HF 计算得出的局域内坐标力场。

$$F_R^{\text{scaled}} = C^{1/2} F_R^{\text{theor}} C^{1/2} \quad (1)$$

式中, C 为对角矩阵, C_{ii} 为第 i 个对应局域内坐标力场的标度因子,本文仅对 HF 力场进行标度,采用的是单独的标度因子 0.89。用 Wilson 的 GF 矩阵方法并通过 HF/6-31G* 的 SQM 力场和未标度的 BLYP 和 B3LYP 力场,分别得出丙酮酸的振动频率和势能分布(PEDs)。光谱的红外强度可通过偶极矩解析梯度获得,而拉曼强度由极化率解析梯度得到。由于在现行的 Gaussian 程序中, DFT 方法没有极化率解析梯度过程,不能求得拉曼强度,我们采用对 HF/6-31G* 振动分析获得的拉曼强度同 BLYP 结合进行指认。必须指出,6-31G* 基组对于红外和拉曼强度并不能给出很好的定量描述,因此,计算得到的强度数据仅作参考。

3 结果与讨论

3.1 分子的几何构型

图 1 中给出了丙酮酸分子的两种几何构象(I: 重叠式, II: 交错式),各原子的标号如图 1 所示。我们分别用 BLYP、B3LYP 和 HF 方法对两种构象的几何参数进行了全优化,并与实验值(仅有构象 I 的实验结果)相比较,结果列于表 1。由表 1 可见,理论计算的单键键长比实验值略长,而双键键长略短。尽管如此,各种方法所得到的理论值与实验值均比较吻合,其中以 B3LYP 的结果最好。理论预测的两种构象的键长非常接近,只是构象 I 的 C-C 单键要比构象 II 相应的键长略短, HF 方法优化得到的键长值均比 DFT 方法得到的相应键长略短。在表 1 中还列出了各种方法计算得到的两种构象的能量,由表可见,构象 I 的能量均低于构象 II,这说明构象 I 要比构象 II 稳定,这与实验结果以及前人的理论研究是一致的。

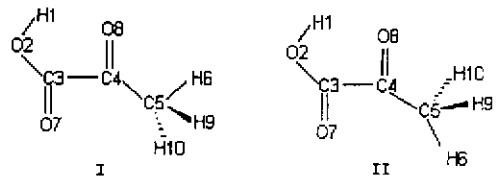


图 1 丙酮酸的结构(I和II)

Fig. 1 Conformers I and II of pyruvic acid

3.2 振动频率

丙酮酸分子属于 C_s 点群, 24 个简正振动方式分属于两种不可约表示 A' 和 A'' 。对于交错式构象, 用各种方法对其振动频率进行计算得到一个虚频(BLYP: $i114 \text{ cm}^{-1}$; B3LYP: $i116 \text{ cm}^{-1}$; HF: $i126 \text{ cm}^{-1}$), 这说明该构象不对应于势能面上的低点, 这种构象不稳定, 前面关于结构的讨论已证实了这点。因此在下文中我们仅对构象 I(重叠式)的振动基频进行分析。表 2 中列出了

表 1 丙酮酸的几何参数和不同构型的能量

Table 1 The geometric data for pyruvic acid and the energies of the different conformers

Coordinate	Parameter	BLYP(I)	B3LYP(I)	HF(I)	Exp.	BLYP(II)	B3LYP(II)	HF(II)
r1	O2-H1	0.997	0.983	0.954	0.983	0.997	0.983	0.954
r2	C3-O2	1.356	1.337	1.314	1.328	1.355	1.337	1.314
r3	C3-C4	1.562	1.545	1.539	1.523	1.564	1.551	1.541
r4	C4-C5	1.508	1.499	1.498	1.486	1.513	1.502	1.502
r5	C5-H6	1.098	1.091	1.080	1.074	1.097	1.090	1.078
r6	C3=O7	1.220	1.207	1.181	1.215	1.220	1.207	1.181
r7	C4=O8	1.234	1.219	1.192	1.231	1.234	1.220	1.192
r8	C5-H9	1.104	1.096	1.084	1.106	1.103	1.096	1.084
r9	C5-H10	1.104	1.096	1.084	1.106	1.103	1.096	1.084
α 1	\angle H1O2C3	105.9	106.1	109.6	105.2	104.8	106.0	109.6
α 2	\angle C4C3O2	111.9	112.3	113.6	114.5	111.7	112.0	113.3
α 3	\angle C3C4C5	117.8	117.0	117.2	117.5	118.1	118.1	118.7
α 4	\angle H6C1C2	110.4	110.1	109.4	110.7	111.2	111.3	111.9
α 5	\angle O2C3O7	124.5	124.6	124.3	123.5	124.4	124.6	124.2
α 6	\angle O7C3C4	123.6	123.1	122.1	122.0	123.9	123.4	122.5
α 7	\angle O8C4C5	125.0	125.3	125.2	124.4	124.6	124.7	124.1
α 8	\angle O8C4C3	117.2	117.7	117.6	117.0	117.3	117.2	117.2
α 9	\angle C4C5H9	109.8	109.8	109.8	109.0	109.2	109.1	108.6
α 10	\angle C4C5H10	109.8	109.8	109.8	109.0	109.2	109.1	108.6
α 11	\angle H6C5H9	110.5	110.5	110.6	109.0	110.0	110.0	109.9
α 12	\angle H6C5H10	110.5	110.5	110.6	109.0	110.1	110.1	109.9
α 12	\angle H9C5H10	105.9	106.0	106.5	109.0	106.9	107.1	107.7
r1	H1O2C3C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
r2	O2C3C4C5	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
r3	C3C4C5H6	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
r1	O7C3O2C4	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
r2	O8C4C5C3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
Energy		-342.32016	-342.39902	-340.53060		-342.31912	-342.39791	-340.529112

* Bond length in Å, angle in degree and energy in hartree

各种方法计算得到的谐振频率与实验基频,并给出了各频率的势能分布情况,同时表中还列出了 BLYP 力场基础上计算得到的红外强度。从表中可以看出,对于丙酮酸分子直接用 HF 方法计算得到的振动力场预测的光谱频率与实验频率比较,偏差极大,这主要是由于 HF 方法忽略电子相关效应所引进的误差产生的,因此按照 Pulay 的 SQM 方法,我们对 HF 从头算力场进行标度,标度因子为 0.89,表 2 中列出的为标度后的 HF 力场计算所得的丙酮酸的振动基频。由表 2 可见,标度后的 HF 频率和 BLYP 计算值与大部分实验值相吻合,但对于 CH₃ 和 OH 的伸缩振动, BLYP 值和标度的 HF 频率与实验结果均差别较大,这主要是由于 CH₃ 和 OH 的伸缩振动的非谐性影响比较大造成的。但我们考虑倒 CH₃ 和 OH 的伸缩振动频率要比其它的振动模式高得多,位于高波数端,易于分辨,因此对于化学分析来说,它们不如位于低频区即指纹区的振动模式显得重要。为了证实 BLYP 预测光谱基频的优越性,我们还分别计算了未

标度的 BLYP、B3LYP 和标度的 HF 方法的非 CH_3 伸缩频率的理论值与实验值之间的平均绝对偏差 (BLYP: 10.4 cm^{-1} ; B3LYP: 38.3 cm^{-1} ; 标度的 HF 方法: 17.9 cm^{-1}), 发现 B3LYP 偏差较大, 而 BLYP 和标度的 HF 方法接近, 这说明 B3LYP 方法虽能满意的预测分子的几何构型, 但计算得到的谐振动频率相对于光谱基频往往过高, 而 BLYP 和标度的 HF 方法均能满意的预测光谱基频, 并且 BLYP 的计算值比用 HF 标度后的 SQM 力场计算的频率与实验值吻合得更好, 在这儿值得一提的是, 虽然 BLYP 在预测光谱基频方面比 B3LYP 优越, 但这并不能证明 BLYP 是一种比 B3LYP 更好的方法, 因为许多理论研究表明, B3LYP 在计算分子的许多性质时都有着无比的优越性, BLYP 的基频计算值同实验值之间的偏差较小, 这可能是由于误差相互抵消, 因为 BLYP 过多的考虑了电子相关效应, 使计算得到的键长过长, 从而使谐振动频率偏小. 另一方面, 由于非谐性的影响, 实验观察到的基频是非谐性振动频率, 往往低于真正的谐振动频率. 这两种因素综合作用, 使 BLYP 在预测光谱基频方面有着一定的优越性. 因此, BLYP 计算值与实验值的一致性说明不加任何经验校正的 BLYP 方法对于预测一些分子的光谱基频是一种直接可行的方法.

表 2 丙酮酸的实验和计算频率 (cm^{-1})Table 2 Comparison of observed and calculated vibrational frequencies (cm^{-1}) for pyruvic acid

Sym.	No.	Exp ^a	BLYP		B3LYP	HF		PEDs ^d	Description
			Freq.	IR ^b		Freq.(scal.)	Ram. ^c		
A'	1	3432	3350	84.19	3553	3572	24.15	100 (1)	$\nu(\text{OH})$
	2	3033	3096	7.46	3180	2970	62.23	99 (3)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	3	2936	2983	0.10	3065	2874	104.56	98 (2)	$\nu_t(\text{CH}_3)$
	4	1800	1779	161.82	1873	1854	20.32	79 (4)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	5	1729	1704	68.74	1802	1800	10.23	84 (5)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	6	1424	1446	12.99	1483	1424	13.29	91 (10)	$\delta(\text{CH}_3)$
	7	1384	1377	36.65	1431	1401	2.03	90 (9)	$\delta(\text{CH}_3)$
	8	1355	1346	341.94	1410	1371	1.90	26 (8), 30 (6), 15 (12), 12 (14)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
	9	1214	1210	63.86	1264	1223	4.51	61 (12), 14 (18)	$\delta(\text{COH})$
	10	1137	1115	60.13	1172	1134	2.12	39 (6), 22 (11), 11 (12)	$\nu(\text{C}-\text{O})$
	11	969	954	20.49	990	959	2.83	41 (11), 27 (8), 10 (6)	$\delta(\text{CH}_3)$
	12	762	731	7.81	771	756	8.21	44 (7), 20 (14), 10 (13), 10 (6)	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$
	13	604	585	13.55	607	583	2.74	45 (16), 18 (7), 16 (4)	$\delta(\text{CO})$
	14	535	504	2.77	518	518	2.28	32 (14), 22 (15), 16 (8), 16 (13)	$\delta(\text{CO})$
	15	388	386	11.75	400	383	1.36	27 (13), 33 (16), 13 (15), 11 (17)	$\delta(\text{OOC})$
	16	258	248	22.89	256	247	0.16	55 (15), 31 (13)	$\delta(\text{CCC})$
A''	1	3033	3034	1.39	3122	2932	59.23	99 (17)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2	1406	1447	9.86	1485	1430	15.37	57 (18), 42 (10)	$\delta(\text{CH}_3)$
	3	1017	1004	2.96	1040	1022	1.89	50 (19), 20 (18), 15 (10), 13 (24)	$\delta(\text{CH}_3)$
	4	720	753	66.25	754	709	1.14	74 (24), 15 (19)	$\delta(\text{CO})$
	5	664	663	28.70	691	612	1.28	98 (20)	$\tau(\text{OH})$
	6	394	372	13.59	391	391	0.33	85 (23)	$\delta(\text{CO})$
	7	134	116	1.51	120	117	0.08	45 (22), 17 (21), 17 (18), 12 (10)	$\tau(\text{CH}_3)$
	8	119	88	5.32	92	82	0.03	42 (21), 22 (22), 13 (18), 10 (10)	$\tau(\text{CC})$

a. Experimental frequencies from Ref. [7], b. IR intensity in km/mol , c. Raman activity in $\text{\AA}^3/\text{amu}$, d. PED contributions smaller than 10% have been omitted.

为了了解丙酮酸分子振动运动正则模式的更全面的情况,对其进行了简正坐标分析.内坐标与对称内坐标的转换关系按照 Pulay 方法处理,结果见表 3.依据 DFT 计算的振动基频、红外强度和 PED (势能分布) 结果,对丙酮酸分子的 24 个振动基频作对称性(丙酮酸分子属于 Cs 点群)和具体振动模式的归属.

表 3 丙酮酸分子的局域对称坐标(内坐标见表 1)

Table 3 Definition of the local symmetry coordinates used for pyruvic acid (for internal coordinates, see table 1)

Sym.	Local symmetry coordinates	Description
A'	$S_1 = \Delta r_1$	$\nu(\text{OH})$
	$S_2 = (3)^{-1/2}(\Delta r_5 + \Delta r_8 + \Delta r_9)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	$S_3 = (6)^{-1/2}(2\Delta r_5 - \Delta r_8 - \Delta r_9)$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	$S_4 = \Delta r_6$	$\nu(\text{CO})$
	$S_5 = \Delta r_7$	$\nu(\text{CO})$
	$S_6 = \Delta r_2$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
	$S_7 = (2)^{-1/2}(\Delta r_3 + \Delta r_4)$	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$
	$S_8 = (2)^{-1/2}(\Delta r_3 - \Delta r_4)$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$
	$S_9 = (6)^{-1/2}(\Delta\alpha_{11} + \Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_4 - \Delta\alpha_5 - \Delta\alpha_{10})$	$\delta(\text{CH}_3)$
	$S_{10} = (6)^{-1/2}(2\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{11} - \Delta\alpha_{12})$	$\delta(\text{CH}_3)$
	$S_{11} = (6)^{-1/2}(2\Delta\alpha_4 - \Delta\alpha_5 - \Delta\alpha_{10})$	$\delta(\text{CH}_3)$
	$S_{12} = \Delta\alpha_1$	$\delta(\text{COH})$
	$S_{13} = (6)^{-1/2}(2\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3 - \Delta\alpha_6)$	$\delta(\text{OCC})$
	$S_{14} = (2)^{-1/2}(\Delta\alpha_5 - \Delta\alpha_6)$	$\delta(\text{CO})$
	$S_{15} = (6)^{-1/2}(2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_7 - \Delta\alpha_8)$	$\delta(\text{CCC})$
	$S_{16} = (2)^{-1/2}(\Delta\alpha_7 - \Delta\alpha_8)$	$\delta(\text{CO})$
A''	$S_{17} = (2)^{-1/2}(\Delta r_8 - \Delta r_9)$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	$S_{18} = (2)^{-1/2}(\Delta\alpha_{11} - \Delta\alpha_{12})$	$\delta(\text{CH}_3)$
	$S_{19} = (2)^{-1/2}(\Delta\alpha_5 - \Delta\alpha_{10})$	$\delta(\text{CH}_3)$
	$S_{20} = \Delta\tau_1^*$	$\tau(\text{OH})$
	$S_{21} = \Delta\tau_2^*$	$\tau(\text{CC})$
	$S_{22} = \Delta\tau_3^*$	$\tau(\text{CH}_3)$
	$S_{23} = (2)^{-1/2}(\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2)$	$\delta(\text{CO})$
	$S_{24} = (2)^{-1/2}(\Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2)$	$\delta(\text{CO})$

* Defined as a common torsion with respect to the corresponding internal rotation axis.

OH 伸缩振动模式属于 A' 不可约表示,两个 CH₃ 对称伸缩振动模式分属于 A' 和 A'' 不可约表示,2 个 CH₃ 反对称伸缩振动模式也分属于 A' 和 A'' 可约表示,BLYP 和标度 HF 方法的理论值都与实验值差别较大,这主要是因为这几种振动模式中都含有太多的非谐性振动成分.

2 个 C=O 伸缩振动频率都属于 A' 不可约表示,BLYP 和标度的 HF 方法的理论频率分别是 1779、1704 cm⁻¹ 和 1854、1800 cm⁻¹,与实验值 1800 和 1729 cm⁻¹ 比较接近.它们的红外和拉曼活性都比较强.

4 个 CH₃ 面内弯曲振动模式中有 3 个属于 A' 不可约表示,1 个属于 A'' 不可约表示,BLYP 和 HF 标度的结果分别是 1446、1377、954、1004 cm⁻¹ 和 1424、1401、959、1022 cm⁻¹,与实验值 (1424、1384、969 和 1017 cm⁻¹) 吻合得很好.

2个C-O伸缩振动均属于A'不可约表示, BLYP和标度的HF方法的计算频率分别是1346、1115 cm^{-1} 和1371、1134 cm^{-1} , 与实验值(1355和1137 cm^{-1})吻合得较好。

COH面内弯曲振动模式属于A'不可约表示, 实验观测振动频率为1137 cm^{-1} , BLYP的计算值为1115 cm^{-1} , HF标度的频率结果为1134 cm^{-1} , 理论与实验值之间也能较好的吻合。

C-C反对称伸缩振动模式属于A'不可约表示, 我们所计算的理论与实验结果比较吻合, 与文献[7]的微波谱实验结果相比, 势能分布与之不符, 这是因为 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 、 $\delta(\text{COH})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 振动模式之间存在着强烈的耦合作用, 对于这种振动模式很难给出明确的指认。

四个CO面内弯曲振动模式中两个属于A'不可约表示, 两个属于A''不可约表示, 它们的理论频率均与实验结果吻合得较好, 但实验值为720 cm^{-1} 的基频的红外振动强度^[7]与BLYP的计算值正相反。

OCC和CCC面内弯曲振动模式均属于A'不可约表示, BLYP和HF标度的理论频率分别是386、248 cm^{-1} 和383、247 cm^{-1} , 与实验频率数值388和258 cm^{-1} 吻合得很好。

OH、CH₃和CC扭曲振动模式均属于A'不可约表示, BLYP和标度的HF方法的理论结果分别是663、116、88 cm^{-1} 和612、117、82 cm^{-1} , 与实验频率664、134和119 cm^{-1} 比较吻合。

总之, 通过上面的讨论我们可以知道, 在丙酮酸分子的两种构象中, 重叠式比较稳定。B3LYP计算得到的构型参数与实验结果比较一致。在振动频率的计算中, BLYP未标度力场计算得到的基频预测值与实验值吻合较好, 说明不加任何经验校正的BLYP方法对于预测一些分子的光谱基频是一种直接可行的方法。

参 考 文 献

- [1] Gordon M S, Tallman D E. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 17: 2627
- [2] Ponce C A, Tomas Vert F. *An. Quim. Ser.*, 1982, A78: 53
- [3] Norris K E, Gready J E. *J. Mol. Str.*, 1992, 258: 109
- [4] Hayes D M, Kenyon G L, Kollman P A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100: 4331
- [5] Van Alsenoy C, Schaffer L, Siam K, Ewbank J D. *J. Mol. Str.*, 1989, 187: 271
- [6] Dyllick-Brenzinger C E, Bauder A, Gunthard Hs H. *Chem. Phys.*, 1977, 23: 195
- [7] Hollenstein H, Akerman F, Gunthard Hs H. *Spectrochim. Acta.*, 1978, 34A: 1041
- [8] Wang Zhizhong (王志中). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1999, 20: 159
- [9] Becke A D. *Phys. Rev. A.*, 1988, 38: 3098
- [10] Marcus R A. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67: 853
- [11] Fu A P, Du D M, Zhou Z Y. *Chin. Chem. Lett.*, 1999, 10: 619

Structures and Vibrational Frequencies of Pyruvic Acid: Density Functional Theory Study*

Du Dongmei^a, Fu Aiping^a, Zhou Zhengyu^{a, **}, Yu Qingsen^b

(a. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

(b. School of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(c. State Key Laboratory Crystal Materials Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Density functional theory BLYP (using Becke's and Lee–Yang–Parr's correlation functionals), ab initio Hartree–Fock (HF) and hybrid DFT/HF B3LYP calculations were carried out to study the structure and vibrational spectra of pyruvic acid. Molecular conformation calculations were made for two possible conformers (eclipsed and staggered with respect to the methyl group) of the compound. Calculated results show that: the stable conformer of pyruvic acid is the eclipsed one; The BLYP/6–31G* and scaled HF/6–31G* frequencies correspond well with each other and with available experimental assignment of the normal vibrational modes. On the basis of the comparison between calculated and experimental results, assignments of fundamental vibrational modes are examined.

Key words Pyruvic acid, Density functional theory, Vibrational frequency

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29673025) and the Natural Science Foundation of Shandong province.

** To whom correspondence should be addressed.