

铅硫二元团簇 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) 的从头算研究

崔 勳 封继康* 葛茂发 王素凡 孙家钟

(吉林大学理论化学研究所理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

刘剑波 高 振 孔繁敖

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 用密度泛函方法,对铅硫团簇 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) 的各种可能的异构体进行计算. 结果表明异构体 Pb_2S^+ (C_{2v})、 Pb_3S_2^+ (C_{2v}) 和 Pb_4S_3^+ (C_{3v}) 最为稳定, 是该类团簇系列中最稳定的存在形式. 同时, 该类团簇的最低空轨道(LUMO)能量较低, 容易得到电子, 表明其相应的中性团簇也能稳定存在.

关键词 铅硫二元团簇, 几何构型, 电子结构

近年来, 金属和非金属(如 C, S 等)组成的二元团簇引起了人们极大的关注. 由于它们具有特殊的电子结构和高熔点、高硬度^[1]、超导^[2]、润滑^[3]及催化^[4]等特性, 广泛地应用于无机化学、材料科学等领域中. 金属-硫团簇由于在生命过程、分子催化、化学固氮和超导等方面有着重要应用前景而尤为理论和实验化学家所瞩目.

激光烧蚀法是产生二元团簇的新方法, 它通过在激光照射点产生局部高温使被照射的元素气化, 原子在高温的气相中碰撞, 冷却后形成团簇, 再经质谱分析得到团簇的组成和丰度. 这种新方法可以产生大量新的二元团簇, 大大推动了二元团簇化学的发展. 一些新的二元团簇不断地被发现和研究, 如 Fe_nS_m^+ ^[5], Ta_nS_m^+ ^[6], Al_nS_m^+ ^[7], Co_nS_m^+ ^[8] 和 Ag_nS_m^+ ^[9~12] 等. 最近孔繁敖等又通过该方法在串级飞行质谱中发现了一系列的 Pb_nS_m^+ 团簇质谱峰, 并且以 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) 团簇丰度最大, 证明了该类团簇能稳定存在. 为了对这类团簇的化学结构做出预测, 我们对其可能的几何构型进行了量子化学从头算研究, 得到了相应电子结构信息.

1 计算方法

在 Origin 200 服务器上用 Gaussian 94 程序中的密度泛函(B3LYP)方法^[13~15], 选择 LANL2DZ 双 ζ 基组^[16~18], 并考虑极化函数, 对 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) 团簇各种可能存在的结构进行计算.

* 男, 60岁, 博士生导师

收稿日期: 1998-09-29, 修回日期: 1998-11-23, 定稿日期: 1999-02-12, 国家自然科学基金(29573104, 29890210)资助课题

2 结果与讨论

2.1 Pb_2S^+ 团簇

首先对团簇 Pb_2S^+ 的可能存在的结构进行设计,认为该团簇存在三种可能异构体:(1)2个Pb原子之间连接1个S原子,并具有 C_{2v} 对称性,类似 H_2O ; (2)与前一种结构的连接方式相同,但该异构体为直线形,具有 $D_{\infty h}$ 对称性,类似 CO_2 ; (3)由2个Pb原子相连接,在其中的1个Pb原子的另一端连结一个S原子,整个分子具有 $C_{\infty v}$ 对称性.用B3LYP方法对上述三种异构体的几何构型进行全优化,得到的结果如图1所示,它们相应的重叠布居(OP)、Mulliken电荷、自旋密度和相对能量列于表1中.

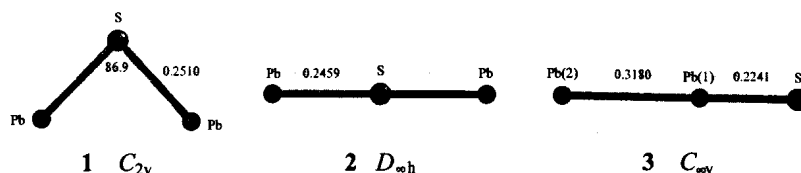


图1 Pb_2S^+ 团簇的几何构型

表1 优化的 Pb_2S^+ 团簇的性质

Pb_2S^+ 团簇	对称性	电子态	重叠布居	Mulliken 电荷	自旋密度	相对能量 (eV)			
1	C_{2v}	2A_1	Pb-S	Pb	0.730	Pb	0.486	0.0 ^{a)}	
				S	-0.460	S	0.028		
2	$D_{\infty h}$	$^2\Pi_g$	Pb-S	Pb	0.823	Pb	0.570	0.289	
				S	-0.645	S	-0.140		
3	$C_{\infty v}$	$^2\Pi$	Pb(1)-S	0.449	Pb(1)	0.549	Pb(1)	-0.011	1.791
			Pb(1)-Pb(2)	0.037	Pb(2)	0.660	Pb(2)	0.968	

^{a)} $E = -459.408\text{eV}$

从图1和表1可见,具有 C_{2v} 和 $D_{\infty h}$ 对称性的异构体的Pb-S键为单键(OP:0.145, 0.166),而具有 $C_{\infty v}$ 对称性异构体的Pb-S键为双键(OP:0.449),并且Pb-Pb键较弱(OP:0.038).从表1所列的相对能量值的大小可以看出, Pb_2S^+ 团簇异构体的稳定性顺序为: $C_{2v} > D_{\infty h} > C_{\infty v}$.由此可见, Pb_2S^+ 团簇的最稳定异构体具有 C_{2v} 对称性.从该种异构体的Mulliken电荷分布来看,Pb原子上集中了大量的正电荷(+0.730e),而S原子带有较多的负电荷(-0.486e).说明 $Pb_2S^+(C_{2v})$ 团簇的Pb原子可以作为亲电反应的活性中心,参加亲电反应;而S原子则可作为亲核反应的活性中心,参加亲核反应.Pb原子上自旋密度0.486,表明Pb原子也可以作为自由基反应的活性中心.该团簇的其它电子结构信息如下:

$Pb_2S^+(C_{2v})$ 团簇的电子态为 2A_1 ,价电子组态: $1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 2b_2^2 1b_1^2 4a_1^1$, HOMO为 $4a_1$,由S的3p和Pb的6p组成,能量为-10.036eV;LUMO为 $5a_1$,由S的3p和Pb的6p轨道组成,能量为-7.646eV. HOMO-LUMO能隙为2.390eV.

2.2 $Pb_3S_2^+$ 团簇

$Pb_3S_2^+$ 团簇可能存在的异构体有六种:(1)3个Pb原子在2个S原子间形成3个Pb桥,其

对称性为 D_{3h} ; (2) 与上一种结构相似, 但其中的 2 个 Pb 原子之间的距离被拉近, 得到具有 C_{2v} 对称性的结构; (3) 由 2 个 Pb 原子和 2 个 S 原子相互间隔形成平面四边形, 并在其中的 1 个 S 原子上连接 1 个 Pb 原子, 该结构具有 C_{2v} 对称性; (4) Pb 原子与 S 原子相互间隔连接形成直线分子, 具有 $D_{\infty h}$ 对称性; (5) 由具有 C_{2v} 对称性的 Pb_2S (C_{2v}) 单元(如图 1 所示), 反式取代另一个 Pb_2S (C_{2v}) 单元的一个 Pb 原子形成具有 C_{2h} 对称性的结构; (6) 与前种情形相似, 但两个单元是通过顺式取代形成具有 C_{2v} 对称性的结构. 对于上述六种异构体的构型进行全优化, 得到的几何构型如图 2 所示, 其相应的重叠布居(OP)、Mulliken 电荷、自旋密度和相对能量列于表 2 中. 从图 2 和表 2 可见, 异构体 2 (C_{2v}) 与 1 (D_{3h}) 结构相似, 但有内在实质性差别. 在 2 (C_{2v}) 结构中, C_2 轴上的 Pb 原子与 S 成的 Pb-S 键的键长比 D_{3h} 结构的长, 键的强度比 D_{3h} 结构弱, 而另外两 Pb-S 键的键长短, 键的强度大. 从图 2 还可以看出, 在异构体 3 (C_{2v}) 中存在三种 Pb-S, 其中连接三个 Pb 原子的 S 原子与 Pb 原子所成键比连接两个 Pb 原子的 S 原子的 Pb-S 键长. 并且三连接 S 原子与端位 Pb 成键比与非端位的 Pb 原子长. 在四元环中, Pb(2)-S(2) 键长为 0.2535nm, $\angle Pb(2)SPb(2)$ 为 98.8° 与 Pb_2S^+ (C_{2v}) 团簇相应的键长 0.2510nm, 键角 86.9° 相近, 因此该种团簇较为稳定. 对于具有 $D_{\infty h}$, C_{2h} 和 C_{2v} (3) 对称性的异构体都属于开环结构, 存在两类 Pb-S 键, 其中端位 Pb 原子所成的 Pb-S 键的键长短, 键强度大; 而中间的 Pb-S 键的键长长, 键强度小.

从表 2 的相对能量值可以看出 $Pb_3S_2^+$ 团簇六种异构体的稳定性能顺序为: 2 (C_{2v}) > 3 (C_{2v}) > 6 (C_{2v}) > 4 ($D_{\infty h}$) > 5 (C_{2h}) > 1 (D_{3h}), 即具有 C_{2v} 对称性的异构体 2 最为稳定, 是 $Pb_3S_2^+$ 团簇最可能的存在形式. 在该异构体中, Pb 原子集中了大量的正电荷 (+0.611e,

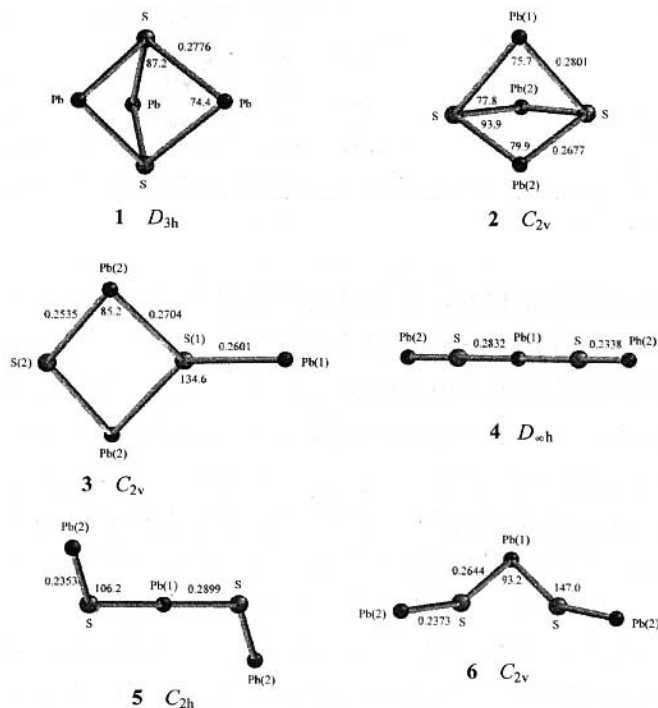


图 2 $Pb_3S_2^+$ 团簇的几何构型

表 2 优化的 $Pb_3S_2^+$ 团簇的性质

$Pb_3S_2^+$ 团簇	对称性	电子态	重叠布居	Mulliken 电荷	自旋密度	相对能量 (eV)	
1	D_{3h}	$^2A_2'$	Pb-S	0.106	Pb 0.751	Pb 0.382	1.578
					S -0.627	S -0.073	
2	C_{2v}	2B_2	Pb(1)-S	0.067	Pb(1) 0.611	Pb(1) 0.560	0.0 ^{a)}
			Pb(2)-S	0.104	Pb(2) 0.793	Pb(2) 0.206	
					S -0.599	S 0.014	
					Pb(1) 0.597	Pb(1) 0.962	
3	C_{2v}	2B_2	Pb(1)-S(1)	0.095	Pb(2) 0.885	Pb(2) 0.041	0.295
			Pb(2)-S(1)	0.070	S(1) -0.795	S(1) -0.036	
			Pb(2)-S(2)	0.165	S(2) -0.573	S(2) -0.009	
					Pb(1) 0.727	Pb(1) 0.819	
4	$D_{\infty h}$	$^2\Pi_g$	Pb(1)-S	0.019	Pb(2) 0.768	Pb(2) 0.167	1.363
			Pb(2)-S	0.294	S -0.931	S -0.076	
5	C_{2h}	2B_u	Pb(1)-S	0.021	Pb(1) 0.578	Pb(1) 0.858	1.514
			Pb(2)-S	0.283	Pb(2) 0.746	Pb(2) 0.049	
					S -0.535	S 0.022	
6	C_{2v}	2B_1	Pb(1)-S	0.086	Pb(1) 0.705	Pb(1) 0.551	0.955
			Pb(2)-S	0.255	Pb(2) 0.747	Pb(2) 0.328	
					S -0.599	S -0.103	

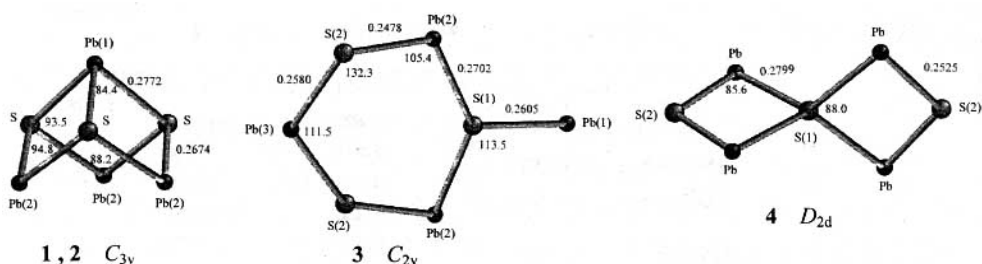
^{a)} $E = -832.284eV$

+0.793e), 而负电荷主要集中在 S 原子上 (-0.599e), 使之分别成为亲电和亲核反应的活性中心. 值得注意的是, C_2 轴上的 Pb 原子有较大的自旋密度分布(0.560), 使之成为自由基反应的活性中心. 该异构体的其它电子结构信息如下:

$Pb_3S_2^+$ 团簇最稳定异构体 2 (C_{2v}) 的电子态为 2B_2 , 价电子组态为: $1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 1a_2^2 4a_1^2 \cdot 2b_1^2 5a_1^2 2b_2^2 3b_1^2 3b_2^1$. HOMO 为 $3b_2$, 由 S 的 3p 和 Pb 的 6p 轨道组成, 能量为 -9.379eV. LUMO 为 $4b_2$, 由 S 的 3p 和 Pb 的 6p 轨道组成, 能量为 -7.854eV. HOMO-LUMO 能隙为 1.525eV.

2.3 $Pb_4S_3^+$ 团簇

对于 $Pb_4S_3^+$ 团簇, 我们设计了四种可能存在的异构体: (1) 由 4 个 Pb 原子构成三角锥的四个顶点, 3 个 S 原子置于三角锥的三个平面之上, 底面为空, 每个 S 原子连接 3 个 Pb 原子, 3 个 Pb 原子形成 3 个 Pb 桥, 第 4 个 Pb 原子连接 3 个 S 原子, 位于三角锥的顶点, 整个分子具有 C_{3v} 对称性; (2) 由 3 个 Pb 原子与 3 个 S 原子构成椅式六边形, 第 4 个 Pb 原子与环中的两个 S 原子相连, 形成 Pb 桥, 得到具有 C_s 对称性的结构; (3) 与前种结构相似, 改变第 4 个 Pb 原子的连接方式, 使之与环中的一个 S 原子相连, 形成的结构亦具有 C_s 对称性; (4) 由两个 Pb_2S_2 形成的平面四边形共用一个 S 原子并互相垂直, 形成具有 D_{2d} 对称性的分子结构. 分别对上述结构进行全优化, 得到的几何构型如图 3 所示, 相应的重叠布居(OP)、Mulliken 电荷、自旋密度和相对能量列于表 3 中. 值得注意的是, 具有 C_s 对称性的第二种异构体 最终优化为第一种构型. 可见具有 C_{3v} 对称性的异构体是稳定的. 而构型 3, 则由起始的椅式的非平面的 C_s 对称性结构优化为平面 C_{2v} 对称性结构. 从图 3, 表 3 可以看出随着 S 原子连接 Pb 原子数目的增加, 其 Pb-S 键的键长增加, 键强度减小. 由表 3 可以看出. 三种结构的稳定性顺序为 $C_{3v} > D_{2d} > C_{2v}$. 其中具有 C_{3v} 对称性的异构体含有 9 个 Pb-S 键最为稳定, 而 C_{2v} 对称性的异构体的 Pb-S 键数为 7, 最不稳定. 由此可见, 随着 Pb-S 键数的增加, 有利于该系团簇稳定性的提高. 因此, 与开环

图3 Pb_4S_3^+ 团簇的几何构型表3 优化的 Pb_4S_3^+ 团簇的性质

Pb_4S_3^+ 团簇	对称性	电子态	重叠布居	Mulliken 电荷	自旋密度	相对能量 (eV)	
1, 2	C_{3v}	2A_1	Pb(1) - S	0.072	Pb(1) 0.905	Pb(1) -0.003	0.0 ^{a)}
			Pb(2) - S	0.095	Pb(2) 0.700	Pb(2) 0.315	
					S -0.668	S 0.019	
					Pb(1) 0.534	Pb(1) 0.971	
3	C_{2v}	2B_2	Pb(1) - S(1)	0.104	Pb(2) 0.832	Pb(2) 0.020	0.937
			Pb(2) - S(1)	0.052	Pb(3) 0.852	Pb(3) -0.002	
			Pb(2) - S(2)	0.190	S(1) -0.774	S(1) -0.026	
			Pb(3) - S(2)	0.124	S(2) -0.640	S(2) 0.008	
					Pb 0.746	Pb 0.746	
4	D_{2d}	2B_1	Pb - S(1)	0.042	S(1) -0.871	S(1) -0.871	0.887
			Pb - S(2)	0.174	S(2) -0.557	S(2) -0.557	

^{a)} $E = -1205.163\text{eV}$

结构相比封闭结构更稳定. 异构体 Pb_4S_3^+ (C_{3v}) 中 C_2 轴上 Pb 原子集中了大量的正电荷 (+0.905e), 但只有很小的自旋密度分布 (-0.003), 因此主要表现亲电反应的活性中心, 而 S 原子由于带有较多的负电荷 (-0.668e) 而作为亲电反应的活性中心. 该团簇的其它电子结构信息如下:

Pb_4S_3^+ (C_{3v}) 团簇的电子态为 2A_1 , 价电子组态为: $1a_1^2 1e^4 2a_1^2 2e^4 3a_1^2 3e^4 4a_1^2 1a_2^2 4e^4 5e^4 5a_1^2 5a_1^1$. HOMO 为 $5a_1$, 由 S 的 3p 和 Pb 的 6p 轨道组成, 能量为 -8.923eV; LUMO 为 $6a_1$, 由 S 的 3p 和 Pb 的 6p 轨道组成, 能量为 -7.583eV. HOMO - LUMO 能隙为 1.340eV.

综上所述, 通过对团簇 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) 各种可能结构的计算, 分别得到了最稳定的异构体结构, 即 Pb_2S^+ (C_{2v})、 Pb_3S_2^+ (C_{2v}) 和 Pb_4S_3^+ (C_{3v}) 分别为这三种团簇相应的最稳定结构. 当 $n > 2$ 时 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ 团簇容易形成一个封闭的结构, 带有支链的开环结构使得 Pb - S 键数目减少, 不利于其稳定性. 随着 Pb - S 键数的增加和所成环张力的减小, 构型将越来越稳定. $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ 团簇的 Pb 原子上带有大量的正电荷和较大的自旋密度, 使之可以成为亲电反应和自由基反应的活性中心; 而 S 原子带有较多的负电荷, 使之成为亲核反应的活性中心. $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ 团簇的 LUMO 轨道能量低, 有利于得到电子, 说明与 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ 团簇相应的中性 $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}$ 团簇也可以稳定存在.

References

- 1 S.W. McElvany, C.J. Cassady, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2057.
- 2 R. Chevel, M. Hirrien, M. Sergent, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 87.
- 3 P.C.H. Mitchell, *Wear*, **1984**, *100*, 281.
- 4 R.R. Chianell, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1984**, *26*, 361.
- 5 Z. Yu, N. Zhang, Z. Gao, Q. Zhu, F. Kong, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 1765.
- 6 N. Zhang, Z. Yu, X. Wu, Z. Gao, Q. Zhu, F. Kong, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 1779.
- 7 N. Zhang, Y. Shi, Z. Gao, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 1219.
- 8 Y. Shi, N. Zhang, Z. Gao, F.A. Kong, Q.H. Zhu, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 9528.
- 9 PENG Bi - Xian, CUI Wei - Dong, YU Zhong - De, GAO Zhen, ZHU Qi - He, KONG Fan - Ao, *Science in China Series (B)*, **1997**, *27*, 221(in Chinese).
- 10 HUANG Wei - Jie, LIU Zhao - Yang, HUANG Rong - Bin, ZHENG Lan - Sun, *Acta Chimica Sinica*, **1998**, *56*, 200(in Chinese).
- 11 CUI Meng, FENG Ji - Kang, GE Mao - Fa, WANG Su - Fan, SUN Jia - Zhong, KONG Fan - Ao, *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *3*, 436(in Chinese).
- 12 CUI Meng, FENG Ji - Kang, GE Mao - Fa, WANG Su - Fan, SUN Jia - Zhong, KONG Fan - AO, *Acta Chimica Sinica*, (in press)
- 13 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- 14 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 1053.
- 15 W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, 1133.
- 16 P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
- 17 W.R. Wadt, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284.
- 18 P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299.

Ab Initio Studies of Lead - Sulfur Binary **$\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) Clusters**

CUI Meng FENG Ji - Kang* GE Mao - Fa WANG Su - Fan SUN Jia - Zhong

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,
Jilin University, Changchun, 130023)

LIU Jian - Bo GAO Zhen KONG Fan - Ao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract The possible structures of $\text{Pb}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 4$) clusters have been studied by using density functional theory (B3LYP) method. It shows that the most stable isomers are Pb_2S^+ (C_{2v}), Pb_3S_2^+ (C_{2v}) and Pb_4S_3^+ (C_{3v}), The most stable forms of the clusters. Meanwhile, the energies of the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) are very low, this makes it easy for them to get an electron. It demonstrates that the corresponding neutral clusters exist stably.

Keywords lead - sulfur binary clusters, geometrical structure, electronic structure

(Ed. SHEN Hong)