

5:572-179

614/22

13.51

银硫二元团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ 的从头算研究

崔勳 封继康 葛茂发 王素凡 黄旭日 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)

刘鹏 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)

硫
二元团簇
团簇

摘要 用 *ab initio* 分子轨道限制性 Hartree-Fock (RHF) 和密度泛函 (DFT) 方法对银硫二元团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ 的结构进行研究. 结果表明, 具有环状结构的团簇最为稳定. 得到了相应的几何构型和电子结构. 并且对这两种团簇可为硫敏化中心自由电子深陷阱的存在形式作出合理解释.

关键词 银硫二元团簇, 几何构型, 电子结构

近年来, 由过渡金属和非金属 (如 C, S) 组成的二元团簇引起人们极大的关注. 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, 广泛的应用于无机化学、材料科学等领域中. 过渡金属-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.

激光烧蚀和串级飞行时间质谱仪的出现, 推动了二元团簇的发展. 一些新的二元团簇不断地被发现和研究, 如 M_8C_{12} (M 可为 Ti, Zr, Hf, V, Nb 等)^[5]、 Fe_nS_m^+ ^[6]、 Ta_nS_m^+ ^[7] 和 Al_nS_m^+ ^[8] 等. 最近孔繁敖^[9]、郑兰荪^[10] 等又发现 Ag_nS_m^+ 团簇, 他们分别在质谱实验中发现了系列 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 1 \sim 15)$ 质谱峰, 并指出 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$ 及其同系物是硫敏化中心作为光自由电子陷阱最可能存在的形式, 对于感光理论的研究有重要的意义. 我们曾经对团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 1, 2)$ 进行了理论研究^[11], 本文主要是关于团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ 的量子化学从头算研究.

1 理论方法

1.1 团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ 构型的构造

对于团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 1, 2)$ 的理论研究表明, $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$ 这类团簇的基本结构单元应是 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ ^[11], 因此我们在构造团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ 构型时以 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 作为基本结构单元来生长. 用 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 单元取代 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+ (C_{2h})$ 端位的一个银原子, 可得到一种链状构型 1; 用 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 单元取代 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+ (D_{3h})$ 端位的一个银原子, 得到含笼

* 男, 60岁, 博士生导师

收稿日期: 1998-06-25, 修回日期: 1998-09-17, 国家自然科学基金(29890210)资助课题

构型 2; 由 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 单元取代 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_2]^+(D_{3h})$ 中位的一个银原子, 得到具有 C_3 对称性的环状构型 3.

对于 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_4]^+$ 构型可以看作由 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 结构单元分别取代以上得到的团簇 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_3]^+$ 构型的一个银原子而得到. 用 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 单元取代 1 端位的一个银原子得到链状构型 4; 用 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 单元取代构型 2 的一个银原子得到含笼构型 5; 用 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 单元取代构型 3 中位的另一个银原子得到具有 C_2 对称性的环状构型 6.

1.2 计算方法

在 Origin 200 服务器上用 GAUSSIAN 94 程序进行了 *ab initio* 分子轨道计算. 用 RHF 方法^[12-14]选择 LANL2DZ 双 Zeta 基组^[15-17], 并考虑极化函数, 对构型 1~3 进行了计算. 由于体系含过渡金属, 为提高计算的可靠性, 我们又选用了含电子相关效应的密度泛函(B3LYP)方法(由 Becke 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数组成)^[18-20], 在同样基组下对构型 1~6 进行了计算.

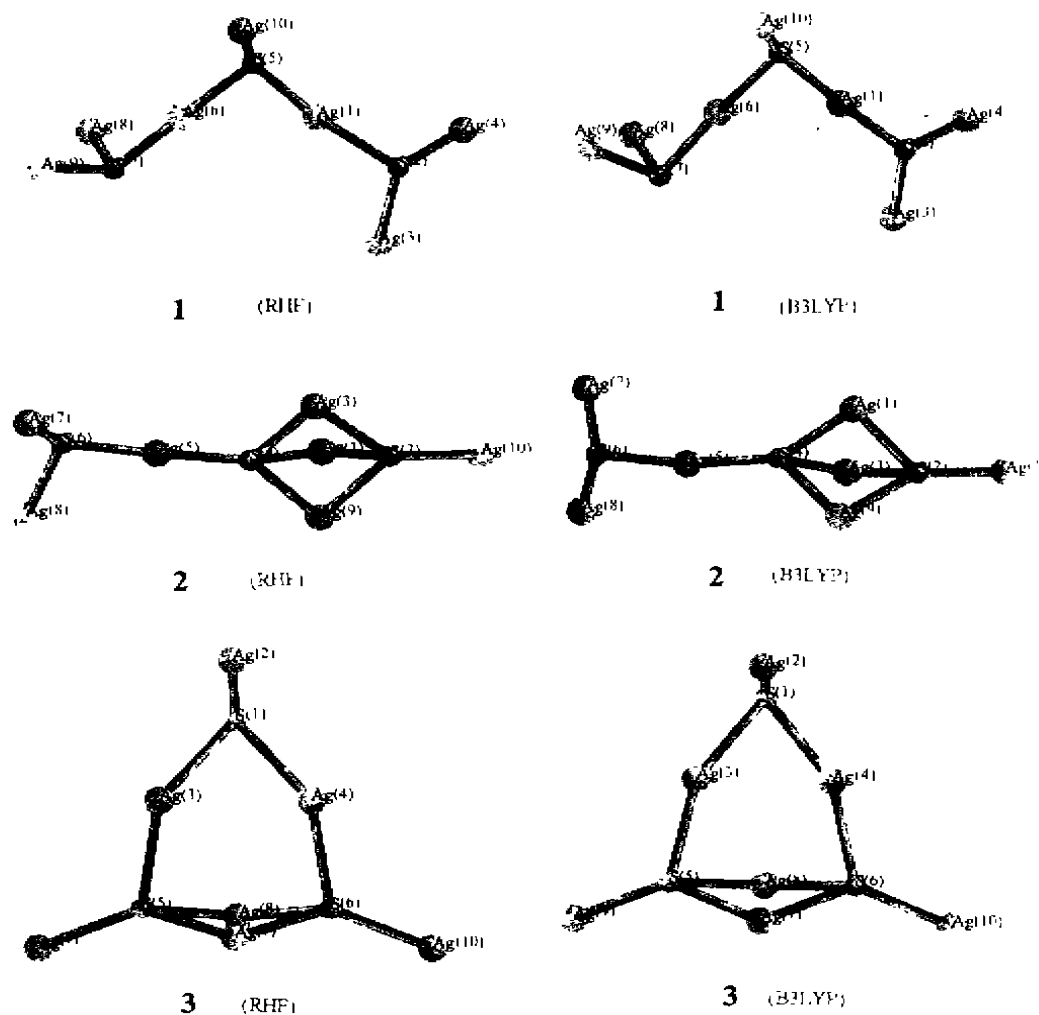


图 1 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_3]^+$ 团簇的几何结构

2 结果

2.1 几何构型优化

表 1 RHF 方法计算得到团簇 $[\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{S})_3]^+$ 的
键长、重叠布居、键角、Mulliken 电荷、结合能、平均结合能

团簇	键长 nm	重叠布居	键角 °	Mulliken 电荷	结合能 /eV	平均结合能 /eV·atom ⁻¹				
	Ag—S	Ag—S								
1(C_{1v})	$R_{1,2}$	0.2556	0.212	$\angle 1,2,3$	106.1	Ag(1) 0.238	11.928	1.193		
	$R_{2,3}$	0.2471	0.265	$\angle 1,2,4$	103.9	S(2) -0.558				
	$R_{2,4}$	0.2474	0.258	$\angle 3,2,4$	110.1	Ag(3) 0.452				
	$R_{1,5}$	0.2519	0.234	$\angle 2,1,5$	178.0	Ag(4) 0.459				
	$R_{5,6}$	0.2514	0.247	$\angle 1,5,6$	104.2	S(5) -0.563				
	$R_{6,7}$	0.2560	0.247	$\angle 5,6,7$	178.8	Ag(6) 0.226				
	$R_{7,8}$	0.2476	0.258	$\angle 6,7,8$	100.8	S(7) -0.562				
	$R_{7,9}$	0.2470	0.267	$\angle 6,7,9$	110.1	Ag(8) 0.455				
	$R_{5,10}$	0.2457	0.271	$\angle 8,7,9$	109.2	Ag(9) 0.450				
				$\angle 1,5,10$	102.1	Ag(10) 0.402				
			$\angle 6,5,10$	109.6						
2(C_{1v})	$R_{1,2}$	0.2710	0.146	$\angle 2,1,4$	91.4	Ag(1) 0.426	12.207	1.221		
	$R_{2,3}$	0.2723	0.137	$\angle 2,3,4$	91.1	S(2) -0.733				
	$R_{1,4}$	0.2657	0.171	$\angle 2,9,4$	91.3	Ag(3) 0.424				
	$R_{3,4}$	0.2654	0.174	$\angle 1,2,10$	136.2	S(4) -0.717				
	$R_{4,5}$	0.2529	0.199	$\angle 3,2,10$	136.4	Ag(5) 0.328				
	$R_{5,6}$	0.2552	0.199	$\angle 9,2,10$	136.2	S(6) -0.575				
	$R_{6,7}$	0.2471	0.267	$\angle 3,4,5$	126.9	Ag(7) 0.453				
	$R_{6,8}$	0.2471	0.267	$\angle 1,4,5$	139.2	Ag(8) 0.454				
	$R_{1,9}$	0.2711	0.145	$\angle 5,4,9$	138.0	Ag(9) 0.425				
	$R_{4,9}$	0.2657	0.171	$\angle 4,5,6$	177.3	Ag(10) 0.516				
			$\angle 5,6,7$	188.9						
			$\angle 5,6,8$	108.9						
			$\angle 7,6,8$	110.9						
3(C_{1v})	$R_{1,2}$	0.2458	0.276	$\angle 2,1,3$	113.4	S(1) -0.554	12.857	1.286		
	$R_{1,3}$	0.2538	0.235	$\angle 3,1,4$	84.2	Ag(2) 0.412				
	$R_{3,5}$	0.2613	0.157	$\angle 1,3,5$	146.1	Ag(3) 0.294				
	$R_{5,7}$	0.2671	0.155	$\angle 3,5,7$	94.8	S(5) -0.735				
	$R_{5,8}$	0.2681	0.152	$\angle 5,7,6$	104.0	Ag(7) 0.460				
	$R_{5,9}$	0.2482	0.244	$\angle 3,5,8$	89.6	Ag(9) 0.553				
				$\angle 7,5,8$	73.2					
				$\angle 5,8,6$	103.4					
				$\angle 3,5,9$	121.3					
			$\angle 7,5,9$	133.2						
			$\angle 8,5,9$	130.0						

用 RHF 和 B3LYP 方法首先对 $[\text{Ag}^+(\text{Ag}_2\text{S})_3]^+$ 的可能几何构型进行全优化,得到的三种构型如图 1 所示.它们相应的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、结合能、平均结合能列于表 1、表 2.从图 1、表 1 和表 2 可以看出由 RHF 和 B3LYP 方法计算得到的几何构型较为相近,但有差别.由 B3LYP 方法计算得到的构型 Ag—S—Ag 的夹角小于 RHF 方法计算的结果,由 B3LYP 方法计算得到的 Ag—S 键长要普遍小于由 RHF 方法计算的结果.两种方法计算得到的重叠布居相

近,都表明了 Ag 与 S 之间只存在着单键,而由 RHF 方法计算的 Mulliken 电荷都相对于 B3LYP 的结果普遍偏大.值得注意的是由 RHF 和 B3LYP 方法计算得到的各种构型稳定性顺序是不同的.从表 1、表 2 所列的结合能的大小可以看出,由 RHF 方法计算得到的构型稳定性顺序为 $3 > 2 > 1$,而由 B3LYP 方法计算得到的顺序为 $3 > 1 > 2$.由此可见,对于这类含有过渡金属的团簇体系,考虑电子相关效应是必要,我们至少应把结论建立在密度泛函的理论基础之上,在我们的前一篇文章中也证明了这一点^[11].

表 2 B3LYP 方法计算得到团簇 $[Ag \cdot (Ag_2S)_3]^+$ 的
键长、重叠布居、键角、Mulliken 电荷、结合能、平均结合能

团簇	键长 (nm)		重叠布居	键角/ $^\circ$	Mulliken		结合能 /eV	平均结合能 /(eV \cdot atom $^{-1}$)
	Ag-S				Ag	S		
1(C_1)	$R_{1,2}$	0.2476	0.226	$\angle 1,2,3$	95.7	Ag(1) 0.128	18.739	1.874
	$R_{2,3}$	0.2419	0.240	$\angle 1,2,4$	90.3	S(2) -0.208		
	$R_{2,4}$	0.2423	0.225	$\angle 3,2,4$	93.5	Ag(3) 0.300		
	$R_{1,5}$	0.2450	0.228	$\angle 2,1,5$	178.4	Ag(4) 0.299		
	$R_{5,6}$	0.2443	0.225	$\angle 1,5,6$	93.4	S(5) -0.236		
	$R_{6,7}$	0.2476	0.225	$\angle 5,6,7$	177.6	Ag(6) 0.105		
	$R_{7,8}$	0.2426	0.222	$\angle 6,7,8$	86.8	S(7) -0.207		
	$R_{7,9}$	0.2416	0.247	$\angle 6,7,9$	99.8	Ag(8) 0.284		
	$R_{3,10}$	0.2415	0.233	$\angle 8,7,9$	91.0	Ag(9) 0.300		
				$\angle 1,5,10$	86.9	Ag(10) 0.234		
			$\angle 6,5,10$	97.6				
2(C_1)	$R_{1,2}$	0.2622	0.169	$\angle 2,1,4$	92.7	Ag(1) 0.272	18.491	1.849
	$R_{2,3}$	0.2631	0.157	$\angle 2,3,4$	92.5	S(2) -0.382		
	$R_{1,4}$	0.2605	0.171	$\angle 2,9,4$	92.7	Ag(3) 0.272		
	$R_{3,4}$	0.2605	0.171	$\angle 1,2,10$	130.8	S(4) -0.390		
	$R_{4,5}$	0.2456	0.221	$\angle 3,2,10$	132.1	Ag(5) 0.203		
	$R_{9,6}$	0.2466	0.219	$\angle 9,2,10$	146.5	S(6) -0.210		
	$R_{6,7}$	0.2425	0.241	$\angle 3,4,5$	131.7	Ag(7) 0.297		
	$R_{6,8}$	0.2420	0.243	$\angle 1,4,5$	142.8	Ag(8) 0.297		
	$R_{2,9}$	0.2667	0.143	$\angle 5,4,9$	132.3	Ag(9) 0.272		
	$R_{4,9}$	0.2559	0.199	$\angle 5,6,7$	93.3	Ag(10) 0.369		
	$R_{2,10}$	0.2414	0.269	$\angle 5,6,8$	94.2			
			$\angle 7,6,8$	95.2				
			$\angle 4,5,6$	176.7				
3(C_s)	$R_{1,2}$	0.2413	0.253	$\angle 2,1,3$	97.2	S(1) -0.211	19.215	1.922
	$R_{1,3}$	0.2475	0.223	$\angle 3,1,4$	76.0	Ag(2) 0.412		
	$R_{3,5}$	0.2522	0.166	$\angle 1,3,5$	100.1	Ag(3) 0.164		
	$R_{5,7}$	0.2606	0.180	$\angle 3,5,7$	106.2	S(5) -0.382		
	$R_{5,8}$	0.2614	0.151	$\angle 5,7,6$	106.2	Ag(7) 0.347		
	$R_{5,9}$	0.2422	0.267	$\angle 3,5,8$	78.7	Ag(8) 0.230		
				$\angle 7,5,8$	70.1	Ag(9) 0.410		
				$\angle 5,8,6$	105.7			
				$\angle 3,5,9$	123.4			
			$\angle 7,5,9$	135.7				
			$\angle 8,5,9$	122.4				

用 B3LYP 方法对 $[Ag \cdot (Ag_2S)_4]^+$ 的三种可能的几何构型进行了全优化,得到的几何构型如图 2 所示.表 3 给出了其相应的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、结合能、平均结合能.从表 3 可以看出构型 6 的结合能最大、4 次之、5 最小.由此可见, $[Ag \cdot (Ag_2S)_4]^+$ 的三种构型的稳定性顺序为 $6 > 4 > 5$,即具有 C_2 对称性的构型最为稳定.

以上的计算结果表明,团簇 $[Ag \cdot (Ag_2S)_3]^+$ 具有 C_s 对称性的环状结构的构型最为稳定,而

团簇 $[Ag^+(Ag_2S)_4]^+$ 具有 C_{3v} 对称性的环状结构的构型最为稳定.

表3 B3LYP方法计算得到团簇 $[Ag^+(Ag_2S)_3]^+$ 的
键长、重叠布居、键角、Mulliken电荷、结合能、平均结合能

团簇	键长(nm)		重叠布居	键角/ $^\circ$		Mulliken电荷		结合能/eV	平均结合能/(eV \cdot atom $^{-1}$)
	Ag-S	S-S							
4(C_{3v})	$R_{1,2}$	0.2487	0.218	$\angle 1,2,3$	82.7	Ag(1)	0.229	24.457	1.881
	$R_{2,3}$	0.2431	0.225	$\angle 1,2,4$	90.3	Ag(2)	0.240		
	$R_{2,4}$	0.2424	0.238	$\angle 3,2,4$	90.9	Ag(3)	0.236		
	$R_{1,5}$	0.2439	0.251	$\angle 1,5,6$	91.3	S(4)	-0.378		
	$R_{5,6}$	0.2467	0.219	$\angle 6,7,8$	92.0	Ag(5)	0.191		
	$R_{6,7}$	0.2460	0.227	$\angle 8,9,10$	87.9	S(6)	-0.188		
	$R_{7,8}$	0.2442	0.231	$\angle 8,9,11$	83.6	Ag(7)	0.272		
	$R_{8,9}$	0.2480	0.215	$\angle 10,9,11$	95.6	Ag(8)	0.261		
	$R_{9,10}$	0.2422	0.222	$\angle 6,7,12$	89.6	S(9)	-0.387		
	$R_{9,11}$	0.2427	0.232	$\angle 8,7,12$	92.5	Ag(10)	0.182		
	$R_{12,17}$	0.2411	0.239	$\angle 1,5,13$	92.7	S(11)	-0.188		
	$R_{17,15}$	0.2419	0.226	$\angle 6,5,13$	82.7	Ag(12)	0.271		
						Ag(13)	0.268		
5(C_{3v})	$R_{1,4}$	0.2571	0.194	$\angle 1,4,2$	71.0	Ag(1)	0.183	24.192	1.861
	$R_{2,4}$	0.2702	0.125	$\angle 1,4,3$	73.2	S(2)	-0.135		
	$R_{3,4}$	0.2593	0.183	$\angle 2,4,3$	70.4	Ag(2)	0.183		
	$R_{4,5}$	0.2441	0.230	$\angle 1,4,5$	124.7	S(4)	-0.223		
	$R_{5,6}$	0.2480	0.213	$\angle 2,4,5$	160.9	Ag(5)	0.183		
	$R_{6,7}$	0.2419	0.242	$\angle 3,4,5$	122.0	S(6)	-0.135		
	$R_{6,8}$	0.2427	0.233	$\angle 4,5,6$	179.4	Ag(7)	0.183		
	$R_{1,9}$	0.2657	0.151	$\angle 5,6,7$	89.9	S(8)	-0.223		
	$R_{2,9}$	0.2570	0.194	$\angle 5,6,8$	84.7	Ag(9)	0.258		
	$R_{3,9}$	0.2647	0.153	$\angle 7,6,8$	93.4	Ag(10)	0.081		
	$R_{9,11}$	0.2440	0.233	$\angle 4,1,9$	95.6	Ag(11)	0.194		
	$R_{10,11}$	0.2479	0.216	$\angle 4,2,9$	94.5	Ag(12)	0.258		
	$R_{11,12}$	0.2421	0.237	$\angle 1,9,2$	71.8	Ag(13)	0.194		
				$\angle 4,3,9$	95.3				
				$\angle 1,9,3$	71.0				
				$\angle 2,9,3$	71.6				
				$\angle 1,9,10$	146.3				
			$\angle 2,9,10$	111.8					
			$\angle 3,9,10$	142.6					
			$\angle 9,10,11$	180.3					
			$\angle 10,11,12$	87.4					
			$\angle 10,11,13$	86.1					
			$\angle 12,11,13$	93.9					
6(C_{2v})	$R_{1,2}$	0.2555	0.170	$\angle 1,2,3$	108.3	Ag(1)	0.183	25.994	2.000
	$R_{1,8}$	0.2472	0.208	$\angle 1,2,10$	69.5	S(2)	-0.135		
	$R_{6,9}$	0.2419	0.266	$\angle 1,2,13$	73.8	S(8)	-0.223		
	$R_{2,10}$	0.2630	0.133	$\angle 10,2,13$	114.9	Ag(9)	0.258		
	$R_{2,12}$	0.2496	0.198	$\angle 1,8,7$	79.1	Ag(10)	0.081		
			$\angle 1,8,9$	97.9	Ag(13)	0.194			
			$\angle 2,1,8$	163.7					

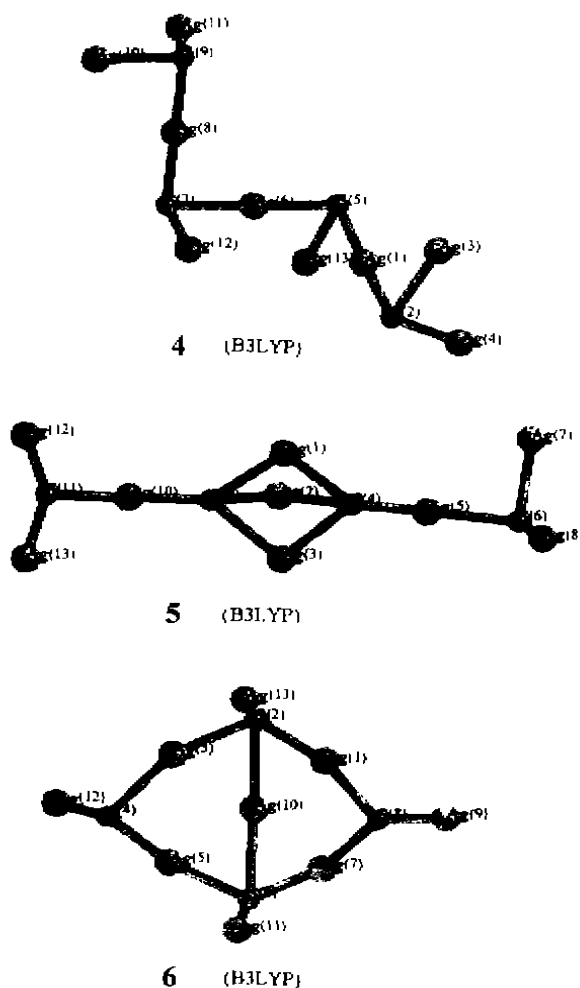


图2 [Ag·(Ag₂S)_n]⁺团簇的几何结构

2.2 电子结构

由 B3LYP 方法计算得到的团簇 [Ag·(Ag₂S)_n]⁺ (n = 3, 4) 最稳定构型的电子结构如下:

团簇 [Ag·(Ag₂S)₃]⁺ (C_s) 电子态为 ¹A', 电子组态为:

1 aⁿ²1a^{'2}2a^{'2}3a^{'2}4a^{'2}5a^{'2}2a^{'2}3a^{'2}6a^{'2}4a^{'2}7a^{'2}5a^{'2}8a^{'2}9a^{'2}10a^{'2}6a^{'2}11a^{'2}12a^{'2}13a^{'2}7a^{'2}14a^{'2}8a^{'2}15a^{'2}9a^{'2}16a^{'2}10a^{'2}17a^{'2}11a^{'2}18a^{'2}12a^{'2}19a^{'2}13a^{'2}20a^{'2}14a^{'2}21a^{'2}22a^{'2}15a^{'2}23a^{'2}24a^{'2}16a^{'2}25a^{'2}17a^{'2}18a^{'2}26a^{'2}27a^{'2}28a^{'2}29a^{'2}19a^{'2}20a^{'2}21a^{'2}30a^{'2}31a^{'2}32a^{'2}22a^{'2}33a^{'2}23a^{'2}34a^{'2}24a^{'2}35a^{'2}36a^{'2}37a^{'2}25a^{'2}38a^{'2}26a^{'2}27a^{'2}28a^{'2}39a^{'2}40a^{'2}41a^{'2}29a^{'2}30a^{'2}42a^{'2}31a^{'2}43a^{'2}32a^{'2}. HOMO 为 32a^{'2} 轨道由 Ag 的 4d_{5s} 和 S 的 3p 组成, 能量为 -9.035eV; LUMO 为 44a^{'2} 轨道由 Ag 的 5s_{5p} 和 S 的 3s_{3p} 组成, 能量为 -6.350eV, HOMO - LUMO 能隙为 2.685eV. 该团簇的部分分子轨道、组成及其能量列于表 4 中.

表4 团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_3]^+$ 的部分分子轨道

分子轨道	性质	能量(eV)	成分
33a*	U	-5.78	3s3p(S), 4s4p(Ag)
44a'	U	-6.35	3s3p(S), 4s4p(Ag)
32a*	O	-9.03	3p(S), 3d4s(Ag)
43a'	O	-9.13	3s3p(S), 3d4s(Ag)
31a*	O	-9.17	3p(S), 3d4s4p(Ag)
42a'	O	-9.23	3s3p(S), 3d4s(Ag)
30a*	O	-9.57	3p(S), 3d4p(Ag)
29a*	O	-9.82	3p(S), 3d4s(Ag)
41a'	O	-9.84	3p(S), 3d4s(Ag)
40a*	O	-10.15	3p(S), 3d4s(Ag)
39a'	O	-10.95	3p(S), 3d4s(Ag)
28a*	O	-11.66	3d(Ag)
27a*	O	-11.72	3d(Ag)
26a*	O	-11.86	3d(Ag)
38'	O	-11.92	3d(Ag)
25a*	O	-11.96	3d(Ag)
37a'	O	-11.98	3d(Ag)
36a'	O	-12.13	3d(Ag)

表5 团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_4]^+$ 的部分分子轨道

分子轨道	性质	能量(eV)	成分
25b ₂	U	-6.07	3s3p(S), 4s4p(Ag)
32a ₁	U	-6.22	3s3p(S), 4s4p(Ag)
31a ₁	O	-9.18	3p(S), 3d4s(Ag)
24b ₂	O	-9.44	3p(S), 3d4s(Ag)
18e ₂	O	-9.49	3p(S), 3d4s(Ag)
25b ₁	O	-9.51	3s3p(S), 4s(Ag)
30a ₁	O	-9.56	3p(S), 3d4s(Ag)
24b ₁	O	-9.75	3p(S), 3d4s(Ag)
23b ₂	O	-9.84	3p(S), 3d4p(Ag)
17e ₂	O	-9.94	3p(S), 3d(Ag)
22b ₂	O	-10.42	3p(S), 3d4s4p(Ag)
29a ₁	O	-10.48	3p(S), 3d4s(Ag)
23b ₁	O	-10.53	3s3p(S), 3d4s(Ag)
28a ₁	O	-11.10	3s3p(S), 3d4s(Ag)
16a ₂	O	-12.04	3d(Ag)
22b ₁	O	-12.11	3d(Ag)
15e ₂	O	-12.19	3d(Ag)
20b ₂	O	-12.22	3d(Ag)

团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_4]^+$ (C_{2v})电子态为 1A_1 , 电子组态为:

$1b_2'^2 1a_1'^2 2a_1'^2 2b_1'^2 3a_1'^2 1b_2'^2 1a_2'^2 3b_1'^2 4a_1'^2 2b_2'^2 5a_1'^2 2a_2'^2 4b_1'^2 3b_2'^2 6a_1'^2 4b_2'^2 5b_1'^2 7a_1'^2 6b_1'^2 8a_1'^2 9a_1'^2 7b_1'^2 3a_2'^2 5b_2'^2 10a_1'^2 8b_1'^2 4a_2'^2 6b_2'^2 9b_1'^2 11a_1'^2 5a_2'^2 7b_2'^2 12a_1'^2 10b_1'^2 6a_2'^2 8b_2'^2 13a_1'^2 9b_2'^2 11b_1'^2 14a_1'^2 15a_1'^2 7a_2'^2 12b_1'^2 10b_2'^2 16a_1'^2 11b_2'^2 8a_2'^2 13b_1'^2 17a_1'^2 18a_1'^2 14b_1'^2 12b_2'^2 9a_2'^2 15b_1'^2 13b_2'^2 10a_2'^2 19a_1'^2 20a_1'^2 16b_1'^2 14b_2'^2 21a_1'^2 17b_1'^2 22a_1'^2 11a_2'^2 15b_2'^2 23a_1'^2 18b_1'^2 24a_1'^2 16b_2'^2 19b_1'^2 12a_2'^2 20b_1'^2 25a_1'^2 17b_2'^2 21b_1'^2 13a_2'^2 26a_1'^2 18b_2'^2 14a_2'^2 19b_2'^2 27a_1'^2 20b_2'^2 15a_2'^2 22b_1'^2 16a_2'^2 28a_1'^2 23b_1'^2 29a_1'^2 22b_2'^2 17a_2'^2 23b_2'^2 24b_1'^2 30a_1'^2 25b_1'^2 18a_2'^2 24b_2'^2 31a_1'^2$. HOMO 为 $31a_1$ 由 Ag 的 $4d_{5s}$ 和 S 的 $3p$ 组成, 能量为 -9.180 eV; LUMO 为 $32a_1$ 轨道由 Ag 的 $5s5p$ 和 S 的 $3s3p$ 组成, 能量为 -6.217 eV, HOMO - LUMO 能隙为 2.963 eV. 该团簇的部分分子轨道、组成及其能量列于表 5 中.

3 讨论

1. 用 B3LYP 方法计算的结果表明团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_3]^+$ 具有 C_3 对称性的稳定结构团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_4]^+$ 具有 C_{2v} 对称性的稳定结构.

2. 对于金属 - 非金属组成的二元团簇体系的计算需要考虑电子相关效应, 用单纯 Hatree - Fock 方法计算结果不一定可靠.

3. 团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_n]^+$ 的基本单元为 Ag_3S (C_{3v}), 其同系物可以通过取代另一个 Ag_3S (C_{3v}) 基团的一个 Ag 原子而生长, 随着 n 的增长, 具有环状结构的构型更加稳定.

4. 团簇 $[Ag \cdot (Ag_3S)_3]^+$ 和 $[Ag \cdot (Ag_3S)_4]^+$ 的 LUMO 值都为负值, 分别为 -6.350 eV 和 -6.217 eV, 并且 HOMO - LUMO 能隙很小, 说明这两种团簇较容易得电子, 故可以作为硫敏化中心自由电子深陷阱的存在形式.

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. Chianelli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1984**, *26*, 361.
- 5 B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Jr. Castleman, *Science*, **1992**, *255*, 1411.
- 6 Z. Yu, N. Zhang, Z. Gao, Q. Zhu, F. Kong, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 1765.
- 7 N. Zhang, Z. Yu, X. Wu, Z. Gao, Q. Zhu, F. Kong, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 1779.
- 8 N. Zhang, Y. Shi, Z. Gao, F. A. Kong, Q. H. Zhu, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 1219.
- 9 Peng Bi - Xian, Cui Wei - Dong, Yu Zhong - De, Gao Zhen, Zhu Qi - He, Kong Fan - Ao, *Chinese Science (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 Chia - Chong, Kong Fan - Ao, *Chem. J. Chin. Univ.*, *in press* (in Chinese).
- 12 C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69.
- 13 J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **1959**, *22*, 571.
- 14 R. McWeeney, G. Dierksen, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 4852.
- 15 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
- 16 W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284.
- 17 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299.
- 18 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review. B.*, **1988**, *37*, 785.
- 19 D. A. Becke, *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
- 20 B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 200.

Ab initio Study of Silver - sulfur Binary **$[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ Cluster**

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

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

LIU Peng KONG Fan - Ao

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

Abstract The structures of $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n = 3, 4)$ cluster were studied by using the methods of *ab initio* molecular orbital restrict Hartree - Fock (RHF) and density functional theory (DFT). It was found that the clusters with cyclic structure are most stable. The corresponding stable geometries and electronic structures were obtained. These two kinds of clusters can act as the deep trap of free electron of sulfur sensitive center.

Keyword silver - sulfur binary cluster, geometry structure, electronic structure

(Ed. JIN Ru - Ren)