

银硫二元团簇 $[Ag \cdot (Ag_2S)_n]^+$ ($n=1, 2$) 的从头算研究*

0614.122

0613.5

崔 勳 封继康 葛茂发 王素凡 孙家铨

(吉林大学理论化学计算国家重点实验室, 理论化学研究所, 长春, 130023)

高 振 孔繁教

(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 *ab initio* 分子轨道限制 Hartree-Fock (RHF) 和密度泛函 (DFT) 方法对团簇 $[Ag \cdot (Ag_2S)_n]^+$ ($n=1, 2$) 的各种可能的几何构型分别进行全优化, 得到其稳定的几何构型和电子结构, 并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

分类号 O641.12

团簇

从头算

近年来, 由过渡金属和非金属(如 C, S)组成的二元团簇已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, 广泛地应用于无机化学和材料科学等领域中. 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化学家和实验化学家所瞩目.

二元团簇如 M_2C_{12} (M 可为 Ti, Zr, Hf, V, Nb 等)^[5]、 $Fe_nS_m^+$ ^[6]、 $Ta_nS_m^+$ ^[7]、 $Al_nS_m^+$ ^[8] 和 Mo_2X_4 (X=S, O)^[9] 等已被发现和研究. 最近彭必先等^[10] 又发现 $Ag_nS_m^+$ 团簇, 并指出 $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ 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. 他们在质谱实验中发现了一系列 $[Ag \cdot (Ag_2S)_n]^+$ 质谱峰, 并以 $[Ag \cdot (Ag_2S)_n]^+$ ($n=1, 2$) 丰度最大, 证实了这两种团簇的存在. 但对其结构尚未做出最后确定.

本文利用量子化学从头算的方法对以上两种团簇的稳定构型进行了理论研究.

1 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^[11-13] 选择 LANL2DZ 双 ξ 基组^[14-16], 并考虑极化函数, 对各种可能存在的构型进行了计算. 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)^[17-19], 在同样基组下进行了计算.

2 结果与讨论

用 RHF 和 B3LYP 方法首先对 $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ 和 $[Ag \cdot (Ag_2S)_2]^+$ 各种可能的几何构型进行分子设计, 然后进行全优化, 得到团簇的构型(图 1 和图 2). 它们的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、结合能和平均结合能分别列于表 1 和表 2; $[Ag \cdot (Ag_2S)_2]^+$ 各种几何构型的

收稿日期: 1998-03-20. 联系人: 封继康. 第一作者: 崔 勳, 男, 27 岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金(批准号: 29890210)资助课题.

键角参数列于表 3. 图 1 为 $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ 的两种可能存在构型, 其对称性分别为 D_{3h} 和 C_{3v} . 由 RHF 计算得到的结果 C_{3v} 的 $\angle Ag1SAg2$ 键角为 116.7° , 与 D_{3h} 的相应键角 120.0° 相差不大. 而由 B3LYP 得到的结果 C_{3v} 的 $\angle Ag1SAg2$ 键角为 100.5° , 与相应 D_{3h} 的键角相差较大. 由表 1 可见, B3LYP 计算的 $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ 的键长分别小于 RHF 的结果. 从表 1 还可以看出, 由 RHF 计算得到 C_{3v} 的结合能大于 D_{3h} , 但相差很小. 而由 B3LYP 计算得到 C_{3v} 的结合能大于 D_{3h} , 且相差很大. 说明考虑电子相关效应后, 具有 C_{3v} 对称性的构型比 D_{3h} 稳定得多.

Table 1 The bond length, overlap population, Mulliken charge, binding energy(E_b), average binding energy(\bar{E}_b) of the $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ cluster at RHF level and B3LYP level

Method	Symmetry	Bond length /nm		Overlap population		Mulliken charge			E_b /eV	\bar{E}_b /eV
		Ag-S	Ag-S	Ag-S	Ag-S	Ag	S			
RHF	D_{3h}	0.249 6	0.241	0.560	-0.681	4.558	1.140			
	C_{3v}	0.249 9	0.242	0.547	-0.642	4.562	1.141			
B3LYP	D_{3h}	0.242 8	0.260	0.469	-0.408	6.657	1.664			
	C_{3v}	0.244 0	0.241	0.406	-0.217	6.914	1.729			

Table 2 The bond length, overlap population, Mulliken charge, binding energy(E_b), average binding energy(\bar{E}_b) of the $[Ag \cdot (Ag_2S)_2]^+$ cluster at RHF level and B3LYP level

Method	Symmetry	Bond length /nm				Overlap population				Mulliken charge			E_b /eV	\bar{E}_b /eV
		Ag1-S	Ag3-S	Ag1-S	Ag3-S	Ag1	Ag3	S						
RHF	D_{2h}	0.255 0	0.246 6	0.191	0.266	0.365	0.495	-0.672	8.101	1.157				
	D_{2h}	0.269 2	0.248 1	0.151	0.244	0.454	0.551	-0.731	8.440	1.206				
	C_{2v}	0.247 0	0.255 2	0.264	0.206	0.475	0.323	-0.610	8.122	1.160				
	C_{2h}	0.254 6	0.247 6	0.211	0.262	0.286	0.446	-0.575	8.180	1.169				
B3LYP	D_{2h}	0.246 7	0.240 1	0.204	0.280	0.289	0.382	-0.409	12.425	1.775				
	D_{2h}	0.260 9	0.243 2	0.166	0.261	0.308	0.424	-0.385	12.578	1.797				
	C_{2v}	0.242 2	0.246 9	0.243	0.232	0.320	0.153	-0.216	12.780	1.826				
	C_{2h}	0.246 3	0.242 2	0.233	0.241	0.168	0.321	-0.225	12.883	1.841				

Table 3 The angle parameters of the $[Ag \cdot (Ag_2S)_2]^+$ cluster

Symm.	Method	$\angle Ag1S2Ag3$	$\angle Ag3S2Ag4$	$\angle S2Ag1S5$	Symm.	Method	$\angle Ag1S2Ag3$	$\angle Ag3S2Ag4$	$\angle S2Ag1S5$
D_{2h}	RHF	121.5°	107.0°		C_{2v}	RHF	115.6°	112.7°	174.7°
	B3LYP	124.4°	111.1°			B3LYP	101.6°	93.8°	168.0°
D_{3h}	RHF	134.9°			C_{2h}	RHF	109.3°	108.5°	
	B3LYP	135.1°				B3LYP	97.5°	96.0°	

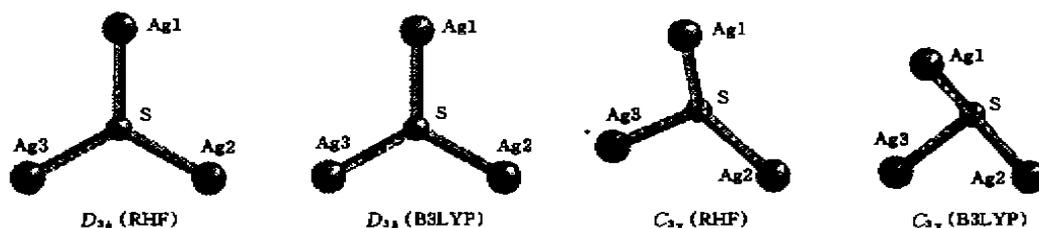


Fig. 1 The geometrical structure of the $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ cluster

由图 2、表 2 和表 3 可见, $[Ag \cdot (Ag_2S)_2]^+$ 有 4 种可能存在的构型, 其对称性分别为 D_{3h} 、 D_{2h} 、 C_{2v} 和 C_{2h} . C_{2v} 和 C_{2h} 对称性构型分别可看作由两个具有 C_{3v} 对称性的 $[Ag \cdot (Ag_2S)]^+$ 通过顺式和反式连接而成. RHF 计算的结果表明 C_{2v} 构型比 C_{2h} 更接近平面的 D_{2h} 构型, 而由 B3LYP 计算得到的 C_{2v} 和 C_{2h} 构型都比由 RHF 得到的构型更弯曲. 两种方法对于

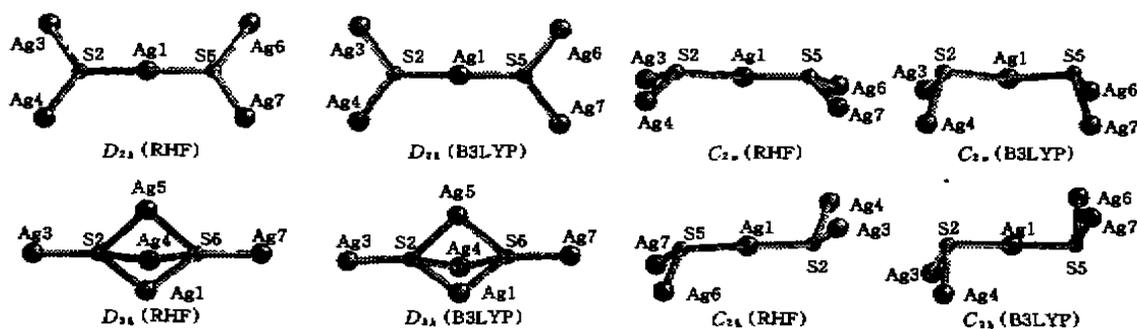


Fig. 2 The geometrical structure of the $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ cluster

D_{2h} 和 D_{3h} 计算的构型结果相近, 但由 B3LYP 计算得到 4 种构型要比由 RHF 计算得到构型的键长短. 由表 2 还可以看出, 由 RHF 计算得到的四种构型的稳定性顺序为 $D_{3h} > C_{2v} > C_{2h} > D_{2h}$, 而由 B3LYP 计算得到的结果为 $C_{2v} > C_{2h} > D_{3h} > D_{2h}$. 由此可见对含有过渡金属的这类团簇的计算, 考虑电子相关效应是十分重要的.

由 B3LYP 计算结果可见, 团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})]^+$ 最稳定构型为 C_{3v} 对称性; 而团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 的稳定构型为 C_{2v} 对称性. 计算结果如下:

团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})]^+$ 电子态为 1A_1 , 电子组态为:

$$1e^1 1a_1^2 2a_1^2 2e^4 3e^4 1a_2^2 3a_1^2 4e^4 4a_1^2 5e^4 5a_1^2 6e^4 7e^4 2a_2^2 6a_1^2 8e^4 9e^4 7a_1^2 3a_2^2 10e^4 8a_1^2.$$

HOMO 为 $8a_1$ 轨道, 由 Ag 的 $4d5s$ 和 S 的 $3s3p$ 轨道组成, 能量为 -10.954 eV; LUMO 为 $9a_1$ 轨道, 由 Ag 的 $5s5p$ 和 S 的 $3s3p$ 轨道组成, 能量为 -7.202 eV, HOMO-LUMO 能隙为 3.752 eV.

团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 电子态为 1A_g , 电子组态为:

$$1b_g^2 1a_g^2 1b_g^2 1a_g^2 2a_g^2 2b_g^2 2b_g^2 2a_g^2 3b_g^2 4a_g^2 3b_g^2 3a_g^2 5a_g^2 4b_g^2 4b_g^2 4a_g^2 5b_g^2 5a_g^2 6b_g^2 6a_g^2 7b_g^2 7a_g^2 5b_g^2 6a_g^2 8b_g^2 8a_g^2 9b_g^2 9a_g^2 6b_g^2 10b_g^2 7a_g^2 7b_g^2 8a_g^2 10a_g^2 11a_g^2 11b_g^2 12b_g^2 8b_g^2 9a_g^2 9b_g^2 10a_g^2 12a_g^2 13a_g^2 10b_g^2 14a_g^2 11b_g^2 13b_g^2 10a_g^2 15a_g^2 12b_g^2 14b_g^2 16a_g^2.$$

HOMO 为 $16a_g$ 轨道, 由 Ag 的 $4d5s$ 和 S 的 $3s3p$ 轨道组成, 能量为 -9.857 eV; LUMO 为 $17a_g$ 轨道, 由 Ag 的 $4d5s$ 和 S 的 $3s3p$ 轨道组成, 能量为 -6.228 eV. HOMO-LUMO 能隙为 3.629 eV.

3 结 论

(1) 用 B3LYP 方法计算的结果表明团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})]^+$ 具有 C_{3v} 对称性的稳定结构, 团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 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 Hartree-Fock 方法计算结果不可靠.

(3) 团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$ 的基本单元为 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$, 其同系物可以通过取代另一个 $\text{Ag}_3\text{S}(C_{3v})$ 基团的一个 Ag 而呈链状生长.

(4) 团簇 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})]^+$ 和 $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 的 LUMO 值都为负值, 分别为 -10.054 eV 和 -6.228 eV. 说明这两种团簇较容易得电子, 可以作为硫敏化中心自由电子深陷阱的存在形式.

参 考 文 献

- 1 McElvany S. W., Cassidy C. J., J. Phys. Chem., 1990, 94, 2 057
- 2 Chevel R., Hirrien M., Sergent M., Polyhedron, 1986, 5, 87
- 3 Mitchell P. C. H., Wear, 1984, 100, 281
- 4 Chianell R. R., Catal. Rev-Sci. Eng., 1984, 26, 361
- 5 Guo B. C., Kerns K. P., Castleman A. W. Jr., Science, 1992, 255, 1 411
- 6 Yu Z., Zhang N., Gao Z. *et al.*, J. Chem. Phys., 1993, 99, 1 765
- 7 Zhang N., Yu Z., Wu X. *et al.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, 89, 1 779
- 8 Zhang N., Shi Y., Gao Z. *et al.*, J. Chem. Phys., 1994, 101, 1 219
- 9 ZHANG Yong-Fan(章永凡), WU Li-Ming(吴立明), LI Jun-Qian(李俊骥) *et al.*, Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(10), 1 659
- 10 PENG Bi-Xian(彭必先), CUI Wei-Dong(崔卫东), YU Zhong-De(于忠德) *et al.*, Science in China, Series B(中国科学, B辑), 1997, 27, 221
- 11 Roothan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 69
- 12 Pople J. A., Nesbet R. K., J. Chem. Phys., 1959, 22, 571
- 13 McWeeny R., Dierksen G., J. Chem. Phys., 1968, 49, 4 852
- 14 Hay P. J., Wadt W. R., J. Chem. Phys., 1985, 82, 270
- 15 Wadt W. R., Hay P. J., J. Chem. Phys., 1985, 82, 284
- 16 Hay P. J., Wadt W. R., J. Chem. Phys., 1985, 82, 299
- 17 Lee C., Yang W., Parr R. G., Physical Review. B., 1988, 37, 785
- 18 Becke D. A., Phys. Rev. A., 1988, 38, 3 098
- 19 Miehlich B., Savin A., Stoll H. *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 200

***Ab initio* Study of Silver Sulfur Binary** **$[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n=1, 2)$ Clusters**

CUI Meng, FENG Ji-Kang*, GE Mao-Fa, WANG Su-Fan, SUN Chia-Chung

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

GAO Zhen, KONG Fan-Ao

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

Abstract The possible geometrical structures of $[\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^+ (n=1, 2)$ cluster were optimized by using the methods of *ab initio* Molecular Orbital Restrict Hatree-Fock(RHF) and Density Function Theory(DFT). The corresponding stable geometries and electronic structures were obtained. That the two clusters can act as the deep trap of free electron of sulfur sensitive center was also explained.

Keywords Silver sulfur binary cluster, Geometry structure, Electronic structure

(Ed.: F, X)