

钴硫团簇 $\text{Co}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n=2, 3$) 的结构和稳定性*

王素凡 封继康 崔 勳 孙家锺

(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)

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 *ab initio* 分子轨道方法(RHF, UHF)和密度泛函(DFT)方法研究了团簇 Co_2S^+ , Co_3S_2^+ 的各种可能的几何构型和电子结构, 并计算了相应的较稳定构型的振动光谱, 发现 Co_2S^+ 和 Co_3S_2^+ 团簇最稳定结构均具有 C_2 对称性. 对团簇的成键作用机理进行了理论分析.

关键词 钴-硫团簇, 几何构型, 电子结构

分类号 O641.12

含有非金属和过渡金属的二元团簇, 由于它们具有特殊的电子结构和性质, 及其在很多领域的广泛应用而引起人们的极大关注^[1-4]. 尤其是含有硫和过渡金属的二元团簇, 它们在超导、生命和催化过程及非线性光学材料等领域都有极其重要的应用. 随着金属-硫团簇的实验研究不断深入, 新的团簇的不断合成, 如 Fe_nS_m^+ ^[5], V_nS_m^+ ^[6], Ta_nS_m^+ ^[7], Ni_nS_m^+ ^[8], Mn_nS_m^+ ^[9], Ag_nS_m^+ ^[10,11], Au_nS_m^+ ^[10,11]和 Al_nS_m^+ ^[12]等, 而相应的关于金属-硫团簇的理论研究并不多. 我们在前期的工作中作过有关 Ag_nS_m^+ ^[13,14], V_nS_m^+ ^[15]等金属硫团簇的理论研究. 并曾用激光直接溅射法产生钴-硫团簇 Co_nS_m^+ , 用串级飞行时间质谱仪研究了产生的团簇分布及紫外激光光解规律^[13-16]. 结果表明, 团簇离子基本可分为两类: 一类 m 可以大于 n , 另一类 n 与 m 相近, 且团簇分布规律为 $n=1\sim 5, 7$, 符合 $m=n-1$ 关系的峰都是各系列的最强峰. 对较大团簇进行激光光解, 光解产物是热力学上较稳定的团簇离子, 其中 Co_2S^+ , Co_3S_2^+ 为钴-硫团簇的稳定组分, 亦是团簇光解的稳定产物.

1 理论方法

钴原子的外层价电子为 $3d^74s^2$, 硫原子的外层价电子为 $3s^23p^4$, 即 Co_2S^+ 团簇中有一未成对电子, 所以我们用适用于开壳层分子轨道的自洽场理论方法: 非限制性 Hartree-Fock 方法(UHF), 而 Co_3S_2^+ 为闭壳层分子结构, 所以用相应的限制性 Hartree-Fock 方法(RHF), 在 SG1/O₂ 工作站上用 Gaussian 94 程序进行 *ab initio* 分子轨道计算. 用限制性 Hartree-Fock 方法(RHF)和非限制性 Hartree-Fock 方法(UHF)选择 LAN2DZ 双 ξ 基组, 并考虑了极化函数对可能存在的构型进行计算. 由于过渡金属的存在, 为提高计算的可靠性, 我们又选用了含有电子相关效应的密度泛函(B3LYP)方法(由 Beck 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数组成), 对 Co_2S^+ 和 Co_3S_2^+ 在同样的基组下进行了计算.

收稿日期: 1999-04-23. 联系人: 封继康. 第一作者: 王素凡, 女, 34岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金(批准号: 29573104, 29890210)资助课题.

2 结果与讨论

2.1 Co_2S^+ 团簇的几何构型和电子结构

用 UHF 和 B3LYP 方法对 Co_2S^+ 的各种几何构型进行分子设计, 优化得到 4 种构型如图 1(构型 1_4), 其中构型(1)为 C_{2v} 对称性, 以 S 原子为桥, Co 原子与 S 原子成键形成曲线型结构; 构型(2)为 $D_{\infty h}$ 对称性, 以 S 原为桥, Co 原子与 S 原子成键形成直线型结构; 构型(3)为 $C_{\infty v}$ 对称性, Co 原子之间及 Co 原子与 S 原子之间成键形成直线型结构; 构型(4)为 C_s 对称性, Co 原子与 S 原子以不等的成键作用形成曲线型结构. 构型(1)_ (4)的几何参数、对称性、电子态、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量和相对稳定性以及其结合能列于表 1. 由表 1 可见, 在各种构型中, Co 原子与 S 原子之间有较大的重叠布居, 即 Co 原子与 S 原子之间有很强的成键作用. 综合电荷分布分析可以看出, 在构型(2), (3)中, Co, S 原子均带正电荷, 可以认为 Co_ S 键为较强的共价键作用, 并且 Co_ S 键的极性较弱; 而在构型(1), (4)中, Co 原子带正电荷, S 原子带负电荷, 可以认为 Co_ S 键主要为离子键作用. 所以在不同构型中, Co_ S 键的作用类型不同, 其稳定性也不同. 在以 UHF 和 B3LYP 方法计算所得的结果中, Co_2S^+ 的稳定性顺序均为: (4) > (1) > (3) > (2), 并且构型(4), (1)的体系能量较(3), (2)低得多. 可以认为较稳定的 Co_2S^+ 的构型中 Co, S 原子应以离子键作用为主, 且 Co_2S^+ 的最稳定构型具有 C_s 对称性. B3LYP 方法与 UHF 方法对 Co_2S^+ 优化结果的影响表现为以 B3LYP 方法优化的键长一般较短, 而键角的变化则不同, 在构型(4)与(1)中, 以 B3LYP 方法与 UHF 方法优化的键角 Co1_ S_ Co2 分别为 86.596° 和 133.760° , Co_ S_ Co 分别为 172.069° 和 115.966° , 但这两种方法计算所得的稳定性顺序却相同.

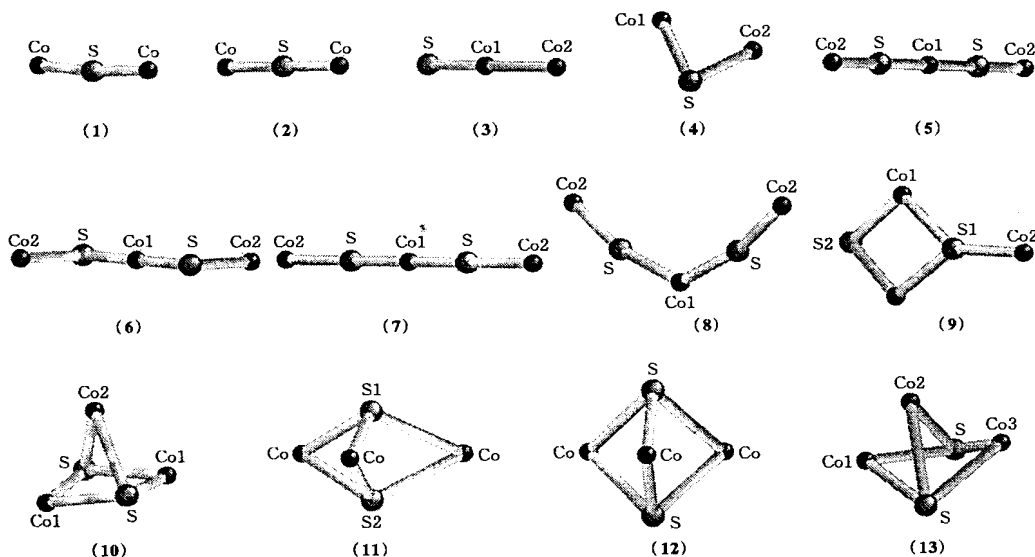


Fig. 1 Geometrical structures of Co_2S^+ [(1)_ (4)] and Co_3S_2^+ [(5)_ (13)] optimized by B3LYP

以 B3LYP 方法研究这 4 种构型的电子结构可得: 其 HOMO, LUMO 均由 Co 原子 3d 轨道和 S 原子的 2p 轨道组成, 其能隙分别为 1.436 7, 0.292 0, 1.100 4 和 2.060 4 eV. 能隙越大, 电子越不容易跃迁, 其结构越稳定. 由此可判断构型(4)最稳定. 这一点与计算所得体系总能量的结果一致. 并且在相应的密度泛函的方法下进行的振动频率计算也证明了这一

点, 具有 C_s , C_{2v} , $D_{\infty h}$ 对称性的的振动频率均为正值, 而具有 $C_{\infty v}$ 对称性的 Co_2S^+ 的振动频率中有一虚频, 这一点证明了 Co_2S^+ 可能有 3 种同分异构体, 其中具有 C_s 对称性的构型最稳定.

Table 1 Bond length, overlap population, Mulliken charge, total and relative and binding energies of Co_2S^+ (1_4) and Co_3S_2^+ (5_13)*

B3LYP (U/RHF)	Sym.	Bond length/ nm	Overlap population	Mulliken charge	E_T /a. u.	E_R /eV	E_B /eV
1	C_{2v}	Co-S	0.201 1(0.238 3)	0.384(0.197)	Co 0.530(0.600) S - 0.059(0.290)	- 299.915 3 (- 297.685 0)	2.558 31.461
		Co-S	0.194 2(0.194 7)	0.430(0.285)	Co 0.474(0.355) S 0.052(0.290)	- 299.843 9 (- 297.373 2)	4.501 29.518
3	$C_{\infty v}$	Co1-S	0.200 0(0.191 3)	0.411(0.565)	Co1 0.285(0.228) Co2 0.606(0.757) S 0.109(0.015)	- 299.858 2 (- 297.473 5)	4.112 29.907
		Co1-Co2	0.248 8(0.219 8)	0.217(0.235)			
4	C_s	Co1-S	0.213 4(0.239 6)	0.326(0.217)	Co1 0.567(0.662) Co2 0.481(0.667) S - 0.048(0.329)	- 300.009 3 (- 297.862 1)	0.0 34.019
		Co2-S	0.216 0(0.2400)	0.270(0.215)			
5	$D_{\infty h}$	Co1-S	0.206 2(0.204 4)	0.283(0.328)	Co1 0.243(0.205) Co2 0.504(0.586) S - 0.113(- 0.188)	- 454.997 9 (- 451.127 5)	3.902 50.925
		Co2-S	0.196 6(0.193 9)	0.438(0.474)			
6	C_{2h}	Co1-S	0.206 7(0.240 7)	0.285(0.200)	Co1 0.272(0.380) Co2 0.521(0.614) S - 0.157(- 0.304)	- 455.003 7 (- 451.501 3)	3.744 51.083
		Co2-S	0.198 (0.235 4)	0.427(0.253)			
7	$C_{2v(1)}$	Co1-S	0.210 4(0.209 2)	0.287(0.372)	Co1 0.427(0.673) Co2 0.515(0.707) S - 0.338(- 0.543)	- 454.994 1 (- 451.587 1)	4.005 50.821
		Co2-S	0.210 4(0.235 8)	0.407(0.212)			
8	$C_{2v(2)}$	Co1-S	0.200 2(0.211 9)	0.327(0.330)	Co1 0.187(0.594) Co2 0.423(0.620) S - 0.017(- 0.417)	- 455.018 7 (- 451.596 2)	3.336 51.491
		Co2-S	0.195 0(0.2335)	0.453(0.248)			
9	$C_{2v(3)}$	Co1-S1	0.207 8(0.2350)	0.323(0.218)	Co1 0.315(0.508) Co2 0.459(0.676) S1 0.055(- 0.030) S2 - 0.145(- 0.662)	- 455.076 4 (- 451.560 1)	1.766 53.061
		Co1-S2	0.218 9(0.237 4)	0.232(0.240)			
		Co2-S2	0.205 5(0.239 3)	0.366(0.214)			
10	$C_{2v(4)}$	Co1-S	0.245 1(0.248 4)	0.119(0.139)	Co1 0.407(0.587) Co2 0.213(0.586) S 0.084(- 0.380)	- 455.081 4 (- 451.691 4)	1.623 53.197
		Co2-S	0.215 0(0.2483)	0.263(0.139)			
11	C_{3v}	Co-S1	0.224 9(0.248 3)	0.243(0.139)	Co 0.313(0.587) S1 0.030(- 0.380) S2 0.030(- 0.380)	- 455.077 0 (- 451.691 4)	1.749 53.077
		Co-S2	0.224 9(0.248 3)	0.243(0.139)			
12	D_{3h}	Co-S	0.224 8(0.2389)	0.243(0.237)	Co 0.313(0.545) S 0.030(- 0.317)	- 455.077 0 (- 451.4701)	1.749 53.077
13	C_s	Co1-S	0.219 5(0.247 5)	0.261(0.143)	Co1 0.222(0.573) Co2 0.276(0.572) Co3 0.274(0.645) S 0.114(- 0.395)	- 455.141 3 (- 451.679 8)	0.0 54.827
		Co2-S	0.220 8(0.247 4)	0.201(0.144)			
		Co3-S	0.220 5(0.255 6)	0.201(0.117)			

* E_T : Total energy; E_R : Relative energy; E_B : Binding energy.

2.2 Co_3S_2^+ 的几何构型和电子结构

对 Co_3S_2^+ 的各种可能几何构型进行分子设计, 分别用 RHF 和 B3LYP 方法, 优化得到的几何构型如图 1(构型 5_13), 其中(5)为 $D_{\infty h}$ 对称性, Co 原子与 S 原子交替成键形成一直线

型结构; (6) 为 C_{2h} 对称性, Co 原子与 S 原子交替成键形成反对称的折线型结构, 且中心的 Co 原子与 S 原子在同一直线上; (7) 为 C_{2v} 对称性, Co 原子与 S 原子交替成键形成对称的折线型结构, 且中心的 Co 原子与 S 原子在同一直线上, 记为 $C_{2v}(1)$; (8) 亦为 C_{2v} 对称性, Co 原子与 S 原子交替成键形成对称的折线型结构, 记为 $C_{2v}(2)$; (9) 亦为 C_{2v} 对称性, 两个 Co 原子与 S 原子交替成键形成一平面四元环, 另一 Co 原子与其一 S 原子在环平面内成键, 记为 $C_{2v}(3)$; (10) 亦为 C_{2v} 对称性, 3 个 Co 原子以两种不同的键作用与 S 原子相连, 记为 $C_{2v}(4)$; (11) 为 C_{3v} 对称性, S 原子以不同的键作用与 Co 原子相连; (12) 为 D_{3h} 对称性, S 原子以相同的键作用与 Co 原子相连; (13) 为 C_s 对称性, 3 个 Co 原子分别以不同的键作用与 S 原子相连. 有关构型(5)~(13)的几何和性质参数列于表 1.

由优化构型和表 1 可知, $Co_3S_2^+$ 可能构型大致可分为三类, 即构型(5), (6), (7)为一维线型结构; (8), (9)为二维平面结构; (10), (11), (12), (13)为三维立体结构. 并且由体系能量可明显看出不同类型结构的稳定性差别很大, 以三维立体结构为最稳定. 分析 Mulliken 电荷的分配情况可以看出, 在构型(5)~(9)中, S 原子均带负电荷, Co 原子带正电荷, 而在构型(10)~(13)中, S 原子与 Co 原子均带正电荷, 由此可以说明在 $Co_3S_2^+$ 的稳定构型中, Co-S 之间应以共价键作用为主, 这一点与 Co_3S^+ 的稳定构型中主要以离子键作用有明显的不同.

分析较稳定构型(10)~(13)的结构特点可见, 它们的几何结构相似, 每个 S 原子均与 3 个 Co 原子成键, 只 Co-S 成键作用略有差别. 用 RHF 方法优化所得的能量顺序为(10)~(11) < (13) < (12), 而在考虑了电子相关作用后, 用 B3LYP 方法优化所得的能量顺序为(13) < (10) < (12)~(11). 为进一步确定其构型的稳定性, 找出该体系的最稳定构型, 我们用 B3LYP 方法在与优化相同的基组下对构型(10)~(13)进行振动分析, 构型(10)有一虚频, 不能稳定存在, 而(11), (12), (13)的频率均为正值, 说明 $Co_3S_2^+$ 可能存在 3 种异构体. 且由于(11), (12)构型差别不大, 其振动光谱极为相似. 具有 C_s 对称性的构型(13)能量最低, 所以 $Co_3S_2^+$ 最稳定构型具有 C_s 对称性. B3LYP 方法与 UHF 方法对 $Co_3S_2^+$ 优化结果的影响表现为以 B3LYP 方法优化的键长一般较短, 而键角变化则不相同, 但对能量的影响却很大, 这一点进一步说明在进行含有过渡金属的量化计算时考虑电子相关作用是十分必要的.

对 $Co_3S_2^+$ 具有 C_s 对称性的三维立体结构的最稳定的几何构型进行具体的电子结构分析可得, $Co_3S_2^+$ 团簇中共有 62 个价电子, 电子态为 $^1A'$, 价电子组态为 $1a'^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 1a''^2 5a''^2 2a''^2 6a''^2 7a''^2 3a'''^2 8a'''^2 9a'''^2 10a'''^2 4a''''^2 11a''''^2 12a''''^2 5a'''''^2 13a'''''^2 6a''''''^2 14a''''''^2 15a''''''^2 7a''''''^2 8a''''''^2 9a''''''^2 16a''''''^2 17a''''''^2 18a''''''^2 19a''''''^2 10a''''''^2 20a''''''^2 21a''''''^2$, HOMO 轨道为 $21a'$ 轨道, 主要由 Co 原子的 2s, 3s 和 3d 轨道组成, 能量为 -10.344 4 eV; LUMO 轨道为 $22a'$ 轨道, 主要由 Co 原子的 3d 轨道组成, 能量为 -8.675 3 eV, HOMO-LUMO 的能隙为 1.669 1 eV.

3 结 论

(1) Co_2S^+ 团簇的最稳定构型具有 C_s 对称性, $Co_3S_2^+$ 团簇最稳定构型也具有 C_s 对称性. 但不同团簇中 Co 原子与 S 原子的成键作用并不完全相同.

(2) 对于含有过渡金属的团簇体系的计算, 用密度泛函方法与用单纯的 Hartree-Fock 方法进行几何构型优化计算结果并不完全一致, 尤其对体系能量的计算, 由于考虑了电子相关效应, 用密度泛函方法进行几何构型优化计算结果的可靠性更高.

(3) 分析团簇的成键作用, 在 Co_2S^+ 团簇的最稳定构型中, Co 与 S 原子以离子键相互作用

用的体系最稳定; 在 Co_3S_2^+ 团簇最稳定构型中, Co 与 S 原子以共价键作用的体系更稳定.

参 考 文 献

- 1 McElvany S. W., Cassady 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 Yu Z., Zhang N., Kong Fanao *et al.* J. Chem. Phys., 1993, **99**: 1 765
- 6 WANG Wen-Jing(王文静), KONG Fan-Ao(孔繁放), ZHU Qi-He(朱起鹤) *et al.* Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 1997, **10**: 110
- 7 Zhang N., Yu Z., Kong F. *et al.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, **89**: 1 779
- 8 Markei E., Van Zee J. W. J. Mol. Catal., 1992, **73**: 335
- 9 SHI Yang(师 扬), ZHANG Nan(张 南), GAO Zhen(高 振) *et al.* Chemistry(化学通报), 1993, **8**: 27
- 10 HUANG Wei-Jie(黄文杰), LIU Zhao-Yang(刘朝阳), HUANG Rong-Bin(黄荣彬) *et al.* Acta Chemica Sinica(化学学报), 1998, **56**: 200
- 11 Alexander A. Bagatur'yants, Andrei A. Safonov *et al.* J. Chem. Phys., 1998, **109**: 3 096
- 12 ZHANG Nan, SHI Yang, ZHU Qi-He *et al.* J. Chem. Phys., 1994, **101**: 1 219
- 13 CUI Meng(崔 勳), FENG Ji-Kang(封继康), GE Mao-Fa(葛茂发) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, **20**(3): 436
- 14 CUI Meng(崔 勳), FENG Ji-Kang(封继康), GE Mao-Fa(葛茂发) *et al.* Acta Chemica Sinica(化学学报), 1999, **57**: 672
- 15 WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 勳) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, **20**: 26
- 16 SHI Yang, ZHANG Nan, GAO Zhen *et al.* J. Chem. Phys., 1994, **101**: 9 528

Geometry and Stability of Cobalt-Sulfide Clusters $\text{Co}_n\text{S}_{n-1}^+$ ($n=2, 3$)

WANG Su-Fan, FENG Ji-Kang*, CUI Meng, SUN Chai-Chung

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

GAO Zhen, KONG Fan-Ao

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

Abstract The possible geometrical structures of Co_2S^+ , Co_3S_2^+ clusters were optimized using the methods of *ab initio* Molecular Orbital Unrestricted or Restricted Hartree-Fock (UHF, RHF) and Density Function Theory (DFT). The corresponding most stable geometrical structure for Co_2S^+ and Co_3S_2^+ are found to be C_s symmetry respectively. The electronic structures and vibrational spectrum of the most stable geometrical structures of Co_2S^+ , Co_3S_2^+ are analyzed by the same method. As the result, the calculation can be used for explaining the mechanism of bond forming for the Cobalt-Sulfur cluster.

Keywords Cobalt-Sulfide cluster, Geometrical structure, Electronic structure

(Ed.: U, X)