

硅硫团簇 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+ (n = 1 \sim 4)$ 的 结构及振动光谱的量子化学研究

王素凡 封继康* 刘建军 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 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(DFT)方法(B3LYP/6-31G*)研究了硅硫团簇 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+ (n = 1 \sim 4)$ 的可能几何构型,得到各稳定构型的电子结构,并计算了相应的振动频率,预测了稳定构型的振动光谱.由其稳定构型的比较可在理论上预测团簇的生长规律,并可初步预测团簇的形成机理.

关键词 硅硫团簇,几何构型,电子结构,振动光谱

Quantum Chemical Study of Silicon – Sulfur Clusters $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+ (n = 1 \sim 4)$

WANG Su – Fan FENG Ji – Kang* LIU Jian – Jun SUN Jia – Zhong

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

LIU Peng GAO Zhen KONG Fan – Ao

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

Abstract The possible geometrical structures and relative stability of silicon – sulfur clusters $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+ (n = 1 \sim 4)$ are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations (B3LYP/6-31G*). The effects of polarization functions and electron correlation are included in these calculations. The electronic structure and vibrational spectrum of the most stable geometrical structure of $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ are analyzed by the same method. As the result, the regularity of the $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ cluster growing is predicted, and the calculation may predict the mechanism of the $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ cluster forming.

Keywords silicon – sulfur clusters, geometry, electronic structure, vibrational spectrum

随着对团簇研究的不断深入,新的团簇不断地合成,对团簇的理论研究就变得越来越重要.对于非金属材料的研究自碳笼发现以来已有广泛的发展.

尤其是硅、硫团簇以及含有硅硫元素的二元非金属团簇的理论研究已成为广大科学工作者研究的热点.特别是随着计算机的发展和理论化学的日趋成

* E – mail: jikangf@yahoo.com

收稿日期: 1999 – 10 – 18, 修回日期: 2000 – 03 – 06, 定稿日期: 2000 – 04 – 23, 国家自然科学基金(29890210)资助课题

(Received October 18, 1999. Revised March 6, 2000. Accepted April 23, 2000)

熟,各种理论研究越来越深入,有关的理论计算为实验提供了非常有价值的理论指导^[1-4].

最近我们用直接激光溅射含有硅和硫的混合物粉末样品,得到了含有硅硫的二元团簇离子,用串极飞行时间质谱仪对其产物的组成进行分析发现,产物中有一些较稳定的团簇离子具有较强的质谱峰,如 $(\text{SiS}_2)_n^+$, $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$, $[(\text{SiS}_2)_n\text{SiS}]^+$, $[(\text{SiS}_2)_n\text{Si}_6]^-$, $[(\text{SiS}_2)_n\text{Si}_6\text{S}]^-$ 等.但是由实验只能得到各个团簇的元素组成,并不能得到各团簇的具体微观几何结构.本文在此实验的基础上对团簇 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ 进行量子化学计算,并根据所得的结果对团簇构型的稳定性和形成规律进行理论探讨.

1 理论方法

在 O200 服务器上用 Gaussian 94 程序进行分子轨道计算.用含有电子相关效应的密度泛函(DFT)中的 B3LYP 方法^[5-7],在考虑了极化函数的 6-31G* 水平^[8-12]上进行 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ ($n = 1 \sim 4$) 几

何构型优化得到相应的稳定几何构型,并在此基础上,通过计算能量的二阶导数,然后再把它们转化为内坐标的力常数,再用 F-G 矩阵方法^[13]对各种构型在相应的水平下进行振动频率的计算,得到相应的振动光谱,以此来进一步确定相应组分的最稳定构型.

2 结果与讨论

2.1 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^+$

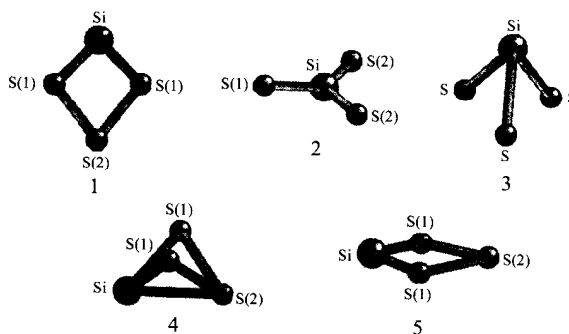


图 1 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^+$ 的几何结构

表 1 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^+$ 的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相关能和成键能

构型	对称性	键长/nm	重叠布居	Mulliken 电荷	总能量 $E_t/\text{a. u.}$	相关能 E_r/eV	成键能 E_b/eV
1	C_{2v}	Si-S(1) 0.2319	0.1005	Si 0.6879	-1483.7541	0.03	6.33
		S(1)-S(2) 0.2050	0.1356	S(1) -0.0172			
				S(2) 0.3465			
2	C_{2v}	Si-S(1) 0.2039	0.3579	Si 0.5491	-1483.7430	0.33	6.03
		Si-S(2) 0.2052	0.2180	S(1) 0.2331			
				S(2) 0.1089			
3	C_{3v}	Si-S 0.2333	0.0279	Si 0.5817	-1483.7144	1.11	5.25
				S 0.1394			
4	C_s	Si-S(1) 0.2334	0.0400	Si 0.5818	-1483.7426	0.34	6.02
		Si-S(2) 0.2329	0.0196	S(1) 0.1056			
				S(2) 0.2070			
5	C_s	Si-S(1) 0.2282	0.1200	Si 0.6678	-1483.7551	0.0	6.36
		Si-S(2) 0.2061	0.1281	S(1) 0.0010			
				S(2) 0.3122			

设计 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^+$ 的几何构型并用 B3LYP/6-31G* 方法优化得到的构型如图 1,其中(1)为 C_{2v} 对称性,并且三个硫原子与硅原子在同一平面内形成一四元环.(2)亦为 C_{2v} 对称性,三个硫原子均与硅原子成键形成 Y 形结构.(3)为 C_{3v} 对称性,即三个硫原子形成一平面且均与面外的硅原子以相同的成键方

式成键.(4),(5)均为 C_s 对称性,硅原子与硫原子形成非平面的四元环,其区别在于(4)中硅原子与三个硫原子成键,而(5)中只有两个硫原子与硅原子成键.优化所得参数列于表 1,其中成键能(E_b)为团簇离子的总能量与组成团簇的各原子的能量差值.由体系的总能量可得各构型的稳定性顺序为:(5) >

(1) > (2) > (4) > (3). 进一步用同样方法进行振动频率分析, 构型(2), (4), (5)的振动频率无虚频, 为平衡构型, 而构型(1), (3)存在虚频, 其中构型(1)与(5)之间的主要区别为(1)中的四个原子完全共平面而构型(5)中的原子不完全共平面, 其中的主要原因可能为硅硫原子之间的成键作用是通过 p 电子的相互作用实现的, 而 p 电子的空间伸展方向并不完全相同, 所以构成的几何构型的稳定性也就不同. 通过计算我们可以预测 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^+$ 有三种异构体, 其中以构型(5)为最稳定构型. 进一步分析其电子结构, 其电子态为 $^2A'$, HOMO 为 a' 轨道, 能量为 -12.6897eV , 主要由 Si 原子和 S 原子的 p_x, p_y 轨道组成, LUMO 为 a' 轨道, 能量为 -10.5986eV , 主要由 Si 原子和 S 原子的 p_x, p_y 轨道组成. 相应的振动计算得到的振动光谱共有 6 条谱线, 均具有红外活性, 其振动模式属于 A', A'' 不可约表示, 377cm^{-1} 为最强的红外谱线, 对应 S 原子在硅硫四元环面上的涨缩振动.

2.2 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$

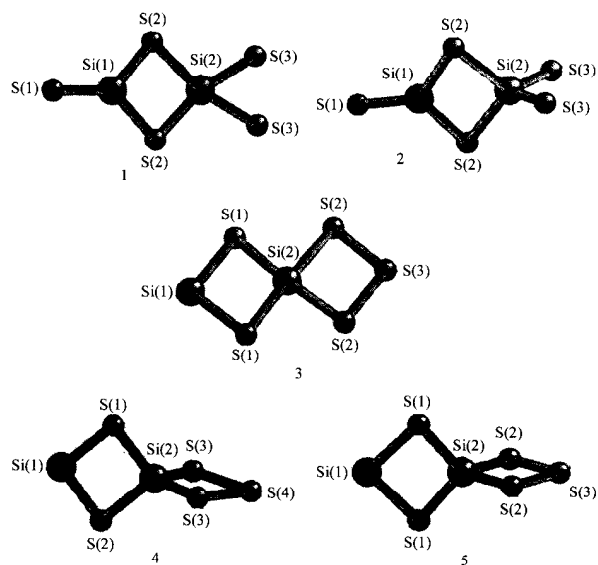


图 2 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 的几何结构

表 2 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相关能和成键能

构型	对称性	键长/nm	重叠布居	Mulliken 电荷	总能量 $E_t/\text{a.u.}$	相关能 E_r/eV	成键能 E_b/eV
1	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.1931	0.5843	Si(1) 0.3512	-2569.7391	0.68	21.80
		Si(1)—S(2) 0.2182	0.1749	Si(2) 0.5027			
		Si(2)—S(2) 0.2122	0.2766	S(1) -0.0165			
		Si(2)—S(3) 0.2225	0.1508	S(2) -0.0589			
2	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.2066	0.3323	S(3) 0.1401	-2569.7301	0.93	21.55
		Si(1)—S(2) 0.2067	0.3104	Si(1) 0.4606			
		Si(2)—S(2) 0.2235	0.1135	Si(2) 0.1351			
		Si(2)—S(3) 0.2076	0.3708	S(1) 0.1686			
3	C_{2v}	Si(2)—S(3) 0.2076	0.3708	S(2) -0.0120	-2569.7110	1.45	21.03
		Si(1)—S(1) 0.2353	0.1294	S(3) -0.1299			
		Si(2)—S(1) 0.2133	0.2771	Si(1) 0.5788			
		Si(2)—S(2) 0.2319	0.1732	Si(2) 0.5892			
4	C_s	S(2)—S(3) 0.2047	0.1308	S(1) -0.2244	-2569.7199	1.20	21.27
		Si(1)—S(1) 0.2084	0.2634	S(2) -0.0118			
		Si(1)—S(2) 0.2084	0.2632	S(3) 0.3043			
		Si(2)—S(1) 0.2232	0.2831	Si(1) 0.5968			
		Si(2)—S(2) 0.2232	0.1283	Si(2) 0.2418			
		Si(2)—S(3) 0.2111	0.1286	S(1) 0.0077			
5	C_{2v}	S(3)—S(4) 0.2353	0.1401	S(2) 0.0076	-2569.7641	0.0	22.48
		Si(1)—S(1) 0.2261	0.1299	S(3) 0.0047			
		Si(2)—S(1) 0.2090	0.2985	S(4) 0.1367			
		Si(2)—S(2) 0.2245	0.1199	Si(1) 0.5526			
		S(2)—S(3) 0.2066	0.1400	Si(2) 0.2536			
				S(1) -0.1237			
				S(2) 0.0770			
				S(3) 0.2872			

以 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 为基础,通过增加一个 SiS_2 单元的方法设计 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 的几何构型,优化后得到的几何构型如图2,其中(1)为 C_{2v} 对称性,两个硅原子与两个硫原子形成闭合的平面四元环,另外三个硫原子分别与硅原子结合成键,并且所有原子均在同一平面内.(2)为 C_{2v} 对称性,两个硅原子与两个硫原子形成闭合的平面四元环,另外三个硫原子分别与硅原子结合成键,但所形成的硅,硫三原子平面与硅硫原子的四元环平面垂直.(3)亦为 C_{2v} 对称性,硅,硫原子形成两个共平面的四元环.(4)为 C_s 对称性,两个硅原子与两个硫原子交替成键形成平面四元环,另三个硫原子与硅原子形成一非平面的四元环.(5)亦为 C_{2v} 对称性,硅与硫原子交替形成两个互相垂直的四元环.优化所得参数列于表2,由体系的总能量可得各构型的稳定性顺序为:(5) > (1) > (2) > (4) > (3).进一步的频率计算得出构型(5),(2),(4)无虚频,而构型(1),(3)存在虚频,所以可预测 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 存在三种异构体,其中以(5)为最稳定构型.构型(4),(5)的区别在于硅与三个硫原子所形成的四元环是否共平面.在单体 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 中,以硅与三个硫原子形成非平面四元环为最稳定构型.而在 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 的构型(4)中,由于在单体的基础上增加一个 SiS_2 单元,使得硅原子与三个硫原子形成的四元环趋于平面化,其两面角为 179.973° ,且硅硫交替形成的四元环的硅硫键长趋于对称相等,即键长

$\text{Si}(1)-\text{S}(1)$ 与 $\text{Si}(1)-\text{S}(2)$ 相等, $\text{Si}(2)-\text{S}(1)$ 与 $\text{Si}(2)-\text{S}(2)$ 相等,其原因可能是硅原子与 SiS_2 单元中的硫原子成键,使硫原子间产生一定的张力,促使单体中的四元环平面化,在构型(5)中,两个互相垂直的平面间的位阻最小,所以最稳定.构型(5),(2)与单体的稳定构型比较可得, $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 的形成是基于 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 的稳定构型增加 SiS_2 单元形成,可预测 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ 可以两种不同的链增长方式形成.由相应的电子结构分析可得构型(2)的电子态为 2A_1 ,HOMO为 b_1 轨道,能量为 -11.7531eV ,主要由Si原子和S原子的 p_x, p_y 轨道组成,LUMO为 b_2 轨道,能量为 -10.7879eV ,主要由Si原子和S原子的 p_x, p_y 轨道组成.构型(5)的电子态为 2B_2 ,HOMO为 a_1 轨道,能量为 -11.6024eV ,主要由Si原子和S原子的 p_z 轨道组成,LUMO为 b_2 轨道,能量为 -9.7550eV ,主要由Si原子和S原子的 p_y 轨道组成.具体的振动频率计算得出:构型(2),(5)均有15条振动谱线,其中14条具有红外活性,构型(2)中最强振动为 621cm^{-1} ,为Si(2)原子沿分子链方向的伸缩振动,构型(5)中有两条较强振动分别为 422cm^{-1} [系分子链中Si(2)原子沿分子链方向的伸缩振动]和 582cm^{-1} [系顶端的Si(1)原子沿分子链方向的伸缩振动].

2.3 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$

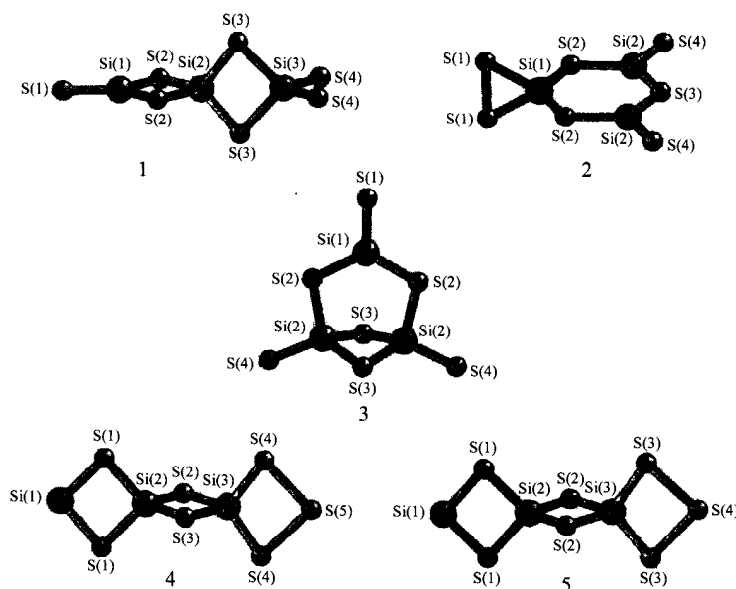


图3 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 的几何结构

表 3 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相关能和成键能

构型	对称性	键长/nm	重叠布居	Mulliken 电荷	总能量 $E_t/\text{a.u.}$	相关能 E_r/eV	成键能 E_b/eV
1	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.1936	0.6051	Si(1) 0.3532	-3655.7831	0.0	38.87
		Si(1)—S(2) 0.2169	0.1829	Si(2) 0.1987			
		Si(2)—S(2) 0.2125	0.2759	Si(3) 0.3409			
		Si(2)—S(3) 0.2218	0.1756	S(1) -0.0872			
		Si(3)—S(3) 0.2084	0.2956	S(2) -0.0616			
		Si(3)—S(4) 0.2180	0.1356	S(3) -0.0217			
		S(4)—S(4) 0.2080	0.0676	S(4) 0.1805			
2	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.2084	0.1439	Si(1) 0.2869	-3655.7118	1.94	36.93
		Si(1)—S(2) 0.2183	0.1538	Si(2) 0.3789			
		Si(2)—S(2) 0.2090	0.2699	S(1) 0.0104			
		Si(2)—S(3) 0.2139	0.2027	S(2) -0.0439			
		Si(2)—S(4) 0.1992	0.4687	S(3) -0.0717			
		S(1)—S(1) 0.2262	0.1013	S(4) 0.0470			
3	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.2041	0.4137	Si(1) 0.3699	-3655.6794	2.82	36.05
		Si(1)—S(2) 0.2095	0.2334	Si(2) 0.2170			
		Si(2)—S(2) 0.2205	0.1600	S(1) 0.1113			
		Si(2)—S(3) 0.2211	0.0418	S(2) -0.0400			
		Si(2)—S(4) 0.2027	0.4452	S(3) 0.0393			
		S(4) 0.0070					
4	C_s	Si(1)—S(1) 0.2240	0.1356	Si(1) 0.4985	-3655.7623	0.57	38.30
		Si(2)—S(1) 0.2108	0.3157	Si(2) 0.2104			
		Si(2)—S(2) 0.2218	0.1523	Si(3) 0.2940			
		Si(3)—S(2) 0.2093	0.3039	S(1) -0.1678			
		Si(3)—S(3) 0.2094	0.3038	S(2) -0.0427			
		Si(3)—S(4) 0.2244	0.1582	S(3) -0.0426			
		S(4)—S(5) 0.2066	0.1342	S(4) 0.0704			
		S(5) 0.2772					
5	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.2240	0.1355	Si(1) 0.4979	-3655.7623	0.57	38.30
		Si(2)—S(1) 0.2109	0.3157	Si(2) 0.2107			
		Si(2)—S(2) 0.2218	0.1522	Si(3) 0.2938			
		Si(3)—S(2) 0.2094	0.3039	S(1) -0.1680			
		Si(3)—S(3) 0.2244	0.1581	S(2) -0.0426			
		S(3)—S(4) 0.2067	0.1343	S(3) 0.0709			
		S(4) 0.2772					

在 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^+$ 的基础上设计优化 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 的几何构型如图3,(1)为 C_{2v} 对称性,硅,硫原子交替成键形成两个互相垂直的平面四元环,另外三个硫原子分别与两端的硅原子成键,且S(4),Si(3)原子形成与相邻的四元环面垂直的三元环.(2)为 C_{2v} 对称性,硅硫原子交替成键形成一个平面六元环,另四个硫原子分别与三个硅原子成键,S(1),Si(1)原子形成

与六元环面垂直的闭合三元环.(3)亦为 C_{2v} 对称性,三个硅原子与五个硫原子形成一平面构型,另外两个硫原子S(3)分别在面的两侧与两个硅原子结合,形成一立体的三维几何结构.(4)为 C_s 对称性,即直接与两个硫原子相连的顶端硫原子与硅原子形成一非平面的四元环,其余的硅硫原子交替形成两个互相垂直的四元环.优化所得参数列于表3,由体系的

总能量得出稳定性顺序为:(1) > (4) > (2) > (3), 相应的频率计算验证(1),(4)的振动频率均为正值, 均为稳定的平衡构型. 且构型(4)中的两面角 Si(3)—S(4)—S(4)—S(5)为 179.985°, 四元环链间的硅硫键长基本相等, 在此基础上, 我们设计了构型(5), 为 C_{2v} 对称性, 硅硫原子交替成键, 形成三个相互垂直的四元环, 相应的频率计算证明(5)为一种稳定构型. 且构型(1),(5)则分别代表了 $[(SiS_2)_3S]^+$ 的两种不同生长方式. 由具体的电子结构分析可得, 构型(1)的电子态为 2A_2 , HOMO 为 b_2 轨道, 能量为 -10.2976eV, 主要由 Si(1)原子和 S(1), S(2)原子的 p_y 轨道组成, LUMO 为 a_2 轨道, 能量为 -10.0663eV, 主要由 S(4)原子的 p_x 轨道组成. 构型(5)的电子态

为 2B_1 , HOMO 为 a_1 轨道, 能量为 -10.6086eV, 主要由 Si 原子和 S 原子的 s 轨道和 p_z 轨道组成, LUMO 为 b_1 轨道, 能量为 -9.5757eV, 主要由 S(3), S(4)原子的 p_x 轨道组成. 具体的振动频率计算得出: 构型(1),(5)均有 24 条振动谱线, 其中 22 条具有红外活性, 构型(1)中较强振动为 $421cm^{-1}$ 的四元环中硫原子的涨缩振动和 $574cm^{-1}$ 的 Si(2)原子沿分子链方向的伸缩振动, 构型(5)中有两条较强振动分别为 $436cm^{-1}$ [系顶端的 Si(1)原子沿分子链方向的伸缩振动] 和 $582cm^{-1}$ (系分子链中 Si 原子沿分子链方向的伸缩振动).

2.4 $[(SiS_2)_4S]^+$

表 4 $[(SiS_2)_4S]^+$ 的键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相关能和成键能

构型	对称性	键长/nm	重叠布居	Mulliken 电荷	总能量 $E_t/a.u.$	相关能 E_r/eV	成键能 E_b/eV
1	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.2229	0.1400	Si(1) 0.4633	-4741.7574	0.65	54.05
		Si(2)—S(1) 0.2119	0.3127	Si(2) 0.2263			
		Si(2)—S(2) 0.2198	0.1739	Si(3) 0.2568			
		Si(3)—S(2) 0.2114	0.3138	Si(4) 0.2823			
		Si(3)—S(3) 0.2219	0.1884	S(1) -0.1905			
		Si(4)—S(3) 0.2094	0.2884	S(2) -0.0868			
		Si(4)—S(4) 0.2242	0.1611	S(3) -0.0417			
		S(4)—S(5) 0.2067	0.1332	S(4) 0.0681			
		S(5) 0.2731					
2	C_s	Si(1)—S(2) 0.2230	0.1400	Si(1) 0.4635	-4741.7574	0.65	54.05
		Si(1)—S(1) 0.2229	0.1400	Si(2) 0.2259			
		Si(2)—S(2) 0.2119	0.3127	Si(3) 0.2568			
		Si(2)—S(1) 0.2119	0.3127	Si(4) 0.2825			
		Si(2)—S(3) 0.2199	0.1739	S(1) -0.1904			
		Si(3)—S(3) 0.2113	0.3137	S(2) -0.1905			
		Si(3)—S(4) 0.2219	0.1884	S(3) -0.0867			
		Si(3)—S(5) 0.2219	0.1884	S(4) -0.0419			
		Si(4)—S(4) 0.2094	0.2884	S(5) -0.0419			
		Si(4)—S(5) 0.2094	0.2884	S(6) 0.0681			
		Si(4)—S(6) 0.2242	0.1611	S(7) 0.2731			
		S(6)—S(7) 0.2067	0.1331				
3	C_{2v}	Si(1)—S(1) 0.1940	0.6444	Si(1) 0.3527	-4741.7812	0.0	54.69
		Si(1)—S(2) 0.2160	0.1935	Si(2) 0.2257			
		Si(2)—S(2) 0.2138	0.2797	Si(3) 0.2348			
		Si(2)—S(3) 0.2190	0.1992	Si(4) 0.3383			
		Si(3)—S(3) 0.2116	0.2882	S(1) -0.1239			
		Si(3)—S(4) 0.2224	0.1904	S(2) -0.0903			
		Si(4)—S(4) 0.2083	0.2965	S(3) -0.0634			
		Si(4)—S(5) 0.2179	0.1337	S(4) -0.0309			
		S(5)—S(5) 0.2081	0.0668	S(5) 0.1708			

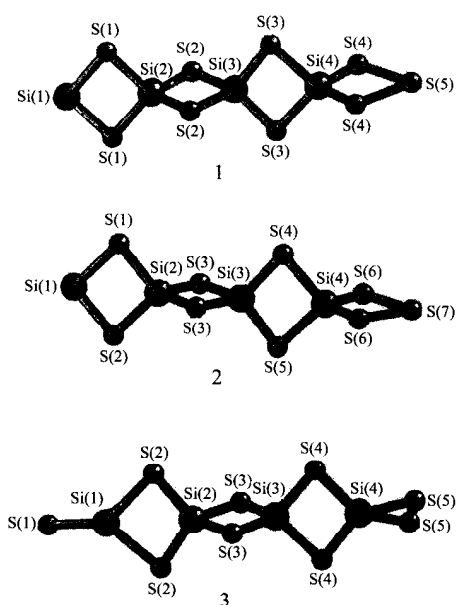


图4 $[(\text{SiS}_2)_4\text{S}]^+$ 的几何结构

用在 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^+$ 稳定的平衡构型基础上增加一个 SiS_2 单元的方法设计 $[(\text{SiS}_2)_4\text{S}]^+$ 的几何构型如图4, (1)为 C_{2v} 对称性, 硅硫原子交替成键形成四个相互垂直的平面四元环, (2)为 C_s 对称性, 硅硫原子交替成键形成三个互相垂直的平面四元环, 另外三个硫原子与硅原子形成一个非平面的四元环. (3)为 C_{2v} 对称性, 硅硫原子交替成键形成三个互相垂直的平面四元环, 另外三个硫原子分别与两端的硅原子成键, 其中Si(4)与S(5)形成与相邻四元环面垂直的三元环. 相应的振动频率计算得出, 此三种构型均为平衡构型, 且由构型的几何和性质参数可得构型(2)中的两面角Si(4)—S(6)—S(6)—S(7)为 179.998° , 由此可得, 随着体系中四元环链的增长, 链端的三个硫原子与硅原子更易形成平面的四元环. 由体系总能量可知, 构型(3)更稳定, 由此可进一步说明随着 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ 体系中 n 值的增加, 以形成两端开环的链状结构更稳定. 构型(1), (3)的电子结构为: 构型(1)的电子态为 2B_2 , HOMO为 a_1 轨道, 能量为 -9.9180eV , 主要由Si(1), Si(2)原子和S(1), S(2)原子的 p_z 轨道组成, LUMO为 b_2 轨道, 能量为 -9.4886eV , 主要由S(4), S(5)原子的 p_x 轨道组成. 构型(3)的电子态为 2A_2 , HOMO为 b_1 轨道, 能量为

-9.5836eV , 主要由Si(1)原子和S(1)原子的 p_y 轨道组成, LUMO为 a_2 轨道, 能量为 -9.9009eV , 主要由S(5)原子的 p_y 轨道组成. 具体的振动频率计算得出: 构型(1), (3)均有33条振动谱线, 其中31条具有红外活性, 构型(1)中较强振动为 409cm^{-1} 系四元环中硫原子的涨缩振动, 444cm^{-1} 系顶端Si(1)原子沿分子链方向的伸缩振动和链间硅原子沿分子链方向的伸缩振动, 构型(3)中的较强振动分别为 426cm^{-1} (系四元环中硫原子的涨缩振动), 552cm^{-1} (系链间Si原子沿分子链方向的伸缩振动)和 789cm^{-1} [系Si(1)原子沿分子链方向的伸缩振动].

3 结论

通过对团簇 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^+$ 的理论计算分析预测可得, 其生长规律基本为以 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^+$ 的稳定构型为基核, 以 SiS_2 为单元, 硅硫原子交替成四元环链的方式生长. 且随着 n 值的增加, 不同链的结构稳定性有所变化, 即 n 值越大, 形成顶端开环的团簇链越稳定. 相应的振动分析可得, 在团簇链中, 最强的红外振动均为硅原子沿分子链方向的伸缩振动.

References

- 1 K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 5672.
- 2 D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 6823.
- 3 K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 5682.
- 4 C. M. Rohlfing, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 2114.
- 5 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
- 6 W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284.
- 7 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299.
- 8 R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724.
- 9 W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257.
- 10 P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213.
- 11 P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 209.
- 12 M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *76*, 163.
- 13 J. N. Murrell, W. Schmidt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1972**, *68*, 1709.