

# 硅-硫团簇 $(\text{SiS}_2)_n^+$ ( $n=1-3$ ) 的结构和 振动光谱的量子化学研究

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)

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)方法研究了硅硫团簇  $(\text{SiS}_2)_n^+$  ( $n=1-3$ ) 的各种可能的几何构型和电子结构, 并计算了相应的振动光谱, 得到  $(\text{SiS}_2)_n^+$  的生长规律, 由此预测了  $(\text{SiS}_2)_n^+$  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

中图分类号 O64.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)02-0255-05

随着新团簇的不断合成, 团簇的理论研究显得越来越重要. 除碳笼外, 非金属团簇的研究已广泛开展<sup>[1]</sup>, 大量有关  $\text{S}^{[2,3]}$ ,  $\text{Si}^{[4,5]}$  和  $\text{B}^{[6]}$  等的团簇已见报道. 二元非金属团簇的研究也有报道, 如  $\text{C-Si}^{[7-9]}$ ,  $\text{B-C}^{[10-12]}$ ,  $\text{C-S}^{[13-15]}$  等. 最近, 我们用激光溅射法直接合成了  $\text{Si-S}$  团簇, 并用二次飞行时间质谱仪测出团簇离子的大小分布情况. 研究表明, 在合成的二元团簇中存在  $(\text{SiS}_2)_n^+$ . 本文在此基础上对  $(\text{SiS}_2)_n^+$  团簇离子进行了计算, 并进行了理论预测, 得到一些有意义的结果.

## 1 理论与计算方法

在 Origin 200 服务器上用 Gaussian 94 程序进行分子轨道理论计算. 用含有电子相关效应的密度泛函(DFT)中 B3LYP 方法<sup>[16-18]</sup>, 在考虑极化函数的 6-31G\* 水平<sup>[19-23]</sup>上进行几何构型优化, 得到各种电子结构. 在此基础上, 通过计算能量的二阶导数, 得到直角坐标的力常数, 然后把它们转化为内坐标的力常数, 再用  $F-G$  矩阵方法<sup>[24]</sup>对  $(\text{SiS}_2)_n^+$  ( $n=1-3$ ) 的最稳定构型在相应的方法和水平下进行了振动频率计算,  $F$  为力常数矩阵,  $G$  是包含原子质量和原子空间关系的矩阵.

$$|FG - E\lambda| = 0$$

$E$  是单位矩阵,  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ ,  $\nu$  是振动频率.

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 $\text{SiS}_2^+$

$\text{SiS}_2^+$  是  $(\text{SiS}_2)_n^+$  中的最小团簇, 也可看作这一类团簇的基本单元. 对其进行分子构型设计(如图 1), 其中构型 1 为以 Si 为中心, Si 和 S 成键的直线型结构, 对称性为  $D_{\infty h}$ ; 构型 2 为以 Si 为中心, Si 和 S 成键的曲线型结构, 对称性  $C_{2v}$ ; 构型 3 为 S 和 S 相连成键, 再与 Si 成键的直线型结构, 对称性  $C_{\infty v}$ ; 构型 4 为 S 和 S 相连成键, 再与 Si 成键的曲线型结构, 对称性  $C_s$ . 从经优化的几何构型、键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相对能和结合能等有关数据(表 1)可见, 相应的稳定性顺序为  $1 > 2 > 4 > 3$ . 从其相应的键长和重叠布居可见,  $D_{\infty h}$  构型中, Si 与 S 之间的键长为 0.196 8 nm, 重叠布居为 0.430 7, 而在其它构型中 Si 与 S 之间的键长均大于 0.2 nm, 重叠布居均小于 0.3, 即在  $D_{\infty h}$  构型中, Si 与 S 之间的

收稿日期: 1999-01-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29573104, 29890210)资助.

联系人简介: 封继康(1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事量子化学研究.

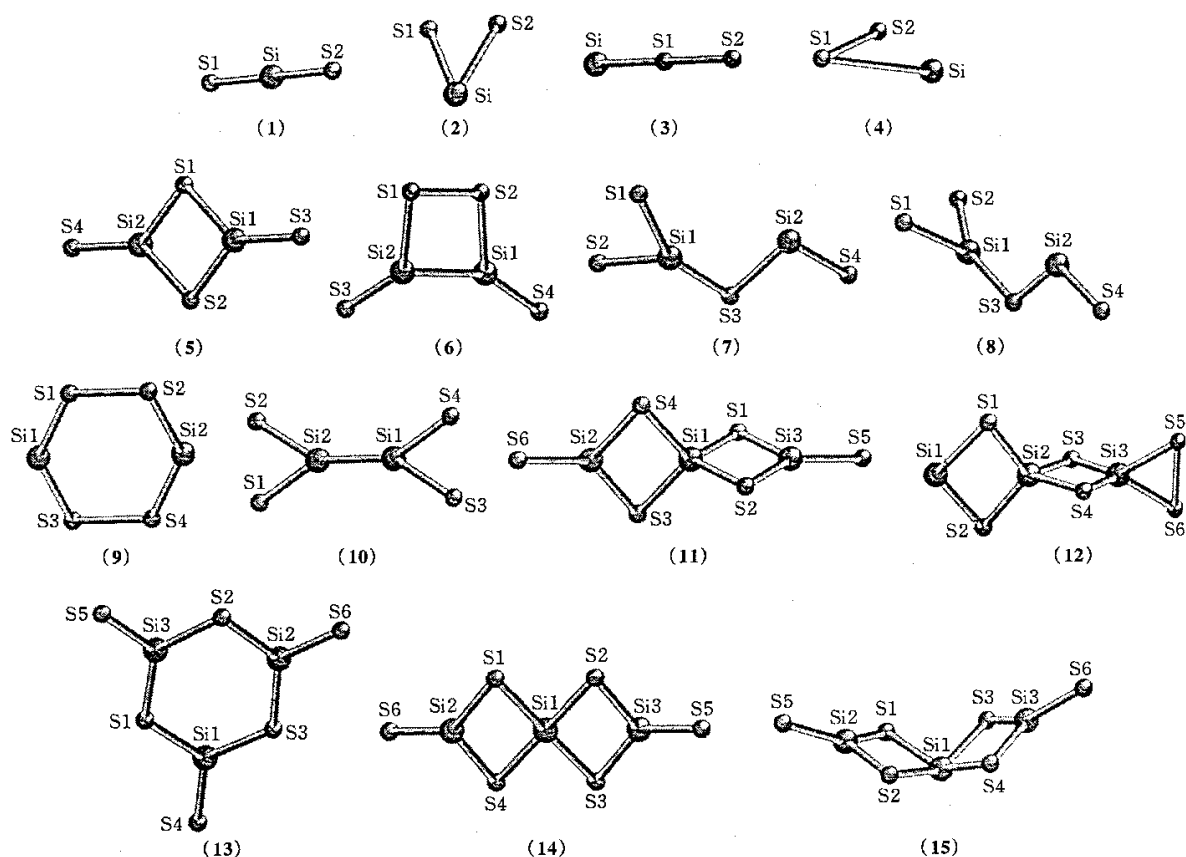


Fig. 1 Geometrical structures of different  $\text{SiS}_2^+$  (1—4),  $(\text{SiS}_2)_2^+$  (5—10) and  $(\text{SiS}_2)_3^+$  (11—15) isomers

成键作用近似等于其它构型的 2 倍, 由此可认为在  $D_{\infty h}$  构型中 Si 与 S 为双键。在  $C_s$  和  $C_{\infty v}$  构型中, 存在 S—S 键作用, 重叠布居分别为 0.110 5, 0.086 4, 其作用很弱, 故键易断裂。由此可预测, 在  $\text{SiS}_2^+$  的稳定构型中应不存在 S—S 键作用。相应的振动光谱  $C_{\infty v}$  构型有虚频, 不能稳定存在。

Table 1 Bond length, overlap population, Mulliken charge, total energy ( $E_T$ ), relative energy ( $E_R$ ) and binding energy ( $E_B$ ) of  $(\text{SiS}_2)_n^+$  ( $n=1-3$ )

No.	Sym.	Bond length /nm		Overlap population	Mulliken charge	$E_T/\text{a. u.}$	$E_R/\text{eV}$	$E_B/\text{eV}$				
1	$D_{\infty h}$	Si—S1	0.196 8	0.430 7	Si	0.543 9	-1 085.640 8	0.0	3.381 2			
					S	0.228 0						
2	$C_{2v}$	Si—S1	0.206 0	0.226 2	Si	0.714 2	-1 085.512 5	0.770 1	2.611 1			
					S	0.142 9						
3	$C_{\infty v}$	Si—S1	0.203 3	0.277 8	Si	0.747 5	-1 085.506 3	0.938 8	2.442 4			
					S1—S2	0.199 8				0.086 4	S1	-0.056 2
											S2	0.308 7
4	$C_s$	Si—S1	0.208 8	0.231 4	Si	0.769 8	-1 085.511 5	0.797 3	2.583 9			
					S1—S2	0.204 0				0.110 5	S1	-0.020 3
											S2	0.250 5
5	$D_{2h(1)}$	Si1—S1	0.213 5	0.211 5	Si1	0.399 0	-2 171.559 6	0.0	19.769 1			
					Si1—S3	0.197 8				0.485 5	S1	0.002 7
											S3	0.098 2
6	$C_{2v}$	Si1—Si2	0.239 2	0.128 3	Si1	0.293 1	-2 171.507 4	1.420 4	18.348 7			
					Si1—S2	0.229 0				0.105 6	S2	0.138 7
					Si1—S4	0.193 3				0.547 5	S4	0.068 2
					S1—S2	0.020 6				0.166 9		
7	$C_s(1)$	Si1—S1	0.205 1	0.217 5	Si1	0.565 2	-2 171.487 8	1.953 7	17.815 4			
					Si1—S2	0.204 6				0.222 2	Si2	0.442 1

Continued

No.	Sym.	Bond length		Overlap population	Mulliken charge		$E_T/\text{a. u.}$	$E_R/\text{eV}$	$E_B/\text{eV}$
		/nm							
8	$C_{s(2)}$	Si1—S3	0.203 9	0.337 6	S1	0.046 5	-2 171.482 8	2.089 8	17.679 3
		Si2—S3	0.235 0	0.043 9	S2	0.063 6			
		Si2—S4	0.198 1	0.428 2	S3	-0.111 7			
					S4	-0.005 8			
		Si1—S1	0.204 7	0.226 2	Si1	0.555 4			
		Si1—S3	0.204 6	0.337 6	Si2	0.449 0			
		Si2—S3	0.235 1	0.045 0	S1	0.069 5			
		Si2—S4	0.197 6	0.426 6	S3	-0.139 1			
9	$D_{2h(2)}$	Si1—S1	0.206 6	0.308 2	Si1	0.534 2	-2 171.468 1	2.489 8	17.279 3
		S1—S2	0.2284	0.026 4	S1	-0.017 1			
10	$D_{2h(3)}$	Si1—Si2	0.221 2	0.293 2	Si1	0.408 4	-2 171.425 8	3.640 8	16.128 3
		Si1—S4	0.206 4	0.212 7	S4	0.045 8			
11	$D_{2d}$	Si1—S1	0.218 6	0.223 3	Si1	0.178 2	-3 257.564 5	0.0	35.778 8
		Si3—S1	0.211 7	0.237 8	Si3	0.414 3			
		Si3—S5	0.199 0	0.483 8	S1	-0.020 0			
12	$C_{2v(1)}$	Si1—S1	0.224 2	0.133 9	Si1	0.505 0	-3 257.557 7	0.185 0	35.593 8
		Si2—S1	0.210 5	0.313 6	Si2	0.190 8			
		Si2—S3	0.223 0	0.145 0	Si3	0.344 0			
		Si3—S3	0.207 9	0.318 7	S1	-0.155 9			
		Si3—S5	0.218 3	0.122 2	S3	-0.036 0			
		S5—S6	0.208 0	0.071 6	S5	0.170 0			
13	$D_{3h}$	Si1—S1	0.213 7	0.196 5	Si1	0.360 0	-3 257.513 2	1.395 9	34.382 9
		Si1—S4	0.196 8	0.505 4	S1	-0.061 1			
					S4	0.034 3			
14	$D_{2h}$	Si1—S1	0.223 0	0.235 9	Si1	0.547 9	-3 257.505 2	1.613 6	34.165 2
		Si2—S1	0.210 9	0.235 6	Si2	0.403 6			
		Si2—S6	0.198 2	0.477 2	S1	-0.109 9			
					S6	0.042 2			
15	$C_{2v(2)}$	Si1—S1	0.233 8	0.107 6	Si1	0.431 8	-3 257.434 3	3.542 8	32.236 0
		Si2—S1	0.210 3	0.247 5	Si2	0.392 5			
		Si2—S5	0.198 5	0.450 9	S1	-0.075 2			
				S5	0.042 0				

在优化的结果基础上, 采用相同的方法对  $\text{SiS}_2^+$  最稳定构型进行电子结构分析, 结果列于表 2.

Table 2 Molecular orbitals and orbital energies of  $(\text{SiS}_2)_n^+$  ( $n=1-3$ )

Cluster	Symmetry	State	Molecular orbital	Orbital energy/eV	$E_{\text{gap}}/\text{eV}$	Orbital component
$\text{SiS}_2^+$	$D_{\infty h}$	${}^2\Pi_g$	$\pi_g$	-13.947 1	1.581 7	$p_x(\text{S})$
			$\pi_g^*$	-12.365 4		$p_y(\text{S})$
$(\text{SiS}_2)_2^+$	$D_{2h}$	${}^2B_{3g}$	$b_{2u}$	-12.047 5	1.006 2	$p_y(\text{S3}, \text{S4})$
			$b_{3g}$	-11.041 3		$p_y(\text{S3}, \text{S4})$
$(\text{SiS}_2)_3^+$	$D_{2d}$		$e_g$	-10.960 5	0.411 7	$p_y(\text{S5})p_x(\text{S6})$
			$e_u$	-10.548 8		$p_y(\text{S5})p_x(\text{S6})$

$\text{SiS}_2^+$  的最稳定构型为  $D_{\infty h}$ , 电子态为  ${}^2\Pi_g$ , HOMO 为  $\pi_g$  轨道, 能量为 -13.947 1 eV, 主要由硫原子的  $p_x$  轨道组成. LUMO 为  $\pi_g^*$  轨道, 能量为 -12.365 4 eV, 主要由硫原子的  $p_y$  轨道组成. 对  $\text{SiS}_2^+$  具有  $D_{\infty h}$  对称性的最稳定构型进行振动分析, 得到相应的振动光谱列于表 3, 具有  $D_{\infty h}$  对称性的  $\text{SiS}_2^+$  共有 4 条振动谱线, 其中 3 条具有红外活性, 其振动模式属于  $\Sigma_u^+$  和  $\Pi_u$  不可约表示,  $596 \text{ cm}^{-1}$  为最强红外谱线, 其振动模式为: 硅硫原子沿分子轴线的伸缩振动.

$(\text{SiS}_2)_2^+$  可以看作是  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  通过 Si—S, Si—Si, S—S 键作用形成的二聚体. 对其进行分子构型设计得到优化几何构型如图 1 [构型 5—10]. 其中构型 5 为  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  以 Si—S 交替成键形成平面

的四元环结构, 对称性为  $D_{2h}$ , 记为  $D_{2h(1)}$ ; 构型 6 为  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  通过 Si—Si、S—S 键作用形成的含平面四元环结构, 对称性为  $C_{2v}$ ; 构型 7 为  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  以 Si—S 成键形成平面枝型结构, 对称性为  $C_s$ , 记为  $C_{s(1)}$ ; 构型 8 为  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  以 Si—S 成键形成立体枝型结构,  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  所在平面垂直, 对称性亦为  $C_s$ , 记为  $C_{s(2)}$ ; 构型 9 为  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  通过 S—S 键作用形成的平面六元环结构, 对称性亦为  $D_{2h}$ , 记为  $D_{2h(2)}$ ; 构型 10 为  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  通过 Si—Si 键作用形成的平面结构, 对称性与乙烯相似, 亦为  $D_{2h}$ , 记为  $D_{2h(3)}$ . 键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相关能及结合能等有关参数见表 1, 相应的稳定性顺序为:  $5 > 6 > 7 > 8 > 9 > 10$ . 成键因素为, 在形成二聚体时, 以硅硫原子之间成键可形成稳定构型, 而单以 S—S、Si—Si 作用成键的几何构型不稳定, 相应的振动光谱也可证明.  $D_{2h(2)}$ ,  $D_{2h(3)}$  存在虚频, 构型不能稳定存在. 对其稳定构型成键作用分析: 在  $D_{2h(1)}$  构型中, Si1—S1 的键长为 0.213 5 nm, Si1—S3 的键长为 0.197 8 nm, 重叠布居分别为 0.211 5, 0.485 5, 可以认为在  $(\text{SiS}_2)_2^+$  的稳定构型中, 环中的硅-硫键为单键作用, 环外的硅-硫键为双键作用. 因为  $\text{SiS}_2$  中硫原子带负电荷, 而  $\text{SiS}_2^+$  中硅原子带有较多的正电荷, 对于  $(\text{SiS}_2)_2^+$  的形成可认为是两个单体间硅硫原子交替成键呈四元环.

在优化结果的基础上, 采用相同的方法对其最稳定构型进行电子结构分析,  $(\text{SiS}_2)_2^+$  的最稳定构型为  $D_{2h}$ , 电子态为  $^2B_{3g}$ , HOMO 为  $b_{2u}$  轨道, 能量为  $-12.047 5$  eV, 主要由 S3, S4 的  $p_y$  轨道组成. LUMO 为  $b_{3g}$  轨道, 能量为  $-11.041 3$  eV, 主要由 S3, S4 的  $p_y$  轨道组成.

Table 3 Normal-mode vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $(\text{SiS}_2)_n^+$  ( $n=1-3$ )<sup>\*</sup>

$\text{SiS}_2^+$	$D_{\infty h}$	99/8.716( $I_u$ )	99/8.716( $I_u$ )	473/0.0( $\Sigma_g$ )	596/194.376( $\Sigma_u$ )
$(\text{SiS}_2)_2^+$	$D_{2h}$	49/0.806( $B_{3u}$ )	108/3.960( $B_{2u}$ )	150/0.0( $B_{2g}$ )	158/0.0( $B_{3g}$ )
		228/7.673( $B_{3u}$ )	242/0.0( $A_g$ )	318/259.563( $B_{1u}$ )	424/3.122( $B_{3g}$ )
		456/3.923( $A_g$ )	508/886.268( $B_{1u}$ )	607/75.165( $B_{2u}$ )	263/0.0( $A_g$ )
$(\text{SiS}_2)_3^+$	$D_{2d}$	34/0.231( $E$ )	35/0.264( $E$ )	94/0.0( $A$ )	17/0.530( $E$ )
		132/1.159( $E$ )	162/0.0( $A$ )	174/1.633( $E$ )	178/1.903( $E$ )
		220/3.633( $E$ )	222/3.757( $E$ )	272/375.321( $B_2$ )	370/0.0( $A$ )
		393/952.310( $B_2$ )	435/0.008( $E$ )	438/0.004( $E$ )	450/0.0( $A$ )
		457/727.512( $B_2$ )	604/61.000( $E$ )		

\* Frequency/IR intensity(symmetry), IR intensity in  $\text{km/mol}$ .

## 2.2 $(\text{SiS}_2)_2^+$

对具有  $D_{2h}$  对称性的  $(\text{SiS}_2)_2^+$  的稳定构型进行振动分析, 结果见表 3, 具有  $D_{2h}$  对称性的  $(\text{SiS}_2)_2^+$  共有 12 条振动谱线, 其中 6 条具有红外活性, 其振动模式属于  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  不可约表示,  $508 \text{ cm}^{-1}$  为最强红外谱线, 其振动模式为: 硅原子与 S3, S4 沿分子轴线的伸缩振动.

## 2.3 $(\text{SiS}_2)_3^+$

以二聚体的形成方式分析设计三聚体的形成方式, 即  $\text{SiS}_2^+$  与  $\text{SiS}_2$  之间以硅硫原子成键, 在空间形成不同的几何结构如图 1. 构型 11 为 3 个单体间分别以 Si—S 键交替作用形成 2 个四元环, 环间相互垂直, 对称性为  $D_{2d}$ , 构型 12 为 3 个单体间分别以 Si—S 键交替作用形成 2 个四元环和 1 个由硅原子与 2 个硫原子形成的 3 元环, 环间相互垂直, 对称性为  $C_{2v}$ , 记为  $C_{2v(1)}$ , 构型 13 为 3 个单体间分别以 Si—S 键交替作用形成一个平面六元环, 对称性为  $D_{3h}$ , 构型 14 为 3 个单体间分别以 Si—S 键交替作用形成 2 个共面的四元环, 对称性为  $D_{2h}$ , 构型 15 为 3 个单体间分别以 Si—S 键交替作用形成 2 个四元环, 环间成一夹角, 对称性为  $C_{2v}$ , 记为  $C_{2v(2)}$ . 进行优化, 其键长、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量、相关能和结合能等有关参数如表 1, 稳定性顺序为:  $11 > 12 > 13 > 14 > 15$ , 即三聚体最易形成稳定的四元环结构, 且环间所在平面相互垂直; 其次为六元环结构, 所有原子共平面. 对  $D_{2h}$ ,  $C_{2v(2)}$  构型, 与硅原子相连的 4 个硫原子之间存在较大的排斥作用, 所以其稳定性较差. 相应振动频率计算也说明了这一点,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v(1)}$  与  $D_{3h}$  的振动频率无虚频, 而  $D_{2h}$ ,  $C_{2v(2)}$  存在虚频. 由此可以初步预测  $(\text{SiS}_2)_n^+$  多聚体的形成应以  $\text{SiS}_2^+$  为基核, 以  $\text{SiS}_2$  为单元, 以硅-硫键的作用方式呈环状生长.

$(\text{SiS}_2)_3^+$  的最稳定构型为  $D_{2d}$ , HOMO 为  $e_g$  轨道, 能量为  $-10.960 5$  eV, 主要由 S5 的  $p_y$  轨道, S6 的  $p_x$  轨道组成. LUMO 为  $e_u$  轨道, 能量为  $-10.548 8$  eV, 主要由 S5 的  $p_y$  轨道, S6 的  $p_x$  轨道组成.

$(\text{SiS}_2)_3^+$  的最稳定构型具有  $D_{2d}$  对称性, 共 21 条振动谱线, 其中 16 条具有红外活性, 其振动模式

属于  $E$ ,  $B_2$  不可约表示,  $393 \text{ cm}^{-1}$  为最强红外谱线, 其振动模式为: 硅原子与 S5, S6 沿分子轴线的伸缩振动, S1—S4 在环平面上的扭转振动. 分析各种稳定构型的分子轨道组成, 可看出其 HOMO, LUMO 均为由硫原子的  $\pi$  轨道组成的  $p$  轨道或  $\pi^*$  轨道, HOMO, LUMO 的能量均为负值.

### 参 考 文 献

- 1 Feng Ji-Kang. Chinese J. Org. Chem. [J], 1992, **12**: 567; 1993, **13**: 25—28
- 2 Hohl D., Jones R. O., Car R. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 6 823—6 835
- 3 Raghavachari K., Rohlfling C. M., Binkley J. S. J. Chem. Phys. [J], 1990, **93**: 5 862—5 874
- 4 Raghavachari K., Rohlfling C. M. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 2 219—2 234
- 5 Xu Cangshan, Taylor T. R., Burton G. R. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1998, **108**: 1 395—1 406
- 6 Tang Au-Qing, Li Qian-Shu, Liu Chun-Wan. Chem. Phys. Lett. [J], 1993, **201**: 465—469
- 7 Presilla-Marguez J. D., Graham W. R. M., Shepherel R. A. J. Chem. Phys. [J], 1990, **93**: 5 424—5 428
- 8 Presilla-Marguez J. D., Pittby C. M. L., Graham W. R. M. J. Chem. Phys. [J], 1997, **105**: 8 367—8 373
- 9 Fye J. L., Jarrold M. F. J. Phys. Chem. [J], 1997, **101**: 1 836—1 840
- 10 GE Mao-Fa(葛茂发), YANG Cheng(杨成), FENG Ji-Kang(封继康) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**: 1 838—1 841
- 11 YANG Cheng(杨成), FENG Ji-Kang(封继康), GE Mao-Fa(葛茂发) *et al.*. Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 1996, **54**: 1 041—1 046
- 12 Martin J. M. L., Taylor P. R., Yustein J. T. J. Chem. Phys. [J], 1993, **99**: 12—17
- 13 Ono Y., Linn S. H., Prest H. F. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1980, **73**: 2 523—2 533
- 14 Maeyarna T., Oikawa T., Tsumua T. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1998, **108**: 1 368—1 376
- 15 Sanov W. A., Linekenger C., Jordan K. D. J. Phys. Chem. [J], 1998, **102**: 2 509—2 511
- 16 Hay P. J., Wadt W. R. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 270—283
- 17 Wadt W. R., Hay P. J. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 284—298
- 18 Hay P. J., Wadt W. R. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 299—310
- 19 Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. J. Chem. Phys. [J], 1971, **54**: 724—728
- 20 Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A. J. Chem. Phys. [J], 1972, **56**: 2 257—2 261
- 21 Hariharan P. C., Pople J. A. Mol. Phys. [J], 1974, **27**: 209—215
- 22 Gordon M. S. J. Chem. Phys. [J], 1980, **76**: 163—172
- 23 Hariharan P. C., Pople J. A. Theo. Chim. Acta [J], 1973, **28**: 213—222
- 24 Murrell J. N., Schmidt W. J. Chem. Soc. Farady Trans. [J], 1972, **68**: 1 709—1 715

## Quantum Chemical Study of Silicon-sulfur Clusters( $\text{SiS}_2$ ) $_n^+$ ( $n=1-3$ )

WANG Su-Fan, FENG Ji-Kang\*, CUI Meng, SUN Chia-Chong

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

LIU Peng, GAO Zhen, KONG Fan-Ao

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

**Abstract** The possible geometrical structures and relative stability of silicon-sulfur clusters( $\text{SiS}_2$ ) $_n^+$  ( $n=1-3$ ) are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations. 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 ( $\text{SiS}_2$ ) $_n^+$  are analyzed by the same method. As the result, the regularity of the ( $\text{SiS}_2$ ) $_n^+$  cluster growing is obtained, and the calculation can be used to predict the mechanism of the ( $\text{SiS}_2$ ) $_n^+$  cluster forming.

**Keywords** Silicon-sulfur clusters; Geometry; Electronic structure; Vibrational spectrum