

# 硅硫二元团簇 $(\text{SiS}_2)_n^-$ ( $n=1-5$ )的结构和 振动光谱的量子化学研究

王素凡 封继康 刘建军 孙家锺

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

刘鹏 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** 用密度泛函(DFT)方法研究了硅硫团簇 $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-5$ )的可能几何构型, 并计算了相应的振动频率, 得到稳定构型的振动光谱. 比较其稳定构型可得到团簇的生长规律, 由此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

中图分类号 O64.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)08-1273-05

含硅团簇理论和实验研究一直是广大科学工作者研究的热点. Raghavachari 和 Rohlfing 等<sup>[1,2]</sup>在没有任何相关实验的情况下对硅团簇进行了理论计算, 对其几何构型和振动光谱进行了研究分析, 为后来对实验进行理论预测打下了基础. 硫元素较其它元素具有更多的同素异形体. 有关几何构型和电子结构的理论研究对于研究其相关性质和应用具有重要意义. 如 Hohl<sup>[3]</sup>和 Raghavachari<sup>[4]</sup>分别对硫团簇进行理论计算, 预测其微观结构. 对于含硫的二元团簇的实验研究也在不断深入, 我们在前期的工作中对一些含硫的过渡金属二元团簇进行了理论研究, 如 S-Ag<sup>[5,6]</sup>, S-V<sup>[7]</sup>, S-Co<sup>[8]</sup>. 最近, 我们用激光直接溅射含有硅和硫的混合物粉末样品, 得到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, 产物中较稳定的团簇离子具有较强的质谱峰, 如 $(\text{SiS}_2)_n^\pm$ ,  $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^\pm$ ,  $[(\text{SiS}_2)_n\text{SiS}]^+$ ,  $[(\text{SiS}_2)_n\text{Si}_6]^-$ ,  $[(\text{SiS}_2)_n\text{Si}_6\text{S}]^-$ 等. 本文在此实验的基础上对团簇 $(\text{SiS}_2)_n^-$ 进行量子化学计算, 并根据所得结果对团簇的形成规律进行理论研究.

## 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(B3LYP)方法, 在考虑极化函数和电子弥散函数的 6-31+G\* 水平上进行 $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-5$ )几何构型优化, 得到相应的稳定几何构型. 并在同样水平下进行了振动频率计算, 得各种构型的振动光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $(\text{SiS}_2)_n^-$ 的分析

$\text{SiS}_2^-$  是最小的 $(\text{SiS}_2)_n^-$  团簇. 其分子构型设计见图 1(1-4), 其中构型 1 为以 Si 为中心, Si 和 S 的直线型结构, 对称性为  $D_{\infty h}$ . 构型 2 为 S 和 S 相连成键, 再与 Si 成键的直线型结构, 对称性为  $C_{\infty v}$ . 构型 3 为以 Si 为中心, Si 和 S 成键的曲线型结构, 对称性为  $C_{2v}$ . 构型 4 为 S 和 S 相连成键, 再与 Si 成键的曲线型结构, 对称性为  $C_s$ . 优化几何构型, 所得各构型的键长、Mulliken 电荷、总能量、相对能、结合能等有关数据列于表 1. 由表 1 中三种能量数据可见, 构型稳定性顺序为  $3 > 1 > 4 > 2$ . 分析其相应的键长, 在  $D_{\infty h}$ 和  $C_{2v}$ 的构型中, Si 原子与两个 S 原子成键, 两个 Si-S 键键长相等, 在  $C_s$ 和  $C_{\infty v}$ 构型

收稿日期: 1999-06-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29890210)资助.

联系人简介: 封继康(1939 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事量子化学研究.

Table 1 Bond length, Mulliken charge, total energy ( $E_T$ ), relative energy ( $E_R$ ) and binding energy ( $E_B$ ) of  $\text{SiS}_2^-$ ,  $\text{SiS}_3^-$ ,  $\text{SiS}_4^-$  and  $\text{SiS}_5^-$  isomers

Struc.	Symm.	State	Bond length/nm	Mulliken charge	$E_T$ /a. u.	$E_R$ /eV	$E_B$ /eV
1	$D_{\infty h}$	$^2\Sigma_g$	Si—S 0.206 5	Si -0.296 8, S -0.351 6	-1 085.960 9	0.108 8	10.193 1
2	$C_{\infty v}$	$^2\Sigma_g$	Si—S2 0.196 2, Si—S2 0.311 7	Si -0.016 8, S1 -0.771 6 S2 -0.211 5	-1 085.885 8	2.152 4	8.149 6
3	$C_{2v}$	$^2B_2$	Si—S 0.211 7	Si -0.080 6, S -0.459 7	-1 085.964 9	0.0	10.302 0
4	$C_s$	$^2A'$	Si—S1 0.209 3, Si—S2 0.211 1	Si -0.217 1, S1 -0.178 3 S2 -0.604 6	-1 085.908 6	1.532 0	8.770 0
5	$D_{2h}$	$^2A_g$	Si1—S1 0.221 6, Si1—S3 0.201 3	Si -0.260 8, S1 -0.074 7 S2 -0.164 5	-2 171.948 3	0.862 6	21.107 3
6	$C_{s(1)}$	$^2A'$	Si1—S1 0.205 2, Si1—S2 0.216 8 Si1—S4 0.199 1, Si2—S2 0.220 7 Si2—S3 0.201 8	Si1 0.158 5, Si2 0.179 9 Si1 0.255 8, Si2 0.451 6 S3 -0.185 6, S4 -0.445 4	-2 171.976 3	0.100 7	21.869 2
7	$C_{2v(1)}$	$^2B_1$	Si—S1 0.200 0, Si—S2 0.220 9 Si—Si 0.225 7, S2—S2 0.214 3	Si 0.113 7, S1 -0.430 9 S2 -0.182 9	-2 171.938 7	1.123 8	20.846 1
8	$C_{s(2)}$	$^2A''$	Si1—S1 0.203 8, Si1—S2 0.205 0 Si2—S2 0.265 1, Si2—S3 0.200 0	Si1 0.149 3, Si2 0.095 1 S1 -0.285 4, S2 -0.231 2 S3 -0.442 4	-2 171.951 0	0.789 1	21.180 8
9	$C_{2v(2)}$	$^2B^1$	Si1—S1 0.216 7, Si2—S1 0.223 0 Si2—S2 0.207 5	Si1 0.167 0, Si2 -0.222 8 S1 -0.159 7, S2 -0.312 4	-2 171.980 0	0.0	21.969 9
10	$D_{2h}$	$^2B_{3u}$	Si1—S1 0.227 6, Si2—S1 0.210 7 Si2—S2 0.198 3	Si -0.158 2, Si2 0.276 8, S1 -0.135 4, S2 -0.426 9	-3 257.938 9	1.216 3	32.108 6
11	$C_{2v(1)}$	$^2A^1$	Si1—S1 0.234 5, Si2—S1 0.209 9 Si2—S2 0.198 0	Si 0.076 2, Si2 0.206 4 S1 -0.178 0, S2 -0.388 6	-3 257.963 8	0.538 8	32.786 2
12	$C_{2v(2)}$	$^2B_1$	Si1—S1 0.200 8, Si1—S2 0.216 5 Si2—S2 0.209 9, Si2—S3 0.216 1 Si2—S4 0.198 3	Si1 -0.005 5, Si2 0.114 2 S1 -0.435 9, S2 -0.008 7 S3 -0.027 5, S4 -0.371 1	-3 257.922 7	1.657 1	31.667 8
13	$D_{2d}$	$^2A'$	Si1—S1 0.223 0, Si2—S1 0.210 9 Si2—S2 0.198 2	Si1 0.043 6, Si2 0.210 5 S1 -0.179 1, S2 -0.374 1	-3 257.969 9	0.372 8	32.952 2
14	$C_{2v(3)}$	$^2A_1$	Si1—S1 0.217 9, Si2—S1 0.219 3 Si2—S2 0.211 5, Si3—S2 0.225 1 Si3—S3 0.206 8	Si1 0.248 0, Si2 -0.316 6 Si3 -0.102 1, S1 -0.093 1 S2 -0.024 2, S3 -0.297 3	-3 257.983 6	0.0	32.405 2
15	$D_{2h(1)}$	$^2B_{2g}$	Si1—S1 0.197 6, Si1—S2 0.210 6 Si2—S2 0.228 7, Si2—S3 0.219 0	Si1 0.267 3, Si2 -0.011 2 S1 -0.405 2, S2 -0.126 9 S3 -0.097 1	-4 343.890 7	2.166 0	42.054 1
16	$D_{2h(2)}$	$^2B_{2u}$	Si1—S1 0.199 2, Si1—S2 0.217 2 Si2—S2 0.215 4, Si2—S3 0.216 7	Si1 0.225 7, Si2 -0.179 8 S1 -0.417 7, S2 -0.063 0 S3 -0.002 3	-4 343.950 9	0.527 9	43.692 2
17	$C_{2v(1)}$	$^2B_1$	Si1—S1 0.197 8, Si1—S2 0.210 6 Si2—S2 0.228 5, Si2—S3 0.228 4 Si3—S3 0.208 1, Si3—S4 0.214 6 Si3—S5 0.197 7	Si1 0.232 5, Si2 -0.172 6 Si3 0.194 6, S1 -0.403 6 S2 -0.124 7, S3 -0.091 8 S4 0.028 2, S5 -0.320 4	-4 343.888 9	2.215 0	42.005 2
18	$C_{2v(2)}$	$^2A_2$	Si1—S1 0.196 4, Si1—S2 0.211 8 Si2—S2 0.221 0, Si2—S3 0.213 0 Si3—S3 0.218 4, Si3—S4 0.211 8 Si3—S5 0.199 8	Si1 0.368 8, Si2 -0.619 2 Si3 0.033 3, S1 -0.335 4 S2 0.047 1, S4 0.039 4 S5 -0.408 9	-4 343.920 1	1.366 0	42.854 1
19	$C_{2v(3)}$	$^2A_2$	Si1—S1 0.218 6, Si2—S1 0.217 7 Si2—S2 0.212 9, Si3—S2 0.221 0 Si3—S3 0.211 2, Si4—S3 0.226 4 Si4—S4 0.207 6	Si1 0.301 4, Si2 -0.444 9 Si3 -0.021 4, Si4 -0.315 1 S1 -0.071 0, S2 0.033 4 S3 -0.006 4, S4 -0.216 0	-4 343.970 3	0.0	44.220 1
20	$C_{2v}$	$^2B_2$	Si1—S1 0.219 3, Si2—S1 0.216 6 Si2—S2 0.213 8, Si3—S2 0.219 0 Si3—S3 0.212 6, Si4—S3 0.221 3 Si4—S4 0.210 9, Si5—S4 0.225 7 Si5—S5 0.206 5	Si1 0.336 2, Si2 -0.385 2 Si3 -0.139 8, Si4 0.048 0 Si5 -0.260 7, S1 -0.054 2 S2 0.038 7, S3 -0.005 0 S4 -0.017 3, S5 -0.261 4	-5 429.982 2		55.801 0



中, 存在 S—S 键,  $C_{\infty v}$  构型中, S—S 键长为 0.311 7 nm, 其作用很弱, 故键易断裂. 由此可以初步判断  $C_{\infty v}$  构型不稳定. 进一步通过振动光谱计算, 从振动频率分析可见,  $C_{\infty v}$  构型有虚频, 不能稳定存在. 从振动频率分析还得到  $D_{\infty h}$  构型中亦有虚频, 所以  $\text{SiS}_2^-$  最稳定构型为  $C_{2v}$  对称性结构. 在优化结果的基础上, 对最稳定构型进行电子结构分析(见表 2),  $\text{SiS}_2^-$  的最稳定构型电子态为  $^2B_2$ , HOMO 为  $a_1$  轨道, 轨道能量为  $-1.114 3$  eV, 主要由硅原子的  $s$ ,  $p_y$  轨道和硫原子的  $p_x$  轨道组成; LUMO 为  $b_2$  轨道, 能量为  $-0.653 9$  eV, 主要由硫原子的  $s$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  轨道组成. 进行振动频率计算, 得到相应的振动光谱列于表 3, 具有  $C_{2v}$  对称性的  $\text{SiS}_2^-$  共有 3 条振动谱线, 且均具有红外活性, 其振动模式属于  $a_1$ ,  $b_2$  不可约表示,  $536 \text{ cm}^{-1}$  为最强红外谱线为硅原子沿分子轴线方向的伸缩振动.

Table 2 Molecular orbitals and orbital energies of the most stable isomer of  $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-5$ )

Cluster	Symmetry	State	Molecular orbital		Orbital energy/eV		Energy gap/eV	Orbital component	
			HOMO	LUMO	HOMO	LUMO		HOMO	LUMO
$\text{SiS}_2^-$	$C_{2v}$	$^2B_2$	$a_1$	$b_2$	$-1.114 3$	$-0.653 9$	$0.460 4$	$p_x(\text{S}); s, p_y(\text{Si})$	$s, p_y, p_x(\text{S})$
$(\text{SiS}_2)_2^-$	$C_{2v}$	$^2B_1$	$a_2$	$b_1$	$-2.380 4$	$-0.434 8$	$1.945 6$	$p_y(\text{S}2)$	$p_x, p_x(\text{S}2)$
$(\text{SiS}_2)_3^-$	$C_{2v}$	$^2A_1$	$a_2$	$b_2$	$-2.696 9$	$-0.615 0$	$2.081 9$	$p_y(\text{Si}3)$	$p_x(\text{Si}1, \text{Si}2, \text{S}1)$
$(\text{SiS}_2)_4^-$	$C_{2v}$	$^2A_2$	$b_1$	$b_1$	$-2.712 1$	$-0.715 9$	$1.996 2$	$p_x, p_x(\text{S}4)$	$p_x(\text{Si}1, \text{S}1)$
$(\text{SiS}_2)_5^-$	$C_{2v}$	$^2B_2$	$a_2$	$b_1$	$-2.940 9$	$-1.251 7$	$1.689 2$	$p_y(\text{S}4); p_x(\text{S}5)$	$p_x(\text{Si}1, \text{S}1)$

Table 3 Normal-mode vibrational frequencies( $\text{cm}^{-1}$ ) of the most stable isomer of  $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-5$ )<sup>\*</sup>

Cluster	Symmetry	Vibrational frequencies, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\text{SiS}_2^-$	$C_{2v}$	185/1.4( $a_1$ ), 418/14.1( $b_2$ ), 535/55.6( $a_1$ )
$(\text{SiS}_2)_2^-$	$C_{2v}$	75/0.0( $b_1$ ), 109/0.0( $a_2$ ), 138/3.1( $a_1$ ), 179/0.4( $b_2$ ), 203/0.3( $b_1$ ), 252/6.4( $a_1$ ), 353/2.2( $b_2$ ) 379/21.4( $a_1$ ), 491/107.7( $a_1$ ), 509/86.2( $b_2$ ), 520/1.3( $b_1$ ), 586/216.0( $a_1$ )
$(\text{SiS}_2)_3^-$	$C_{2v}$	28/0.1( $b_2$ ), 66/0.2( $b_1$ ), 76/0.0( $a_2$ ), 116/0.0( $a_2$ ), 121/3.4( $a_1$ ), 150/0.5( $b_2$ ), 165/1.4( $b_1$ ) 186/6.2( $a_1$ ), 203/0.4( $b_2$ ), 215/0.0( $b_1$ ), 299/0.5( $a_1$ ), 361/15.2( $b_1$ ), 362/50.5( $a_1$ ), 383/1.8( $b_2$ ) 406/37.9( $a_1$ ), 482/164.9( $a_1$ ), 519/71.4( $b_2$ ), 530/0.4( $b_2$ ), 562/535.3( $a_1$ ), 588/78.1( $b_1$ ), 600/4.4( $a_1$ )
$(\text{SiS}_2)_4^-$	$C_{2v}$	16/0.5( $b_1$ ), 23/0.3( $b_2$ ), 56/0.0( $a_2$ ), 62/1.9( $b_1$ ), 104/0.9( $a_1$ ), 105/0.0( $a_2$ ), 108/32.9( $b_1$ ) 128/0.0( $a_2$ ), 134/1.1( $b_2$ ), 167/2.9( $a_1$ ), 178/3.7( $b_1$ ), 180/1.1( $b_2$ ), 211/0.2( $b_2$ ), 212/2.6( $b_1$ ) 243/0.4( $a_1$ ), 322/12.3( $a_1$ ), 256/11.8( $b_2$ ), 260/35.3( $a_1$ ), 388/5.5( $b_2$ ), 391/91.4( $a_1$ ), 402/8.4( $b_1$ ) 414/36.5( $a_1$ ), 452/108.2( $b_1$ ), 476/248.7( $a_1$ ), 519/484.2( $a_1$ ), 527/61.2( $b_2$ ), 562/376.3( $a_1$ ), 582.9/77.4( $b_2$ ) 585.6/72.1( $b_1$ ), 599.3/0.9( $a_1$ )
$(\text{SiS}_2)_5^-$	$C_{2v}$	16/0.5( $b_2$ ), 17.5/0.6( $b_1$ ), 28/0.1( $b_2$ ), 45/0.0( $a_2$ ), 63/0.1( $b_1$ ), 83/0.0( $a_2$ ), 89/2.1( $a_1$ ) 108/0.0( $a_2$ ), 113/0.0( $a_2$ ), 127/1.0( $b_2$ ), 130/0.1( $b_1$ ), 142/8.3( $a_1$ ), 162/0.5( $b_2$ ), 172/1.9( $b_1$ ) 194/0.1( $b_2$ ), 199/0.1( $a_1$ ), 202/0.1( $b_1$ ), 218/0.2( $b_2$ ), 222/0.3( $b_1$ ), 269/5.9( $a_1$ ), 330/5.7( $a_1$ ) 356/14.2( $b_1$ ), 359/53.8( $a_1$ ), 389/6.8( $b_2$ ), 390/45.8( $a_1$ ), 401/6.6( $b_2$ ), 405/110.0( $a_1$ ), 416/2.1( $b_1$ ) 419/41.7( $a_1$ ), 471/278.4( $a_1$ ), 533/0.5( $b_2$ ), 534/59.5( $b_2$ ), 537/1 458.4( $a_1$ ), 577/0.9( $a_1$ ), 584/53.7( $b_1$ ) 588/66.2( $b_2$ ), 593/84.7( $b_1$ ), 597/33.4( $a_1$ ), 608/0.1( $a_1$ )

\* Frequency/IR intensity(symmetry), IR Intensity in km/mol.

## 2.2 $(\text{SiS}_2)_2^-$ 的分析

$(\text{SiS}_2)_2^-$  可看作  $\text{SiS}_2^-$  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优化几何构型如图 1(5—9), 优化各构型所得的键长、Mulliken 电荷、总能量、相关能和结合能等有关参数如表 1, 相应的能量稳定性顺序为:  $9 > 6 > 8 > 5 > 7$ . 对其稳定构型成键作用分析: 能量较低的构型中主要以 Si 和 S 原子成键, 且在构型 9 中,  $\text{SiS}_2^-$  与  $\text{SiS}_2$  通过 Si—S 交替成键形成平面的四元环结构, 其对称性亦为  $C_{2v}$ , Si2 与 S1, S2 均带负电荷, 可以认为在  $(\text{SiS}_2)_2^-$  的稳定构型中, Si2 与 S 具有较强的共价作用. 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(见表 2),  $(\text{SiS}_2)_2^-$  的最稳定构型为  $C_{2v}$ , 电子态为  $^2B_1$ , HOMO 为  $a_2$  轨道, 能量为  $-2.380 4$  eV, 主要由 S2 的  $p_y$  轨道组成. LUMO 为  $b_1$  轨道, 能量为  $-0.434 8$  eV, 主要由 S2 的  $p_x$ ,  $p_z$  轨道组成.  $(\text{SiS}_2)_2^-$  的最稳定构型振动光谱结果见表 3, 具有  $C_{2v}$  对称性的  $(\text{SiS}_2)_2^-$  共有 12 条振动谱线, 其振动模式属于  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  不可约表示,  $586 \text{ cm}^{-1}$  是最强红外谱线, 为 Si2 原子沿分子轴线的伸缩振动.

## 2.3 $(\text{SiS}_2)_3^-$ 的分析

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

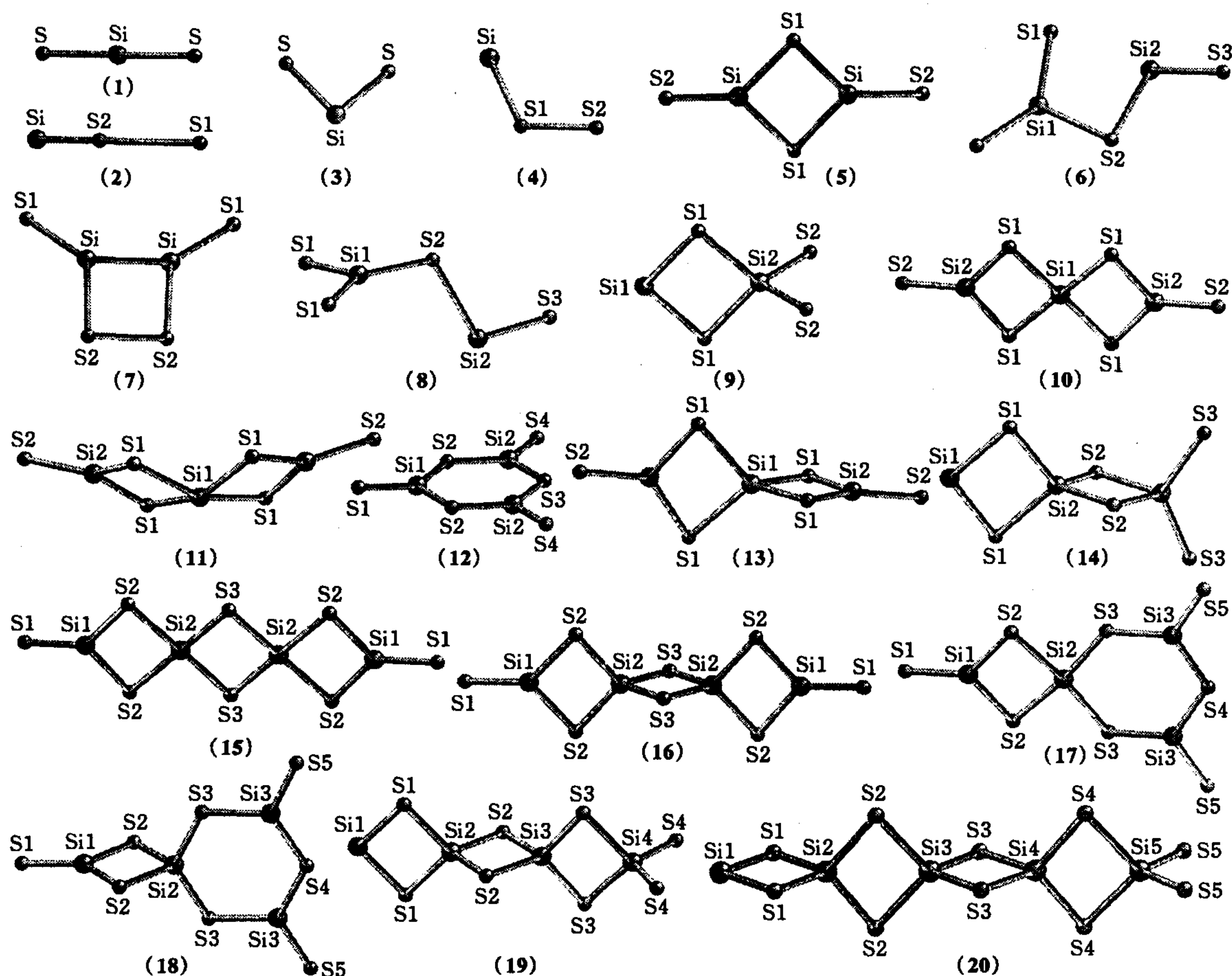


Fig. 1 Geometrical structure of  $\text{SiS}_2^-$  (1—4),  $(\text{SiS}_2)_2^-$  (5—9),  $(\text{SiS}_2)_3^-$  (10—14),  $(\text{SiS}_2)_4^-$  (15—19) and  $(\text{SiS}_2)_5^-$  (20) isomers

形成不同的几何结构如图 1(10—14), 进行几何构型优化, 各构型的键长、Mulliken 电荷、总能量、相关能和结合能等有关参数如表 1, 可见其能量稳定性顺序为  $14 > 13 > 11 > 10 > 12$ , 即三聚体的四元环结构较稳定, 相应振动频率的计算表明, 只有构型 14 振动频率无虚频, 而其它构型存在虚频. 如构型 13 即使能量较低, 但也不能稳定存在. 由此可得  $(\text{SiS}_2)_3^-$  的稳定构型为具有  $C_{2v}$  对称性的四元环链状结构. 进一步分析其电子结构(见表 2),  $(\text{SiS}_2)_3^-$  的最稳定构型电子态为  $^2B_1$ , HOMO 为  $a_2$  轨道, 能量为  $-2.6969 \text{ eV}$ , 主要由 S3 的  $p_x$  轨道组成, LUMO 为  $b_2$  轨道, 能量为  $-0.6150 \text{ eV}$ , 主要由 Si1、Si2、S1 的  $p_x$  轨道组成. 进行振动频率计算得到振动光谱(表 3), 共有 21 条振动谱线, 其中 19 条具有红外活性, 其振动模式属于  $b_1, b_2, a_1$  不可约表示,  $562 \text{ cm}^{-1}$  为最强红外谱线, 归属为硅原子沿分子轴线的伸缩振动.

#### 2.4 $(\text{SiS}_2)_4^-$ 的分析

在较小团簇  $(\text{SiS}_2)_n^-$  各种构型的基础上设计  $(\text{SiS}_2)_4^-$  的几何构型, 进行几何构型优化, 结果如图 1(15—19)和表 1 所示, 其能量稳定性顺序为  $19 > 16 > 18 > 15 > 17$ , 其中构型 19, 16, 18 与 15, 17 的区别在于前者环所在平面相互垂直, 后者环共平面, 这一点说明如果硅原子与其它成键的 4 个硫原子共平面时, 产生较大的排斥作用而使构型不稳定, 振动光谱分析得构型 16、18 均有虚频存在, 不能稳定存在, 所以得到的构型 19 为最稳定. 对  $(\text{SiS}_2)_4^-$  的最稳定构型进行电子结构分析(见表 2),  $(\text{SiS}_2)_4^-$  的最稳定构型具有  $C_{2v}$  对称性, 电子态为  $^2A_2$ , HOMO 为  $b_1$  轨道, 能量为  $-2.7121 \text{ eV}$ , 主要由 S4 的  $p_x, p_z$  轨道组成. LUMO 为  $b_1$  轨道, 能量为  $-0.7159 \text{ eV}$ , 主要由 Si1, S1 的  $p_x$  轨道组成. 对  $(\text{SiS}_2)_4^-$  的最稳定构型进行振动光谱计算, 具体数据如表 1,  $(\text{SiS}_2)_4^-$  最稳定构型具有  $C_{2v}$  对称性, 共有 30 条振动谱线, 其中 27 条具有红外活性, 其振动模式属于  $b_1, b_2, a_1$  不可约表示,  $518 \text{ cm}^{-1}$  为最强红外谱线为硅原



子沿分子轴线的伸缩振动.

## 2.5 $(\text{SiS}_2)_5^-$ 的分析

由前面对 $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-4$ )团簇的几何构型优化可以得出,  $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-4$ )团簇的最稳定构型都具有 $C_{2v}$ 对称性, 且其生长规律为在 $\text{SiS}_2^-$ 的 $C_{2v}$ 对称性结构的基础上每次增加一个 $\text{SiS}_2$ 单元形成交替垂直的四元环. 在上述结论基础上进一步研究五聚体的结构特性, 按其生长规律设计其几何构型并进行优化如图1(20), 结果列于表1, 具有 $C_{2v}$ 对称性的 $(\text{SiS}_2)_5^-$ 为稳定构型, 其振动频率均为正值. 此结果进一步验证了团簇 $(\text{SiS}_2)_n^-$ 生长规律的正确性.

由表2可见,  $(\text{SiS}_2)_5^-$ 的最稳定构型具有 $C_{2v}$ 对称性, 电子态为 $^2B_2$ , HOMO为 $a_2$ 轨道, 能量为 $-2.9409$  eV, 主要由S4的 $p_y$ , S5的 $p_x$ 轨道组成, LUMO为 $b_1$ 轨道, 能量为 $-1.2517$  eV, 主要由Si1, Si2, S1的 $p_x$ 轨道组成. 具有 $C_{2v}$ 对称性的最稳定构型的 $(\text{SiS}_2)_5^-$ , 其振动光谱共有39条振动谱线(见表3), 其中35条具有红外活性, 其振动模式属于 $a_1, b_1, b_2$ 不可约表示, 其中在 $537\text{ cm}^{-1}$ 处有最强的红外吸收, 振动模式属于 $a_1$ 不可约表示, 其振动模式为Si原子沿分子轴线的伸缩振动.

## 参 考 文 献

- 1 Raghavachari K., Rohlfing C. M. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 2 219—2 234
- 2 Rohlfing C. M., Raghavachari K. J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**: 2 114—2 117
- 3 Hohl D., Jones R. O., Car R. *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 6 823—6 825
- 4 Raghavachari K., Rohlfing C. M., Binkley J. S. J. Chem. Phys. [J], 1990, **93**: 5 862—5 874
- 5 CUI Meng(崔 勤), 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) [J], 1999, **20**: 436—439
- 6 CUI Meng(崔 勤), FENG Ji-Kang(封继康), GE Mao-Fa(葛茂发) *et al.* Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 1999, **57**: 672
- 7 WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 勤) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**: 1 447—1 451
- 8 WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 勤) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**: 1 931—1 935

## Quantum Chemical Study of Structures and Vibrational Spectra on Silicon-sulfur Clusters $(\text{SiS}_2)_n^-$ ( $n=1-5$ )

WANG Su-Fan, FENG Ji-Kang\*, LIU Jian-Jun, SUN Chia-Chung

(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 Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** The initial geometrical structures and relative stability of silicon-sulfur clusters  $(\text{SiS}_2)_n^-$  ( $n=1-5$ ) are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations. The effects of polarization functions, diffuse functions and electron correlation are included in those calculations. The electronic structures and vibrational spectra of the most stable geometrical structures of  $(\text{SiS}_2)_n^-$  are analyzed by the same method. As the result, the regularity of the  $(\text{SiS}_2)_n^-$  clusters growing is obtained, and the calculated results can be used to predict the formation mechanism of the  $(\text{SiS}_2)_n^-$  clusters.

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

(Ed. : F, X)