

硅-硫二元团簇 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^-$ ($n=1\sim 4$)的结构和稳定性的量子化学研究

王素凡^{1,2} 封继康^{1*} 孙家钟¹ 刘鹏² 高振² 孔繁敖²

(1. 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;

2. 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/6-31+G*)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

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)08-1355-04

随着团簇研究的不断深入, 对团簇的理论研究越来越显得重要^[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, 用串级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 $(\text{SiS}_2)_n^\pm$, $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^\pm$ 等. 但实验上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和电子结构. 在前期的工作^[5,6]中, 已经对 $(\text{SiS}_2)_n^\pm$ 的各种团簇离子进行了理论计算, 本文在此基础上对团簇 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^-$ 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 98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^[7~9], 在考虑极化函数的6-31+G*水平上进行 $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^-$ ($n=1\sim 4$)几何构型优化, 得到相应的稳定几何构型, 并对各种构型在相应的水平下进行振动频率的计算, 预测相应的稳定构型的振动光谱.

2 优化结果

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

设计 $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^-$ 的几何构型并用B3LYP/6-31+G*方法优化得到的构型如图1, 其中构型1为 C_{2v} 对称性, 3个硫原子与硅原子在同一平面内形成一四元环. 构型2亦为 C_{2v} 对称性, 3个硫原子均与硅原子成键形成一平面Y形结构. 构型3为 C_s 对称性, 3个硫原子形成一平面且均与面外的硅原子以不同的成键方式成键. 构型4为 C_s 对称性, 硅原子与硫原子形成非平面的四元环. 优化所得各构型的稳

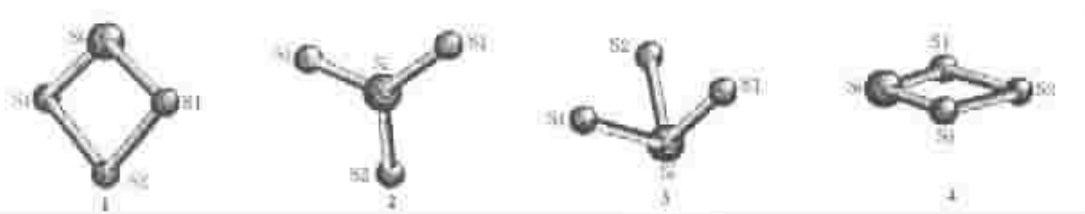


Fig. 1 Geometrical structures of $[(\text{SiS}_2)\text{S}]^-$

定性顺序为: $2 > 1 > 4 > 3$. 振动频率计算得构型2的振动频率无虚频, 为平衡构型, 可以预测具有 C_{2v} .

收稿日期: 2000-06-15.

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(1938年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: Jikangf@yahoo.com

对称性的构型为 **2** 的 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^-$ 最稳定构型. 其电子态为 2B_2 , HOMO 为 b_2 轨道, 能量为 -2.5303 eV, 主要由 S1 原子的 p_y , p_z 和 S2 原子的 p_z 轨道组成, LUMO 为 b_2 轨道, 能量为 -0.6166 eV, 主要由 S1 原子的 p_y , p_z 和 S2 原子的 p_z 轨道组成. 相应的振动光谱计算得出 593 cm^{-1} 为一较强的红外谱线, 对应 Si 原子的垂直于分子 C_2 轴的剪切振动.

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

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 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^-$ 的几何构型, 优化后得到的几何构型如图 2, 其中构型 **1** 为 C_{2v} 对称性, 2 个硅原子与 2 个硫原子形成闭合的平面四元环, 另外 3 个硫原子分别与硅原子结合成键, 所有原子均在同一平面内. 构型 **2** 为 C_{2v} 对称性, 2 个硅原子与 2 个硫原子形成闭合的平面四元环, 另外 3 个硫原子分别与硅原子结合成键, 所有原子均在同一平面内.

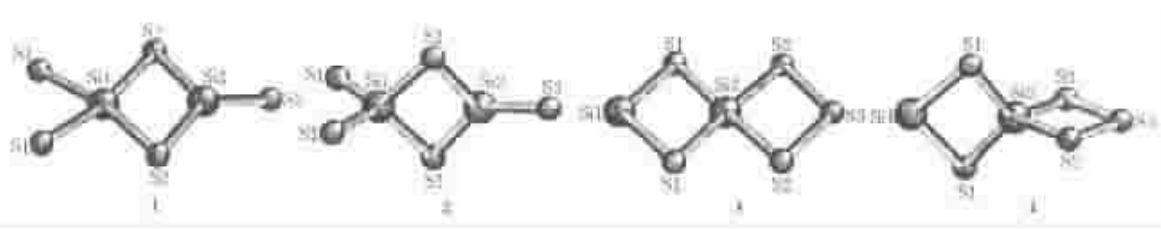


Fig. 2 Geometrical structures of $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^-$

构型 **2** 为 C_{2v} 对称, 2 个硅原子与 2 个硫原子形成平面四元环, 另外 3 个硫原子分别与硅原子结合成键. 但形成的硅硫三原子平面与硅硫原子的四元环平面垂直. 构型 **3** 为 C_s 对称性, 2 个硅原子与 2 个硫原子交替成键形成一平面四元环, 另 3 个硫原子与硅原子形成一非平面的四元环, 与硅原子成键的硫原子共平面. 构型 **4** 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. 由优化构型的能量得出各构型的稳定性顺序为 $2 > 4 > 1 > 3$. 进一步的频率计算得出只有构型 **2** 无虚频, 而其它构型均存在虚频, 可以预测 $[(\text{SiS}_2)_2\text{S}]^-$ 只存在一种稳定构型. 构型 **2** 的电子态为 2B_1 , HOMO 为 a_2 轨道, 能量为 -2.8898 eV, 主要由 Si 原子和 S1 原子的 p_y 轨道组成, LUMO 为 b_1 轨道, 能量为 -0.9396 eV, 主要由 S1 原子的 p_x 轨道组成. 振动频率计算得出构型 **2** 具有 15 条振动谱线, 其中 14 条具有红外活性, 两条较强振动分别为 584 cm^{-1} 和 748 cm^{-1} , 分别为 Si1 和 Si2 原子沿分子链方向的伸缩振动.

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

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, 其中构型 **1** 为 C_{2v} 对称性, 硅硫原子交替成键形成 2 个互相垂直的平面四元环, 另外 3 个硫原子分别与两端的硅原子成键, 且 S1 与 Si1 原子所形成的三元环与相邻的四元环面垂直. 构型 **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 4 个硫原子分别与 3 个硅原子成键, S1 与 Si1 原子形成的平面与六元环面垂直. 构型 **3** 亦为 C_{2v} 对称性, 3 个硅原子与 5 个硫原子形成一平面构型, 另外 2 个硫原子分别在面的两侧与 2 个硅原子结合, 形成一立体的三维几何结构. 构型 **4** 为 C_{2v} 对称性, 即与 2 个硫原子相连的顶端硫原子与硅原子形成一平面的四元环, 其余的硅硫原子交替形成 2 个互相垂直的四元环. 由体系的总能量得出各构型稳定性顺序为 $1 > 3 > 4 > 2$, 相应的频率计算验证构型 **1**, 构型 **3** 的振动频率均为正值, 均为稳定的平衡构型. 构型 **1** 的电子态为 2B_2 , HOMO 为 a_2 轨道, 能量为 -3.0220 eV, 主要由 S1 原子的 p_x 轨道组成, LUMO 为 b_2 轨道, 能量为 -1.0612 eV, 主要由 S1 原子的 p_y , p_z 轨道组成. 构型 **3** 的电子态为 2B_2 , HOMO 为 a_1 轨道, 能量为 -3.2672 eV, 主要由 Si2 原子的 s 轨道和 S4 原子的 p_z 轨道组成, LUMO 为 b_2 轨道, 能量为 -2.6691 eV, 主要由 S4 原子的 p_x , p_z 轨道组成. 具体的振动频率计算得出构型 **1**, **3** 均有 24 条振动谱线, 其中构型 **1** 中较强振动, 为 561 cm^{-1} 和 759 cm^{-1} , Si1 和 Si2 原子沿

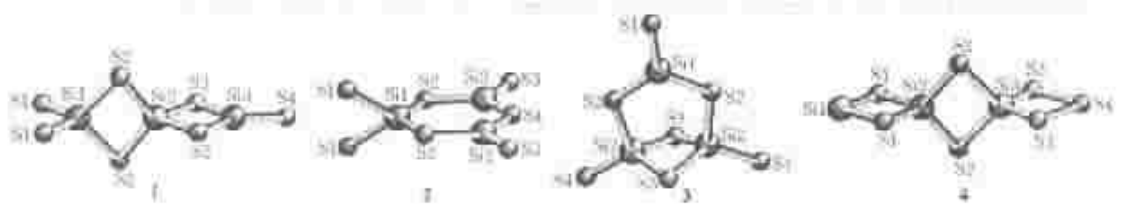


Fig. 3 Geometrical structures of $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^-$

分子链方向的伸缩振动, 构型 3 中有 2 条较强振动, 位于 324 cm^{-1} 和 426 cm^{-1} , 分别为 S2, S3 原子在分子环上的涨缩振动.

2.4 $[(\text{SiS}_2)_4\text{S}]^-$

用在 $[(\text{SiS}_2)_3\text{S}]^-$ 几何构型基础上增加 1 个 SiS_2 单元的方法设计 $[(\text{SiS}_2)_4\text{S}]^-$ 的几何构型如图 4, 其

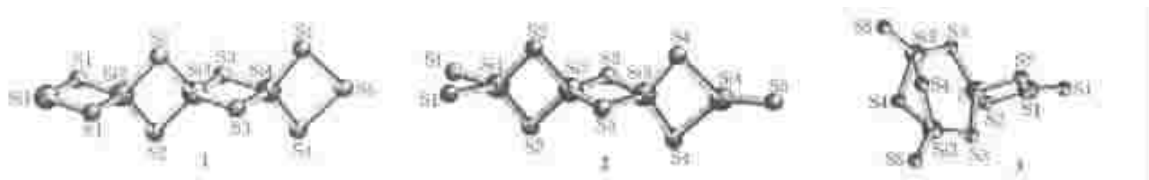


Fig. 4 Geometrical structures of $[(\text{SiS}_2)_4\text{S}]^-$

中构型 1 为 C_{2v} 对称性, 硅硫原子交替成键形成 4 个相互垂直的平面四元环, 构型 2 为 C_{2v} 对称性, 硅硫原子交替成键形成 3 个互相垂直的平面四元环, 另外 3 个硫原子分别与两端的硅原子成键, 其中 S1 与 Si1 形成与相邻四元环面垂直的三元环. 构型 3 为 C_{2v} 对称性, 其结构特点为 Si, S 原子交替成键, 形成以 S 原子为桥的环状结构. 从各个体系的能量可以得出 $[(\text{SiS}_2)_4\text{S}]^-$ 的最稳定构型应为构型 2, 由相应的振动频率计算得出, 只有构型 2 的频率全为正, 说明构型 2 为该体系的平衡构型. 构型 2 的电子态为 2B_1 , HOMO 为 a_2 轨道, 能量为 -2.9183 eV , 主要由 S1 原子的 p_x 轨道组成, LUMO 为 b_1 轨道, 能量为 -0.9458 eV , 主要由 S1 原子的 p_y 轨道组成. 构型 3 具有 33 条振动谱线, 其中 30 条具有红外活性, 较强振动分别为 547 cm^{-1} 和 765 cm^{-1} , 分别为 Si1 和 Si2 原子沿分子链方向的伸缩振动.

3 讨 论

$[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^-$ ($n=1\sim 4$) 团簇稳定构型的参数列于表 1, 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, 硅硫原子交替形成四元环链的方式生长. $\text{Si}_n-\text{S}(n+1)$ 的键长逐渐减小(由 0.2038 nm 减至 0.1962 nm), 当 $n=2\sim 4$ 时, Si_1-S_1 的键长变化不大, ($0.2066\sim 0.2061\text{ nm}$). Si_n 所带正电荷依次增多($0.2206\sim 0.34717$), $\text{S}(n+1)$ 所带负电荷却依次减少($-0.4063\sim -0.3037$). S1 原子带负电荷, Si1 原子当 n 不同时, 所带的电荷并不相同, 当 n 为 1, 4 时带正电荷, n 为 2, 3 时却带负电荷. 从各个体系的最稳定构型的 HOMO 与 LUMO 的能隙可得其能隙分别为 $1.9137, 1.9502, 1.9608, 1.9725\text{ eV}$, 因此, 随着 n 的增大, 相应的体系稳定性逐渐增强. 相应的振动分析可得, 在团簇稳定构型中, 当 $n=2\sim 4$ 时, 均有 2 个较强的振动, 其中最强的振动在 $584\sim 547\text{ cm}^{-1}$ 处, 为 Si1 原子的沿分子链方向的伸缩振动; 在 $748\sim 765\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si2 的沿分子链方向的伸缩振动. 随着 n 的增大, Si1 原子的振动强度明显增大, 振动波长变长, 而 Si2 原子的振动强度基本不变, 波长却变短.

Table 1 Bond length, overlap population, Mulliken charge, total energy(E_T) and characteristic vibrational frequency of the most stable isomer of $[(\text{SiS}_n)\text{S}]^-$ ($n=1\sim 4$)

Structure	Symmetry	Bond length/nm		Mulliken charge		$E_T/\text{a. u.}^*$	Vibrational frequency(IR)**	
1-2	C_{2v}	Si-S1	0.2039	Si	0.2206	-1 484.235 1	593(6.13)	Si
		Si-S2	0.2038	S1	-0.4071			
				S2	-0.4063			
2-2	C_{2v}	Si1-S1	0.2066	Si1	-0.1341	-2 570.234 6	584(314.58)	Si1
		Si1-S2	0.2255	Si2	0.3039			
		Si2-S2	0.2133	S1	-0.2704			
		Si2-S3	0.1979	S2	-0.1205			
				S3	-0.3881			
3-1	C_{2v}	Si1-S1	0.2064	Si1	-0.1902	-3 656.232 1	561(724.69)	Si1
		Si1-S2	0.2260	Si2	0.3166			
		Si2-S2	0.2106	Si3	-0.0659			
		Si2-S3	0.2218	S1	-0.2528			
		Si3-S3	0.2114	S2	-0.0257			

Continued

Structure	Symmetry	Bond length/nm		Mulliken charge		$E_T/\text{a. u.}$	Vibrational frequency(IR)*	
-----------	----------	----------------	--	-----------------	--	--------------------	----------------------------	--

		Si3—S4	0.196 9	S3	-0.075 9			
				S4	-0.351 7			
4-3	C_{2v}	Si1—S1	0.206 1	Si1	0.255 6	-4 742.215 3	547(1 042.25)	Si1
		Si1—S2	0.226 4	Si2	0.297 4		765(253.62)	Si2
		Si2—S2	0.210 4	Si3	0.260 7			
		Si2—S3	0.221 9	Si4	0.347 7			
		Si3—S3	0.211 9	S1	-0.321 5			
		Si3—S4	0.219 9	S2	-0.235 3			
		Si4—S4	0.212 1	S3	-0.188 8			
		Si4—S5	0.196 2	S4	-0.183 3			
				S5	-0.303 7			

* 1 a. u. = 27.211 eV; * * Frequency/IR intensity; frequency in cm^{-1} and IR intensity in km/mol .

参 考 文 献

- 1 Raghavachari K., Rohlfing C. M.. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 52 219—52 234
- 2 Hohl D., Jones R. O., Car R. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1988, **89**: 6 823—6 825
- 3 Raghavachari K., Rohlfing C. M., Binkley J. S.. J. Chem. Phys. [J], 1990, **93**: 5 862—5 874
- 4 Rohlfing C. M., Raghavachari K.. J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**: 2 114—2 117
- 5 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)[J], 2000, **21**(2): 255—259
- 6 WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), LIU Jian-Jun(刘建军) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(8): 1 273—1 277
- 7 Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 270—283
- 8 Wadt W. R., Hay P. J.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 284—298
- 9 Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 299—310

Quantum Chemical Investigation of Silicon-sulfur Clusters



WANG SU-Fan^{1,2}, FENG Ji-Kang^{1*}, SUN Chia-Chung¹, LIU Peng², GAO Zhen², KONG Fan-Ao²

(1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry,

Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The possible geometrical structures and relative stability of silicon-sulfur clusters $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^- (n=1-4)$ are explored by means of density functional theory (DFT) quantum chemical calculations (B3LYP/6-31+G*). 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 obtained, and the calculation can be used to predict the mechanism of the $[(\text{SiS}_2)_n\text{S}]^-$ cluster forming.

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

(Ed.: I, X)