

## 钒硫团簇 $V_2S_2^+$ 、 $V_3S_4^+$ 的结构和稳定性\*

王素凡 封继康 崔 劲 葛茂发 孙家钟

(吉林大学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  $V_2S_2^+$ 、 $V_3S_4^+$  的各种可能的几何构型和电子结构, 所得理论计算能较好地解释有关实验结果.

**关键词** 钒-硫团簇, 几何构型, 电子结构

**分类号** O641.12

含有非金属、碱金属和过渡金属的二元团簇由于具有特殊的电子结构和性质并在很多领域的广泛应用而引起人们的极大关注<sup>[1~5]</sup>. 含有硫和过渡金属的二元团簇在超导、生命和催化过程等领域都有极其重要的应用<sup>[6~10]</sup>. 随着过渡金属-硫团簇实验研究的深入及不断合成出新的团簇, 对其微观结构的理论研究显得越来越重要. 钒-硫团簇的形成和光解实验<sup>[11]</sup>中, 可用激光直接溅射法产生钒-硫团簇, 并用串级飞行时间质谱仪研究产生团簇的分布及紫外激光光解规律. 结果表明,  $V_2S_2^+$  和  $V_3S_4^+$  为钒-硫团簇的稳定组分, 亦是团簇光解的稳定产物. 本文对钒-硫团簇的稳定组分  $V_2S_2^+$ 、 $V_3S_4^+$  进行理论计算, 所得结果与实验进行比较分析, 并预测其微观结构.

## 1 理论与方法

钒原子的外层价电子为  $3d^34s^2$ , 硫原子的外层价电子为  $3s^23p^4$ , 即  $V_2S_2^+$  团簇中有一未成对电子, 因此用适合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)和 B3LYP 方法对  $V_2S_2^+$  的各种可能的几何构型进行分子设计, 然后进行优化和理论计算.  $V_3S_4^+$  为闭壳层分子结构, 用相应的限制性 Hartree-Fock 方法(RHF)和 B3LYP 方法进行计算. 在 SGI/O<sub>2</sub> 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)<sup>[12~14]</sup>选择 LAN2DZ 双  $\xi$  基组<sup>[15~17]</sup>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<sup>[18~20]</sup>(由 Beck 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数组成), 在同样的基组下进行了计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $V_2S_2^+$ 团簇的几何构型和电子结构

用 UHF 和 B3LYP 方法对  $V_2S_2^+$  的各种几何构型进行分子设计, 优化得到 4 种构型

收稿日期: 1998-11-18. 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.

(图 1), 其中构型 1 为  $D_{2h}$  对称性, V 原子与 S 原子交替成键形成平面四元环; 构型 2 和 3 为  $C_{2v}$  对称性, 分别记为  $C_{2v(1)}$  和  $C_{2v(2)}$ , V 原子与 S 原子交替成键形成立体的四元环, 且其二面角 S—V—V—S 的大小不同; 构型 4 为  $C_{2h}$  对称性, V 原子之间成键, 且 S 原子在 V—V 键两侧与 V 原子形成不同的价键作用. 它们的几何参数、对称性、电子态、重叠布居、Mulliken 电荷、总能量和相对稳定性及其结合能分别列于表 1 和表 2.

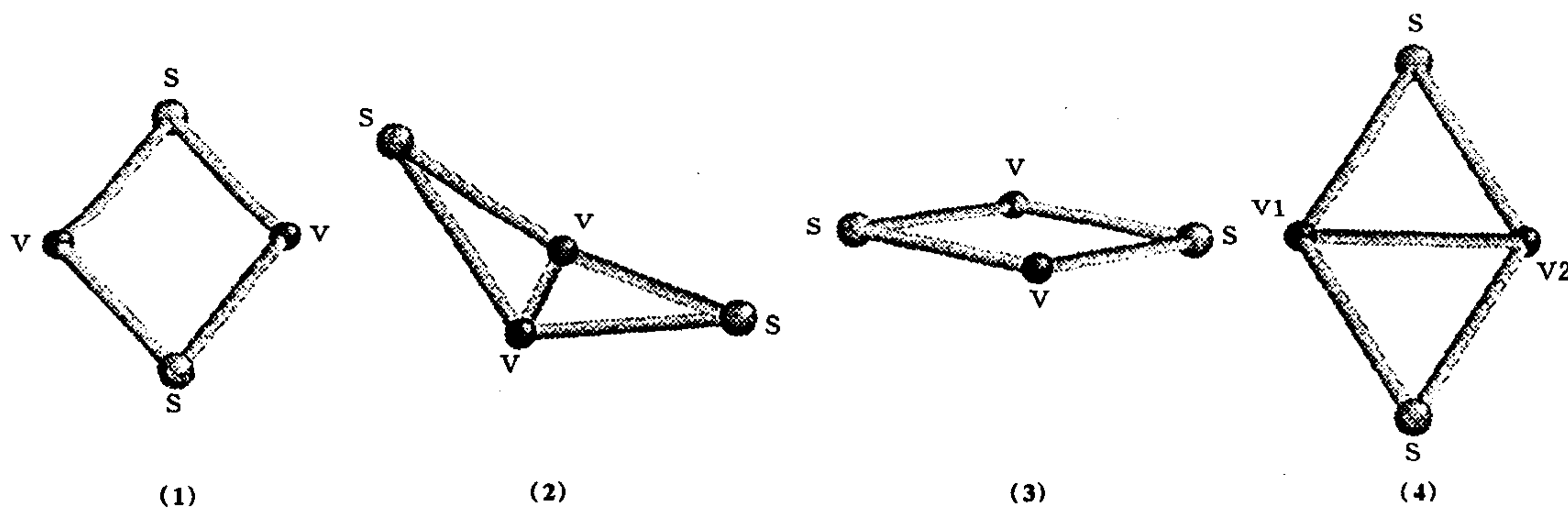


Fig. 1 Geometries of different  $V_2S_2^+$  isomers

Table 1 Optimized geometrical parameters of  $V_2S_2^+$  (bond length: nm, bond angle: °)

Structure	1	2	3	4
Symmetry	$D_{2h}$	$C_{2v(1)}$	$C_{2v(2)}$	$C_{2h}$
UHF	V—S 0.231 5 V—S—V 86.951	V—S 0.227 5 V—V 0.214 4 V—S—V 56.225 S—V—V—S 110.608	V—S 0.237 5 V—V 0.297 2 V—S—V 77.469 S—V—V—S 179.938	V1—S 0.231 7 V2—S 0.237 7 V1—V2 0.246 1 S—V2—V1 57.187 S—V1—V2 59.577
B3LYP	V—S 0.234 9 V—S—V 91.738	V—S 0.224 3 V—V 0.193 2 V—S—V 50.897 S—V—V—S 109.883	V—S 0.228 4 V—V 0.285 5 V—S—V 79.689 S—V—V—S 179.952	V1—S 0.221 3 V2—S 0.221 3 V1—V2 0.209 9 S—V2—V1 56.633 S—V1—V2 56.633

由表 1 和表 2 可见, V 原子与 S 原子之间有较大的重叠布居, 即 V 原子与 S 原子之间有很强的成键作用. 团簇的正电荷都集中在 V 原子上. 比较构型间的能量, 用 UHF 和 B3LYP 方法计算所得结果不尽相同, 在 UHF 方法中能量顺序为  $C_{2v(2)} < C_{2h} < D_{2h} < C_{2v(1)}$ , 而在 B3LYP 方法中, 则为  $C_{2v(2)} < C_{2h} < C_{2v(1)} < D_{2h}$ , 即构型 3 和 4 为较稳定构型. 在构型 3 中, 二面角 S—V—V—S 为  $179.938^\circ$ , 接近  $180^\circ$ ; 构型 4 中, V—S 键长几乎相等, 因此也可以认为构型 3 和 4 为畸变的  $D_{2h}$ . 产生畸变的原因很可能是 V 原子与 S 原子分别通过  $3d$  和  $3p$  轨道重叠形成 V—S 键, 但由于轨道的空间伸展方向不同, 使得成键的原子轨道不能完全正对成键. 在构型 3 中, V—V 间距约为  $0.2855 \text{ nm}$ , 重叠布居为  $0.0710$ , 即 V 原子之间应存在弱的成键作用. 此计算结果与有关实验的  $V_2S_2^+$  光解产物分析<sup>[11]</sup> 比较能很好地吻合. 在光解实验中  $V_2S_2^+$  可分解成  $V_2S^+$  和 S.  $V_2S_2^+$  的正电荷都集中在钒原子上, 且 V—V 之间有一定的成键作用, 所以在光解作用下最易失去硫原子. 以 B3LYP 方法研究这 4 种构型的电子结构可得: 其 HOMO 和 LUMO 均由 V 的  $3d$  轨道和 S 的  $3p$  轨道组成, 其能隙分别为  $1.2849$ ,  $1.1619$ ,  $2.6299$  和  $2.0155 \text{ eV}$ . 能隙越大, 电子越不容易跃迁, 其结构越稳定. 由此可以判断构型 3 为最稳定构型. 这一点与计算所得体系总能量的结果一致.

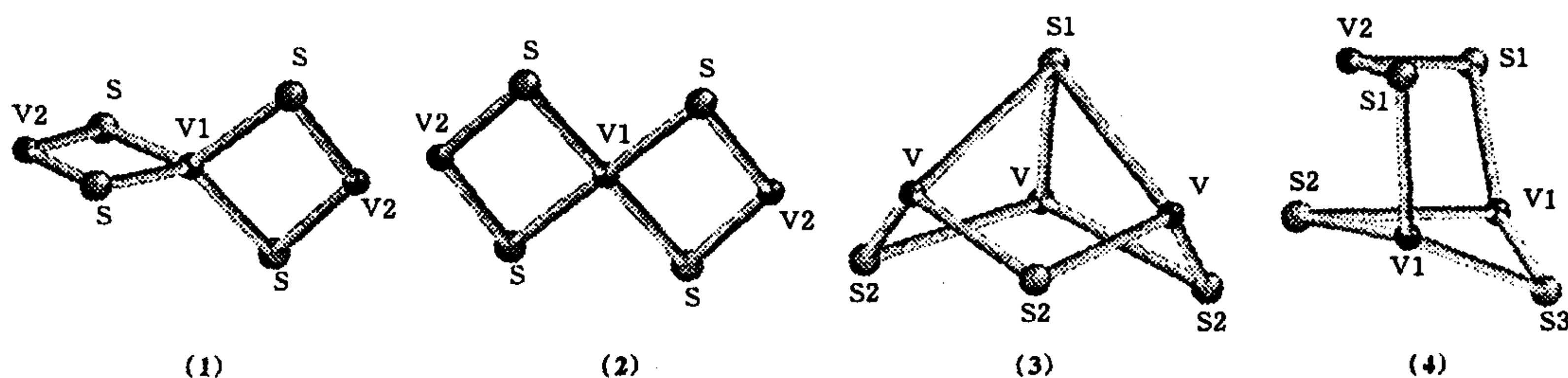
Table 2 Overlap population, Mulliken charge, total, relative and binding energy of  $V_2S_2^+$ 

Method	Geometry	Symmetry	State	Overlap		Mulliken		Total energy/a. u	$\Delta E^*/\text{eV}$	Binding energy/eV	
				population		charge					
UHF	1	$D_{2h}$	$^2B_{2g}$	V—S	0.285 3	S	-0.345 5	-160.706 6	6.797 6	2.283 7	
				V		V	0.845 5				
	2	$C_{2v(1)}$	$^2A_1$	V—S	0.260 3	S	-0.073 6	-160.641 3	8.573 5	0.507 8	
				V—V	0.231 4	V	0.573 6				
	3	$C_{2v(2)}$	$^2A_1$	V—S	0.291 6	S	-0.394 5	-160.956 4	0.0	9.081 3	
				V		V	0.894 5				
	4	$C_{2h}$	$^2A_u$	V1—S	0.191 2	S	-0.053 1	-160.752 4	5.550 1	3.531 2	
				V2—S	0.210 1	V1	0.553 1				
				V1—V2	0.267 4	V2	0.553 1				
	B3LYP	1	$D_{2h}$	$^2B_{2g}$	V—S	0.288 2	S	-0.215 7	-162.544 3	2.779 3	0.703 8
					V		V	0.715 7			
		2	$C_{2v(1)}$	$^2A_1$	V—S	0.247 8	S	-0.004 8	-162.599 8	1.268 7	2.214 4
V—V					0.293 5	V	0.504 8				
3		$C_{2v(2)}$	$^2A_1$	V—S	0.283 1	S	-0.201 9	-162.646 4	0.0	3.483 1	
				V—V	0.071 0	V	0.701 9				
4		$C_{2h}$	$^2A_u$	V1—S	0.249 2	S	-0.047 4	-162.611 4	0.953 1	2.529 9	
				V2—S	0.249 2	V1	0.547 4				
				V1—V2	0.298 9	V2	0.547 4				

\*  $\Delta E$ : relative energy.

## 2.2 $V_3S_4^+$ 的几何构型和电子结构

用 RHF 和 B3LYP 方法对  $V_3S_4^+$  的各种可能几何构型进行分子设计, 优化得到 4 种构型如图 2 所示, 其中构型 1 为  $D_{2d}$  对称性, V 原子与 S 原子形成两个平面相互垂直的四元环; 构型 2 为  $D_{2h}$  对称性, V 原子与 S 原子形成两个共平面的四元环; 构型 3 为  $C_{3v}$  对称性, V 原子与 S 原子形成一个三角锥; 构型 4 为  $C_s$  对称性, 相当于两个  $V_2S_2$  的  $C_{2v}$  结构相互以 V 原子和 S 原子成键形成  $V_4S_4$  后失去一个 S 原子. 有关几何和性质参数列于表 3 和表 4.

Fig. 2 Geometries of different  $V_3S_4^+$  isomers

由表 3 和表 4 的有关数据可得  $V_3S_4^+$  的可能构型  $C_{3v}$  的稳定性最高, 在此构型中顶点的 S 原子与 V 原子之间的成键作用较锥体中的 V—S 键的作用要弱, 且体系的正电荷都集中在 V 原子上, 所以在光解作用下顶点的 S 原子很易失去而使体系形成一个 V 和 S 原子交替成键的六元环结构, 这与实验结果也能很好地吻合. 在 RHF 方法中, 构型稳定性顺序为  $C_{3v} > D_{2d} > D_{2h} > C_s$ , 与在 B3LYP 方法中  $C_{3v} > C_s > D_{2d} > D_{2h}$  的结果不一致. 由此可见, 对含有过渡金属的团簇来说, 计算时考虑电子相关效应是十分必要的. 由密度泛函方法得出  $C_{3v}$ 、 $C_s$  构型的稳定性要比  $D_{2d}$ 、 $D_{2h}$  高得多, 也可预测钒硫形成更大团簇时, 不是在  $V_2S_2^+$  团簇的基础上呈链状生长, 而是形成较稳定的三维结构. 象  $D_{2d}$ 、 $D_{2h}$  这样的双环链状结构易离解成更小的单环结构.

Table 3 Optimized geometrical parameters of  $V_3S_4^+$  (bond length: nm, bond angle: °)

Geometry	1	2	3	4				
Symmetry	$D_{2d}$	$D_{2h}$	$C_{3v}$	$C_s$				
RHF	V1—S	0.239 3	V1—S	0.238 9	S1—V	0.241 7	V1—S1	0.235 7
	V2—S	0.214 4	V2—S	0.214 5	S2—V	0.225 8	V1—S2	0.229 4
	S—V1—S	85.541	S—V1—S	85.740	V—S1—V	77.908	V1—S3	0.229 5
	S—V2—S	98.439	S—V2—S	98.532	V—S2—V	84.624	V2—S1	0.218 0
				S1—V—V—S2	147.854	V1—S2—V1	86.082	
						V1—S3—V1	86.012	
						S1—V2—S1	136.486	
						V2—S1—S1—V1	113.276	
						S2—V1—V1—S3	148.802	
B3LYP	V1—S	0.233 6	V1—S	0.233 6	S1—V	0.230 9	V1—S1	0.221 6
	V2—S	0.217 6	V2—S	0.217 6	S2—V	0.219 9	V1—S2	0.230 3
	S—V1—S	87.641	S—V1—S	85.553	V—S1—V	62.959	V1—S3	0.219 1
	S—V2—S	96.029	S—V2—S	93.622	V—S2—V	66.483	V2—S1	0.217 3
				S1—V—V—S2	153.034	V1—S2—V1	78.070	
						V1—S3—V1	82.893	
						S1—V2—S1	121.506	
						V2—S1—S1—V1	68.345	
						S2—V1—V1—S3	143.583	

Table 4 Overlap population, Mulliken charge, total, relative and binding energy of  $V_3S_4^+$ 

Method	Geometry	Symmetry	State	Overlap population	Mulliken charge	Total energy/a. u	$\Delta E^*/eV$	Binding energy/eV		
RHF	1	$D_{2d}$	$^1A_1$	V1—S	0.256 9	S	-0.362 2	-251.391 6	0.859 7	15.765 9
				V2—S	0.355 5	V1	0.702 3			
					V2	0.873 3				
	2	$D_{2h}$	$^1A_g$	V1—S	0.244 7	S	-0.326 1	-251.401 5	0.590 3	16.035 3
				V2—S	0.364 4	V1	0.605 9			
					V2	0.849 1				
	3	$C_{3v}$	$^1A_1$	V—S1	0.231 5	S1	-0.278 1	-251.423 2	0.0	16.625 6
				V—S2	0.307 4	S2	-0.356 3			
					V	0.782 3				
	4	$C_s$	$^1A$	V1—S1	0.226 2	S1	-0.625 2	-251.250 2	4.707 9	11.917 7
				V1—S2	0.230 6	S2	-0.356 3			
				V1—S3	0.222 7	S3	-0.136 0			
V2—S1				0.369 8	V1	0.625 2				
				V2	0.776 9					
B3LYP	1	$D_{2d}$	$^1A_1$	V1—S	0.224 2	S	-0.093 5	-254.197 3	5.383 2	3.831 5
				V2—S	0.337 5	V1	0.337 4			
					V2	0.518 4				
	2	$D_{2h}$	$^1A_g$	V1—S	0.194 3	S	-0.045 2	-253.958 3	11.884 8	10.333 0
				V2—S	0.286 0	V1	0.172 2			
					V2	0.504 2				
	3	$C_{3v}$	$^1A_1$	V—S1	0.188 1	S1	-0.075 1	-254.395 1	0.0	15.716 3
				V—S2	0.282 7	S2	-0.011 5			
					V	0.369 8				
	4	$C_s$	$^1A$	V1—S1	0.270 9	S1	-0.053 9	-254.339 4	1.515 3	14.201 0
				V1—S2	0.216 7	S2	-0.074 8			
				V1—S3	0.293 8	S3	-0.092 3			
V2—S1				0.267 6	V1	0.419 7				
				V2	0.435 4					

\*  $\Delta E$ : relative energy.

$V_3S_4^+$  团簇中共有 62 个价电子, 其稳定构型  $C_{3v}$  的电子态为  $^1A_1$ , 价电子组态为  $1a_1^2 1e^4 2e^4 1a_2^2 2a_1^2 3e^4 3a_1^2 4e^4 5a_1^2 6a_1^2 5e^4 7a_1^2 6e^4 7e^4 8e^4 8a_1^2 2a_2^2 9a_1^2 9e^4 10e^4$ , HOMO 轨道为  $10e$  轨道, 由 S 原子的

$2p$  轨道组成, 能量为  $-11.5501$  eV; LUMO 轨道为  $11e$  轨道, 由 S 原子  $2p$  轨道和 V 原子的  $3d$  轨道组成, 能量为  $-8.4789$  eV, HOMO-LUMO 的能隙为  $3.0712$  eV.

### 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 HE Fu-Cheng(何福成), LI Ji-Shu(李冀蜀), LI Xiang-Yuan(李象远). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, **19**(4): 622
- 6 Krebs B., Herkel G.. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1991, **30**: 769
- 7 Zhang N., Yu Z., Kong F. *et al.*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993, **89**: 1 779
- 8 Zhang Nan, Shi Yang, Zhu Qi-he *et al.*. J. Chem. Phys., 1994, **101**: 1 219
- 9 PENG Bi-Xian(彭必先), GAO Zhen(高 振), KONG Fan-Ao(孔繁敖) *et al.*. Chinese Science, Series B(中国科学, B辑), 1997, **27**: 221
- 10 Yu Z., Zhang N., Kong F. *et al.*. J. Chem. Phys., 1993, **99**: 1 765
- 11 WANG Wen-Jing(王文静), KONG Fan-Ao(孔繁敖), ZHU Qi-He(朱起鹤) *et al.*. Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 1997, **10**: 110
- 12 Roothan C. C. J.. Rev. Mod. Phys., 1951, **23**: 69
- 13 Pople J. A., Nesbet R. K.. J. Chem. Phys., 1959, **22**: 571
- 14 McWeeny R., Dierksen G.. J. Chem. Phys., 1968, **49**: 4 852
- 15 Lee C., Yang W., Parr R. G.. Physical Review. B., 1988, **37**: 785
- 16 Becke D. A.. Phys. Rev. A., 1988, **38**: 3 098
- 17 Miehlich B., Savin A., Stoll H. *et al.*. Chem. Phys. Lett., 1989, **157**: 200
- 18 Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys., 1985, **82**: 270
- 19 Wadt W. R., Hay P. J.. J. Chem. Phys., 1985, **82**: 284
- 20 Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys., 1985, **82**: 299

## Geometry and Stability of Vanadium-sulfide Clusters $V_2S_2^+$ and $V_3S_4^+$

WANG Su-Fan, FENG Ji-Kang\*, CUI Meng, GE Mao-Fa, SUN Chia-Chung

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

GAO Zhen, KONG Fan-Ao

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

**Abstract** The possible geometrical structures of  $V_2S_2^+$ ,  $V_3S_4^+$  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 stable geometries and electronic structures were obtained. The calculation may be used to explain the relative experimental results.

**Keywords** Vanadium-Sulfide cluster, Geometry, Electronic structure

(Ed.: U, X)